



MINISTERIO DE EDUCACIÓN SUPERIOR  
INSTITUTO SUPERIOR MINERO METALÚRGICO DE MOA  
"DR. ANTONIO NÚÑEZ JIMÉNEZ"  
FACULTAD DE METALURGIA-ELECTROMECAÁNICA  
DEPARTAMENTO DE METALURGIA

*Obtención simultánea de una aleación compleja y  
una cerámica multi-componente mediante reacciones  
auto-sostenidas a altas temperaturas a partir de  
catalizador envenenado y pirolusita*

*Trabajo de Diploma en Opción al Título de Ingeniero Metalúrgico y  
Materiales.*

***Autor:** Osniel Gálvez Falcón* \_\_\_\_\_

***Tutores:** Prof. Asist. Orleidy Loyola Breffe , Ms. C.* \_\_\_\_\_

*Prof. Tit. Rafael Quintana Puchol , Dr. 2do grado* \_\_\_\_\_

*Moa, 2017.*

## *PENSAMIENTO*

*En este mundo no existen barreras para aquellas personas que ponen su empeño y sacrificio, en aras de alcanzar sus sueños.*

*Anibal Álvarez Vidal*

## DEDICATORIA

*Este trabajo está dedicado muy especialmente a las dos personas más importantes en mi vida, y las principales responsables de que haya sido posible mi senda por la universidad. Ellos son Minerva Falcón Martínez y Orlando Gálvez Guzmán, mi mamá y mi papá.*

## *AGRADECIMIENTOS*

### *Agradezco sinceramente:*

*A mi tutor Orleidy Loyola Breffe y Rafael Quintana Puchol por haber sido la fuente de donde surgió este trabajo y por la confianza que ha depositado en mí para la realización del mismo.*

*A mis padres, hermanos, a mis tíos, a mis abuelos, a mis primos.*

*A mis compañeros de grupo y de cuarto que realmente me han brindado su apoyo en todos estos años.*

*A Manuel, Yeisel, Rosalia, compañeros del aula que me ayudaron en el traslado de la realización del Trabajo de Diploma.*

*A Roger Samuel Almenares por brindarme su apoyo en la realización del Trabajo de Diploma.*

*A Neicy Capote por brindar su cooperación en los análisis de las muestras.*

*A todas las personas que se han preocupado por la realización de este trabajo.*

*Muchas gracias.*

## RESUMEN

El trabajo tiene como propósito obtener simultáneamente una aleación compleja y una cerámica multi-componente mediante reacciones auto-sostenidas a altas temperaturas a partir de catalizador envenenado y pirolusita, mediante reacción aluminotérmica. La experimentación se llevó a cabo en un crisol de grafito a escala de laboratorio. Para ello se preparó mecánicamente la materia prima utilizada hasta una granulometría por debajo de 2 mm. De las que se realizaron proporciones determinadas de pirolusita, catalizador envenenado, desechos de aluminio (estequiométrico) y fluorita. Los análisis químicos y de fases se realizaron por absorción atómica y difracción por rayos equis (DRX) respectivamente. Como resultado se obtuvo una cerámica multi-componente y la aleación compleja con un rendimiento de 72,06 %; 74,71 % y 77,34 % para las muestras C3, C4 y C5 respectivamente. Se pudo concluir que es posible obtener una cerámica compuesta fundamentalmente por  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con más de 67 % y otros óxidos como el  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ;  $\text{SiO}_2$  y  $\text{K}_2\text{O}$ ; y una aleación con más de 70 % de manganeso, entre 11 y 13 % de  $\text{SiO}_2$ ; 5 % de hierro y entre 0,42 y 0,46 % de vanadio.

**Palabras clave:** aleación compleja, aluminotérmia, catalizador envenenado, cerámica multi-componente.

## **SUMMARY**

The purpose of the work is to obtain simultaneously a complex alloy and a multi-component ceramic by self-sustained reactions at high temperatures from poisoned catalyst and pyrolusite, by means of aluminothermic reaction. Experimentation was carried out in a laboratory-scale graphite crucible. For this purpose, the raw material used was mechanically prepared up to a particle size of less than 2 mm. Of these, certain proportions of pyrolusite, poisoned catalyst, aluminum waste (stoichiometric) and fluorite were made. The chemical and phase analyzes were performed by atomic absorption and diffraction for rays ex (DRX) respectively. As a result, a multi-component ceramic and complex alloy with a yield of 72.06 % was obtained; 74.71 % and 77.34 % for samples C3, C4 and C5 respectively. It was concluded that it is possible to obtain a ceramic composed mainly of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  with more than 67 % and other oxides such as  $\text{MnO}_2$ ;  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ;  $\text{SiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{O}$ ; And an alloy with more than 70 % manganese, between 11 and 13 %  $\text{SiO}_2$ ; 5 % iron and between 0.42 and 0.46 % vanadium.

**Keywords:** complex alloy, aluminotherm, poisoned catalyst, multi-component ceramics.

<b>ÍNDICE</b>	<b>“Página”</b>
INTRODUCCIÓN .....	1
CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL .....	5
1.1 Estado del arte.....	5
1.2 Principio de auto-sostenibilidad de las reacciones de combustión en estado de óxidos.....	7
1.3 Generalidades de las Termitas .....	9
1.3.1 Reducción aluminotérmica. Generalidades.....	10
1.3.2 Procesamiento aluminotérmico. Características .....	11
1.4 Reducción carbotérmica .....	12
1.4.1 Producción de ferroaleaciones de manganeso .....	14
1.5 Afectaciones de los compuestos del vanadio al medio ambiente .....	14
1.5.1 Reciclado del Catalizador Pentóxido de Vanadio agotado.....	15
1.5.2 Recuperación del Vanadio .....	16
1.6 Generalidades de la Pirolusita .....	17
1.7 Generalidades del aluminio .....	18
Conclusiones Parciales.....	21
CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS. ....	22
2.1. Características de las materias primas utilizadas .....	22
2.1.1 Características del mineral de manganeso .....	22
2.1.2 Características del pentóxido de vanadio.....	23
2.1.3 Características del aluminio .....	24
2.1.4 Uso de la florita en el procesamiento aluminotérmico .....	25
2.2 Preparación de la mezcla piro-metalúrgica.....	25
2.2.1 Procedimiento experimental.....	25

2.2.2. Equipamiento utilizado en el desarrollo del trabajo .....	27
2.3 Formulación de las cargas.....	31
Conclusiones parciales .....	35
CAPITULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.....	36
3.1 Análisis del procesamiento pirometalúrgico.....	36
3.1.1 Análisis del experimento con la mezcla 3.....	36
3.1.2 Análisis del experimento con la mezcla 4.....	38
3.1.3 Análisis del experimento con la mezcla 5.....	40
3.1.4. Análisis de las cantidades de escoria y metal a obtener .....	42
3.2. Análisis de la composición química obtenidas del metal y escoria .....	44
3.3. Análisis de la difracción de rayos X (DRX) .....	46
3.4. Valoración medio ambiental.....	51
Conclusiones parciales.....	51
CONCLUSIONES.....	52
RECOMENDACIONES .....	53
BIBLIOGRAFÍA .....	54



## INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial en el mundo es cada día mayor, donde los países tratan de diversificar sus producciones, lo que conlleva necesariamente a que como resultado de los procesos de producción no sólo se obtengan los productos deseados, sino que conjuntamente se generen subproductos, muchos de los cuales constituyen residuales industriales, los que pueden convertirse en contaminantes del medio ambiente.

