



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

FACULTAD DE INGENIERIA MECANICA
CENTRO DE INVESTIGACION DE SOLDADURA

Trabajo de Diploma

Titulo: *Las escorias de cubilote como fuente de materias primas para la obtención de nuevos materiales.*

Autor: Dariem Marrero Carmenate

Tutor: Dr. Ing. Amado Cruz Crespo
Dr. Ing. Lorenzo Perdomo González

Año de la Revolución energética en Cuba

Curso 2005/2006

CON SU ENTRAÑABLE TRANSPARENCIA



Pensamiento

[...] Toda ciencia empieza en la imaginación, y no hay sabio sin el arte de imaginar, [...]

*“Libro nuevo de Jose Miguel Macías”.
Patria. Edición 128. Nueva York,
Septiembre 8 de 1894. O.C. 5:240.*

Dedicatoria

A mi madre por haberme traído al mundo y educado con toda su confianza, por soportar mis días de mal humor y por su amor. Para ti, será mis mayores éxitos.

A Gilbe por confiar en que tarde o temprano me gustaría mi carrera y llegaría a ser ingeniero.

A mi padre y Maribel por ayudarme en momentos en que no quería seguir estudiando en el Preuniversitario, y finalmente me hicieron comprender que mi futuro estaba en la universidad.

A mis dos hermanas queridas Lorena y Norisbel que son las más hermosas y lo más grande que tengo.

A toda mi familia y amigos/as que confiaron en mí hasta el final.

Agradecimiento

A mis tutores, Amado y Lorenzo por haberme ayudado en todo lo necesario y por su confianza hasta el final.

A Elisa Cedeño por colaborar directamente con el trabajo y que muy pronto será master.

A mis colegas de año, por haber compartido durante cinco años de sacrificio, por el apoyo en momentos difíciles, por la alegría en días en que se necesitaba. Para ellos, mis agradecimientos y mucha suerte para el futuro que nos espera.

A mis padres nuevamente por brindarme todo su apoyo, para que lograra ser un profesional.

A todos aquellos que de una forma u otra hicieron todo lo posible o aportaron su apoyo para lo que fuera necesario.

Resumen

En el trabajo se realiza una breve fundamentación teórica acerca de la producción de hierro en hornos de cubilote, así como de la escoria que se genera producto a la fusión. Con el objetivo de llegar a la caracterización química- física de las escorias de hornos de cubilote de la fundición de hierro gris de la empresa “Enrique Villegas Martínez” del Ministerio del Azúcar, en colaboración con el Centro de Investigación de Soldadura (CIS) de la Universidad Central “Marta Abreu” de la Villas. De los resultados de dicha caracterización se valora limitar el vertimiento de tales residuales y aprovecharlos para evaluar las posibilidades de obtener nuevos materiales de uso económico para el país. De las posibles aplicaciones a dar a las escorias se realiza en este trabajo, la valoración de empleo como sustituto parcial de cemento en morteros de construcción y en la obtención de un fundente para la soldadura por arco sumergido.

Summary

In the present work is made a brief theoretical foundation about the iron production in cupola furnaces, as well as the slag that is generated due to the fusion process. With the objective to arrive to the chemical - physical characterization of slag from cupola furnaces at the gray iron foundry of the company “Enrique Villegas Martinez” from the Ministry from the Sugar, in collaboration with the Welding Research Center of the Central University “Marta Abreu” of Las Villas. From the results of this characterization it is valuate to limit the pouring of such residual and to employ them to obtain new materials of economic use for the country. Of the possible applications of slag it is made in this work, the valuation of use like partial cement substitute in mortars of construction and the obtaining of a flux for submerged arc welding.

	Índice	Pág.
Contenido		
Introducción		1
Capítulo 1 Fundamentación Teórica		5
1.1-Obtención de hierro en hornos de cubilote		5
1.2-Escorias Siderúrgicas		13
1.2.1-Formación de las escorias		14
1.3-Situación medioambiental de las fundiciones		21
1.3.1-Contaminación ambiental e higiene industrial		22
1.4-Aprovechamiento de los residuales sólidos. Impacto Medioambientales		25
1.5- Estado actual del uso de las escorias en el mundo		28
Conclusiones Parciales		30
Capítulo 2 Caracterización de las escorias		31
2.1-Caracterización de las escorias		31
2.2-Separación magnética		32
2.3-Determinación de la composición química		33
2.3.1-Criterios sobre la estructura y propiedades de las escorias		37
2.4-Determinación de las densidades		39
2.5-Determinación del PH		41
2.6-Análisis granulométrico		42
2.7-Difracción de rayos X		44
2.8-Espectrometría infrarroja		47
Conclusiones Parciales		50
Capítulo 3 Aplicaciones		51
3.1-Propuesta de aplicación de la escoria		51
3.2-Estudio como material de construcción		52
3.3-Estudio de aplicación de la escoria como material para soldar		56
3.3.1-Reducción del hierro (FeO) de las escorias de cubilote		57
3.3.2-Obtención del fundente de soldadura		62

Índice

Conclusiones Parciales	65
Conclusiones	66
Recomendaciones	67
Bibliografía	68

Introducción

La actividad humana, en su devenir histórico ha alcanzado grandes niveles de desarrollo tecnológico y como resultado de estos grandes niveles productivos, pero lo ha hecho de forma irracional y derrochadora como bien plantea De Nevers (1998), lo que ha acarreado grandes afectaciones al medio ambiente. Es por eso, que en estos momentos la lucha por la preservación del medio ambiente se ha tornado impostergable, convirtiéndose en un problema de vida o muerte para la humanidad.

Hoy en día se comprende con claridad que es imposible separar el significado de los términos Gestión Ambiental y Desarrollo Sostenible según plantea Masters G.M (1998), los problemas ambientales no se pueden analizar de forma aislada, por el contrario necesitan que se tengan en cuenta la importancia de lograr un equilibrio adecuado entre el desarrollo en todas sus expectativas y el uso racional de los recursos naturales, orientada a la elevación de la calidad de vida con un criterio y una ética de equidad. La protección es uno de los más grandes problemas a que se enfrenta el hombre como consecuencia de su despreocupado comportamiento en aras del progreso de la humanidad, que indudablemente es un hecho que nos concierne a todos pues cada vez es más evidente.

Los problemas ambientales generados por las emisiones de residuos de producción, por el excesivo consumo de recursos naturales y por los accidentes en el transporte y procesamiento de materiales peligrosos, como se refiere Doménech (1994) han tenido repercusiones que van más allá de las fronteras de los países individuales. Ello se ha traducido en fuertes presiones económicas y legales, a nivel internacional, para lograr niveles de desempeño ambiental cada vez más exigente, en todos los sectores industriales. En particular, los crecientes costos asociados al tratamiento y vertido de residuos, han motivado la elaboración de nuevos enfoques de control ambiental según De Nevers (1998).

Resulta lógico, por tanto, llevar a cabo todos los esfuerzos necesarios, para reducir tales pérdidas de recursos e incrementar la productividad global del proceso. De este modo, se logra una reducción de los residuos generados y también una disminución de los recursos

Introducción

consumidos por unidad de producto.

Las nuevas estrategias para reducir el impacto ambiental derivado de la actividad industrial, se basan en un enfoque integral preventivo, que pone énfasis en una mayor eficiencia en la utilización de los recursos materiales y energéticos, incrementando simultáneamente la productividad y la competitividad, como lo reafirman varios autores como Doménech (1991) y Fiksel (1997). Ello involucra la introducción de medidas tecnológicas y de gestión, orientadas a reducir los consumos de materiales y energía, prevenir la generación de residuos en su fuente misma, reducir los riesgos operacionales y otros posibles aspectos ambientales adversos, a través de todo el proceso de producción.

Esta estrategia preventiva e integral tiene la ventaja que considera el control ambiental como parte integral del proceso de producción, que surge como consecuencia de una gestión productiva más eficiente.

Efectivamente, como plantea Fiksel (1997) el control ambiental coincide con un mejor aprovechamiento de las materias primas y de la energía utilizada, en base a un eficiente sistema de gestión, donde se aprovecha al máximo el potencial de la tecnología existente y se identifican, permanentemente, oportunidades de mejoramiento en todas las áreas y actividades de la empresa.

Las modificaciones tecnológicas e innovaciones a los procesos industriales aparecen como conclusión de un proceso de búsqueda de un mejor desempeño productivo, que persigue reducir costos e incrementar la eficiencia de dichos procesos, generando un aumento en los beneficios económicos de la empresa.

La fundición ocupa un lugar significativo dentro de los procesos de elaboración mecánica, por lo que es fácil comprender que este desarrollo reclama la realización de amplias investigaciones científicas y trabajos de desarrollo encaminados a la utilización de nuevos procesos tecnológicos, así como el perfeccionamiento de los procesos ya existentes, esto implica realizar investigaciones que desarrollen vías más modernas para conocer la calidad del producto obtenido así como vías de aprovechamiento de los residuos que se generan en el proceso productivo.

Introducción

Para la obtención de hierro existen varios tipos de hornos, siendo el horno de cubilote el más difundido y a pesar de su larga existencia sigue ocupando un lugar de importancia en las producciones, debido a la viabilidad tecnológica y práctica de su fabricación y explotación en talleres de relativamente poca complejidad de equipamiento, según refiere Sujarchuk (1989).

Uno de los problemas fundamentales de la producción de hierro en hornos de cubilote, radica en el volumen de escoria que se genera como residual sólido como afirman varios autores, entre los cuales Sujarchuk (1989), y que si bien es cierto que se han realizado trabajos de su aprovechamiento, la solución en cada caso particular está sujeta a una serie de factores, entre los cuales influye incluso el desarrollo de otros sectores y muy en particular el entorno local de la ciudad o región donde se encuentra la fundición. En esto uno de los atractivos invariables es que dichas escorias presentan componentes útiles para el desarrollo de nuevos materiales para la ingeniería, que de ser aprovechados sustituyen a recursos minerales naturales, que aún cuando estén disponibles requieren de un proceso extractivo en el consecuente impacto ambiental.

El Taller de fundición “Román Roca” de Santa Clara perteneciente a la Empresa “Enrique Villegas” del MINAZ, es un taller que está dotado con el equipamiento necesario para la producción de hierro gris tanto con el uso de horno de cubilote como con el horno de inducción de frecuencia media.

Objetivo General

Evaluar las posibilidades de obtención de nuevos materiales a partir del reaprovechamiento de escorias de cubilote.

Objetivos específicos

1. Establecer las características específicas de las escorias de cubilote como materia prima potencial de nuevos materiales de ingeniería.
2. Valorar la factibilidad técnico-económica y ambiental del reaprovechamiento de las escorias de cubilote como materias primas de nuevos materiales.
3. Caracterizar las escorias del Taller de fundición “Román Roca” para evaluar las posibles aplicaciones específicas sobre la base de sus particularidades.

Introducción

Hipótesis

Es posible, sobre la base de la caracterización, definir las posibilidades de aplicación de las escorias de cubilote en el desarrollo de nuevos materiales de ingeniería como sustituto alternativo de recursos minerales naturales.

Viabilidad

Para la realización de este trabajo se cuenta con las condiciones desde el punto de vista experimental que posibilitan su realización. Por otra parte la introducción de los resultados del mismo es factible de realizar, ya que se cuenta con las condiciones industriales para ello. La versatilidad de las posibles aplicaciones hace viable su introducción práctica en el desarrollo de materiales de alto interés en la economía a la vez que se da respuesta al tema ambiental.

Justificación

Las escorias de cubilote constituyen un residual que se vierte sin un aprovechamiento en aplicaciones útiles a la vez que infertiliza el suelo. Por sus características puede ser empleada en la obtención de materiales útiles como cemento, árido, entre otros, que generalmente se obtienen con el procesamiento de recursos minerales naturales y que consecuentemente ello constituye una agresión también al medio ambiente. Los volúmenes de escoria que se generan en las fundiciones del país en sentido general justifican valorar su posible reaprovechamiento.

Capítulo 1 Fundamentación teórica

1.1- Obtención de hierro en hornos de Cubilote

Los metales y aleaciones que se utilizan para la producción de diversas clases de piezas se funden en varios tipos de hornos, siendo el horno de cubilote el más difundido para la obtención de hierro.

Según Sujarchuk (1989) el horno de cubilote surge en el año 1794 en que fue patentado por John Wilkinson. Hasta la década de los años 50 el cubilote fue el predominante para la fusión de hierro debido a su simplicidad y bajo costo de fusión. Aunque también se utiliza algunas veces con dimensiones más pequeñas para fundir cobre si se necesitan grandes cantidades de este metal. No sirve para fundir latón o bronce porque se produce una oxidación excesiva del zinc o del estaño, aunque a veces se funde el cobre en el cubilote y luego se hacen al fundido las adiciones necesarias.

A través de los años este tipo de horno plantea Sujarchuk (1989) se fue mejorando fundamentalmente en lo relacionado con su eficiencia en la combustión, mejor control del proceso y mayor flexibilidad. Emite una gran cantidad de polvos y gases que deben ser limpiadas para cumplir con los estándares de emisión establecidos. Sus ventajas de bajo costo y simplicidad en la operación; (especialmente los pequeños cubilotes) pues los equipos para evitar la contaminación son relativamente caros.

En los casos de necesitarse altas cantidades de hierro y de forma continua, todavía el horno de cubilote provee el 60% del hierro que se produce y además lo produce al más bajo costo como lo refiere Perdomo (2000).

Titov (1981) plantea que el cubilote consiste en una envoltura cilíndrica de acero que reposa verticalmente sobre una placa base sostenida usualmente por 4 columnas o vigas de acero. La mayoría de los cubilotes modernos se pueden abrir por el fondo, llevan compuertas centradas en la placa base que pueden abrirse hacia abajo después de un ciclo de funcionamiento para vaciar todos los residuos acumulados. Al principio se construían los cubilotes sobre una base de mampostería en vez de soportarlos con columnas, todavía están en uso este tipo de hornos y se llaman de fondo fijo.

En este horno la fundición líquida se obtiene a partir de la fusión de chatarras y lingotes de fundición: se trata de fundición llamada de segunda fusión o refundición.

Durante la fusión, afirma Kucher (1990) los componentes de la carga experimentan pérdidas; de silicio por oxidación 12% pero si hay Mn será menor; de manganeso por oxidación 15%; el fósforo permanece constante; el azufre aumenta de 30 a 40%; el carbono no sufre variación. Con exceso de aire las pérdidas de Si y Mn aumentan un 50%. Si el coque tiene mucho azufre (más del 2 %) el aumento de éste puede llegar a un 60%, lo que conduce a la pérdida de piezas por baja calidad.

Si en el primer hierro la producción es anormal puede ser por: (Tomado de <http://www.utp.edu.co/~publio17/hornos-fusion.htm> -2006)

- Tamaño inadecuado de carga férrea.
- Carga oxidada, con exceso de tierra o arena.
- Coque en tamaños inadecuados con escaso poder calorífico.
- Elevado contenido de cenizas.
- Piedra caliza de mala calidad o con exceso de sílice.
- Revestimiento refractario de mala calidad.
- Formación de puentes o reducción de la sección del cubilote por encoronamiento, es decir por acumulación de escorias adheridas al revestimiento.

En la marcha regular, no debe haber llama en la puerta de carga. Si hay llama y la llama es:

- Azul transparente, hay exceso en la presencia de CO.
- Color rojo claro, hay exceso del coque de relleno.
- Amarilla rojiza, hay exceso de aire.
- Oscura y con humo, hay defecto del aire soplado.

Buena marcha del horno por escoria:

- Escoria fluida y de color verde oliva hay buena marcha.
- Escoria demasiado fluida y oscura hay exceso de fundente.
- Escoria demasiado viscosa hay escasez de fundente.
- Escoria compacta, parda con fractura vítrea y amarillenta hay buena marcha con elevado contenido de manganeso.
- Escoria negra hay presencia de óxidos pesados, excesiva oxidación.

Estructura del horno de cubilote

Según García R. (2003) el cubilote consta de la cuba, la parte de apoyo, la chimenea con el supresor de chispas (12) y el dispositivo de toberas (Figura1.1). El cuerpo de acero del cubilote (9), esta recubierto interiormente con material refractario (ladrillo de chamota, sílice ó dinas, etc.). La cuba es la parte principal del cubilote, en ésta transcurren dos procesos básicos de fusión: La combustión del cubilote y la fusión del hierro colado. En la parte superior de la cuba se halla la boca para introducir la carga (11) en el cubilote.

La cuba desde la solera hasta la boca de carga, se reviste con ladrillos refractarios (8) de dos hileras de 250mm de espesor, de la boca de la carga de la cuba a la altura de 1m se reviste con bloques huecos de fundición (10), más arriba de la boca de tragante, con la hilada de ladrillos de chamota (13).

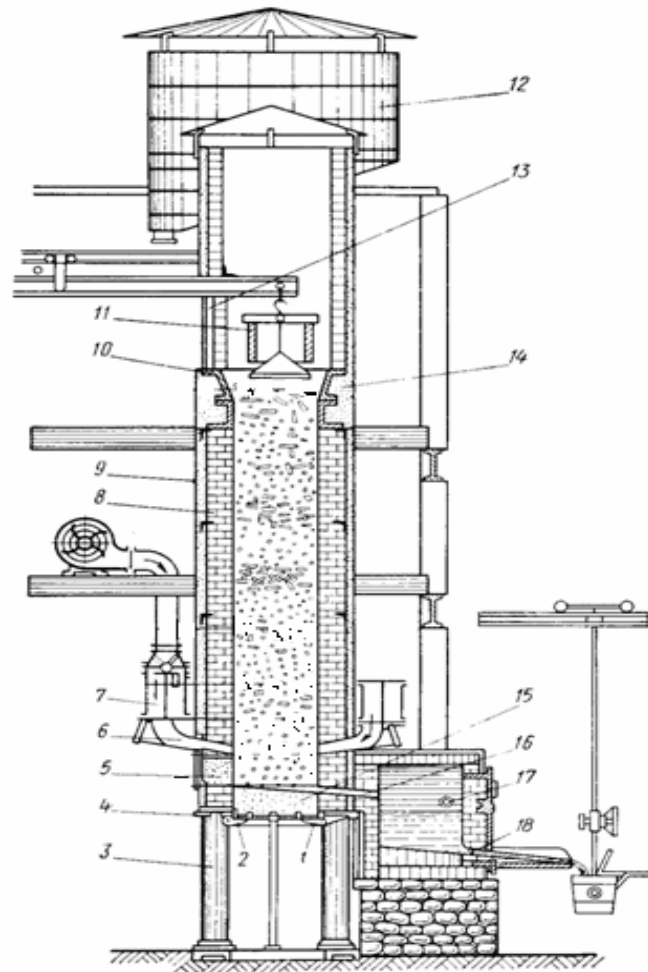


Figura 1.1 Horno de cubilote. Partes y estructura

Leyenda

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------------------------|
| 1- Fondo basculante (hoja 1). | 10- Bloques huecos de fundición. |
| 2- Fondo basculante (hoja 2). | 11- Deposito de carga. |
| 3- Columnas de apoyo. | 12- Chimenea con supresor de chispas. |
| 4- Plancha de la solera. | 13- Ladrillos de chamota. |
| 5- Abertura de trabajo. | 14- Holgura entre la camisa y el revestimiento. |
| 6- Toberas. | 15- Parte inferior de la cuba. |
| 7- Caja de viento. | 16- Piquera de hierro. |
| 8- Ladrillos refractarios. | 17- Canal de escoria. |
| 9- Cuerpo de acero. | 18- Canal de sangrado. |

El espesor de la camisa metálica del cubilote depende de su diámetro y es de 6-12mm. Para el ensanchamiento libre del revestimiento durante la fusión, entre la camisa y el revestimiento se deja una holgura de 25-50mm, la cual se llena con arena (14).