Actualmente existen protocolos y leyes encaminadas a la no generación y/o eliminación de los residuales contaminantes, en cuanto la Ley 81 del Medio Ambiente plantea:

POR CUANTO: Cuba presta especial atención a la protección del medio ambiente en el contexto de una política de desarrollo consagrada en la obra revolucionaria iniciada en 1959, como expresión de lo cual el Artículo 27 de la Constitución de la República postula que "El Estado protege el medio ambiente y los recursos naturales del país. Reconoce su estrecha vinculación con el desarrollo económico y social sostenible para hacer más racional la vida humana y asegurar la supervivencia, el bienestar y la seguridad de las generaciones actuales y futuras. Corresponde a los órganos competentes aplicar esta política. Es deber de los ciudadanos contribuir a la protección del agua, la atmósfera, la conservación del suelo, la flora, la fauna y todo el rico potencial de la naturaleza", Edición extraordinaria, La Habana, 11 de julio de 1997.

En el contexto de la presente investigación existe un creciente interés en la utilización de los residuos catalíticos envenenado de la Planta de ácido sulfúrico

del proceso de obtención de sulfuros de níquel más cobalto (Ni + Co) procedente de la Planta Pedro Soto Alba, situada en Moa, Holguín. Debido a la amplia disponibilidad de este residuo, por constituir residuales sólidos que presenta un efecto negativo sobre el medio ambiente.

La empresa "Comandante Pedro Soto Alba" tiene como operación fundamental en su proceso tecnológico la lixiviación con ácido sulfúrico. Por lo que la producción de este reactivo es indispensable para ella. En los últimos años la capacidad de producción de ácido se ha incrementado con la construcción de una nueva planta. La producción de ácido sulfúrico utilizando el método de contacto utiliza un catalizador de pentóxido de vanadio, el cual una vez agotado se convierte en un residual contaminante, el que contiene aún altos contenidos de V que pudiera ser aprovechado en la obtención de ferroaleaciones.

Dadas las circunstancias económicas por las que está pasando nuestro país y la nueva política trazada por el gobierno revolucionario, a las empresas cubanas se les ha planteado la necesidad de tomar medidas en función de sustituir importaciones, lo cual se encuentra recogido entre los aspectos tomados en cuenta en los lineamientos de la política económica y social, aprobados por el congreso del partido comunista de Cuba. Una de las formas de hacer cumplir tal requerimiento es la posibilidad de transferir a las empresas cubanas la producción de consumibles de soldadura, ferroaleaciones, materiales abrasivos y refractarios, lo que puede ser posible con el uso de minerales nacionales y desechos industriales.

Las ferroaleaciones son utilizadas para la obtención de aceros aleados y en la fabricación de electrodos consumibles de soldadura, además como resultado del proceso se obtiene una escoria que tiene propiedades abrasivas. Las escorias abrasivas molidas y además tamizadas, a diferentes granulometrías, pueden ser utilizadas en múltiples aplicaciones, por ejemplo: muelas abrasivas para la realización de operaciones de desbaste o acabado de piezas, se emplea una buena cantidad de materiales abrasivos en la construcción, específicamente en el pulido de pisos. También se consume por parte de la industria un apreciable

volumen de material abrasivo en forma de polvo (sand blasting) para realizar operaciones de limpieza y de acabado, así como en la fabricación de pastas abrasivas (Bravo, 2010).

Dado lo antes mencionado y como parte de la protección ambiental nuestro país ha tenido la obligación de establecer métodos que sean factibles para la utilización del catalizador envenenado (La Rosa, 2014). Por ello se establece el método aluminotérmico para el procesamiento de este residuo. Tal método se basa en el aprovechamiento de la energía procedente de las reacciones exotérmicas, la cual se propaga a través de una mezcla reactiva.

El descubrimiento de la aluminotermia fue a finales del siglo XIX donde se comenzó a dar un nuevo enfoque a las ya conocidas reacciones exotérmicas. Por lo que nuestra investigación se basa en el desarrollo del método aluminotérmico, posibilitando una metodología para la caracterización de este residuo con fines de reutilización en las industrias cubanas.

Por todo lo antes analizado se plantea como **situación problemática**: la generación de residuos industriales y el propósito del gobierno cubano de sustituir importaciones han generado la necesidad de aprovechar los residuos de catalizador de la producción de ácido sulfúrico de la empresa “Comandante Pedro Soto Alba” y, los residuos de virutas de aluminio generado en los talleres de maquinado; además de minerales de manganeso cubanos para la obtención de ferroaleaciones por el método auto-sostenido; las que pueden ser usadas en diversos fines.

Por lo que se define como **problema de investigación**: poco conocimiento en la posibilidad de aprovechar los residuos de catalizador en la obtención de ferroaleaciones por el método aluminotérmico.

El **objeto de estudio** del trabajo la mezcla de residuos y minerales nacionales usados en el proceso aluminotérmico.

El **campo de acción** consiste en el proceso aluminotérmico auto-sostenible.

Se enuncia como **hipótesis**:

¿Cómo obtener simultáneamente una aleación compleja y una cerámica multi-componente mediante reacciones auto-sostenidas a altas temperaturas a partir de catalizador envenenado y pirolusita?

Por lo que el **objetivo del trabajo** es: obtener simultáneamente una aleación compleja y una cerámica multi-componente mediante reacciones auto-sostenidas a altas temperaturas a partir de catalizador envenenado y pirolusita.

Para dar cumplimiento al objetivo general se plantean los siguientes **objetivos específicos**:

1. Diseñar la mezcla piro-metalúrgica a partir las reacciones de reducción de los óxidos reportados de los análisis químicos con el aluminio.
2. Preparar mecánicamente las materias primas a utilizar.
3. Obtener la aleación compleja y la cerámica multi-componente a altas temperaturas por aluminotermia.
4. Caracterizar la aleación compleja y la cerámica multi-componente mediante análisis químico y difracción por rayos X (DRX).

**Tareas de la investigación:**

- Revisión bibliográfica que nos permita obtener información.
- Preparación de las materias primas mediante un proceso de trituración y tamizado.
- Formulación de las mezclas mediante un balance de masa.
- Evaluar los resultados obtenidos.

## **CAPITULO 1. MARCO TEÓRICO CONCEPTUAL**

En este capítulo se realiza un análisis sobre los diferentes aspectos que se encuentran relacionados con los temas abordados en la bibliografía consultada, con el objetivo de disponer de los fundamentos básicos para realizar el presente trabajo. Se expone el estado del arte y los diferentes métodos utilizados en la reducción aluminotérmica.

### **1.1 Estado del arte**

En este acápite se realiza un análisis de diferentes trabajos que se relacionan con el tema tratado. Sobre todo con los que se corresponden con los métodos de obtención de ferroaleaciones y materiales cerámicos a partir del procedimiento auto-sostenible. Mochos trabajos se han realizado en el centro de investigaciones de la soldadura utilizando materias primas cubanas y desechos de diversas industrias cubanas, con el fin de obtener productos que constituyan sustitución de importaciones. En tal sentido (Perdomo, 2015) propone una estrategia para la obtención simultánea de ferromanganeso y materiales abrasivos por reducción aluminotérmica usando pirolusita sin tostación previa y residuos sólidos industriales. En el que se evalúa la factibilidad tecnológica del proceso realizado a escala de laboratorio y a escala de planta piloto, en ambos casos se obtienen aleaciones para uso industrial con más de 60 % manganeso y menos de 0,1 % de carbono, aptas para su uso en la industria metalúrgica en general. En el trabajo se obtuvo un producto compuesto por un sistema de óxidos (formado por 52,5 % de óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); 32,2 % de óxido de manganeso ( $\text{MnO}$ ) y 7,8 % de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) que representa el 92 % de la escoria, unido a las condiciones de

procesamiento, garantiza la formación de fases complejas con propiedades abrasivas, lo que surge valorar su uso en la confección de abrasivos.