La cuba se coloca sobre la plancha de la solera (4) y las columnas de apoyo (3). El orificio en la plancha se cierra con un fondo basculante compuesto de dos hojas (1) y (2). A través de la abertura de trabajo (5) la parte inferior de la cuba se llena con una capa de 100-300mm de mezcla de relleno (15). La solera rellena tiene una inclinación hacia el lado de la piqueta de hierro (16). En el antecrisol, el canal de escoria (17) está dispuesto sobre el nivel del metal en el antecrisol. La fundición sale del antecrisol por el canal de sangrado (18).

El cubilote va montado sobre un cimiento. La parte inferior de la cuba desde la solera hasta la primera hilera de toberas se llama crisol. De la caja de viento (7) llega el aire a las toberas (6), el aire es impulsado a la caja por el ventilador. Las toberas se sitúan en varias hileras para lograr la combustión completa del coque y para intensificar la fusión.

La altura del crisol (distancia desde la solera hasta la hilera inferior de toberas), plantea Cedeño (2005) depende del diámetro del cubilote y es de 150-300mm. En los cubilotes sin antecrisol, la altura del crisol se determina por la altura de la fundición líquida, necesaria para el llenado de los moldes en el intervalo entre los vaciados. La altura del crisol en estos cubilotes es igual a 400-700mm.

A la distancia entre la hilera inferior de toberas y el umbral de la boca de cargas, se le llama altura útil de la cuba del cubilote. Se considera generalmente que la altura más efectiva, está entre 4.88 y 6.70m dependiendo del diámetro del cubilote según Gracia R. (2003).

Funcionamiento del horno de cubilote

En la conducción correcta del cubilote, se empieza por encender un fuego sobre el fondo del horno y se añade coque en pequeñas cantidades hasta alcanzar el nivel de las toberas, el fuego asciende progresivamente hasta que todo el coque está caliente alimentado por tiro natural, el aire es succionado a través de los agujeros de limpieza y de escoria que se mantienen abiertos. A veces se emplean toberas auxiliares o un pequeño

soplante para quemar rápidamente el lecho del coque. Cuando el coque está bien encendido se cierra con arena el agujero de limpieza y se tapa con una placa de acero. Se añade más coque para alcanzar el lecho de la altura requerida, el cual se comprueba con una barra de medida introducida por la puerta de carga. Antes de introducir cualquier carga hay que estar seguro de que el coque está bien encendido y que arde fácilmente en las toberas.

Cuando el lecho está apunto se añaden las cargas para llenar el horno hasta el nivel del tragante. Se alternan las cargas de metal y coque, el fundente, que normalmente es caliza, se carga con el coque. Cuando el cubilote está lleno se comienza el soplado, y a los 5 ó 7 minutos debe verse pasar el metal fundido por delante de las toberas.

Algunos fundidores prefieren mantener abierto el agujero de colada hasta que el metal ya fundido salga caliente del horno, entonces se cierra con un tapón de arcilla. Otros cierran el agujero, una vez que el secado es completo, antes de empezar a soplar. El metal se va acumulando en el crisol o pozo y cuando se supone que hay cantidad suficiente (según experiencia), se sangra el horno.

Mientras tanto se siguen añadiendo cargas de metal y coque para reemplazar al metal fundido y así se continúa hasta el fin de la colada. La escoria se sangra por el agujero correspondiente a intervalos de 45 a 60min. O siempre que se considere que se ha acumulado en el horno demasiada escoria. Al fin de la colada se deja de cargar y se mantiene el viento hasta que por inspección a través de las toberas se vea que todo el metal ha fundido. Inmediatamente se suprime el soplado. En el cubilote de fondo móvil se abre y se descargan por caída todos los residuos que quedaban en el horno. Estos residuos se enfrían bruscamente en agua. El coque restante que será aproximadamente la mitad del que inicialmente se necesitó para formar el lecho, se puede recuperar y emplear en la colada siguiente. En los cubilotes de fondo fijo hay que retirar la placa del agujero de limpieza y sacar los residuos con rastrillo. Antes de volver a usar el cubilote es necesario reparar el refractario, la importancia de las reparaciones depende de la duración de la colada. Cuando las condiciones de funcionamiento son duras puede ser necesario poner ladrillos nuevos en la zona de fusión, donde existe más erosión del revestimiento. En general suele bastar con un parchado con ganister para devolver al revestimiento sus

dimensiones primitivas. La reparación debe hacerse cuidadosamente y hay que secar el revestimiento antes de volver a usar el cubilote. Por eso suele ser conveniente instalar dos cubilotes, para poder reparar uno, mientras el otro trabaja. Cuando los cubilotes se utilizan en coladas de larga duración es aún mejor tener tres cubilotes instalados, para poder hacer reparaciones de mayor importancia, hasta cambiar el revestimiento y renovarlo totalmente, sin interrumpir la producción.

La altura que debe alcanzar el lecho de coque sobre las toberas antes de empezar a cargar depende del diseño del horno y de las condiciones de funcionamiento. Solo la experiencia nos puede aconsejar sobre la altura necesaria del lecho de coque para las condiciones determinadas. Cuando se obtiene fundición alta en fósforo y no es necesaria una temperatura de colada demasiado elevada, basta con que el lecho de coque llegue a 60cm por encima de las toberas. Al contrario cuando se necesita un metal muy sobrecalentado se necesita alturas de 150cm o más. Cuando se funden mezclas con mucha proporción de chatarra de acero los lechos deben ser más altos que cuando se trata de mezclas de arrabio o chatarra de fundición. La altura media para la fusión de mezclas más corrientes para piezas coladas es de 75 a 90cm sobre toberas así lo afirma García R. (2003).

El suministro de aire al cubilote, se realiza con sopladores tipo Root o con ventiladores de alta presión, así lo refiere en http://www.utp.edu.co/~publio17/hornos_fusion.htm (2006). Los ventiladores modernos acoplados directamente dan resultados muy satisfactorios y van sustituyendo a los sopladores porque su costo es más bajo, hacen menos ruido, vibran menos al funcionar y el desgaste de las partes móviles es menor. Una ventaja de los sopladores es que si se conoce la velocidad y el aire desplazado por revolución, es fácil calcular el volumen de aire que pasa al cubilote. Si se utiliza ventilador es necesario emplear algún dispositivo de medida del gasto de aire. La cantidad de aire inyectado en un cubilote está determinada por la relación metal -coque y la velocidad de fusión requerida. A partir de estos factores se puede calcular el peso de coque quemado por minuto: la cantidad de aire para quemarlo a dióxido de carbono es aproximadamente $8,4\text{m}^3/\text{Kg}$ de coque en el supuesto de que este contenga un 90% de carbono.

No es corriente que en el cubilote se queme el coque totalmente a dióxido de carbono, según plantea Pero-Sanz (1994) por lo que la cantidad de aire sería menor, pero en la práctica hay que tomar en cuenta fugas en las tuberías de soplado y en la caja de viento y pérdidas, se necesita más aire del calculado teóricamente siendo buenas cifras las que oscilan entre 9 y 10m³/Kg de coque.

Debemos dejar establecido que el cubilote es un tipo especial de horno de refundición, en el cual una vez que el metal y el coque se cargan en su interior se obtiene una calidad definida de hierro. El proceso de refundición en un cubilote debe efectuarse hasta el final y se aceptan los resultados de esas operaciones. Cuando se utilizan otros hornos de refundición el metal debe inspeccionarse periódicamente para controlar su calidad y deberá efectuarse continuamente el proceso de calentamiento, si fuere necesario, hasta que el metal tenga la calidad deseada según plantea Pero-Sanz (1994).

Un cubilote que funciona en buenas condiciones debe producir entre 545 y 770kg/h por pie cuadrado de área del cubilote. Tomando como base este estimado, se pueden calcular los promedios de metal fundido que pueden obtenerse en los cubilotes de distintas dimensiones cuyo empleo está más extendido, y esos promedios aparecen en la Tabla 1.1, que se muestra a continuación.

Tabla 1.1 Promedios aproximados de fusión de los cubilotes de acuerdo con sus dimensiones.

DIAMETRO DEL CUBILOTE	TONELADAS POR HORA
75cm	3 a 4
90cm	4 a 6
105cm	6 a 8
120cm	8 a 10
150cm	11 a 16
180cm	17 a 24

1.2- Escorias siderúrgicas

En todo proceso siderúrgico conjuntamente con el metal se forma un producto secundario denominado escoria, la escoria que se forma contiene compuestos oxigenados que no se redujeron durante el proceso. Existen procesos tecnológicos en los que la escoria representa el producto principal, afirma Serrano (2000).

Las escorias son mezclas fundidas de óxidos de metales y silicatos, algunas veces con fosfatos o boratos, sulfuros, carburos o haluros y presentan un aspecto vitrificado según refiere Olivera (1999). Se forman como productos residuales en el proceso de fundición de minerales, constituyendo según Titov (1981) entre un 3 y 4% de la masa para el caso de los metales, pudiendo llegar este valor hasta un 7%.

Las escorias siderúrgicas son materiales de desecho, constituidos en su mayor parte por silicatos y aluminosilicatos de calcio y magnesio, que se forma simultáneamente con el hierro fundido y puede contener pequeñas cantidades de hierro y manganeso, así como azufre combinado e inocuo.

En Europa, según López F.A (1996) se producen anualmente 8 millones de toneladas de escorias EAF (Electric Arc Furnace) y AOD (Argon Oxygen Descaburation) como productos residuales en la fabricación de diferentes tipos de aceros. Aproximadamente un 20% en peso se elimina en vertederos públicos.

Estas escorias se producen en volúmenes bastante grandes, por lo que ha sido de gran interés por todos los fundidores darle aplicaciones importantes después de haber cumplido sus funciones durante el proceso metalúrgico, plantea García L. (1984). Observándose una tendencia a disminuir estos volúmenes empleando minerales de mayor ley, aunque esto se ve afectado por la disminución de las reservas de minerales de alta ley.

A las escorias se le han dado múltiples aplicaciones según describe Mazvishvely (1991), para lo cual se tiene en cuenta fundamentalmente su composición química, debido a que esta influye en la basicidad y actividad química. Entre las aplicaciones más importantes se pueden señalar la producción de cemento, fertilizante, áridos, etc.; las aplicaciones futuras de estas escorias no son tomadas en cuenta a la hora de conformar la carga metalúrgica

debido a que el objetivo central de estos procesos es la obtención de la aleación metálica de calidad.

1.2.1- Formación de las escorias

En el cubilote se acumula un residuo de escoria, que procede principalmente de la ceniza del coque, revestimiento refractario fluidificado en la fusión, productos de oxidación y arena o tierra en el material de carga. Esta escoria tienden a ser muy viscosas a la temperatura del cubilote según refiere García L. (1985), a causa del punto de fusión relativamente elevado que resulta de un exceso desfavorable del constituyente ácido SiO. La necesidad de la adición de fundentes básicos proviene del propósito de bajar el punto de fusión de la escoria y aumentar la fluidez y la facilidad de evacuación del cubilote.

La importancia física de una adición de fundente adecuada y de tener una buena fluidez en la escoria se indica como necesaria para mantener limpio, operando eficientemente. Una escoria espesa e insuficientemente fluidificada tiende a cerrar los intersticios entre el material y a constituir una bóveda contra las paredes del cubilote. Ambos efectos tienden a reducir el área efectiva del coque, lo que dará por resultado una temperatura del hierro más baja, un régimen de fusión retardado, menor contenido de carbono y mayor oxidación según López (1990).

Las escorias en estado sólido tienen características especiales, según Serrano (2000). El conocimiento de estas da la posibilidad de controlar exitosamente el proceso de tratamiento. Un índice de suma importancia es la composición mineralógica de la escoria, la cual permite juzgar sobre los compuestos y uniones químicas, que se encuentran contenidos en la misma.

Las propiedades de las escorias, plantea García L. (1985) varían significativamente en dependencia de la velocidad de enfriamiento. El paso de la escoria de la fase líquida a la sólida esta relacionado con la cristalización de la masa fundida. En general las escorias poseen una baja capacidad de cristalización. Ellas se inclinan a un sobreenfriamiento y endurecimiento hasta el estado sólido de forma vítrea. La regulación de la velocidad de enfriamiento de la masa fundida es el medio principal de interacción en las transformaciones de fases durante la cristalización.

Mediante el enfriamiento lento de la escoria se forma un material cristalino semejante a los materiales naturales, el cual se obtiene durante la colada de la escoria líquida en los canales y el tratamiento de los cristales de estos componentes y sus actividades dan a la escoria enfriada altas propiedades mecánicas.

El enfriamiento de las escorias con agua da un material poroso. Los métodos existentes para la producción de rellenos ligeros contemplan la porización de la escoria.

Las escorias siderurgias están compuestas fundamentalmente, descrito por Serrano (2000) por los siguientes óxidos: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO y FeO . Un elevado contenido de óxido de silicio en las escorias le brinda a estas un carácter ácido, el alto contenido de óxido de calcio les da carácter básico. En dependencia del contenido de óxidos de hierro, en particular el FeO , las escorias se dividen en oxidadas y reducidas. Una notable cantidad de FeO en la escoria le da un carácter oxidado.

Propiedades físico-química de las escorias y su importancia en el procesamiento de estas

Las propiedades de las escorias fundidas (densidad y grado de saturación a los gases, tensión superficial e interfases, adhesión y cohesión, conductibilidad eléctrica) afirman Drew (1999) y García L. (1985), poseen un gran significado no solo para los procesos metalúrgicos de la fusión sino además en el procesamiento y obtención de diferentes productos a partir de estas.

El enlace entre las propiedades físico-químicas de las escorias fundidas y las características de los materiales cristalinos, vítreo cristalinos o vítreos es uno de los aspectos principales de su procesamiento.

En función de la disminución de temperatura varía la cantidad de gases contenidos en la escoria, por lo que a su vez influye en la viscosidad. La fluidez de la escoria después de la colada varía para cada etapa del proceso tecnológico.

Un gran significado tiene la tensión superficial e interfase de la masa fundida, en particular, relacionada con la separación del metal de la escoria, lo que es sumamente importante, no solo para elevar el rendimiento útil de metal, sino además para el procesamiento de la escoria. Una separación bastante completa del metal de la escoria depende de la

diferencia de densidades de las partículas metálicas y la escoria, así como de su viscosidad.

La fusibilidad es también una característica importante, la cual incluye no solo el calor de fusión latente, sino además el calor de recalentamiento, necesario para dar a la masa fundida la fluidez requerida. La fusibilidad depende principalmente de la composición química y en primer orden de los contenidos de sus componentes principales: CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃.

La densidad en estado líquido y la permeabilidad son atendidas por autores como Mascucci (1998) y Baisanov (1990) con especial interés. Se plantea, como conociendo la variación de la densidad en dependencia de la composición y la temperatura se puede juzgar sobre la estructura de la sustancia en estado líquido y sobre la interacción física de la sustancia líquida con el sólido.

La densidad de las escorias fundidas depende de la temperatura y la presión cuando el sistema no es abierto, así como de las concentraciones de los componentes y las relaciones particulares de estos, como se infiere de un número importante de trabajos, entre ellos Olivera (1999).

Cuando las escorias presentan menor densidad estas se liberan más fácilmente del metal flotando sobre su superficie, lo que posibilita la eliminación de ellas de una manera fácil y posibilita la eliminación de inclusiones y por lo tanto de defectos en las piezas fundidas.

En las capas superficiales las fuerzas de interacción de las moléculas no son uniformes, en resultado de lo cual es como si las moléculas tiraran hacia adentro. El trabajo necesario para aumentar la superficie del líquido en 1m², sirve de medida de la energía superficial, denominándose tensión superficial, la cual depende directamente del valor de la energía entre las uniones de las partículas.

En el proceso de fusión las escorias interactúan con la atmósfera del horno y diluyen los gases contenidos en esta, la cantidad de gases diluidos depende de sus presiones, de las temperaturas y de la composición química. Las escorias ácidas contienen menor cantidad de gases, que las básicas.

Después de ser extraídas del horno, durante el proceso de enfriamiento ocurre la desgasificación de la escoria. Una parte de los gases en vista del rápido aumento de la viscosidad queda en la escoria en forma de burbujas, la escoria solidificada adquiere estructura porosa. Los principales componentes de las fases gaseosas en las escorias son el monóxido de carbono, el nitrógeno y el vapor de agua.

La viscosidad es una de las propiedades fundamentales de las escorias, ya que permiten enfocar a un mismo tiempo una serie de aspectos que son de interés para los especialistas dedicados a la utilización de las escorias fundidas y su posterior procesamiento. Esta propiedad depende en alto grado de la temperatura.

Un número importante de autores, entre ellos Olivera (1999) y Akverdin (1987), han dedicado esfuerzos al estudio de la viscosidad por su influencia en la forma de eliminación de la escoria fuera del cubilote, la salida de gases de la zona de fusión y particularidades del proceso.