González, (2013) en su trabajo “Obtención de ferromanganeso (FeMn) medio carbono mediante procesamiento aluminotérmico” recomienda construir y evaluar, mediante procesamiento aluminotérmico de pirolusita, un crisol de hormigón refractario de mayor capacidad. Evaluar las ferroaleaciones, de medio carbono, obtenidas en la fabricación de la carga aleante de un consumible de soldadura destinado al recargue de piezas.

Por su parte La Rosa, (2014) realiza un estudio sobre la obtención de aleaciones de vanadio, a partir del procesamiento aluminotérmico, donde no evalúa el comportamiento de las aleaciones obtenidas en el desarrollo de consumibles para soldadura subacuática mojada.

Ruiz; *et. al.*, (2008) en su trabajo “Evaluación del proceso de reducción aluminotérmica de un concentrado cromífero del yacimiento Merceditas”, llegó a la conclusión que los resultados alcanzados empleando la variante reducción D, permiten recomendar la realización de estudios sobre la capacidad de sus productos resultantes de aportar cromo en tratamientos termodifusivos.

González; *et. al.*, (2009) realiza un estudio sobre la evaluación de los productos de la reducción de un concentrado cromífero en la obtención de recubrimientos difusivos de carburos de cromo, posibilitando el empleo de los productos de la reducción aluminotérmica del concentrado cromífero estudiado como fuente portadora de cromo en procesos de cromado difusivo mediante el método de mezcla de polvos.

González; *et. al.*, (2007) en su trabajo “Caracterización químico estructural de un concentrado cromífero procedente del yacimiento Merceditas y valoración de su posible uso como materia prima en tratamientos difusivos”, llegó a la conclusión que la dimensión media de las partículas del concentrado puede resultar excesiva para su reducción aluminotérmica.

Arniella; *et. al.*, (2003) en su investigación “Caracterización del concentrado de cromita del yacimiento merceditas, un criterio previo para la confección de mezclas termodifusivas”, donde se evalúa que los concentrados tienen un potencial factible de ser utilizado en la obtención de mezclas saturantes destinadas a la aplicación de procesos de cromosiliciuración.

Alujas; *et. al.*, (2013) en su trabajo “Productos de la reducción carbotérmica de cromita refractaria a baja temperatura, una fuente alternativa en el tratamiento cromo difusivo de aceros”, llegó a la conclusión que los carburos formados para esta mezcla,  $Cr_{23}C_6$  y  $(Cr, Fe)_7 C_3$  son característicos de un estadio avanzado en el proceso de reducción.

Según las búsquedas realizadas no se ha tenido en cuenta el uso del catalizador de la empresa “Comandante Pedro Soto Alba” como materia prima para la obtención de ferroaleaciones para múltiples usos en las industrias.

## **1.2 Principio de auto-sostenibilidad de las reacciones de combustión en estado de óxidos**

El principio de auto-sostenibilidad se basa fundamentalmente en la energía de Gibbs, basada en la reacción de reducción de los óxidos con el aluminio mediante el esquema de la ecuación (1), de la que se desprende gran cantidad de calor, que es quien permite que el proceso sea auto-sostenible.



donde: Representa el metal del óxido a reducir  $M_xO_y$ .

Por su importancia práctica, esta reacción exotérmica ( $\Delta G^\circ < 0$ ;  $\Delta H^\circ < 0$ ) ha sido utilizada como un criterio estratégico en la obtención de metales y aleaciones metálicas, en la síntesis de materiales, como fuente de calor y de metal de aporte en soldadura, entre otros (Wang; *et. al.*, 1993). Debido al carácter aproximadamente lineal de la variación de energía libre de Gibbs, siempre y cuando no haya transformaciones de fase ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = f(T)$ ; en K) de las reacciones de oxidación reducción de diferentes metales en determinados rangos

de temperatura, se toma la posición relativa entre estas rectas en el diagrama de Ellingham (figura 1). Se consideran los criterios de la ecuación (1) como estrategia de predicción de la factibilidad de una reacción redox, siendo:  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ , las variaciones de la entalpía y entropía estándar del sistema y T, la temperatura en K (de Alencar & Chagas, 2007).

Según el diagrama de Ellingham representado en la figura 1 (Chalmer; *et. al.*, 1968), correspondiente a la formación de óxidos, las rectas presentan en el origen un intercepto en las ordenadas que corresponde a  $\Delta H^\circ$  y cuyas pendientes representan el valor de  $\Delta S^\circ$ . Al utilizar este diagrama o las tablas para el análisis de los valores de la energía libre de formación, para los diversos óxidos, a una temperatura determinada, se revela la extensión del carácter reductor del aluminio en estas reacciones (Perdomo *et.al.*, 2015).

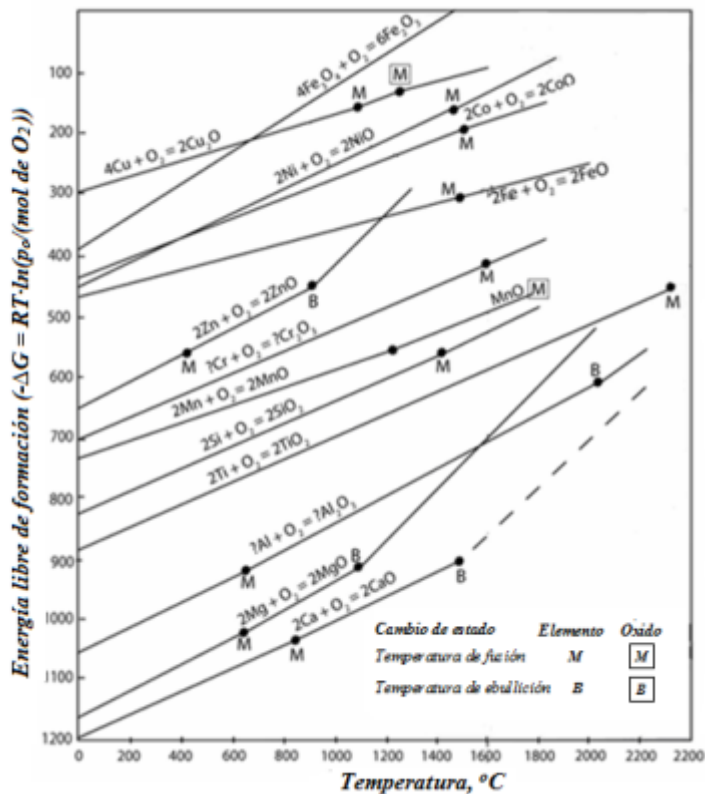


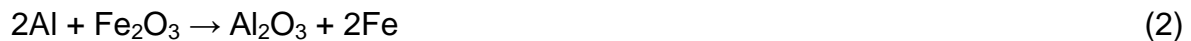
Figura 1. Diagrama de Ellingham.



A partir del diagrama de Ellingham se puede vaticinar que el aluminio es capaz de reducir cualquiera de los óxidos de manganeso, siendo mayor la cantidad de calor generada por las reacciones en la medida en que mayor es el contenido de oxígeno en el óxido involucrado y, por tanto, mayor el calor desprendido por la reacción química (Perdomo *et.al.*, 2015).

### 1.3 Generalidades de las Termitas

La Termita es un tipo de composición pirotécnica de aluminio y un óxido metálico, el cual produce una reacción aluminotérmica conocida como reacción termita. El aluminio es oxidado por el óxido de otro metal, comúnmente por óxido de hierro (herrumbre). Los productos de la reacción química son óxido de aluminio y hierro elemental libre, desprendiéndose además una gran cantidad de calor. Los reactivos normalmente se pulverizan y mezclan con un aglomerante para mantener el material sólido y prevenir su separación, esta reducción se produce por la reacción 2.



La reacción es usada para la soldadura aluminotérmica, frecuentemente utilizada para unir rieles ferroviarios. Se pueden usar algunos otros óxidos metálicos, tales como óxido de cromo, para generar metal elemental. La termita cúprica se produce usando óxido de cobre (II) y es usada para crear uniones eléctricas en un proceso llamado "cadwelding", representada por la reacción 3.



Las reacciones convencionales de la termita requieren muy altas temperaturas de iniciación. Esto no puede lograrse con pólvora negra, nitrocelulosa, ni con ningún iniciador pirotécnico ni con otras sustancias que arden. Incluso cuando la termita está caliente al rojo vivo no encenderá; más bien deberá estar al rojo blanco para iniciarse la reacción. Es posible comenzar la ignición usando un soplete de propano si se hace correctamente. El soplete puede precalentar la pila entera de termita, la cual puede hacer explosión en lugar de quemarse lentamente cuando finalmente alcanza la temperatura de ignición.

De manera similar, la termita finamente pulverizada puede ser encendida por un encendedor de fricción (encendedor convencional, o para soldadura oxiacetilénica), puesto que las chispas son metal ardiente (en este caso los metales altamente reactivos lantano y cerio pertenecientes a las tierras raras). Por tanto es inseguro usar un encendedor de fricción cerca de la termita (Wikipedia, 2016).

### **1.3.1 Reducción aluminotérmica. Generalidades**

La **aluminotermia** es un método para metales y aleaciones para producir óxidos, en el que el metal de aluminio se utiliza como un agente reductor. Para ser reducida en una mezcla de polvo de aluminio y de diferentes óxido metálicos que al inflamarse, producen un aumento de la temperatura, un metal y una escoria con alto contenido de alúmina (La Rosa, 2014).

Es la acción reductora del aluminio sobre los óxidos de otros metales. Cuando la reacción se inicia en un punto, se desarrolla por sí sola, debido a que el calor de formación del óxido de aluminio es mucho mayor que el de la mayoría de los demás óxidos metálicos, referidos a la misma cantidad de oxígeno. Es una reacción de oxidación-reducción fuertemente exotérmica, que genera 93.6 kcal y alcanza cerca de 3 000 °C, lo que produce una masa caliente de hierro fundido y escoria de óxido de aluminio refractario. El óxido de aluminio es mucho menos denso que el hierro líquido, lo que facilita la separación de los productos, el metal queda en la parte inferior cubierto de una capa de escoria. En la práctica debe trabajarse en función de lograr la mayor separación posible entre ambos productos (Hernández, 2005).

En la industria es común, para realizar el procesamiento aluminotérmico de pirolusitas, someter el mineral a un proceso de tostación a 1 000 °C durante tres horas, con el objetivo de convertir toda la pirolusita ( $MnO_2$ ) en hausmanita ( $Mn_3O_4$ ), lo cual permite disminuir el contenido de oxígeno en el mineral tostado y hacer menos violenta la reacción, estableciéndose como requisito para garantizar el desarrollo de dicho proceso que el contenido de manganeso (Mn) en la

hausmanita resultante ( $Mn_3O_4$ ) sea superior al 57 %, condición que obliga a que el mineral pirolusítico tenga un contenido de Mn no menor del 52 % (Aranguren & Mallo 1963; Riss 1975 & Bhoi *et al.* 1996).

### 1.3.2 Procesamiento aluminotérmico. Características

Radicalmente la termita es el nombre genérico dado a las reacciones entre los óxidos metálicos y los agentes reductores. Como agentes reductores pueden utilizarse el aluminio, el magnesio, el calcio y el silicio. Cuando el agente reductor es el aluminio este proceso recibe el nombre de aluminotermia (González, 2013).

El agente reductor más empleado ha sido el aluminio, debido a que el magnesio tiene una baja temperatura de ebullición y el calcio presenta carácter higroscópico. También se han utilizado mezclas de silicio y aluminio como elementos reductores, pero la utilización exclusiva de silicio precisa del aporte externo de calor, ya que por sí misma es difícil que la reacción progrese (García, 1992).

Las reacciones típicas de algunos procesos aluminotérmicos se muestran a continuación en la tabla 1.1, estableciendo las diferentes reacciones de reducción con el aluminio formando la alúmina como producto y la energía involucrada en cada una de las reacciones correspondientes.

**Tabla 1.1:** Reacciones típicas de algunos procesos aluminotérmicos (Rodríguez, 1995).

Reacciones	$\Delta H$ ; kJ/mol	Temperatura; °C
$3Fe_3O_4 + 8Al \rightarrow 9Fe + 4Al_2O_3$	3 010	3 088
$3FeO + 2Al \rightarrow 3Fe + Al_2O_3$	783	2 500
$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Fe + Al_2O_3$	759	2 960
$3CuO + 2Al \rightarrow 3Cu + Al_2O_3$	1152	4 866
$3Cu_2O + 2Al \rightarrow 6Cu + Al_2O_3$	1 089	3 183
$3NiO + 2Al \rightarrow 3Ni + Al_2O_3$	864	3 171
$Cr_2O_3 + 2Al \rightarrow 2Cr + Al_2O_3$	2 287	2 977
$3MnO + 2Al \rightarrow 3Mn + Al_2O_3$	1 686	2 427
$3MnO_2 + 4Al \rightarrow 3Mn + 2Al_2O_3$	4 356	4 993

La variación de energía libre ( $\Delta G$ ) para una reacción química a presión constante puede representarse por la ecuación (4).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (4)$$

donde:

$\Delta H$ : variación de entalpía del proceso, (kJ/mol);

$\Delta S$ : variación de entropía del sistema, (kJ/mol·K);

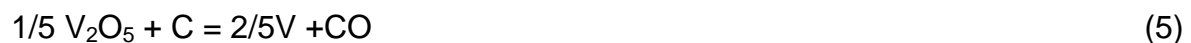
T: temperatura, (K).

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

En muchos procesos piro-metalúrgicos el aluminio es usado como agente reductor, pero también pueden utilizarse otros agentes reductores, como es el caso del carbón (C), de que se realizará una pequeña valoración a continuación.

#### **1.4 Reducción carbotérmica**

La producción de ferrovanadio a partir de la reducción del óxido de vanadio ( $V_2O_5$ ) (técnicamente puro) con carbón, se puede realizar de forma controlada en horno de arco eléctrico o en horno de plasma. En la obtención del ferrovanadio (FeV) se introducen los materiales de la carga directamente en la zona de altas temperaturas en condiciones altamente reductoras, la carga generalmente consiste en una mezcla de partículas finas del material que contiene vanadio (V), la fuente de carbón, chatarra de hierro como fuente de hierro y los fundentes, lográndose en este proceso metalúrgico la formación de una escoria, una ferroaleación y la producción de gases durante el proceso. La reducción de los óxidos de vanadio por el carbono, se produce según las reacciones siguientes (5 y 6):



Como se observa el proceso de reducción del óxido de vanadio sin otro elemento que lo acompañe va directamente a la formación del carburo de vanadio (VC). Cuando no existe fuente de hierro en el proceso de reducción, como en el caso que se procese directamente el residual, se formaría un compuesto de vanadio en unión con el silicio que lo acompaña (La Rosa, 2014).