Como plantea Olson (1981), en el proceso de soldadura, pero aplicable al proceso de soldadura, las escorias deben tener una temperatura de fusión no lejana a la temperatura de fusión del metal, prefiriéndose tal estado de temperatura de fusión del metal y la escoria en el cual la escoria pasa al estado líquido fluido para una temperatura algo inferior a la temperatura de fusión del metal. Lo planteado, junto a la dependencia de la viscosidad de la temperatura (su carácter corto o largo) y las condiciones de formación de la escoria, predeterminan las características de fusibilidad de ésta.

Basicidad

La basicidad (acidez) constituye la propiedad fundamental desde el punto de vista metalúrgico. Esta se valora sobre la base de la relación de sus óxidos según la teoría molecular de las escorias en relaciones molares o porcentuales. Según datos de Yu. Zeke, refiere Cicutti (1997), hasta el presente se conocen 34 ecuaciones con ayuda de las cuales se puede considerar en mayor o menor medida la posibilidad de dar un criterio sobre la basicidad del sistema de escoria. Estas fórmulas pueden dividirse en dos grandes grupos:

- a) Las basadas en la Teoría Iónica de las escorias.
- b) Las basadas en la Teoría Molecular de las escorias.

Como plantean Marcelo (2000) y García L. (1984) para el primer grupo de fórmulas son características las siguientes:

$$B = N_{CaO} + N_{MgO} + N_{MnO} + N_{FeO} - N_{SiO_2} - N_{P_2O_5} - N_{Fe_2O_3} - N_{Al_2O_3}, \quad (1)$$

$$N_{O^{2-}} = N_{CaO} + N_{MgO} + N_{MnO} + N_{FeO} - 2N_{SiO_2} - 3N_{P_2O_5} - N_{Fe_2O_3} - N_{Al_2O_3}$$

Donde:

N- Número de moles CaO, MgO, MnO, SiO₂ y otros.

Para el segundo grupo la más difundida es la expresión empleada por el Instituto Internacional de Soldadura, presentada por una serie de autores, entre ellos Cárdenas (1994), la cual es como sigue:

$$B = \frac{CaO + MgO + BaO + Na_2O + K_2O + Li_2O + CaF_2 + 0.5(MnO + FeO)}{SiO_2 + 0.5(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)}, \quad (2)$$

Donde:

CaO, MgO, MnO, SiO₂- Concentraciones de los componentes en %, $f_{i/k}$ toma el valor de la unidad y el 0.5 ante los óxidos significa que estos tienen carácter anfótero.

Podgayskii (1988) refleja una expresión que considera la conversión de la masa porcentual en molecular, que a nuestro criterio es más precisa, puesto que en ello se define en mayor grado la participación de cada uno de los óxidos.

$$B = \frac{0.018CaO + 0.025MgO + 0.006CaF_2 + 0.014(Na_2O + K_2O) + 0.007(MnO + FeO)}{0.017SiO_2 + 0.005(Al_2O_3 + TiO_2 + ZrO_2)}, \quad (3)$$

donde las concentraciones de los componentes se expresa en % y $f_{i/k}=1/M$ (M- masa molecular de los compuestos).

Esta última ecuación, aún cuando sabemos que esta limitada al no considerar la existencia de los compuestos, permite a nuestro juicio, caracterizar con bastante aproximación el

comportamiento metalúrgico de las escorias, en particular su participación en los procesos REDOX y afino. En la valoración de la posibilidad de obtención en la escoria de uno u otro óxido libre es necesario considerar la posibilidad de formación de diferentes compuestos ($\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), cuando una molécula de SiO_2 puede enlazar no una, sino dos moléculas de óxido básico bivalente (CaO , MgO , etc.) como bien se plantea por Onorin (1986) y Gasik (1991).

Si la basicidad es menor que la unidad ($B < 1$) las escorias se consideran ácidas, básicas si $B > 1$ y neutros si $B = 1$, en ello coinciden todos los autores consultados, entre ellos Burgos (1992) y Potapov (1989). A nuestro criterio esta clasificación de las escorias en determinada medida es formal, ya que el valor absoluto de la basicidad de cada compuesto es desconocido, no obstante como plantea Pis'mennyi (1996) permite emitir juicios del comportamiento metalúrgico de las escorias, pues para valores más elevados de basicidad, los valores de actividad del ión de oxígeno O^{2-} son mayores, o sea, mayores serán en la escoria los iones libres de este. En correspondencia con lo anterior Pojvisnev (1991) y Mironenko (1991) aseguran que las escorias ácidas poseen menor capacidad oxidante ya que la entrega de oxígeno al metal en este caso se realiza mediante la ruptura de los aniones complejos de SiO_2 en la frontera del sistema heterogéneo.

Existen varias formas para expresar la basicidad como afirmamos anteriormente, pero la de mayor utilización es la expresión que relaciona la concentración del óxido básico principal (CaO) y la del óxido ácido más fuerte (SiO_2):

$$B = \text{CaO} / \text{SiO}_2, \quad (4)$$

Donde:

B – Basicidad.

CaO – Concentración del óxido básico principal (%)

SiO_2 - Concentración del óxido ácido más fuerte (%)

Si la escoria contiene una cantidad considerable de fósforo, entonces:

$$B = \text{CaO} / (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5), \quad (5)$$

Donde:

P_2O_5 – Concentración total de fósforo.

En las escorias básicas la variación en una u otra magnitud ocurre en un intervalo estrecho de temperaturas, que en el caso de las escorias ácidas.

Para un contenido constante de Al_2O_3 el aumento de la cantidad de CaO conlleva a un brusco crecimiento de la viscosidad, lo que es debido al aumento de la capacidad de fundirse a altas temperaturas y a su heterogeneidad. El aumento del contenido de SiO_2 eleva la viscosidad. Las escorias ácidas son de más fácil fusión y en comparación con las básicas a bajas temperaturas poseen menor viscosidad. Mediante la elevación de estas temperaturas la viscosidad de las escorias básicas disminuye bruscamente.

Actividad química

La mayoría de los autores, entre los cuales se destacan Stukalo (1987) y Potgaestki (1988) coinciden en dividir los métodos de valoración de la actividad química (oxidante) de las escorias formalmente en dos grupos. El primer grupo comprende los métodos universales, válidos para evaluar las propiedades metalúrgicas. Estos métodos son generales y no totalmente precisos, se basan en la consideración de la composición química de la escoria.

Algunos autores, Castellanos (1994) entre ellos, plantean valorar la actividad química de las escorias (su acción oxidante) por el contenido relativo de los elementos.

La actividad química relativa de los óxidos, según diversos Autores Pis'mennyi (1996), Kuchuk (1996) y Cruz (2000), está relacionada con la basicidad de la escoria y puede ser calculada con bastante aproximación por las expresiones $A_{FA}=(RO_2)/100B$ y $A_{FB}=(RO)B/100$ para los óxidos ácidos y básicos respectivamente. La actividad química relativa es considerada la actividad total de sus óxidos y se determina por la ecuación:

$$A_{es} = \left(\sum_{i=1}^m (RO_2)_i + B^2 \sum_{k=1}^q (RO)_k \right) / 100B, \quad (6)$$

Donde: m, q – Cantidad de óxidos ácidos y básicos.

(RO₂), (RO)- Concentración de los óxidos ácidos y básicos en la composición de la escoria en %.

B – basicidad de la escoria.

La ecuación (6), según Cárdenas (1994), puede adoptar la forma:

$$A_{es} = \frac{(SiO_2) + 0.5(TiO_2) + 0.4(Al_2O_3 + ZrO_2) + 0.42B^2(MnO)}{100B}, \quad (7)$$

donde, (SiO₂), (TiO₂), etc. – Contenido de los componentes de la escoria, %.

Como que las reacciones de interacción entre la escoria y el metal dependen de las condiciones de concentración en la zona de fusión, entonces la escoria en dependencia del proceso puede manifestar diferente actividad química.

El coeficiente de actividad química relativa de las escorias varía desde 0 hasta 1,

1.3- Situación medioambiental de las fundiciones

La industria metalúrgica es una de las ramas más antiguas de la producción de bienes materiales y de las fundamentales para la economía mundial, pero al mismo tiempo es una de las más agresivas al entorno por la cantidad y tipos de residuales contaminantes que genera según afirma Freeman (1988).

Debido a que la producción de hierro y acero se basa fundamentalmente en procedimientos pirometalúrgicos, las cuestiones de la contaminación atmosférica son prioritarias. Además de numerosos contaminantes gaseosos, las emisiones de polvo juegan un papel especial según plantea Koblecovsky (2005), no sólo porque se generan en grandes cantidades, sino también por el hecho de que contienen algunas sustancias peligrosas para los seres humanos y el medioambiente, por ejemplo los metales pesados.

En los procesos metalúrgicos, como fue planteado anteriormente se producen además escorias que, en la medida de lo posible, deberían aprovecharse para otros usos. Si no se reutilizan eficazmente o se almacenan en un depósito definitivo adecuado, las

acumulaciones de polvo y lodos procedentes de las depuradoras de los gases residuales pueden provocar contaminaciones del suelo y de las aguas.

La fundición se realiza en hornos de cubilote y en hornos eléctricos. Las emisiones gaseosas resultantes de la fundición están constituidas por CO, dióxido de azufre, compuestos de flúor, óxidos de nitrógeno y las resultantes de la colada, por un corto espacio de tiempo, por fenol, amoníaco, aminas, compuestos de cianuro e hidrocarburos aromáticos (trazas) según refiere Koblecovsky (2005).

En las fábricas de fundiciones se forma polvo durante la preparación de la arena para moldes y para machos, la fabricación de los moldes y los machos, la colada, el enfriamiento de las piezas fundidas, el vaciado de las formas y el tratamiento de la superficie de las piezas, el denominado desbarbado, entre otros procesos. Para la reducción de las emisiones de polvo, los filtros textiles han dado buenos resultados, permitiendo alcanzar concentraciones inferiores a 10mg/m^3 en el gas depurado de las instalaciones de despolvado de la preparación de arena. Una filtración óptima del polvo fino con filtros textiles puede contribuir a reducir emisiones tóxicas, por ejemplo, níquel procedente del desbarbado de las piezas de fundición, según plantea Koblecovsky (2005).

1.3.1- Contaminación ambiental e higiene industrial

La mayor parte de los contaminantes ambientales provienen de las industrias, entre los cuales se encuentran, dióxido de carbono, partículas de materia (particulate matter), óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, hidrocarburos reactivos, metales pesados y compuestos orgánicos, entre otros. En la atmósfera estos contaminantes se pueden encontrar en cualquiera de las formas: gaseosa, líquida y sólida, sin embargo las formas físicas generalmente consideradas para contaminación ambiental son: partículas que son pequeñas masas discretas de materia sólida o líquida, como son el polvo, los humos, la neblina y la ceniza flotante y gases bajo la forma de moléculas ampliamente separadas entre si que poseen un movimiento muy rápido y no tienen ni una forma ni un volumen definitivo.

Las emisiones de partículas producidas en la industria de fundición son las siguientes: según Conesa (2000), combustible no quemado, lo que incluye aceite volatilizado y los

finos del coque. Esta fracción contaminante, cuando no se le controla, es la que produce la aparición de humos negros, partículas sólidas, que normalmente son de tamaño mayores a $44\mu\text{m}$ y corresponden a partículas de arena quemada adheridas a chatarra propia refundida, finos de piedra caliza y suciedad adherida a la superficie de la chatarra comprada. Esta fracción contaminante rápidamente cae sobre la planta de fundición y en las áreas vecinas a la chimenea del cubilote. Partículas finas, entre 2 y $44\mu\text{m}$, que es material finamente dividido proveniente de las mismas fuentes de la fracción gruesa. Este contaminante se mantiene en suspensión durante mayor tiempo y de manera gradual se va precipitando en grandes regiones de la comunidad vecina.

Existen además los óxidos metálicos, que son partículas submicroscópicas formadas por oxidación de la carga. Las partículas de óxido de hierro producen los penachos rojizos típicos de los procesos metalúrgicos ferrosos. Estas partículas permanecen en suspensión durante largos periodos de tiempo antes de precipitar, a menos que haya corrientes locales o condiciones inversas de temperatura que conduzcan a que el humo alcance el nivel del suelo.

Estos contaminantes primarios a menudo se combinan en la atmósfera para producir, en muchos casos contaminantes secundarios que son muy nocivos para la salud ambiental.

Los contaminantes primarios producen los siguientes efectos: irritación en los ojos, dificultades respiratorias, problemas cardiacos y dolores de cabeza, en los seres humanos, pero también traen afectaciones sobre los cinturones vegetales que rodean a las ciudades. Por estas razones es la importancia de establecer legislación que efectivamente controlen las emisiones industriales contaminantes del ambiente.

En la industria de fundición, los procesos más contaminantes son los de fusión del metal o de las aleaciones, de allí que sea importante hacer el mayor énfasis en mantener un estricto control del proceso, lo cual se une al factor económico. Los demás procesos de la fundición donde no hay fusión de metales generan contaminación por partículas (particulate pollution), pero no se considera que constituyan formas severas de contaminación del aire en términos de sus efectos sobre el vecindario a ella.

La operación del cubilote es la mayor fuente de contaminación de emisiones de partículas, según describe López F.A. (1990) tanto en términos de fuentes de contaminación como de

la intensidad de emisión de cada fuente; en segundo lugar esta el proceso de fusión mediante horno eléctrico de arco; y en tercer lugar esta la fusión con horno de inducción.

Higiene industrial

En particular se hará énfasis en la toxicidad de los elementos químicos fundidos tanto en la aleación base como en los aleantes: según lo afirma Conesa (2000).

Cobre: La inhalación de humos que contienen cobre puede causar un sabor metálico dulce. En trabajadores de fundición, nunca se ha reportado que sean venenosos o de producir fiebre.

Estaño: La inhalación de humos que contengan estaño, conduce a una pneumoconiosis benigna denominada estanosis. Los humos estañosos se depositan en los pulmones, que aparecen en las radiografías como manchas opacas y no interfieren a las funciones pulmonares. Se les compara con las marcas de tatuaje sobre la piel de este, donde el tatuaje no interfiere con la función del brazo, pero si lo desfigura en cuanto a lo normal. Las manchas nodulares que se han visto en caso de estanosis pueden ser confundidas con nódulos fibroticos de silicosis. Si una persona que trabaje en fundición nunca se ha hecho una placa radiográfica del tórax, su aparición le parece sorprendente, porque no hay síntomas o signos de la enfermedad. Su presencia en talleres donde existen hornos de cubilote no es frecuente.

Manganeso: La aspiración de humos que contengan manganeso no es un problema en fundición porque el punto de fusión de este metal es muy alto; sin embargo produce fiebre y cuando el humo es venenoso produce manganismo, haciendo que el límite máximo sea 6 miligramos de manganeso por cada metro cúbico de aire.

Berilio: Este elemento es extremadamente tóxico y puede causar la muerte bajo ciertas condiciones que causan la beriliosis. En términos generales esta enfermedad no se encuentra en personal que trabaje en fundición, cuando se trabaja con aleaciones que contienen bajos porcentajes de Berilio, como es el caso de las fundiciones en Cuba, en especial cuando en locales hay diseños de alta ventilación para extraer las concentraciones locales que pueden producirse. Esta provisión es de importancia para los sitios donde se esmerilan y se mecanizan las piezas fundidas que contienen berilio. En

estos casos es conveniente colocar además equipos para limpieza de aire, para evitar la reentrada de contaminantes a la planta.

Zinc: Es un elemento químico que posee baja temperatura de fusión, 419 °C, y de vaporización por lo tanto una alta presión de vapor. Principalmente son los humos de zinc y de plomo los producidos durante las operaciones de fusión y de vaciado de las aleaciones de base de cobre. El límite máximo de concentración de zinc en los humos es de 15mg/m³ de aire. Si se excede de este valor en apreciables cantidades, genera fiebre en la persona que lo inhala. La fiebre por inhalación de humos de zinc es parecida a la malaria, la cual se siente después de varias horas de inhalación. Los síntomas incluye escalofríos y fiebre, produciendo náuseas, vómitos, sequedad de la garganta, tos, fatiga, bostezos, dolores de cabeza y del cuerpo, donde hay presencia de gran sed. Después de pocas horas, la víctima suda profundamente y la temperatura empieza a descender. Esta es una enfermedad temporal y nunca fatal.

1.4- Aprovechamiento de los residuales sólidos. Impacto medioambientales

Uno de los principales residuales o subproductos, que se obtiene en la industria metalúrgica son las escorias de los distintos procesos tecnológicos, por lo que su procesamiento y uso posterior sería de gran utilidad desde el punto de vista ecológico y sería un paso importante en la conversión de las fundiciones en industrias limpias.

Adicionalmente el procesamiento de las escorias y su conversión en un producto ayudaría a elevar el grado de eficiencia económica de las empresas metalúrgicas, como reclama la Resolución económica del V Congreso del PCC según describe García R. (2000).

Según afirma PNUMA – ONUDI (1994) en las políticas de aprovechamiento de residuales es importante considerar la premisa según la cual los productos industriales (aceros, hierros fundidos, entre otros) demandan de una calidad sostenida de las materias primas iniciales y de un control minucioso de las operaciones tecnológicas de los procesos de elaboración o transformación, de aquí se deriva que los residuos generados deben mantener, en consecuencia rangos estables en cuanto a calidad y composición.

Denominaciones tales como subproductos, residuos o despectivamente “desechos” se atribuyen comúnmente a la diversa gama de materiales generados en los procesos

metalúrgicos, en la agricultura y en su agroindustria, entre otros. Estos no constituyen el producto principal, sin embargo al ser procesados ulteriormente es factible obtener nuevos materiales que posean un nivel de calidad requerida y alcancen el valor de aquellas materias primas vírgenes que les dieron origen.

La caracterización y cuantificación de residuos industriales es un vasto campo abordado desde hace tiempo por distintas instituciones privadas y públicas de los países industrializados según plantea Vieitez (1991), se persigue elaborar estrategias sobre posibles técnicas de recuperación y de viabilidad técnica y económica.

La gestión de residuos contempla, entre otras, tres acciones fundamentales, según López F.A (1990) y proponen estrategias de aprovechamiento.

- **La reducción de su producción en origen:**

Mediante el desarrollo de tecnologías más limpias, la sustitución de materias primas o las modificaciones tecnológicas de las instalaciones.

En este sentido, existen abundantes ejemplos en la industria siderúrgica, entre los que cabe destacar la mejora en la preparación de la carga de los hornos, con el desarrollo de los procesos de sinterización y peletización; la utilización de minerales hematíticos en vez de fosforados; el apagado en seco del coque; la introducción de los convertidores LD, en sustitución de los viejos convertidores Martín-Siemens y Siemens-Thomas; la reducción del consumo de refractarios. El desarrollo de procesos de reducción directa del acero.

- **La promoción al máximo del reciclado, reutilización y revalorización de los residuos y de su posible transformación en materias primas para otras industrias:**

En este sentido, quizá los ejemplos más representativos sean las investigaciones realizadas durante varios años para promover el uso de las escorias de horno alto y de convertidores en ingeniería civil, en construcción de carreteras, en la industria del cemento, etc., y las que se realizan en la actualidad para la utilización de las escorias de LD en la agricultura.

Los productos conocidos como “grava-escoria”, “arena-escoria”, “cemento-escoria”, etc., son claros ejemplos de la utilización (revalorización) de estos residuos, quizás, coproductos de la industria siderúrgica.

A ello se agrega el reaprovechamiento de la cascarilla de laminación en sustitución de minerales de hierro o la reutilización de los polvos de acería para recuperar metales pesados.

- **El vertido controlado, su minimización y destrucción, sobre todo la de aquellos residuos considerados tóxicos y peligrosos:**

A este respecto, existen leyes del medio ambiente para regular estos vertidos, que tiene como objeto establecer los principios que rigen la política ambiental y las normas básicas para regular la gestión ambiental de Estado y las acciones de los ciudadanos y de la sociedad en general, a fin de proteger el medio ambiente y contribuir a alcanzar los objetivos del desarrollo sostenible del país.

Así mismo establecer que cualquier actividad deberá causar la menor alteración posible, directa o indirectamente, al sistema nacional de áreas protegidas, las aguas terrestres y marítimas, la capa vegetal, la flora y la fauna silvestre, el paisaje y al medio ambiente en general.

Técnicas de minimización de residuos

Las técnicas de minimización del impacto ambiental son muchas y muy variadas, y no son fácilmente adscribibles a sectores productivos concretos y/o tipologías de empresas determinadas, sino que dependen más bien de las peculiaridades que puedan influir en cada caso particular.

Entre las diferentes técnicas de minimización propuestas por Andrés (1997), se encuentra el reciclaje de residuos mediante una reutilización (interna), ya sea como retorno al proceso o como materia prima para otros procesos. Es decir, que aquellos residuos intrínsecos que no son más que los ligados íntimamente al proceso de producción de una fábrica determinada, son utilizados por ella misma y convertidos en fuentes de materia

prima para la obtención de nuevos productos, muchos de ellos con un contenido energético aprovechable.

En muchas plantas siderúrgicas del mundo entero era característico unos años atrás, las inmensas playas donde se vertían escorias, que semejaban las zonas aledañas a un volcán, una mezcla de capas de lavas sintéticas, con mayor o menor aspecto metálico formando colinas y valles.

Esta situación ha ido evolucionando, y hoy en día esta tierra de nadie, está invadida de poderosas excavadoras, grandes camiones volquete, grúas y bulldozers que alimentan a las zonas de molienda, clasificación y recuperación selectiva de los materiales para su utilización posterior plantea Eggers (1985).

1.5- Estado actual del uso de las escorias en el mundo

Las escorias de los Hornos de Arco Eléctrico, que en su sistema mayoritario de óxidos son próximas a las de hornos de cubilote y que a su vez, representan los mayores volúmenes de este tipo de residual sólido, actualmente son utilizadas principalmente en la industria de los materiales de la construcción, donde han alcanzado determinadas aplicaciones; particularmente en Europa, donde se comercializan cementos compuestos de Cemento Pórtland y escorias según refiere Frias (2002). En Argentina se les utiliza como material de relleno en caminos y como capa base en carreteras, debido a su buena resistencia mecánica a la abrasión y al choque, como consecuencia de su gran dureza. En España se le usa como corrector de suelos agrícolas (PH) mejorando las condiciones de cultivo en áreas con cierta acidez según López F.A. (1990).

En Rusia se le usa como árido grueso para la confección de hormigones debido a que las escorias fueron enfriadas lentamente, careciendo estas de propiedades hidráulicas, no siendo apropiadas para la elaboración de cementos, siendo su principal campo de aplicación, el de árido para hormigón, donde la cualidad, que en primer lugar se le pide, es la de poseer resistencias mecánicas superiores al mortero en el cual están embebidas y que no se disgreguen cuando el medio ambiente influya sobre ellas según López F.A (1990).

La disgregación o inestabilidad de volumen, que finaliza en la pulverización, puede ocurrir en las escorias siderúrgicas debido a la existencia de ciertos compuestos cálcicos, ferrosos o mangánicos.

La destrucción, producto de los compuestos cálcicos, tienen como causa la transformación que las formas cristalinas α y β del silicato dicálcico, experimentan hacia la forma γ más estable en frío, esta transformación supone un aumento de volumen. En general si la escoria contiene menos del 42% de CaO es poco probable que ocurra este tipo de disgregación; también con alto contenido de aluminio y magnesio, puede una escoria mantener más del 50% de CaO sin sufrir disgregación según refiere Frias (2002).

La inestabilidad de volumen también puede producirse por la existencia de compuestos en los que el hierro se encuentre como Fe^{2+} según Frias (2002), donde las escorias que lo contienen, de una coloración por lo general rojiza o negra intensa, son estables en los ambientes secos; pero la humedad y más aun su contacto con el agua, le producen aumentos de volumen que concluyen por conducir al total desmoronamiento. También existe una disgregación causada por el manganeso pero carece de importancia práctica, ya que las escorias ricas en este elemento no se utilizan en la construcción.

Conclusiones Parciales

1. La formación de escoria en hornos de cubilote constituye algo inherente al propio proceso. Estas están constituidas en sentido general por: CaO, SiO₂, MgO, Al₂O₃, siendo la basicidad la propiedad fundamental de las mismas.
2. A pesar de existir una cierta experiencia del aprovechamiento de escorias siderúrgicas en muchos países, en Cuba no se hace uso de las mismas en ninguna de las posibles aplicaciones a la par que se producen materiales, donde estas podrían ser una fuente viable de materia prima.
3. El posible aprovechamiento de las escorias en múltiples aplicaciones, constituye una vía de disminución de los efectos ambientales de este residual sólido y de abaratamiento de las producciones, a la vez que se evita la explotación de recursos minerales naturales.

Capítulo 2 Caracterización de las escorias

2.1- Caracterización de las escorias

Con el objetivo de establecer las propiedades más importantes de las escorias de cubilote, que definen sus posibilidades de aplicación en el desarrollo de nuevos materiales de ingeniería, se establece una estrategia de caracterización como representa la Figura 2.1.

Son tomadas dos muestras de escorias, vertido en agua y enfriada en aire, respectivamente. A ambas muestras se le aplica separación magnética para extraerle la fracción metálica. La muestra enfriada al aire está constituida por fracciones con metal en muchos casos en su interior en forma de inclusión, por lo que requiere de una molienda para su separación total. Por otra parte la enfriada en agua queda en fracciones más pequeñas y se libera todo el metal de la escoria, lo que facilita su separación en una sola pasada por el separador magnético. Este hecho hace que se decida someter a estudio solo las escorias enfriadas por vía húmeda.

Los ensayos de caracterización se basan fundamentalmente en:

1. Determinación de la composición química.
2. Determinación de las densidades pignométrica y aparente.
3. Determinación del PH.
4. Estudio granulométrico.
5. Caracterización por Difracción de Rayos X.
6. Caracterización por Espectrometría Infrarrojo.

Sobre la base de los resultados de caracterización se define el procesamiento (ver Capítulo 3) en función de la posible o de las posibles aplicaciones.

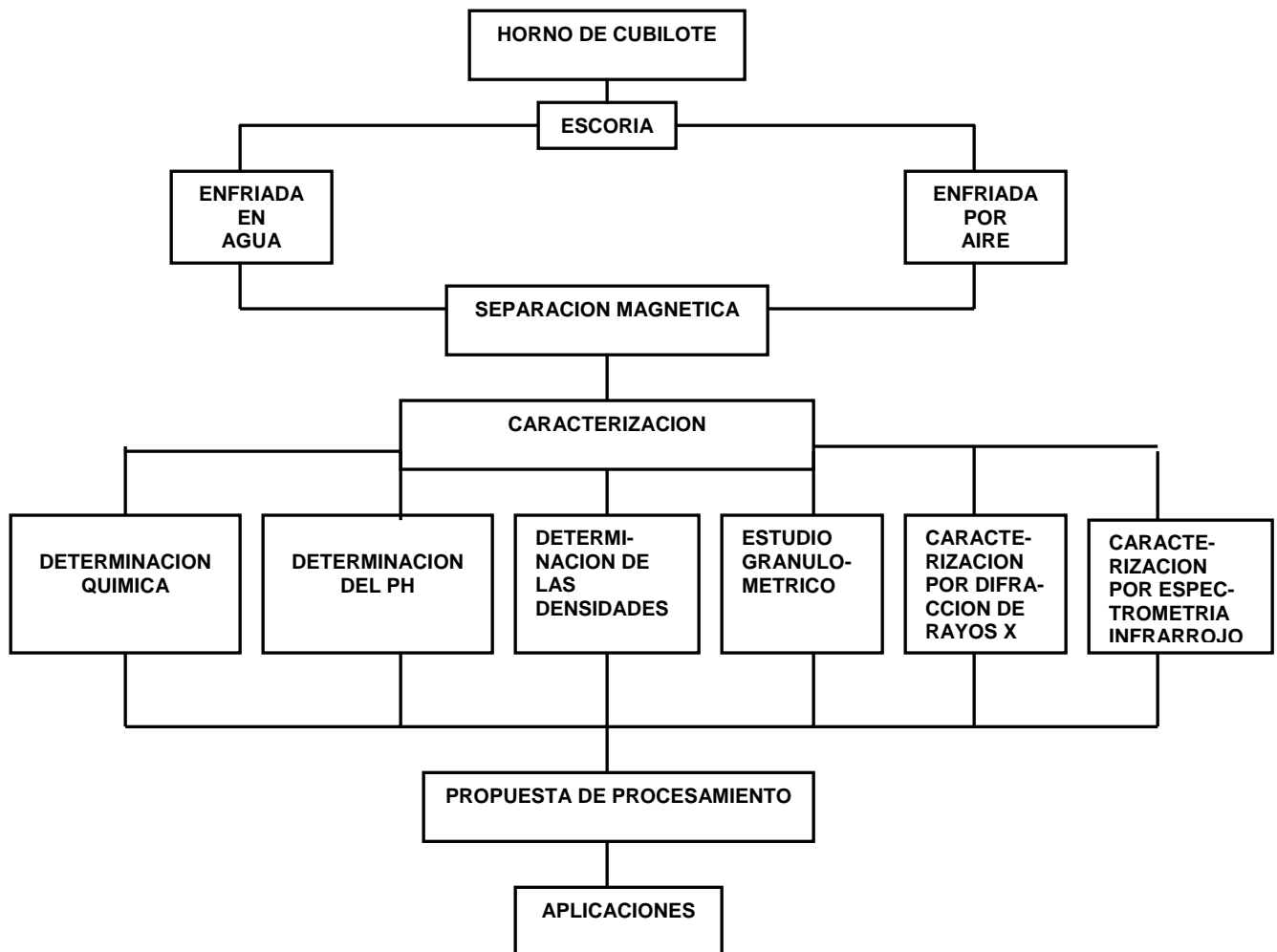


Figura 2.1 Esquema de caracterización de las escorias

2.2- Separación magnética

Se realizó un estudio de extracción del hierro que viene contenido en la escoria y se determinó su rendimiento. Para esto se pesa una cantidad determinada de escoria, posteriormente, se procede a su separación magnética y se calcula lo que representa, los resultados se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Resultados de la separación magnética.

Peso de la Escoria (g)	Peso del metal después de la separación magnética (g)	% que representa
950	40	4.21
16000	608	3.80

El metal que se escapa en la escoria representa un 4% de la masa total de esta. Posteriormente a la separación magnética, se tritura la muestra de escoria a polvo, con el objetivo de someterla a los ensayos de caracterización, para esto se realizó la toma de muestra por el método de cuarteo según NC 92-19:78 a partir de la fracción útil del polvo, donde se vierte sobre una plancha de acero inoxidable limpia, todo el polvo útil obtenido y se distribuye lo mas homogéneamente que se pueda lograr, con una barra metálica, se divide en cuatro partes iguales, se toma como muestra dos cuadrantes opuestos y se mezcla bien. Estos pasos se repiten hasta reducir el tamaño de la muestra a aproximadamente 1Kg. Al repetir el paso de los cuadrantes se toman los opuestos al cuarteo anterior.

2.3- Determinación de la composición química

La caracterización química de la escoria se basa en la determinación de sus compuestos principales, para ello se utilizaron técnicas por vía húmeda teniendo en cuenta la NE Planta Mecánica de 1990, que se basan en la destrucción de la muestra con mezcla ácida HNO_3 (ácido nítrico), HClO_4 (ácido perclórico) y H_2O (agua), donde cada uno de los componentes pasa a la disolución. Para obtener mayor información acerca de la composición química de la escoria se emplea la Espectrometría de Absorción Atómica, según NE Geólogo-Minera de 1986, donde la muestra se funde con una mezcla de carbonato de sodio y potasio, pasando cada elemento a la disolución después de ser tratado con HNO_3 donde fueron empleados los siguientes métodos:

Caracterización química

1- Vía húmeda: Se utilizaron los siguientes métodos:

- Gravimétrico por volatilización en el caso del SiO_2 .
- Método volumétrico en el caso de la determinación de CaO , MgO y FeO .
- Método colorimétrico en la determinación de P_2O_5 y MnO .

2- Espectrometría de absorción atómica: se utilizó para todos los compuestos anteriores además de Cr_2O_3 , Al_2O_3 , V_2O_3 , TiO_2 , Na_2O y K_2O .

3- Método gasovolumétrico: determinación de SO_3 .

En el caso de SiO_2 se realiza la determinación utilizando el método gravimétrico debido a que su concentración en la escoria es elevada con respecto a los demás elementos y este método es apropiado en estos casos debido a su confiabilidad, en el caso de CaO , MgO y FeO se realizó por el método volumétrico debido a la característica de estos elementos de formar complejos coloreados frente al EDTA (ácido etilendiaminotetracético) donde se aprovecha esta propiedad de cambio de color para su valoración, en la determinación del P_2O_5 y MnO sus compuestos coloreados se leen en un colorímetro debido a la relación directa que existe entre la absorbancia de soluciones coloreadas y la concentración. Para completar la información de la composición química se utilizó la Espectrometría de Absorción Atómica que permite realizar determinaciones en concentraciones de trazas.

Método Gravimétrico

El análisis gravimétrico es el método químico basado en la medición precisa de la masa del componente de la muestra que se determina, separando en forma elemental o de una combinación conocida.

En la determinación de la sílice en la escoria se utilizó el método gravimétrico por volatilización, donde la sílice se volatiliza con ácido fluorhídrico y por diferencia de peso antes y después de la volatilización del compuesto, se determina su contenido en la escoria.

Método volumétrico

En el análisis volumétrico la cantidad de sustancia que se busca se determina de forma indirecta midiendo el volumen de una disolución de concentración conocida, que se necesita para que reaccione con el constituyente que se analiza o con otra sustancia químicamente equivalente. El proceso de adición de un volumen medido de la disolución de concentración conocida para que reaccione con el constituyente buscado, se denomina valoración. La disolución de concentración conocida es una disolución patrón, que puede prepararse de forma directa o por normalización mediante reacción con un patrón primario. El punto final de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, estimado mediante un indicador, este cambio debería presentarse idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la de sustancia buscada, es decir en el punto estequiométrico de la reacción.

En las valoraciones por formación de complejo, generalmente se utiliza la reacción del ión metálico con el EDTA (ácido etilendiaminotetracético), estos complejos metal-EDTA presentan estabilidades que varían en un amplio margen, en general, los cationes de elevada carga iónica forman los complejos mas estables y tienen existencia en disoluciones mas ácidas como plantea Greenwood (1995).

Método colorimétrico

La colorimetría se emplea para designar la medida de la fracción de luz blanca de una lámpara incandescente que pasa a través de un medio líquido o en disolución. Este método se basa en hacer incidir una radiación de longitud de onda conocida por una disolución coloreada, como por ejemplo una solución de peryodato de manganeso es de color violeta claro, absorbe las radiaciones de longitud corta (azul) y transmite las largas (rojo). Si se interpone un filtro de vidrio de color adecuado, entre la fuente luminosa y la muestra, la energía radiante que incide sobre la muestra es una banda de longitudes de onda más o menos ancha, intensificándose así la sensibilidad de la observación o medida.

Espectrometría de Absorción Atómica

Se utilizó además el método de Espectrometría de Absorción Atómica, que se basa en la absorción de los elementos al ser excitados en la llama y hacerles pasar una radiación de longitud de onda determinada. Para esto se utilizó un equipo SHIMADZU. ATOMIC ABSORPTION/FLAME EMISION SPECTOPHOTOMETER. AA-670.

La Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) se puede definir como un método analítico basado en la absorción de energía radiante por átomos no combinados químicamente (átomos neutros) en estado gaseoso del elemento que se analiza, y en la correlación cuantitativa entre esta absorción y la concentración de los iones originalmente presentes en la disolución de la muestra en cuestión. Comprende el estudio de la absorbancia en la región UV – VIS.

Método Gasovolumétrico

Este método se utiliza en el caso de la determinación del óxido de azufre, y se basa fundamentalmente en la fusión de la muestra a elevadas temperaturas (1200 °C), se absorben los gases formados en una solución de yoduro- yodato de potasio y se valora en presencia de almidón, en este caso se utiliza una muestra patrón de composición química conocida.

En la Tabla 2.2 se muestran los resultados obtenidos para la composición química de las escorias:

Tabla 2.2 Composición química media de la escoria, % masa.

SiO₂	Al₂O₃	CaO	FeO	MnO	MgO	Na₂O
39.46	13.98	12.91	10.43	4.54	12.3	0.63
K₂O	Cr₂O₃	V₂O₅	TiO₂	P₂O₅	SO₃	Total
2.02	0.52	0.09	0.18	0.9	0.03	97.99%

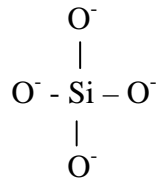
A partir de las ecuaciones (4) y (7) referidas en el Capítulo 1 se determinó la basicidad y la actividad química de las escorias (ver Tabla 2.3). Como se aprecia, la escoria se considera como ácida ($B < 1$) y activos de acuerdo con el valor de A_{es} .