La producción de ferrovanadio a partir del proceso de reducción con carbono, no encontró aplicación en la antigua Unión Soviética, solo se reporta, que en la Fábrica de Construcción de Maquinaria de Zaparoschi se desarrolló de forma experimental, la fabricación de ferrovanadio con alto contenido de carbono y manganeso, para utilizarlo directamente en la fabricación de acero al manganeso (Mn) tipo Hadfield. La ferroaleación obtenida tiene una composición química; 76 % de manganeso 2,8 % de vanadio (V), 6 % de carbono (C), 0,4 % silicio (Si), 0,15 % de fósforo (P) y el resto hierro (Fe), teniendo una extracción de vanadio entre el 87 al 92 % (Morales, 2005).

La reducción con carbono (reducción directa) se desarrolla en todos los casos con carácter endotérmico (referida a la temperatura ambiente), o sea, que el calor exigido para la reducción de los óxidos supera al desprendido por la combustión del carbono con formación de monóxido de carbono (CO). Si se realiza una reducción indirecta con monóxido de carbono, la reacción es ligeramente exotérmica pero la reducción del óxido sería aún incompleta. Por esta razón la reducción se realiza en hornos eléctricos que son altos consumidores de energía (Bravo, 2010).

Debido al elevado gasto de energía eléctrica y a que las aleaciones obtenidas por este método tienen gran contenido de carbono, el mismo no cubre todas las posibles aplicaciones que se presentan en la industria. Para obtener aleaciones de bajo contenido de carbono (entre 3 y 3,5 % en masa) se necesitan altas temperaturas y mucho tiempo, lo que va acompañado de una pérdida importante de manganeso por volatilización (Bravo, 2010).

### **1.4.1 Producción de ferroaleaciones de manganeso**

Las ferroaleaciones de manganeso son producidas por reducción carbotérmica de los óxidos de los minerales de manganeso. Tanto el horno eléctrico como el alto horno son utilizados en el proceso. La combustión de coque es la fuente primaria de energía en el alto horno, donde el coque sirve como agente reductor, así como fuente de energía.

En el horno de arco sumergido, el requerimiento de calor se suministra por la transformación de la energía eléctrica en térmica, y el coque es a la vez un agente reductor y elemento de resistencia eléctrica.

El horno eléctrico ofrece varias ventajas, tales como una mayor recuperación de manganeso de los minerales, menor consumo de carbón y gran flexibilidad para producir diferentes grados de aleaciones. La producción mundial de aleaciones de manganeso en alto horno ha venido decreciendo, aunque todavía se utiliza en algunos países como China, Japón, Rusia y Ucrania, (Maldonado, s.a).

A nivel global, las ferroaleaciones de manganeso son las más consumidas pues se requieren para la fabricación de cualquier tipo de acero. Inicialmente empleado como un agente desoxidante y desulfurante, hoy el manganeso es usado para mejorar las propiedades claves del acero, tales como resistencia, rigidez, tenacidad, dureza, además de que mejora su laminación y forjado. Sin el manganeso, el acero no podría producirse con las exigentes especificaciones que demandan los sectores consumidores.

### **1.5 Afectaciones de los compuestos del vanadio al medio ambiente**

En las producciones de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) se obtienen subproductos, muchos de los cuales constituyen residuales industriales, los que pueden convertirse en contaminantes al medio ambiente. La contaminación ambiental por vanadio, más importante, en el mundo la constituye la combustión del petróleo y el carbón y otros procesos industriales. Alrededor del 90 % de las aproximadamente 64 000 toneladas de vanadio en forma de óxidos que se liberan a la atmósfera cada año a partir de fuentes tanto naturales como antropogénicas proceden de la combustión

de combustibles fósiles (Morales, 2005). Los que constituyen elemento contaminantes del medio ambiente de la forma siguiente:

**Agua:** los compuestos del vanadio son más densos que el agua y se depositan en el fondo. El pentóxido de vanadio se disuelve lentamente en un gran volumen de agua y forma mezclas tóxicas.

**Aire:** la atmósfera representa un medio de transporte. El pentóxido de vanadio es un reactivo sólido que favorece la combustión de otras sustancias combustibles.

**Suelo:** Los compuestos de vanadio son geogénicos y se encuentran en todas partes. El vanadio es un oligoelemento esencial y sus compuestos son asimilados por las plantas e incorporados a sus procesos de crecimiento. Así, el vanadio es extraído del suelo e ingresa a la cadena alimentaria (Gonzales, 2012).

### 1.5.1 Reciclado del Catalizador Pentóxido de Vanadio agotado

El catalizador agotado puede ser reciclado como sales de vanadio o como ferrovanadio para la producción de acero. Previamente, los recicladores requerirán una muestra del catalizador agotado para aceptarlo como material de reciclaje.

El catalizador agotado no puede contener elementos tóxicos o materiales radioactivos, siendo muy importante que tenga un bajo contenido de arsénico para ser reciclado. En la tabla 2 se muestran los análisis típicos del catalizador agotado, en la que se visualiza que el peso mínimo del pentóxido de vanadio es de 3 %.

**Tabla 1.2.** Análisis típico para catalizador agotado.

Composición química	Peso en %
Pentóxido de vanadio ( $V_2O_5$ ).	mínimo 3
Óxido de potasio ( $K_2O$ ).	máximo 10
Fósforo (P).	máximo 0,5
Estaño (Sn), plomo (Pb), arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), cobre (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd), mercurio (Hg).	máximo 0,1

Generalmente, el tipo de empaque del catalizador agotado es especificado por los recicladores para satisfacer sus propios requerimientos de manipulación, (Gonzales, 2012).

### 1.5.2 Recuperación del Vanadio

Existen varios métodos que se utilizan para la recuperación del vanadio producto de los desechos industriales. A continuación se analizarán algunas de las vías metalúrgicas que se llevan a cabo.

**Hidrometalurgia:** En la revisión bibliográfica efectuada se han encontrado 3 métodos de recuperación de vanadio:

Uno de los métodos hidrometalúrgicos que se usa empieza con una reducción de tamaño a 65 malla, y una lixiviación a 60 °C con ácido sulfúrico diluido y tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) como agente reductor. Esto reduce el estado de oxidación del vanadio de +5 a +4, lo que permite su disolución en forma de oxisulfato de vanadio ( $\text{VOSO}_4$ ). La pasta obtenida luego de una etapa de filtración y lavado puede ser dispuesta como material inerte, mientras que a la solución filtrada se le incrementa el pH hasta 4 con soda cáustica, carbonato de sodio o cal para la precipitación del vanadio. La recuperación de vanadio por este método alcanza valores de 85 % (Gonzales, 2012).

1- El catalizador agotado es primero lixiviado con agua a temperatura ambiente en presencia de sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), lo que origina que el 99 % del vanadio pase a la solución. Después de la separación sólido-líquido, el pH de la solución se eleva a 8,5 con la adición de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) produciéndose un precipitado, que después del secado, contiene aproximadamente 25 % de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Este sólido es luego tostado con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 700 °C durante 30 minutos seguido de otra lixiviación con agua, obteniéndose una solución concentrada. El vanadio es separado como vanadato de amonio mediante la adición de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). El producto vanadato de amonio analiza 92,6 %  $\text{V}_2\text{O}_5$  después de ser calentado en aire (Gonzales, 2012).