Tabla 2.3 Resultados de la basicidad y la actividad química.

Basicidad	Actividad
0.4717	0.9640

2.3.1- Criterios sobre la estructura y propiedades de las escorias

La estructura principal de los sistemas silicáticos, como se plantea en un número importante de trabajos, entre ellos Wilhelm (1995) y Gómez (1994), la constituye el tetraedro oxisilicático SiO_4^{4-} :



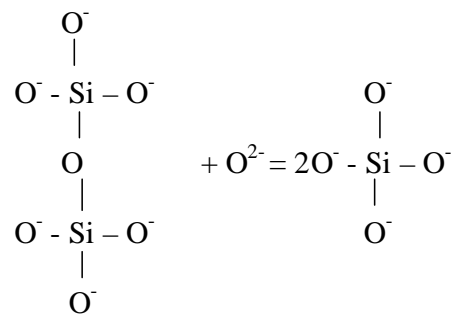
Como plantea Ring (1996), este tetraedro presenta la posibilidad de alcanzar un alto grado de polimerización, que permite que cuando dos tetraedros se acerquen por los vértices interactúen, rompiendo los débiles doble enlaces (atracción de los electrones pi) y formando enlaces sencillos y con una red indefinida en la que el silicio coordina con 4 oxígenos y cada oxígeno coordina con 2 silicios.

El enlace Si-O es muy fuerte, según Kurlov (1984) y Datsko (1997), está constituido por un 50% iónico y un 50% covalente, una parte de los electrones de valencia del silicio no pasa a los átomos de oxígeno, encontrándose estos tetraedros SiO_4^{4-} (Si:O=1:4) en forma de unidades aisladas independientes en el enlace espacial. Estos enlaces Si-O se forman como resultado de los orbitales híbridos sp^3 del átomo de Si y los orbitales p del átomo de oxígeno que son intermedios entre sp y sp^2 y su longitud no varía al pasar del estado sólido al líquido, siendo de 1.61 Å, como plantea Datsko (1997).

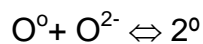
La relación O:Si define el carácter de la interconexión entre los grupos silicáticos, como refieren diversos autores, entre los cuales Greenwood (1995) y Kurlov (1984). Según estos autores para O:Si = 4:1 se forman agrupaciones aniónicas aisladas, siendo posible para relaciones O:Si =3-3.5 la formación de tetraedros duples $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ aislados, de aniones de

anillo triple $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ aislados, etc. Se plantea posible también, tal combinación de tetraedros SiO_4 en todas las direcciones espaciales donde los 4 vértices de los tetraedros vecinos ($\text{O}:\text{Si}=2$) se encuentran unidos, siendo en este caso alto el grado de conexión (polimerización).

Al interactuar los óxidos básicos con el SiO_2 , plantea Taylor (1995), los aniones O^{2-} pasan al SiO_2 , como resultado de lo cual se forman aniones más simples:



Lo anterior podemos interpretarlo como que, en los fundidos de escoria la ruptura de los aniones complejos significa la coexistencia de iones O^{2-} con el ión O^- y el oxígeno combinado O^0 :



En igualdad de condiciones cuanto más alta es la temperatura, menor es el grado de polimerización, es decir, el proceso anterior ocurre más fácilmente a elevadas temperaturas.

Según plantea Ring (1996) para una relación $\text{O}:\text{Si} > 4$, el fundido silicático es básico y el oxígeno no combinado aparece en forma de O^{2-} , mientras que en las escorias ácidas ($\text{O}:\text{Si} < 4$), en el caso específico de las escorias de horno de cubilote la relación $\text{O}:\text{Si}$ tiene el valor de 2.30 (ver Tabla 2.4) por lo que el oxígeno resulta insuficiente, y se comparte entre los tetraedros que se unen por los vértices.

Tabla 2.4 Contenido de oxígeno en la escoria.

Compuesto	Concentración de oxígeno
SiO ₂	21.0453
Al ₂ O ₃	6.5788
CaO	3.6885
FeO	2.3177
MnO	2.0461
MgO	4.92
Na ₂ O	0.168
K ₂ O	0.3438
Cr ₂ O ₃	0.1642
V ₂ O ₅	0.6295
TiO ₂	0.072
P ₂ O ₅	0.5070
SO ₃	0.018
Total Oxígeno	42.3483
Si	18.4146

De lo planteado por Sokolsky (1986), el átomo tetravalente de silicio en el tetraedro SiO₄⁴⁻ puede ser sustituido por el aluminio trivalente Al³⁺, aumentando así la carga negativa tanto, como átomos de silicio sean sustituidos en el enrejado silicático.

El MgO y el CaO se caracterizan por una coordinación octaédrica, encontrándose en los silicatos en forma de (MgO₆) y (CaO₆) respectivamente, como plantea Greenwood (1995). Por su parte Gacik (1991) y Sokolsky (1986) plantean que los iones bivalentes Mn²⁺ forman grupos octaédricos (MnO₆).

2.4- Determinación de las densidades

En este análisis se realizó la determinación de las densidades aparentes y picnométricas. La densidad aparente es la densidad de un sólido obtenida al verter libremente un sólido en un recipiente de volumen conocido con ciertas condiciones específicas, para este análisis se tuvo en cuenta la NC 04-55:83 donde se determinó el volumen que ocupa una cantidad de muestra, se utilizó un frasco volumétrico de 25cm³, limpio y seco en una estufa a 110 °C, se completa este volumen con la muestra de escoria y posteriormente se le determina su peso. La densidad aparente un parámetro muy importante ya que influye

en la resistencia del compacto prensado y es función de la forma y grado de porosidad de las partículas de la muestra de escoria.

Se determina mediante la ecuación (2.1), y se expresa en g/cm^3

$$D_a = m/v \quad (2.1)$$

Donde:

D_a : densidad aparente, g/cm^3

m : masa que ocupa el volumen de la muestra de escoria, g

v : volumen del frasco volumétrico, cm^3

Para determinar la densidad picnométrica de la escoria se empleó el método del picnómetro para sólidos establecido en el Manual of Weighing Applications Part 1, Density Marketing. Weighing Technology, (1999), el picnómetro debe de estar seco y limpio antes de realizar la determinación, se le determina el peso en una balanza analítica de 200g con límite inferior de pesada de 0.5mg, luego se llena de agua destilada sin dejar burbujas de aire en el agua y se pesa, entonces se extrae el agua del picnómetro y se seca en una estufa. Se introduce la muestra de escoria y se determina el peso al conjunto formado por el picnómetro y la muestra, se echa agua destilada a la muestra que se encuentra en el interior del picnómetro, y se coloca en baño de María hasta que desaparezcan las burbujas de aire que se encuentran en el interior de la muestra. Se enfría el sistema a temperatura ambiente, se completa el volumen del picnómetro con agua destilada y se determina el peso del conjunto formado por picnómetro, muestra de escoria, y agua destilada. Se calcula la densidad picnométrica por la ecuación (2.2)

$$D_p = (A - B - C) / (D - B - E - A) \quad (2.2)$$

Donde:

D_p : densidad picnométrica, g/cm^3

A: peso del picnómetro más la muestra, g

B: peso del picnómetro vacío, g

C: densidad del agua, g/cm^3

D: peso del picnómetro más el agua, g

E: peso del picnómetro más el agua más la muestra, g.

Como resultado se obtiene:

Densidad aparente = 1.90g/cm^3 y Densidad picnométrica = 2.41g/cm^3

Este análisis de determinación de las densidades nos da un criterio acerca del comportamiento de los granos de escorias en el almacenamiento y en las aplicaciones propuestas (Capítulo 3). Durante el procesamiento para las diferentes aplicaciones se toma en cuenta la densidad para lograr mejor homogeneidad en el mezclado con otros minerales.

Cuando las escorias presentan menor densidad, flotan en la superficie del metal y se pueden eliminar a través de un proceso de escoreado, lo que posibilita la obtención del metal más limpio, esto es válido al ser la densidad aparente mucho menor que la picnométrica.

2.5- Determinación del PH

Para la determinación del PH se pesa una cantidad de muestra en 100cm^3 de agua destilada y se le determina el PH, en un PH-metro MODEL, PHS-25, de rango 0 a 7.0 y 7.0 a 14.0, después de transcurrido 1 día, 2 días, una semana, 20 días y un mes, como lo muestra la Tabla 2.5.

Tabla 2.5 Resultados de los valores medios de PH.

Tiempo	1 día	2 día	1 semana	20 días	mes
PH	7.2	7.1	7.1	7.1	7.2

El PH del agua destilada que se utilizó es de 7.0

Esta determinación es importante porque da un criterio de la interacción de los granos de escoria frente al agua. Se puede observar la poca variación que existe entre los valores de PH, y la cercanía de estos al PH del agua destilada, de lo que se puede inferir la poca lixiviación de la escoria frente al agua.

2.6- Análisis granulométrico

El análisis granulométrico es el análisis mediante el cual se determina el tamaño de los granos de la muestra de escoria, en el cual un determinado peso de la misma, por lo general 50 o 100 gramos, se hace pasar a través de un juego de tamices cuyas aberturas de malla varían desde alrededor de 3.5mm hasta, aproximadamente 0.05mm. El conjunto de tamices se hace vibrar durante un determinado periodo (generalmente 10-15 minutos) y, posteriormente se procede a determinar el peso de la muestra que quedo retenido en cada uno de los tamices con una exactitud de masa, menos de 0.01g.

El análisis nos permite conocer el tamaño, forma y distribución de los granos según la norma GOST 3584-53 URSS según Salcines (1985).

La distribución granulométrica es sumamente importante para completar la información que se tiene del proceso de tamizado de las materias primas que se utilizan, tal es así que uno de los parámetros del cual siempre se hace obligada referencia es el tamaño de grano utilizado en la fabricación de cualquier material para soldar, en las mezclas de moldeo, etc. según lo planteado por Quintana (1989).

Los resultados de análisis granulométrico se muestran en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6 Análisis granulométrico de la escoria.

Serie	D (mm)	$-\log_2 D$	Masa (%)	Masa (g)	Suma ascendente (%)	Suma descendente (%)
1.6 - 2.5	2.05	-1.03562	0.0	0.0	0.0	100
1.0 - 1.6	1.3	-0.37851	0.26	0.13	0.26	99.74
0.63 - 1.0	0.81	0.304006	0.52	0.26	0.78	99.22
0.4 - 0.63	0.51	0.971431	3.52	1.76	4.30	95.70
0.31 - 0.40	0.35	1.514573	18.00	9.00	22.30	77.70
0.2 - 0.31	0.25	2	19.30	9.65	41.60	58.40
0.16 - 0.2	0.18	2.473931	17.14	8.57	58.74	41.26
0.1 - 0.16	0.13	2.943416	10.51	5.26	69.25	30.75
0.063 - 0.1	0.16	2.643856	10.35	5.18	79.60	20.40
0.05 - 0.063	0.056	4.158429	9.57	4.78	89.17	10.83
0.03 - 0.05	0.04	4.643856	9.05	4.52	98.22	1.78
0.0 - 0.03	0.015	6.058894	1.78	0.89	100	0
			100	50		

A partir de los resultados de la Tabla 2.6 se obtiene la curva de frecuencia de la distribución granulométrica que se muestra en la Figura 2.2.

De igual modo a partir de los datos de la Tabla 2.6 se construyen las curvas de sumatoria de masas de granos que se muestran en la Figura 2.3.

De la curva de la Figura 2.2 se puede observar dos tipos de granos, uno que se distribuye heterogéneamente y otro que se distribuye homogéneamente como muestra de que es más frágil y por tanto tiene un comportamiento diferente en el proceso de molienda.

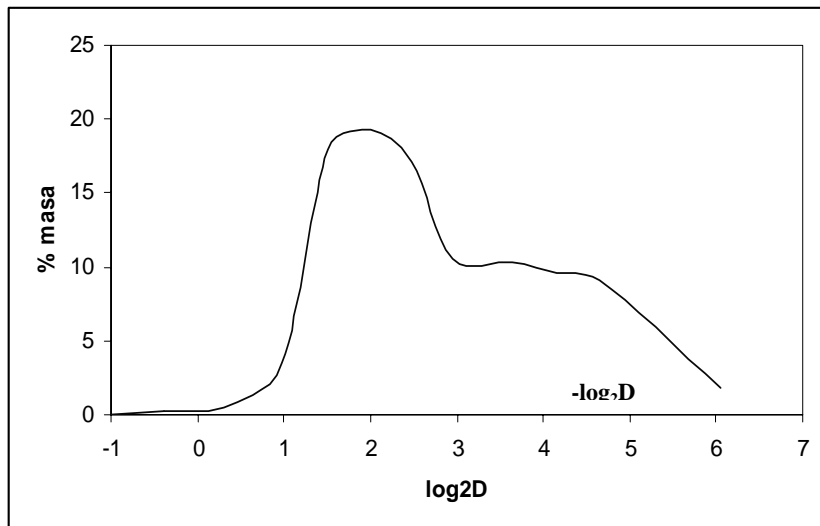


Figura 2.2 Curva de frecuencia de los granos de escoria.

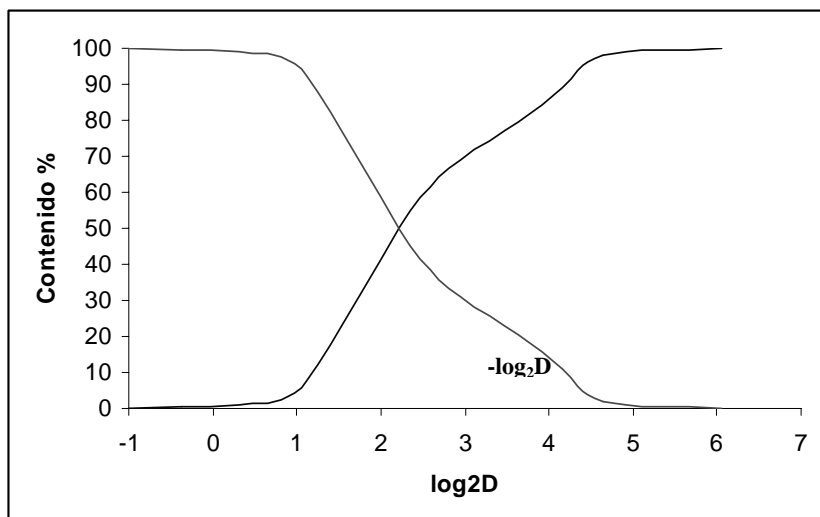


Figura 2.3 Curva de sumatoria de las masas de granos de la escoria.

Desde este punto de vista (ver Tabla 2.6, Figura 2.2), la escoria presenta una distribución binodal, donde se advierte un predominio de fracciones entre 0,03mm y 0,4mm de

diámetro de granos. El valor de dispersión ($S=0.1538$), determinado, de acuerdo con la fórmula.

$$S = \sqrt{\frac{d_{75}}{d_{25}}} \quad (2.3)$$

Donde, $d_{75}=0.0947\text{mm}$ y $d_{25}=0.3077\text{mm}$ son los diámetros de partículas para un 75% y 25% de masa acumulada de granos respectivamente, obtenidos según la curva de sumatorias de masas de la Figura 2.3, confirma una alta concentración de granos alrededor de la mediana ($d_{50}=0.2176\text{mm}$), que posibilita una selección de diferentes clases acorde a los requerimientos del posterior procesamiento.

El criterio de oblicuidad (simetría) ($S_k = 0.6155$), determinado por la expresión:

$$S_k = \frac{d_{25} \cdot d_{75}}{d_{50}^2} \quad (2.4)$$

hace evidente la tendencia a la acumulación de masa en la región de las partículas de menor tamaño, lo cual es visible en la curva de distribución granulométrica de la Figura 2.2 por su aspecto asimétrico.

2.7- Difracción de Rayos X

El estudio de la composición física permite establecer criterios sobre el grado de reactividad, y el papel que tienen las fases desde un punto de vista de la transferencia de elementos químicos al cordón, o sobre las características de la conformación de la escoria, por ejemplo carácter protector, facilidad de desprendimiento, etc. También ofrece la posibilidad de precisar el grado de homogeneidad o heterogeneidad, así como la naturaleza de los procesos de estabilización de la materia prima con la cual se pretende trabajar. El análisis de las fases presentes fue realizado mediante Difractometría de Rayos X. Se pulverizó cuidadosamente, en un mortero de ágata, 20g de la muestra inicial sin tratamiento alguno hasta un tamaño de grano menor de $37\mu\text{m}$.

Para la determinación roentgenofásica de la muestra se utilizó un equipo Phillips PW 1840 con tubo de cobre, radiación filtrada ($\lambda = 1,54065\text{\AA}$), el registro se realizó con un ángulo de barrido 2θ desde 10° hasta 50° , y condiciones de trabajo: voltaje 20KV e intensidad 30mA. El difractograma de la muestra se encuentra representado en la Figura 2.4.

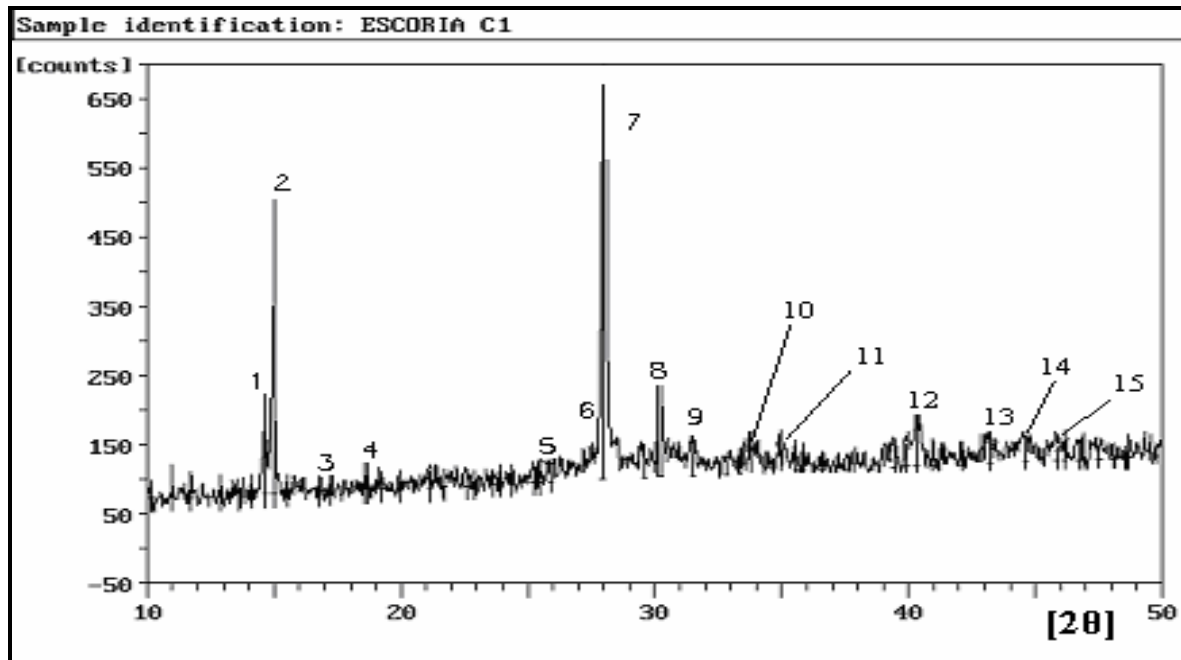


Figura 2.4 Difractograma de rayos x de la escoria de cubilote.

La muestra presenta un patrón de difracción caracterizado por una variabilidad de las intensidades de reflejos entre las líneas de un mismo espectro, y entre líneas de diferentes espectros de lo cual se infiere, que se trata de un policomponente, no existiendo una relación constante de dichos componentes, por zona o granos en la escoria, la presencia de este fenómeno puede producir reacciones topoquímicas caracterizadas por una marcada heterogeneidad física, indeseable para el cumplimiento de las funciones metalúrgicas y tecnológicas en la matriz prefundente. Se precisa entonces homogeneizar la composición mediante dos posibles alternativas, una es a través de una trituración y posterior micronización, pero el proceso se considera costoso, además no se logran los objetivos de una completa homogeneización, para alcanzar tal propósito el producto se requiere llevar hasta un tamaño de cristalito, la otra vía es la síntesis por fusión de hornos de arco eléctrico, pese a su costo por la demanda energética, permite, por un lado

disminuir el hierro en su forma de FeO, mediante un proceso de reducción carbotérmica, por el otro, formar una estructura vítrea, deseable para estos casos como refiere Gómez (1994).

El desciframiento del roentgenograma indica que la escoria presenta 5 fases bien definidas (ver Tabla 2.7), la principal es un feldespató del tipo anortita (35-50%), que tiende más a una composición de oligoclasa (máximo 10% albita) caracterizada por los reflejos 3.20 (100), 3.18 (75), 4.04 (60), y 6.50 (10).

La segunda fase en importancia se considera un metasilicato de hierro denominado ortoferrosilita con una contribución másica entre el 15-25%, caracterizado por los picos 3.21 (100), 2.89 (75), 2.50 (55), y 6.42 (25). En esta fase pueden estar incluidas, en cantidades variables, cationes de calcio, manganeso, y magnesio.

La augita es un silicato complejo, perteneciente al grupo de los piroxenos de la subfamilia de los clinopiroxenos y constituye una fase importante de la escoria, representando entre un 10-20% de su masa. Esta fase es caracterizada roetgnométricamente por los reflejos 3.00 (100), 2.5 (80), 2.96 (50), y 6.48 (10).

Una cuarta fase presente en la escoria es la rankilita, que constituye un silicato de calcio que es frecuente su presencia en escorias que han presentado un relativo brusco enfriamiento, esta fase constituye entre el 5-15% de la escoria, y su roetgnograma se caracteriza por lo reflejos a 2.72 (100), 3.18 (80), 4.48 (70), y 5.43 (20).

La última fase la constituye una masa vítrea con alto grado de amorfismo, que representa entre 10-20% de la masa de la escoria.

Tabla 2.7 Valores de distancias interplanares más características y sus respectivas intensidades relativas asociadas de los reflejos señalados en los rontgenogramas.

Anortita(35-50%) CaO.Al₂O₃.2SiO₂		Ortoferrosilita(15-25%) Fe₂Si₂O₆		Augita (10-20%) (Al,Si)₂O₆(Ca,Na) (Mg,Fe,Al)		Rankinita(5-15%) 3CaO.2SiO₂	
d(Å), []	I/I ₀	d(Å), []	I/I ₀	d(Å), []	I/I ₀	d(Å), []	I/I ₀
3.20	100	3.21	100	3.00	100	2.72	100
3.18	75	2.89	75	2.5	80	3.18	80
4.04	60	2.50	55	2.96	50	4.48	70
6.50	10	6.42	25	6.48	10	5.43	20

2.8-Espectrometría infrarroja

Casi la totalidad de los granos de las escorias son poliédricos de color verde oscuro, no obstante existen varios granos muy dispersos de otras coloraciones (verde gris y negros) lo que atribuyen a las diferentes condiciones de enfriamiento.

En la Figura 2.5 se muestran los espectros infrarrojos de las escorias enfriadas en agua.

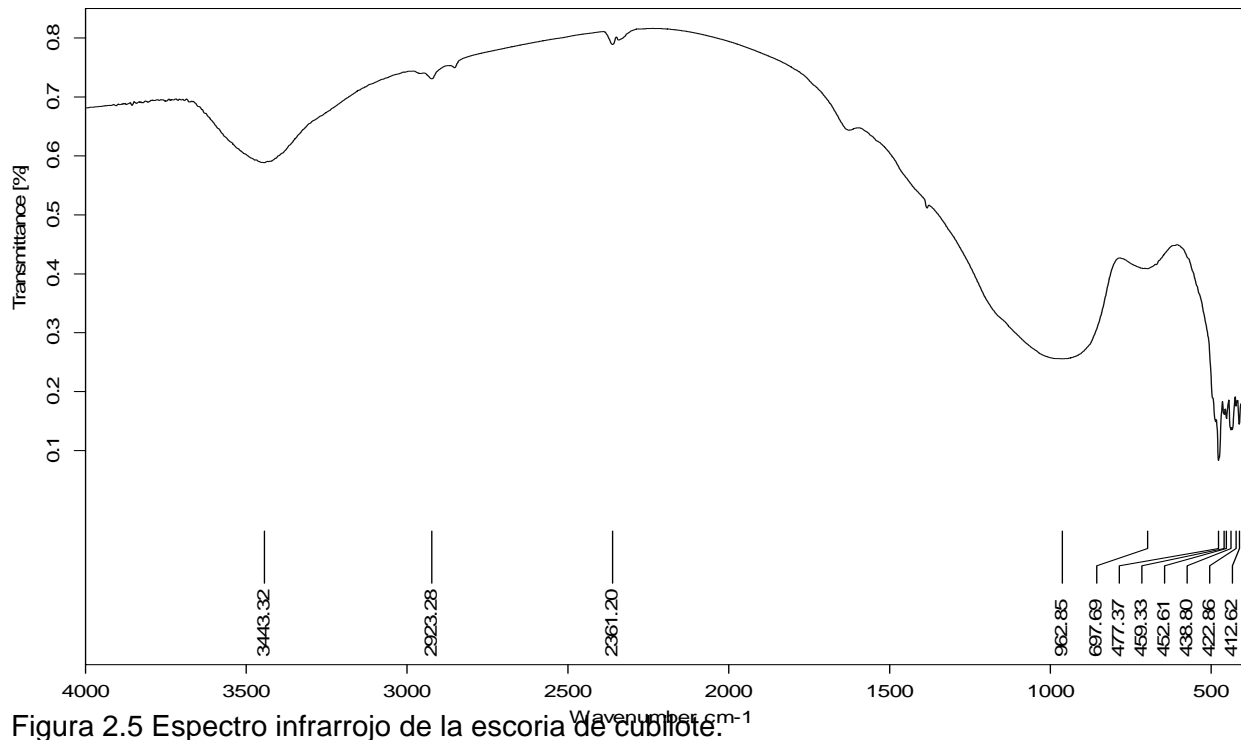


Figura 2.5 Espectro infrarrojo de la escoria de cubilote.

En el espectro es común una banda de absorción con valores de longitudes de onda en el entorno de 3443cm^{-1} , lo cual se corresponde con el agua absorbida y superficial, y demuestra la no existencia de poros y grietas que hubieran provocado una tendencia al ordenamiento con la aparición de agua en la estructura. Esto desde el punto de vista de tratamientos posteriores con calentamiento es ventajoso ya que a las temperaturas que generalmente se realizan en aplicaciones ingenieriles el agua es liberada.

Por otra parte también es común, como puede apreciarse, una banda de absorción próxima a las longitudes de onda de 950cm^{-1} . Dicha banda se caracteriza en los dos casos por su gran amplitud y se asocia a las vibraciones de valencias Si-O, la cual es característica de los silicatos, según plantea Pilusnina (1987). Para esta banda se observa en todos los espectros un desplazamiento del vértice del pico hacia mayores longitudes de onda, 957.39cm^{-1} para la escoria enfriada en aire y 962.85cm^{-1} para la escoria enfriada en agua, respecto a las modificaciones del SiO_2 1098.9cm^{-1} y 1086.957cm^{-1} , lo cual se relaciona con la influencia de los cationes bivalente Me^{2+} y el anion F^- sobre las vibraciones de valencia del enlace Si-O, siendo mayor este efecto como es de esperar para el mayor potencial iónico (Mn^{2+}), que es 1.51 voltios.

Es típico de los silicatos un máximo en las longitudes de onda próximas a 793.65cm^{-1} , según Pilusnina (1987), este no se observa en ninguno de los dos espectros. Lo anterior pudiera estar relacionado con la ausencia de defectos que traen consigo la concentración de cargas que influyen sobre las vibraciones del enlace Si-O. Para el alfa-cuarzo es característico un máximo en la longitud de onda 694.44cm^{-1} según Griffen (1992), su ausencia es propia de modificaciones con mayor grado de amorfismo. En los espectros obtenidos esta aparece en 694.15 enfriada en aire y 697cm^{-1} como criterio de la cristalinidad de la escoria.

La banda de absorción entre 476.19cm^{-1} y 500cm^{-1} , que es común en todos los silicatos, plantea Griffen (1992), y es observada en los dos espectros de la Figura 2.5, mientras que las bandas específicas del cuarzo a 714.29cm^{-1} no se observan en los espectros obtenidos, como tampoco son observadas las bandas específicas de la tridimita (568.18cm^{-1}) y de la cristobalita (625cm^{-1}).

Los aspectos señalados sobre la ausencia de las bandas específicas de las modificaciones de la sílice, unido a lo planteado mas arriba sobre las alteraciones en la banda principal de los silicatos es causada por la presencia de los iones Me^{2+} y F^- hablan acerca de la no segregación de SiO_2 como fase independiente, siendo mas probable la presencia asociada en forma de silicato. Ello se confirma por la presencia de bandas entre 430cm^{-1} y 460cm^{-1} propias de las oscilaciones de deformación del enlace Si-O. No obstante como los enlaces Si-O resultan los más fuertes en la estructura con un porcentaje alto de carácter covalente, su individualidad se mantiene en las estructuras de las escorias incluso si sobre las bandas influyen débilmente iones en la segunda esfera de coordinación.

El análisis del espectro infrarrojo como método químico, nos brinda las vibraciones de valencia de los enlaces químicos de los diferentes compuestos, en el caso de las escorias podemos inferir que su estructura se compone fundamentalmente de silicatos como son:

- 1- Alumosilicatos de calcio ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) que es su principal constituyente, llamado Gehlenita.
- 2- Silicato monocalcico ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) llamado Wollastonita.
- 3- Silicato bicalcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) llamado Belita.
- 4- Silicatos dobles de cal y magnesita de forma: $N\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.
 - N=1 Monticellita
 - N=2 Ackermanita
 - N=3 Merwinita
- 5- Un sistema de sílice coloidal, libre, no combinada.

Conclusiones parciales

1. Las escorias están formadas por un sistema de óxidos mayoritarios de SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO y FeO , donde el SiO_2 es el de mayor contenido, dándole un carácter ácido.
2. Se lixivian muy poco y en el proceso de molienda se obtienen dos tipos de granos, predominando los grano pequeños, de diámetros entre 0.03 y 0.4mm, lo que la hacen viable para las aplicaciones propuestas en el Capítulo 3.
3. La mayoría de los óxidos se encuentran formando parte de estructuras complejas como lo son los diferentes tipos de silicatos y aluminosilicatos (CaO , SiO_2 , Al_2O_3), $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{NCaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$.

Capítulo 3 Aplicaciones

3.1- Propuesta de aplicación de la escoria

De la caracterización de las escorias se propone un esquema de procesamiento (ver Figura 3.1) basado fundamentalmente en las aplicaciones de las mismas.

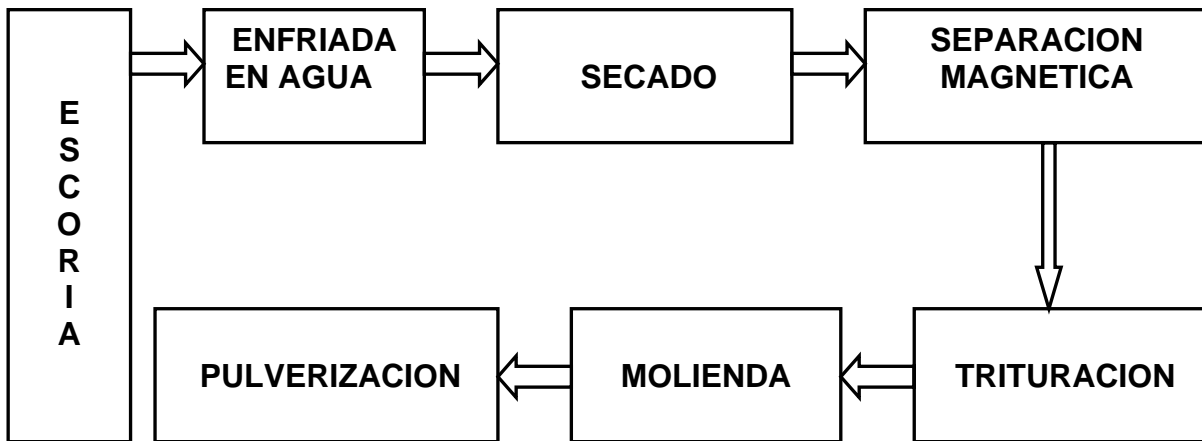


Figura 3.1 Esquema de procesamiento de las escorias de cubilote.

La escoria enfriada en agua después de secada a temperatura ambiente durante 3 días, se somete a la separación magnética, descrita en el epígrafe 2.2 del Capítulo 2, posteriormente se tritura.

Cualquiera que sea la aplicación de la escoria (ver Figura 3.2) su enfriamiento en agua tiende a ser favorable, ya que el enfriamiento desde el estado fundido lleva a un choque térmico que la granula y la hace más frágil, con lo cual se reduce el consumo energético necesario para su procesamiento por trituración y molienda en función de su aprovechamiento.

De manera general la presencia de un silicato cálcico en su composición constituye un elemento de gran importancia para su utilización, pues un número importante de materiales de ingeniería responde a la presencia predominante de silicatos de esta naturaleza en su composición física.

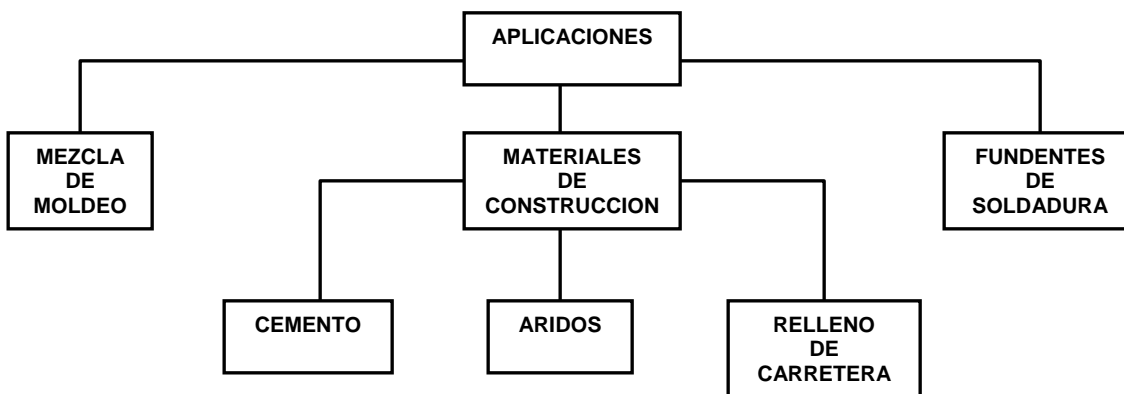


Figura 3.2 Aplicaciones de las escorias en materiales de ingeniería.

3.2 Estudio como material de construcción

La demanda de cemento en Cuba ha aumentado considerablemente en estos últimos años por lo que tendrá que ampliarse su producción en los próximos años, ya que el cemento es uno de los materiales más necesarios en todo tipo de construcción y por lo tanto de primera necesidad para el desarrollo agropecuario e industrial y para la fabricación de viviendas.

Los materiales de construcción se definen como los cuerpos que integran las obras de construcción, cualquiera que sea su naturaleza, composición y forma.

El cemento Pórtland, se define como el producto artificial resultante de calcinar hasta un principio de fusión mezclas rigurosamente homogéneas de caliza y arcilla, obteniéndose un cuerpo llamado clinker, constituido por silicatos y aluminatos anhidros, el cual hay que pulverizar junto con yeso, en proporción menor del 3 %, para retrasar su fraguado.

Cementos siderúrgicos o de escorias, son los cementos obtenidos mezclando íntimamente escorias de alto horno, clinker de cemento Pórtland y sulfato calcico en distintas porciones, según el tipo de aglomerante hidráulico que se quiere fabricar por molienda conjunta.

En 1774 Vicat se había fijado en las propiedades puzolanica de las escorias. Pero fue Langes, en 1862, el que descubrió el granulado de las escorias al echarlas sobre el agua fría, y en esta forma, mezcladas con cal grasa, adquieren propiedades hidráulicas. En Alemania adquirió gran desarrollo su empleo desde 1865. En 1883 se utilizaron las

escorias como materia prima para la fabricación del cemento Pórtland, y en 1892 se fabricó el cemento Pórtland de altos hornos, moliendo juntos escorias granuladas y clinker de cemento Pórtland, tomado de Asso (1987).

Según Asso (1987), las escorias mejores para la granulación son aquellas cuya relación Al_2O_3/SiO_2 es mayor que 0.47 y la relación CaO/SiO_2 es mayor que 1.