2- Gulf chemical & metallurgical, uno de los mayores recicladores de catalizadores del mundo, patentó este proceso, el que recupera el pentóxido de vanadio, tostando los catalizadores agotados con sodio a temperaturas entre 815 y 980 °C, el que convierte el vanadio en sales de sodio solubles en agua.

Después de la tostación, la calcina se muele en húmedo en un molino de bolas y se lava con agua para disolver los compuestos de vanadio. La solución de lixiviación se trata con hidróxido de amonio para precipitar selectivamente el metavanadato de amonio, que se filtra y se descompone en pentóxido de vanadio de alta pureza (Gonzales, 2012).

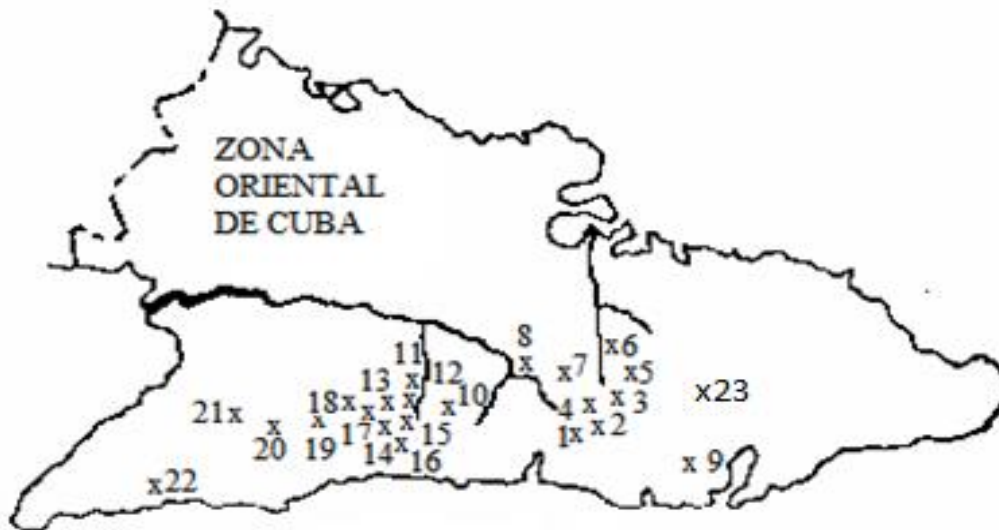
**Piro-metalurgia:** la ruta piro-metalúrgica involucra métodos tradicionales de fusión y refinación. Esta vía no es generalmente económica a menos que una gran cantidad de catalizador agotado sea procesado y los precios del vanadio metálico sean elevados (Gonzales, 2012). Aunque existen algunos trabajos, como es el caso de La Rosa (2014), en el que se pudo recuperar el vanadio presente en el catalizador envenenado producto del proceso de obtención de ácido sulfúrico, a partir de un procedimiento auto-sostenido para la producción de ferrovanadio (FeV).

### 1.6 Generalidades de la Pirolusita

Las menas más importantes de manganeso en Cuba están constituidas fundamentalmente por los minerales: pirolusita, todorokita y parcialmente la hausmanita. Estos minerales están constituidas fundamentalmente por los óxidos de manganeso ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  y  $Mn_3O_4$  respectivamente), aunque se conoce la presencia de más de doce minerales distribuidos en los diferentes yacimientos, por ejemplo: braunita, manganita, romaneshita, criptomelano, ranceita, neotocita, bementita, orientita, inesita, piedmontita, wad y rodonita.

El componente oxidado del manganeso más importante de estos yacimientos es el dióxido de manganeso ( $MnO_2$ , 63,2 % Mn) en forma de pirolusita (60-63 % Mn), manganomelana  $MnO_2$  (aproximado 58 % Mn), todorokita ( $Mn^{2+}$ , Ca, Na) ( $Mn_3^{4+}O_7$ ) ( $2-3 \cdot H_2O$ ) (54 - 60 % Mn), entre otros. La mayoría de los yacimientos de

manganeso con perspectivas industriales, en la zona oriental de Cuba son mostrados en la figura 2.



**Figura 2.** Yacimientos y manifestaciones de minerales de manganeso en Cuba.

1) El Cristo (Quinto, Isabelita), 2) Ponupo, 3) Sabanilla, 4) Junictcú, 5) Valle de Manganeso, 6) El Iris, 7) Esperancita, 8) Abundancia, 9) Sigua, 10) Manaca, 11) La estrella, Maffo, 12) La Yeya, 13) Antonio, 14) Pozo Prieto, 15) El Tini- La Gaceta, 16) La Unica, 17) Charco Redondo, 18) Guisa, 19) El Cádiz, 20) Bueyecito, 21) Tamayo, 22) Ponupo de Manacal, 23) Margarita de Cambute.

### 1.7 Generalidades del aluminio

El aluminio (Al) debido a su elevado estado de oxidación, expuesto al aire, se forma rápidamente una fina capa superficial de óxido de aluminio, llamado alúmina ( $Al_2O_3$ ), impermeable y adherente que detiene el proceso de oxidación, lo que le proporciona resistencia a la corrosión y durabilidad. Esta capa protectora, de color gris mate, puede ser ampliada por electrólisis en presencia de oxalatos. Ciertas aleaciones de alta dureza presentan problemas graves de corrosión intercrystalina.

El aluminio puro comercial posee una resistencia a la ruptura sobre los 90 MPa, y este valor puede aproximarse al doble cuando es trabajado en frío. Sus propiedades mejoran largamente al someter al aluminio a aleaciones con pequeños porcentajes de otros metales como el cobre (Cu), magnesio (Mg), silicio

(Si), manganeso (Mn) o zinc (Zn). Algunas de estas aleaciones pueden incrementar su resistencia y dureza mediante tratamiento térmico, especialmente con aleaciones de silicio – magnesio (Cesar, 2011).

La producción mundial de aluminio ha experimentado un rápido crecimiento, aunque se estabilizó a partir de 1980. En 1900 esta producción era de 7 300 toneladas, en 1938 de 598.000 toneladas y en 1998 la producción de aluminio primario fue de unos 22.700 millones de toneladas. Los principales países productores son Estados Unidos, Rusia, Canadá, China y Australia, (Morales, 2005). En la actualidad China tiene la puntera en la producción del metal, cuyo volumen se ha incrementado grandemente.

Este metal posee diversas aplicaciones por su fácil maquinabilidad, además de sus propiedades, tanto químicas, físicas como mecánicas. Por tal razón en los talleres de maquinado se generan cantidades considerables de virutas de este metal, que a la postre representa un desecho contaminador del medio ambiente (Rodríguez-Carmona, s.a.).

En los procesos auto-sostenidos (aluminotérmicos) se requiere el uso de estos productos (aluminio) en forma de polvo o en granulometrías por debajo de 2 mm, por lo que las virutas de aluminio pueden constituir una materia muy preciada (La Rosa, 2014).

La generación de virutas de aluminio en la industria cubana se ha concentrado mayormente en la producción de cafeteras en la Empresa EINPUD de Santa Clara. Otra de las fuentes de generación de virutas del metal está constituida por el auge que ha tenido el desarrollo de manera considerable de la carpintería de aluminio en los últimos años; debido a lo que se han establecido instalaciones diseminadas por todo el país, lo que ha motivado un incremento apreciable de las importaciones de barras de aluminio (La Rosa, 2014).