La granulación de las escorias se hace para obtenerlas en forma vítrea, vertiendo inmediatamente de la salida de los altos hornos en un recipiente, sobre los que se lanza un potente chorro de agua a presión, para que se pueda granular, obteniéndose así una escoria ligera y porosa de color gris claro o negruzco, conteniendo hasta un 40 % de agua, que hay que eliminar en secaderos rotatorios.

La escoria granulada posee una energía química mayor que la enfriada lentamente y cristalizada, por no haberse desprendido el calor de cristalización, lo que le comunica mayor aptitud a combinarse.

El enfriamiento en agua de la escoria puede llevarnos a un mayor grado de amorfismo con una probable mayor reactividad que favorece la aplicación en la fabricación de cemento.

Para el estudio de este material se mezclaron distintos porcentos de cemento Pórtland con escoria de horno de cubilote, enfriada rápidamente y finamente molida (ver Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Valores de resistencia a la compresión, MPa

Días	Resistencia media, MPa							
	0% escoria	10%	20%	30%	40%	60%	80%	100%
3	20.6	6.3	5.4	4.2	3.7	3.3	1.0	0.3
7	26.9	15.8	13.6	10.6	8.9	4.5	1.6	0.5
28	38.4	21.0	17.5	14.9	12.0	10.2	3.6	0.8

Con estas mezclas se elaboraron probetas que fueron sometidas al ensayo de determinación de la resistencia a la compresión según NC 54-207: 89.

La determinación de la resistencia a la compresión se realiza sobre probetas de 40 x 40 x 160mm, sobre cada una de las mitades mediante la aplicación hasta la rotura de una carga uniformemente repartida.

Materiales y métodos

Moldes: Los moldes serán de acero, con tres compartimentos separados por paredes de 10mm de espesor como mínimo, suficientemente rígidos para que no sufran deformaciones. Las dimensiones de cada compartimiento serán de $(40 \pm 0.1\text{mm}) \times (40 \pm 0.1\text{mm}) \times (160 \pm 0.4\text{mm})$ formando ángulos rectos (90°) entre todos los lados.

Pisón: Barra de sección circular de un material no absorbente y generalmente metálico con un diámetro en la cara de compactación de $(25 \pm 3 \text{ mm})$ y un peso aproximado de 340g.

Procedimiento: El mortero se prepara según la NC 175:2002. Específicamente, se emplea un molde de 40 x 40 x 160mm para cada ensayo, lo que genera 3 probetas para el ensayo de resistencia a la compresión. El molde debe estar limpio y bien cerrado. Las paredes y su base deben engrasarse previamente antes de ser utilizados.

Se vierte una porción representativa de la muestra de aproximadamente 300g de mortero en cada compartimiento del molde, para formar una primera capa que se compactará en toda su superficie con 25 golpes suaves y homogéneos, se vierte el resto del material y se repite la operación de apisonado, de modo que no afecte la masa del mortero colocado inicialmente y apisonado, se eliminan los espacios vacíos que hayan podido quedar en la superficie de los tres compartimentos. Cuando el mortero comience a endurecer se engrasa el molde con una superficie metálica.

Determinación de la resistencia a la compresión: Las probetas antes del ensayo deben ser pesadas y medidas, no deben poseer aristas, grietas, fisuras, deformaciones, ni material adherido a sus caras, lo cual pudiera distorsionar los resultados al aplicar la carga de rotura.

Para el cálculo de los resultados se utiliza la expresión (3.1), según NC 54-207:89

$$R = P/S \tag{3.1}$$

Donde:

P: carga aplicada a la probeta, Kgf

S: Área de la sección transversal de la probeta, cm²

Por lo general la resistencia se expresa en MPa por lo que se utiliza la siguiente expresión:

$$R = P/S \cdot 10.197, \text{ MPa} \tag{3.2}$$

De los resultados de la Tabla 3.1 se obtiene el comportamiento de las mezclas de escoria y cemento Pórtland que aparece en la Figura 3.3.

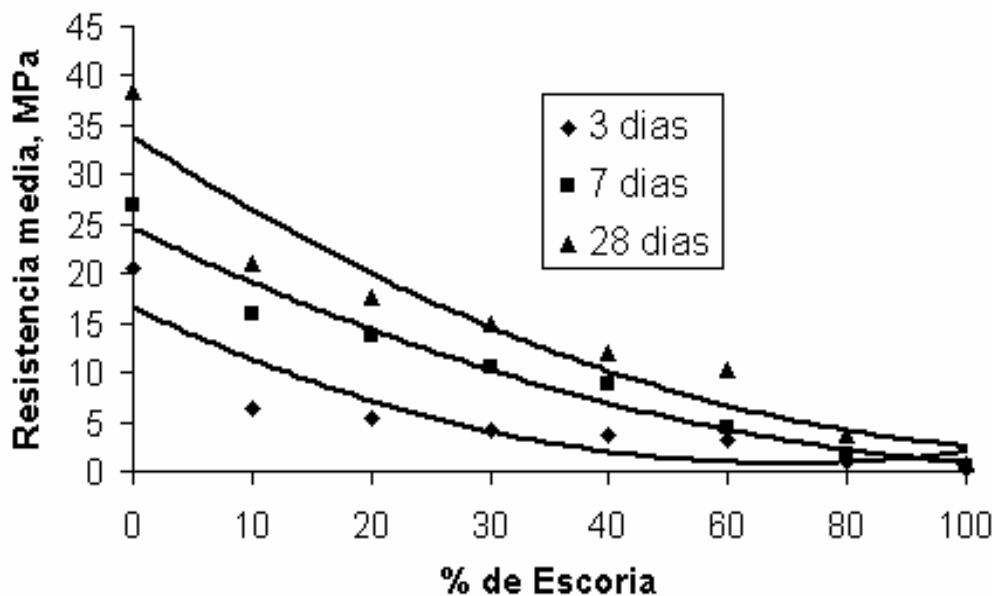


Figura 3.3 Comportamiento de las mezclas de cemento Pórtland-escoria.

Se puede observar que el mortero que mas mantiene las propiedades y da una mejor resistencia es la correspondiente al 30% de escoria y 70% de cemento Pórtland, según la norma NC-54-207:89 la resistencia optima es 14.9MPa. Este mortero (mezcla de cemento y materiales inertes finos, amasados con agua) tiene las propiedades además de ser altamente resistente al calor. A partir de la Figura 3.3 se obtienen las ecuaciones (3.3, 3.4

y 3.5) que se corresponden con las líneas de tendencia en dicha figura. Como se observa claramente la introducción de escoria a la mezcla lleva a una disminución de la resistencia, no obstante como se ha planteado, dicha disminución mantiene las propiedades establecidas por norma hasta valores de 30% de escoria en la mezcla.

Para los 28 días

$$Y = 0.4845X^2 - 8.825X + 42.157 \quad (3.3)$$

$$R^2 = 0.92$$

Para los 7 días

$$Y = 0.3417X^2 - 6.4655X + 30.682 \quad (3.4)$$

$$R^2 = 0.96$$

Para los 3 días

$$Y = 0.5238X^2 - 6.8024X + 22.854 \quad (3.5)$$

$$R^2 = 0.80$$

Este nuevo material obtenido se puede utilizar en la sustitución del propio cemento siderúrgico para las construcciones que van a estar sometidas a altas temperaturas, como son chimeneas de ladrillos para industrias, hornos para industrias cerámicas (roja) y en lugares donde se requiera proteger de altas temperaturas.

Otra aplicación de interés es como árido, tanto en la construcción de edificaciones como en relleno de carreteras para el transporte automotor.

3.3- Estudio de aplicación de la escoria como material para soldar

Como fundente de soldadura, dada la composición de estas escorias que de acuerdo a su sistema de óxidos mayoritarios: $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$ se ubica en la región de la melanita, localizada entre valores de isoterma en el diagrama de fases que garantizan sus condiciones de fusibilidad con pequeñas correcciones a partir de la adición de modificadores del sistema, esto permite valorar la posibilidad de reajustar la composición de dichas escorias a la de alguno de los fundentes que se obtienen por soldadura

automática de arco sumergido (SAW), mediante la adición de compuestos complementarios.

La presencia en este caso de FeO constituye una desventaja y por tanto se requiere de un proceso metalúrgico reductor (reducción carbotérmica) previo para su utilización.

3.3.1- Reducción del hierro (FeO) de las escorias de cubilote

Las escorias de cubilote pueden ser utilizadas en la conformación de matrices para fundentes. En su composición química contiene algunas impurezas que limitan sus posibilidades para cumplir funciones dentro de los procesos de soldadura, ejemplo de ellas lo constituyen: fósforo, azufre, y el hierro, este último en forma de FeO.

La presencia en la superficie de la interfase cordón-escoria de compuestos cristalizados en el sistema cúbico, como el FeO, lleva en su momento a la formación de compuestos de red de óxido de hierro, estos presentan un agarre, suficientemente resistente de la escoria con el metal. Según el sistema cúbico son propensos a cristalizar en compuestos del tipo espinela, que representan en sí óxidos complejos de dos y tres valencias, los siguientes metales; Al, Mg, Fe, entre otros.

El proceso de síntesis mediante la fusión en horno de arco eléctrico, brinda la posibilidad de disminuir hasta valores despreciables en unos casos, y en otros atenuar hasta lo permisible, aquellas impurezas declaradas incompatibles con las propiedades que se desean obtener en los consumibles, y por ende en los depósitos a lograr con ellos.

El horno de arco eléctrico es un medio propicio para disminuir los contenidos de hierro, simultáneamente con el azufre y el fósforo, mediante un proceso de reducción carbotérmica, en este se logra por un lado la síntesis de la matriz a partir de las materias primas, al propio tiempo se reducen las impurezas indeseables (síntesis-reducción)

Muchos son los trabajos que se han llevado a cabo referente a la reducción del hierro en escorias ricas en FeO. En algunos se han utilizado grafito sólido, carbón, piezas o barras de coque, en todos los casos con la finalidad de reducir el óxido de hierro fundido según Burgos (1992).

En estudios realizados según Drew (1999), utilizaron el propio crisol como reductor, también se ha empleado la fusión del hierro en un medio saturado de carbón, en este caso el carbón disuelto actúa como agente reductor en el proceso.

Potgaestki (1988) plantea que Min y Fruehan estudiaron la reducción con gotas de Fe-C (contenido de 2-5,5 % en masa de carbón) en reacción con las escorias del sistema CaO-SiO₂-FeO, y demostraron que la proporción en la reacción fue aproximadamente proporcional al contenido de FeO. Los propios autores exponen, que el rango decrece con la disminución del contenido de azufre. Estos datos indicaron que el rango de la difusión del FeO en la escoria fue proporcionalmente controlado, hay, sin embargo, diferentes enfoques con respecto a los mecanismos de reacción bajo diferentes condiciones.

Borgiani utilizó el método termogravimétrico para estudiar la reducción del hierro en escorias ricas en FeO, según refiere Potgaestki (1988) para ello utilizaron coque en un crisol de grafito no reactivo vítreo. A partir de los datos de la pérdida de masa, el rango determinado se relacionó a la nucleación del hierro, y a la reacción química, hasta que los iones libres de oxígeno estuvieron presentes en las escorias.

Según Burgos (1992) refiere que Kondorov redujo el óxido de hierro líquido en un crisol de grafito en un rango de temperaturas entre 1450-1650 °C, y concluyó que la gasificación del carbón estuvo en la proporción determinada.

Drew (1999) plantea que la reducción del hierro en escorias ricas en FeO en un baño de hierro saturado en carbón sigue la cinética de primer orden en un rango de temperaturas entre 1300-1500 °C. Este investigador mostró que la proporción se incrementa con el incremento de la relación CaO/SiO₂, pero para valores superiores a 1,5 la proporción decrece. Como parámetro cinético adicional, para el estudio de la reducción del FeO, sólo fue utilizada la basicidad óptica. La basicidad guarda relación con los cambios en el porcentaje de FeO contenido en la escoria. Esto es, automáticamente reflejado en el índice de basicidad óptico, definido en términos de relación CaO/SiO₂ o relaciones convencionales similares, las cuales no toman en cuenta la cantidad de FeO.

Para corregir los inconvenientes presentes en las escorias de cubilote (ricas en FeO), y convertirlas en el soporte fundamental de matrices para fundentes se precisa de la aplicación de alternativas tecnológicas que permitan disminuir los contenidos de este compuesto, la fusión en horno eléctrico, constituye una vía adecuada para estos fines, pues no sólo reduce el hierro, sino que hace posible mejorar el comportamiento interno de

los sistemas formados, tanto química como estructuralmente, de igual modo mejora las propiedades físico tecnológicas, y eleva el grado de homogeneidad estructural de las materiales obtenidos (matrices prefúndenes).

Obtención de la aleación para 100g de escorias

Para el cálculo de la obtención de la aleación por reducción carbotérmica en horno de arco eléctrico con crisol de grafito acoplado a una fuente de corriente continua, se toma 100g de escoria para la base de dicho cálculo y se consideran las ecuaciones (3.6), (3.7), (3.8), (3.9) y (3.10), así como el reparto de materiales y la eficiencia de las ecuaciones referidas.



Para la ecuación (3.6) se considera un 90% de eficiencia, para la (3.7) un 80%, para la (3.8) un 68% y para la (3.9) un 90% según Cruz (2004). Como resultado de las consideraciones mencionadas se obtiene para los elementos Fe, Mn, P, Cr las masas en gramos que se muestran en la Tabla 3.2, siendo la suma de las masas de estos elementos 12.59g.

De acuerdo a las características del proceso y de la escoria a reducir la aleación a obtener se aproximaría a una fundición, la cual generalmente presenta un valor de Si de alrededor de 2% y de C de 4,3% según Perdomo (2000), entonces el restante 93.7% corresponde a los elementos Fe, Mn, P, Cr. De lo anterior se infiere que la masa total de aleación es de 13.44g (ver Tabla 3.2).

Tabla 3.2 Composición química y másica de la aleación.

Fe	C	Mn	Si	Cr	P	Total
9.2	0.58	2.8	0.27	0.32	0.27	13.44g
68.5	4.3	20.8	2.0	2.4	2.0	100%

En la Tabla 3.2 los valores de las masas del C y el Si fueron determinados a partir de la consideración de sus valores porcentuales en la aleación, mientras para los restantes elementos los valores porcentuales se determinan a partir de sus masas en gramos.

Cálculo del carbono necesario para el proceso

El cálculo del carbono necesario se realiza sobre la base de las ecuaciones (3.6), (3.7), (3.8), (3.9) y (3.10). Para las ecuaciones (3.6), (3.8) y (3.9) los valores son 2.0g; 0.26g y 0.11g, respectivamente. Para el caso particular de la ecuación (3.7) se considera, además de la reducción del 80% del MnO que pasa a la aleación en forma de Mn (para lo cual se requiere de 0.6g) un 10% que se reduce, volatilizándose luego y pasando a los gases del proceso, para lo cual se demanda 0.08g. En el caso de la ecuación (3.10) la cantidad de carbono necesaria (0.23g) se determina sobre la base del Si que pasa a la aleación a partir de la reducción parcial del SiO₂.

Por otra parte para la carburización del metal se requiere de 0.58g de acuerdo con la Tabla 3.2.

El carbono total estequiométrico que se requiere para la reducción es de 3.86g. En el coque metalúrgico hay 84% de carbono fijo, por tanto se requiere de 4.6g para 100g de escoria a reducir.

Formación de la escoria del proceso reductivo

Los óxidos CaO, MgO, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, V₂O₅ y TiO₂ no se reducen como muestra la Tabla 3.3, pasando íntegramente a la nueva escoria que se forma durante la reducción según Perdomo (2000).

Según la ecuación (3.10) se reduce solo 0.58g de SiO_2 de un total de 39.46g presentes en 100g de escoria de cubilote, por tanto a la escoria que se forma del proceso reductivo pasan 38.88g como muestra la Tabla 3.3. Del FeO presente en la escoria inicial solo un 5% no se reduce y pasa a la escoria, del MnO solo un 10 % pasa a la escoria, del P_2O_5 solo un 32% y del Cr_2O_3 solo un 10% según Cruz (2004). Los valores máxicos de los diferentes compuestos en la escoria que se forma se dan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Composición química y másica de la escoria que se obtiene.

Compuesto	Composición másica	Composición química
SiO_2	38.88	47.17
CaO	12.91	15.66
MgO	12.30	14.92
FeO	0.62	0.75
MnO	0.45	0.55
P_2O_5	0.29	0.35
Cr_2O_3	0.05	0.06
Al_2O_3	13.38	16.96
Na_2O	0.63	0.76
K_2O	2.02	2.45
V_2O_5	0.09	0.11
TiO_2	0.18	0.20
sumatoria	81.72g	99.94%

Formación de los gases del proceso reductivo de la escoria de cubilote

De acuerdo con las ecuaciones (3.6), (3.8), (3.9) y (3.10) como resultado de los procesos reductivos del FeO , P_2O_5 , Cr_2O_3 y SiO_2 se obtiene 4.5g, 0.6g, 0.26g y 0.54g de CO ,

respectivamente. De la reducción del MnO que pasa al metal en forma de Mn se obtiene 1.43g de CO que pasa a los gases. Un 10% del MnO presente en la carga se reduce y genera 0.35g de Mn que luego se volatiliza. En ello se genera 0,18g de CO.

En total se emana en los gases 7.86g (7.51g de CO y 0.35 de Mn), lo cual representa 95.56% y 4.44% de CO y Mn, respectivamente.

3.3.2- Obtención del fundente de soldadura

En la Tabla 3.3 de composición química media de las escorias de horno de cubilote, se puede apreciar que estas escorias están formadas por un sistema de óxidos bastante complejo, pero característico de algunos fundentes de soldadura automática por arco sumergido (SAW) según refiere Potgaestki (1988), comparando los datos de la composición química de las escorias con los de la Tabla 3.4 que se aprecia la composición de algunos fundentes que se reportan, se puede observar que están formados por un sistema de óxidos cuaternario del tipo $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3$. Esto permite valorar la posibilidad de reajustar la composición de dichas escorias a la de alguno de estos fundentes mediante la adición de compuestos complementarios. Los elevados valores de FeO pueden ser disminuidos mediante un proceso de reducción carbotérmica, descrito anteriormente, y los de fósforo y azufre mediante la adición de minerales que aporten elementos que formen compuestos estables con ellos (la dolomita aporta CaO y MgO y la pirolusita aporta MnO) según lo reafirman Potapov (1989) y Perdomo (2000).

Con el objetivo de valorar las potencialidades de estas escorias se decide realizar la formulación de un fundente fundido, para lo cual se toma como referencia el fundente Polaco TNAST 1 (ver Tabla 3.4), el que es seleccionado por tener un menor contenido de CaF_2 , el cual es un mineral de importación. A partir de la composición química de las escorias (Tabla 3.3) y la de algunos minerales cubanos (Tabla 3.5) se determinan las proporciones en que debe realizarse la mezcla para obtener un fundente de composición química similar al tomado como referencia. Las proporciones son las siguientes:

Escoria de cubilote -----67.25%
Dolomita -----17.32%
Pirolusita -----8.07%

Fluorita -----4.17%

Coke -----3.19%

Esta carga luego de mezcladas fue sometida a la fusión en un horno de arco eléctrico bajo régimen de trabajo del horno de 400A y 40V. El fundido obtenido fue vertido desde el horno a una cubeta con agua, lográndose la granulación y la obtención de una estructura vítrea. La composición química (por recalcu) del fundente obtenido se reporta en la Tabla 3.6, como se puede apreciarse esta es muy parecida a la del fundente tomado como referencia.

Tabla 3.4 Composición química en %, de algunos fundentes comerciales.

Fundente	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	CaF ₂
AH-26C	29-33	4-8	15-18	19-23	2.5-4	20-24
AH-15	24-29	14-18	8-11	22-25	1.5-1.2	20-23
TNAST 1	29-33	19-23	16-19	14-17	8-11	4-6
AH-42	30-34	12-16	12-16	13-18	14-19	14-20

En la Tabla 3.5 muestra la composición química de algunos minerales Cubanos que pueden ser empleados como elementos complementarios de las escorias para la obtención de un fundente y/o matriz para la SAW.

Tabla 3.5 Composición química en % de algunos minerales cubanos.

Mineral	SiO ₂	CaF ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO
Dolomita	0.84	-	0.40	0.06	0.005	18.00	38.6
Pirolusita	8.60	-	-	1.67	76.86	-	-
Fluorita	2.24	96.10	0.43	-	-	0.10	0.22

El fundente después de seco y clasificado granulométricamente es sometido a un proceso de separación magnética con el objetivo de eliminar las pequeñas pepas de metal que se forman durante la fusión de la mezcla, finalmente es calcinado a 300 °C durante dos horas. El producto obtenido puede ser empleado directamente en la SAW o como matriz de fundentes aglomerados.

Para evaluar el fundente durante el proceso de soldadura se realizaron varios ensayos del comportamiento tecnológico del mismo. La evaluación se realizó en una máquina de

soldadura automática por arco sumergido con un régimen de soldadura de $I = 350\text{A}$, $U = 30\text{V}$ y $V_s = 25\text{m/h}$.

Los parámetros tecnológicos evaluados fueron: estabilidad del arco, desprendimiento de la escoria, presencia de llama y gases y apariencia del cordón. El comportamiento de estos indicadores fue evaluado de satisfactorio.

Después de un análisis químico realizado al fundente, se obtuvo su composición química, la cual se muestra en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Composición química del fundente obtenido, % masa

SiO₂	CaO	MgO	Al₂O₃	MnO	CaF₂	TiO₂
36.94	19.50	14.89	13.0	7.43	4.53	0.15
Na₂O	K₂O	Cr₂O₃	FeO	P₂O₅	S	V₂O₅
0.58	1.87	0.05	0.72	0.27	0.05	0.08

Conclusiones Parciales

1. Independientemente de la aplicación a que se someta la escoria de cubilote en su esquema de procesamiento se realizan una serie de etapas imprescindibles: Enfriamiento en agua, secado, separación magnética, trituración, molienda.
2. En la sustitución de la escoria por cemento Pórtland en un mortero se obtiene 14,9 MPa de resistencia a la compresión para un 30% de escoria, que está dentro de lo recomendado por norma para este tipo de material.
3. A partir de las escorias se obtiene un fundente para la soldadura por arco sumergido, representando esta en la mezcla un 67.25 %, representando por tanto un ahorro de minerales naturales.

Conclusiones

1. Si bien la literatura reporta el uso de escorias siderúrgicas en múltiples aplicaciones. En Cuba aún no se ha implementado nada al respecto a pesar de las potencialidades reales, de acuerdo a las condiciones industriales y los materiales que se producen.
2. De acuerdo a los resultados de caracterización químico-física las escorias de cubilote del Taller "Roman Roca" están representadas por un sistema de óxidos mayoritarios $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ y con la presencia significativa de Fe_2O_3 que la hacen viable para una gama importante de aplicaciones. Sus propiedades en cuanto a densidad, granulometría, PH, composición física y estructura validan su posible empleo en varias aplicaciones.
3. Como sustituto del cemento en la obtención de un mortero la escoria puede llegar a representar un 30% sin afectar la resistencia a la compresión, según norma.
4. La valoración del empleo de las escorias en la obtención de un fundente para la soldadura lleva implícito un proceso de reducción del FeO y la adición de otros minerales que adecuan su composición y comportamiento. Esta representa un 67.25% de la carga para la obtención del fundente.
5. En el sentido económico el efecto del aprovechamiento de las escorias es visible, ya que estas constituyen un residual sólido que no requiere de grandes gastos de procesamiento y por tanto su conversión en un producto ayudaría a elevar el grado de eficiencia económica de las empresas metalúrgicas y su costo sería siempre inferior a la explotación de materiales vírgenes.

Recomendaciones

1. Realizar caracterizaciones similares a escorias de otras fundiciones para valorar la generalización de los resultados.
2. Realizar las valoraciones de empleo de las escorias del Taller "Román Roca", mediante la obtención de materiales para otras posibles aplicaciones.

Bibliografía

- 1- Akverdin, I. Et al.: Propiedades físicas de los sistemas fundidos $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO} - \text{CaF}_2$. Ed. Metalurgia Moscú 1987.
- 2- Andrés, C. “La minimización de residuos industriales, un reto de futuro”. Ingeniería Química. Junio (336). 101-107, España, 1997.
- 3- Asso F. O. “Materiales de la construcción”. 7^{ma} edición; La Habana. Científico Técnica. 1987.
- 4- Baisanov, S. D.: Peculiaridades del diagrama de fusibilidad de los cortes cuasibinarios del sistema $\text{MnO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Teoría y práctica de la metalurgia del manganeso. Academia de Ciencias de la URSS. 1990.
- 5- Burgos, J.: Procesos metalúrgicos durante la soldadura por fusión. Recopilación y traducción. 68 pp. UCLV 1992.
- 6- Cárdenas, D. et al.: Metodología para la evaluación integral de fundentes para la SAAS. IX forum de Ciencia y técnica. Santa Clara. 1994.
- 7- Castellano, G.; et al.: Consideraciones sobre el coeficiente de transferencia. Rev. Construcción de Maquinaria. Núm. 2 del 1994.
- 8- Cedeño, E. “Caracterización de escorias de hornos de cubilote”. Congreso Metalúrgico/2005.
- 9- Cicutti, C. et al.: Aplicación de herramientas termodinámicas y cinéticas en el proceso de elaboración de aceros. 2^o Congreso Internacional de Metalurgia y Materiales ABM. Sao Paulo 1997.
- 10- Conesa V., Ingeniero Agrónomo. “Guía metodológica para la evaluación del impacto ambiental”. 3^{ra} edición. Ediciones Mundi- Prensa. Madrid. Barcelona. México 2000.
- 11- Cruz A., Quintana R., Perdomo L., Gómez C.R., Díaz E. “Desarrollo de un fundente con el uso de escorias de soldadura ricas en manganeso”. 1/2004.
- 12- Cruz, A. et al.: Fundente para el recargue obtenido a partir de la recuperación de escorias de proceso SAW. Memorias de METANICA'2000. La Habana. Julio del 2000.

Bibliografía

- 13-Datsko, J.: Materials selection for design manufacturing: Theory and practice. Marcel Dekker. New York 1997.
- 14-De Nevers N., "Ingeniería de Control de la Contaminación del Aire". McGraw-Hill, México (1998)
- 15-Doménech X. "Química Atmosférica: Origen y Efectos de la Contaminación", Miraguano Ediciones, Madrid (1991).
- 16-Doménech X., "Química Ambiental: el Impacto Ambiental de los Residuos". Miraguano Ediciones, Madrid (1994).
- 17-Drew, R. et al.:Ciencia y Tecnología de los Materiales Cerámicos. Department of Mining Metallurgical and Engineering, McGill University, Montreal, Canada. 1999.
- 18-Eggers, H. "Utilización de escorias, debatidas a nivel nacional en Argentina". Siderurgia Latinoamericana. Noviembre (307). 10-14, Chile, 1985.
- 19-Fiksel J. "Ingeniería de Diseño Medioambiental: Desarrollo Integral de Productos y Procesos Ecoeficientes". McGraw Hill. Madrid (1997)
- 20-Freeman H. M. "Manual de Prevención de la Contaminación Industrial" McGraw Hill, México (1988).
- 21-Frías M., Sánchez de Rojas, M. Isabel. "Total and soluble chromium, nickel and cobalt content in the main materials used in the manufacturing of Spanish commercial cements". Article.Mar2002, Vol. 32 Issue 3, p435, 6p.
- 22-García, L.: "Algunos aspectos teóricos del procesamiento de escorias". Centro de investigaciones siderúrgicas. 1984.
- 23-García L.: "Características de las escorias de la industria siderúrgica". Dirección de investigaciones siderúrgicas. Centro de investigaciones siderúrgicas. 1985.
- 24-García R. "Diagnóstico de problemas ambientales en la Empresa Siderúrgica Antillana de Acero" Memorias del Evento 5ta Convención Metánica 2000.
- 25-García, R., Rodríguez, M., Suárez, L., Alonso, A. "Producciones de aleaciones fundidas". 2003.
- 26-Gasik, M. I. et al.: Pronóstico de las estructuras y valoración de la tendencia de las transformaciones de fase en los fundidos del sistema $MnO-SiO_2-CaO-MgO-Al_2O_3$. Memorias de la V Conferencia "Metalurgia del manganeso". Nikopol. 1991.

Bibliografía

- 27-Gómez, C.R. et al.: Algunas consideraciones sobre la formación de estructuras vítreas en fundentes fundidos. Rev. Construcción de maquinaria. Enero – marzo 1994.
- 28-Griffen, D. T.: Silicate crystal chemistry. New York. Oxford University Press. 1992.
- 29- Greenwood, N.N. et al.: Chemistry of the elements. Pergamon Press. Oxford 1995. 1542 pp.
- 30-Koblecovsky, M. “Captura de conocimiento de una PYME industrial y construcción de modelos de simulación de costos de producción a partir del mismo”. Tesinas de Belgrado. Abril 2005.
- 31-Kucher, A. et al.: Estudio de las propiedades termofísicas de los diferentes minerales de manganeso, de materiales de carga y de cargas para la obtención de aleaciones al manganeso. Conferencia científico- técnica “Novedades y perfeccionamiento de la tecnología de sinterización, producción de arrabio y de ferroaleaciones. Varna. 1990.
- 32-Kuchuk,-Yatsenko, S.I., et al.: Investigation of peculiarities of mass transfer during solid-phase welding. Paton Welding Journal. Vol 8 No. 12 del 1996.
- 33-Kurlov, S. P. et al.: Influencia de la estructura de las agrupaciones aniónicas sobre la energía del enlace Silicio- Oxígeno. Rev. Izvestia (Chernaya Metalurguía) N°7 del 1984.
- 34-López, F.A. et al. Situación actual de los residuos siderúrgicos en España. Revista Metal 26(6): 386-394, 1990.
- 35-López, F.A; López, A.; Balcázar N. “Propiedades físico químicas y mineralógicas de las escorias EAD y AOD”. Revista Afinidad Tomo LIII, N° 461: 39-46, 1996
- 36-Manual of weighing Applications Part 1, Density Marketing. Weighing Technology, 1999.
- 37-Marcelo, D. Cruz A. et al.: Evaluación y diagnóstico de consumibles para la soldadura por arco eléctrico. Memorias del Simposio Internacional DIAGNOS'2000. La Habana. Abril del 2000.
- 38-Mascucci et al.: Process for using foamed slag in stainless steel production in the electric arc furnace. EP 655508 B1. ACCIAI SPECIALI TERNI S.p.a. Agosto 1998.

Bibliografía

- 39-Masters G.M., "Introduction to Environmental Engineering and Science", 2ª ed., Prentice-Hall Inc., London (1998)
- 40-Mazvishvely, S. M. et al.: Sobre el problema de utilización de residuales de la producción de ferroaleaciones. Memorias de la V Conferencia "Metalurgia del manganeso". Nikopol. 1991.
- 41-Mironenko, P. F. et al.: Influencia del silicio en la distribución del manganeso en la producción de FeMn de alto carbono. Producción de Ferroaleaciones. Cheliabinsk. 1991.
- 42-NC 92-19:78.Control de la calidad. Muestreo de sólidos.
- 43-NC 04-20:79. Ensayo químico y hierro fundido y acero. Determinación del contenido de carbono, gasovolumetricamente.
- 44-NC 04-55:83. Ensayo de materiales. Polvos metalitos. Determinación de la densidad aparente.
- 45-NC 54-29:84. Materiales y productos de la construcción. Áridos. Toma de muestra.
- 46-NC 04-67:85. Ensayos de materiales. Polvos metálicos. Análisis granulométrico por tamizado.
- 47-NC 54-207:89. Ensayo de determinación de resistencia a la compresión.
- 48-NC 175:2002. Morteros de albañilería.
- 49-Norma de la empresa (NE) Geólogo-minera "José Isaac del Corral". Enero 1986. Determinación por Espectroscopia de Absorción Atómica de la composición química de fundentes, escorias y minerales.
- 50-Norma de la Empresa "Fabric Aguilar Noriega",(Planta Mecánica) 1990.Determinación del contenido de SiO₂, FeO, CaO, MgO, MnO y P₂O₅ por vía húmeda.
- 51-Olivera, F. A. et al.: Tensión superficial, viscosidad y densidad de algunas escorias CaO-Al₂O₃. Rev Metalurgia N° 35(2) del 1999.
- 52-Olson, D. L., et al.: The physical and chemical behaviour of submerged arc welding fluxes. Wellington, NZ, New Zealand Institute of welding, 1981.
- 53-Onorin O. P. et al.: Propiedades fisicoquímicas de las escorias de alto horno con contenido elevado de sílice. Izvestia (Chernaya Metalurguía) N°8 del 1986.
- 54-Perdomo L., Quintana R., Cruz A. et al.: Escorias de hornos de cubilote como

Bibliografía

- materia prima para la fabricación de fundentes de soldadura. Memorias del Evento COMET'2000. Santa Clara. Noviembre del 2000.
- 55-Pero-Sanz Elor, J. A.: Materiales para ingeniería. Fundiciones férreas. Ed. Dossat. Madrid 1994.
- 56-Pis'mennyi, A. S.: Termodinamic properties of the melt of AN-67SA welding flux. Paton Welding Journal 8(2) del 1996.
- 57-Pliusnina, I. I.: Espectros Infrarrojos. Ed. Moscovskii Universitet. Moscú 1987.
- 58-PNUMA - ONUDI "Manual de Auditoria y Reducción de Emisiones y Residuos Industriales", Informe Técnico N° 7, Naciones Unidas, New York (1994)
- 59-Pojvisnev, Yu. V. et al.: Termodinámica de la reducción del manganeso en las condiciones de procesos de reducción en fase líquida. Memorias de la Conferencia "Bases termodinámicas de los procesos metalúrgicos". Moscú. Junio de 1991.
- 60-Potapov, N. N.: Materiales para soldar. Tomo 1. Gases protectores y fundentes (en ruso). Ed. Mashinostroinia. Moscú 1989.
- 61-Potgaestki, V. et al.: Teoría de las escorias. Ed. Naukova Dumka. 1988.
- 62-Quintana R., García M., Codorniz Maria J.4/89 Construcción e maquinaria. Revista del ministerio de educación superior de la republica de Cuba. Artículo Algunos aspectos preliminares sobre la granulometría de electrodos básicos VONI 13/55.
- 63-Reyes V. M., Avilés M. de Feria. "Análisis de la escoria por espectrometría de absorción atómica" Memorias del Evento 5ta Convención Metánica 2000.
- 64-Ring, T. A.: Fundamentals of ceramics processing and systhesis. Academic Press. San Diego 1996.
- 65-Salcines, M.: Tecnología de fundición. Ed. Pueblo y Educación. 1985.
- 66-Serrano P. E., Suwardjo W., García L., Aragón B., Zaragoza R., Figueredo O. L. "Tratamiento y utilización integral de las escorias siderúrgicas" Memorias del Evento 5ta Convención Metánica 2000.
- 67-Sokolsky, V. E. et al.: Algunas regularidades de la estructura de los fundidos de los sistemas silicáticos binarios que constituyen la base de las escorias de soldadura. Izvestia (Chernaya Metalurguía) N°3 del 1986.
- 68-Stukalo, V. A. et al.: [74] Actividad termodinámica de los fundentes del sistema MnO- SiO₂. Abtomatichescaya Sbarka N°1 del 1987.

Bibliografía

- 69-Sujarchuk, Yu. S.: "Obtención de hierro en cubilotes". Ed. Construcción de maquinaria. Moscú. 1989.
- 70-Taylor H. F. W.: The Chemistry of cements. Editorial Academic Press. London 1995. 973pp.
- 71-Titov, N. D. y Stepanov, Yu. A.: "Tecnología del proceso de fundición". Ed. MIR, Moscú, 1981, 385 pág.
- 72-Vieitez, D.G, et al. Cuantificación de residuos sólidos procedentes de industrias del metal en el País Vasco. Revista Metal 27(3): 170-176, 1991.
- 73-Wilhelm, H. : Silicat Lexikon. Editorial Akademie-Verlag. Berlin 1995. 942pp.

Sitios de Internet

- 74-http://www.utp.edu.co/~publio17/hornos_fusion.htm obtenida el 20 de Febrero del 2006.
- 75-http://www.aprendizaje.com.mx/Curso/Proceso1/Temario1_V.html obtenida el 2 Enero del 2006.
- 76-http://studio.aranea-xos.net/systeme/m1.php?ref=es_54&lan=es obtenida el 24 Marzo del 2006.
- 77-<http://www.turkdokum.com/turkishfoundryindustry.html> obtenida el 24 de Marzo del 2006.