Otra de las alternativas para obtener las virutas de aluminio para el procesamiento aluminotérmico, es a partir de la trituración de los envases de alimentos y trozos desechados de materiales de aluminio entre otros. Con tal propósito existe la

posibilidad de adquirir en el mercado el equipamiento requerido para la trituración de desechos de aluminio, lo que permite producir las virutas con los requerimientos técnicos necesarios para el proceso aluminotérmico. En la figura 3 se muestra una foto de una máquina destinada a la producción de virutas de aluminio ((Jurado Lascano & DT Espín, 2011) Zhengzhou Huizhong Machinery Manufacturing Co.), cuyo producto es factible para alimentar al proceso auto-sostenible.



**Figura 3.** Equipamiento industrial para la trituración de aluminio.

## **Conclusiones Parciales**

- Hasta el momento no se ha tenido en cuenta el desecho de catalizador envenenado de la empresa “Comandante Pedro Soto Alba” para la obtención de ferroaleaciones por aluminotermia, a pesar de ser posible su utilización.
- La utilización del procesamiento aluminotérmico de pirolusitas en la industria tiene como requisito para garantizar dicho proceso que el contenido de Mn en la hausmanita sea superior de 57 %.
- El catalizador agotado para que sea reciclado no puede contener elementos tóxicos o materiales radioactivos.

## CAPITULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

Este capítulo está encaminado a exponer los materiales y métodos que se utilizan para la obtención de una cerámica multi-componente y una aleación compleja.

### 2.1. Características de las materias primas utilizadas

Para poder validar los resultados que se obtienen en las investigaciones, es necesario hacer una caracterización adecuada de las materias primas que se usan en ella. La caracterización de las materias primas que se seleccionaron para confeccionar la mezcla piro-metalúrgica para la obtención de la aleación compleja y la cerámica multi-componente se muestran a continuación:

#### 2.1.1 Características del mineral de manganeso

El mineral de manganeso (pirolusita) es extraído del yacimiento Margarita de Cambute, cuya composición química se muestra en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1:** Composición química de la pirolusita.

Óxidos	Contenido, m-%	Óxidos	Contenido, m-%
MnO <sub>2</sub>	68,8	MoO <sub>3</sub>	0
MnO	9,58	SiO <sub>2</sub>	1,47
MgO	1,05	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0
CaO	3,23	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,24
Na <sub>2</sub> O	0,89	H <sub>2</sub> O+	10,22
K <sub>2</sub> O	0,78	H <sub>2</sub> O-	0,7
BaO	0,61	suma	14,63
suma	84,94		

Atendiendo los resultados obtenidos en la tabla 2.1, el  $MnO_2$  representa el 68,8 % siendo el de mayor contenido con respecto a los otros óxidos incluidos, lo que indica que es el compuesto que aporta el Mn para la ferroaleación.

En la Figura 4 muestra la forma estructural de mineral de manganeso donde se observa su color (negro a gris), con brillo metálico. La dureza de este mineral varía de 6 a 6,5 (escala de Mohs), pero puede bajar incluso a 2 cuando es masiva (Wikipedia, 2016).



**Figura 4.** Forma estructural del mineral de manganeso.

### 2.1.2 Características del pentóxido de vanadio

La empresa Pedro Soto Alba en su producción de ácido sulfúrico utiliza un catalizador de pentóxido de vanadio, el cual una vez agotado se convierte en un residual, el que forma parte de los materiales que se utilizan en la prueba, cuya composición química se muestra en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2.** Composición química fijada del catalizador.

Elementos	%
$V_2O_5$	8
$SO_3$	14-16
$SiO_2$	60-65
$K_2O$	8,6
$F_2O_3$	0,6

En la tabla 2.2 se refleja que el dióxido de silicio se encuentra en un rango entre 60-65 %, siendo el óxido de hierro el de menor contenido con respecto a los otros óxidos involucrados. En la figura 5 se muestra la constitución física del pentóxido de vanadio, antes de usarse (figura 5 a), y después de ser usado (figura 5 b).



a)



b)

**Figura 5.** Constitución física del catalizador usado en la investigación.

a) catalizador sin usar; b) catalizador agotado (envenenado).

La figura 5 a muestra que el catalizador antes de ser usado en el proceso de producción de ácido sulfúrico es de color amarillo, esto es debido a su estado de oxidación +5 ( $V^{+5}$ ) cuya forma es un anillo que básicamente son pequeños cilindros en forma cónica.

La figura 5 b muestra el catalizador envenenado después de haber sido usado en la producción de ácido sulfúrico, el que contiene aún alto contenido de vanadio que puede ser aprovechado en la obtención de ferroaleaciones a través de la conformación de una mezcla reactiva utilizando el método aluminotérmico.

### **2.1.3 Características del aluminio**

El aluminio (figura 6) es el reductor utilizado para reducir los óxidos de manganeso, vanadio, hierro y otros metales hasta su estado metálico para formar la aleación compleja, esto es debido a que la energía del aluminio es más negativa que la de los metales mencionados por tanto tiene mayor tendencia a la formación



del óxido, que es quien va a formar parte importante de la cerámica. Este polvo de aluminio es procedente de la carpintería de Santa Clara.



**Figura 6.** Polvo de aluminio.

#### **2.1.4 Uso de la florita en el procesamiento aluminotérmico**

A partir de las materias primas utilizadas se incorpora otro componente a la carga (Florita).

Se utilizan frecuentemente para el procesamiento aluminotérmico de diferentes minerales u óxidos metálicos, pero en este caso se evaluó también la adición de las propias escorias que genera el proceso, lo que permite mantener mayor estabilidad en la composición química de las escorias resultantes, ejerce también la acción reguladora de la velocidad reacción y reduce el número de componentes externos a utilizar.

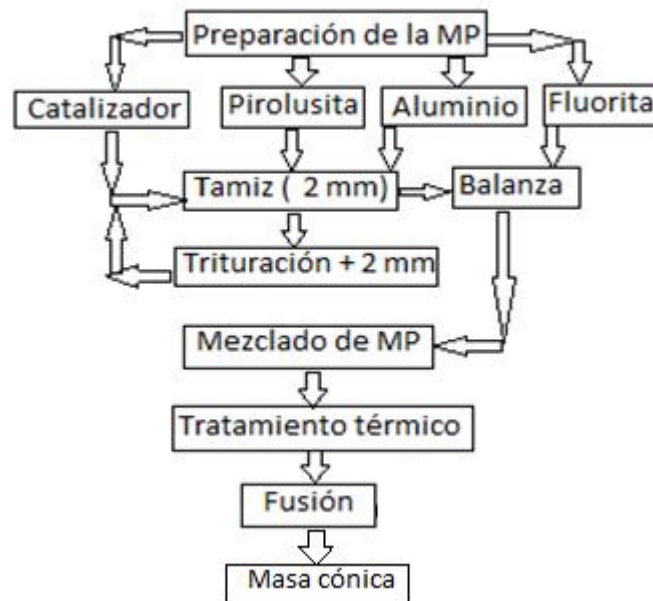
### **2.2 Preparación de la mezcla piro-metalúrgica**

La preparación de la mezcla piro-metalúrgica se realizó mediante el procedimiento experimental explicado a continuación.

#### **2.2.1 Procedimiento experimental**

El procedimiento experimental para la obtención simultánea de una aleación compleja y una cerámica multi-componente se realizó de la forma que se muestra en la figura 7.

Se tamizó la masa inicial del catalizador por un tamiz cuyo orificio es de 2 mm. La masa de catalizador superior de 2 mm se trituró cuidadosamente en un crisol de hierro fundido con un mortero de acero Hadfield. Producto de la trituración se tamizó nuevamente por el tamiz de 2 mm y así sucesivamente hasta que toda masa de catalizador pasó por la malla de 2 mm.



**Figura 7.** Procedimiento usado para la obtención de la masa fundida.

El proceso trituración tamización mencionada anteriormente se realizó también para la pirolusita. Igualmente en el caso específico del aluminio se tamizó por el tamiz de 2 mm. Con respecto a la florita no se llevó a cabo una preparación granulométrica por ser un producto relativamente fino. Cada una de las materias primas (pirolusita, catalizador, aluminio y florita) fueron pesadas en una balanza digital con una desviación de 0,0001 g, sometidas a un proceso de homogenización en un tambor rotatorio durante 20 min. Una vez homogenizada las mezclas piro-metalúrgicas fueron sometidas a un proceso de tratamiento térmico a 300 °C durante una hora con el propósito de eliminar la humedad en las mezclas aluminotérmicas y además aporta cierta energía al sistema, favoreciendo las reacciones de la SHS (*Shelf-Propagating HighTemperature Synthesis*) en las mezclas. Después del precalentamiento de las mezclas, estas fueron introducidas

en un crisol de grafito, y para la iniciación del proceso piro-metalúrgico se utilizó el arco eléctrico por fracciones de segundos para sobrepasar la energía de activación inicial de la mezcla reactiva. La energía del arco fue suministrada por un rectificador de soldadura, generando energía por corto circuito al golpear la varilla de acero al carbono ( $< 0,2\%$  de C) contra las paredes del crisol de grafito, esta energía es suficiente para iniciar la combustión de la mezcla piro-metalúrgica o acelerar la velocidad de las reacciones aluminotérmicas.

### **2.2.2. Equipamiento utilizado en el desarrollo del trabajo**

Los principales equipos utilizados para la preparación de la mezcla piro-metalúrgica y la obtención de una cerámica multi-componente y una aleación compleja mediante reacciones auto-sostenidas, se muestran a continuación.

La figura 8 muestra el tamiz de 2 mm donde fueron tamizadas las diferentes materias primas para la confección de la mezcla piro-metalúrgica.



**Figura 8.** Tamiz para la separación granulométrica.

El crisol y el mortero donde fueron trituradas las materias primas utilizadas para la confección de las mezclas piro-metalúrgicas se muestran en la figura 9. Está fabricado de hierro fundido y tiene forma de cilindro cónico, con 30 cm de alto, 10 cm de diámetro en la parte superior, que disminuye hasta 8 cm en el fondo.



**Figura 9.** Crisol y mortero para triturar la materia prima.

En la figura 10 se muestra el tambor rotatorio donde fue homogenizada la mezcla piro-metalúrgica. El mezclador se operó a 70 rpm. Las dimensiones del tambor son 40 cm de diámetro interior y 70 cm de longitud, con un espesor de 1,8 cm, el cual está fabricado de acero al carbono.



**Figura 10.** Tambor rotatorio para el mezclado.

La mezcla piro-metalúrgica fue precalentada en una estufa con temperatura regulable entre 90 °C y 400 °C que se presenta en la figura 11.



**Figura 11.** Estufa para el precalentamiento de la mezcla.

La figura 12 muestra el crisol de grafito donde fue introducida la mezcla piro-metalúrgica. El reactor de grafito presenta las siguientes características: diámetro interior de 20 cm, altura de 45 cm, con una capacidad de 6 kg.



**Figura 12.** Reactor de grafito para la mezcla piro-metalúrgica.

La figura 13 muestra el rectificador de soldadura donde fue suministrada la energía al arco eléctrico. Las características del rectificador son las siguientes:

- Marca: AEG.
- Tipo: WIG 2356/T.
- Tensión de alimentación: 220 V, 60 Hz, Trifásica.
- Tensión en vacío: 80 V.

- Potencia: 13 KVA (6,5 kW).
- Factor de potencia: 0,5.
- Característica Descendente: 175-200 A; 27-28 V.



**Figura 13.** Fuente usada para iniciar la reacción.

Como técnica para contabilizar la cantidad de material inicial y los productos obtenidos, se utilizó una balanza digital modelo Sartorius BS 124 S mostrada en la figura 14, con una desviación de 0,0001 g, cuya capacidad máxima de pesaje es de 225 g.



**Figura 14.** Balanza digital utilizada para el pesaje de la muestra.

### 2.3 Formulación de las cargas

En este caso fueron preparadas 5 mezclas. La formulación de las cargas se realiza teniendo en cuenta la estequiometría a partir de las reacciones fundamentales (7; 8; 9; 10 y 11) que ocurren durante el proceso piro-metalúrgico.



Para calcular la entalpía de cada reacción (7; 8; 9; 10 y 11) a temperatura ambiente, se utilizan los calores de formación de los diferentes óxidos en kcal/mol (Perry & Green 1999), cuya entalpía se calcula mediante la ecuación 12.

$$\Delta H_{reacc} = \sum n \Delta H_{f,prod} - \sum n \Delta H_{f,reacc} \quad (12)$$

En la tabla 2.3 se muestran los valores de las entalpías de cada reacción presente en la mezcla piro-metalúrgica.

**Tabla 2.3.** Calores de reacción.

Reacción	7	8	9	10	11
$\Delta H_{reacc}$ ; kcal	- 424,44	-122,97	-190,32	-200,59	-876,45

La estequiometria se basa en los cálculos de las relaciones molares (cantidades másicas) de cada uno de los reactantes (materias primas) que intervienen en una reacción química (metalúrgica), lo que permite realizar los cálculos necesarios para determinar la masa de cada uno de ellos ( $m_{Ri}$ ), y por tanto la de los productos ( $m_{RP}$ ) que deben obtenerse en dicha reacción (proceso de combustión aluminotérmico). Es una herramienta que permite predecir y establecer un balance

de masa en un proceso metalúrgico  $\sum_i^n m_{Ri} = \sum_i^n m_{RP}$ , a partir de la composición química (ver tabla 2.1 y 2.2) reportada en forma de óxidos de los reactantes  $M_{Ri} = \sum m_{Ri}$  que participan en las reacciones químicas predeterminadas como un criterio metodológico de cálculo para conocer la cantidad de los componentes de los productos  $M_{RP} = \sum m_{RP}$ . Por tanto, el balance de masa del proceso de combustión piro-metalúrgica debe de cumplir que  $M_{Ri} = M_{RP}$ . Esta concepción brinda desde el punto de vista estequiométrico la posibilidad de predecir la realización de las reacciones de combustión, así como la composición física de sus posibles productos. Este vaticinio de cálculo es una forma de pronosticar la relación con que los constituyentes participan en la formulación de la mezcla piro-metalúrgica. De esta forma se puede determinar la masa total de la mezcla en función de las reacciones (7; 8; 9; 10 y 11) involucradas en el proceso piro-metalúrgico, considerando 200 g de mezcla piro-metalúrgica, a partir de la Ley del elemento y la Ley de la estequiometría representada por las ecuaciones 13 y 14.

$$ley (elem) = \frac{masa (elem)}{masa (min)} \cdot 100, \% \quad (13)$$

donde;

*ley (elem)*: contenido de elemento en la mena, g;

*masa (elem)*: masa de mineral en la mena, g;

*masa (min)*: masa total de mineral en la mena, g.

$$m(comp) = n(comp) \cdot M(comp) \cdot \frac{m(elem)}{n(elem) \cdot M(elem)} \quad (14)$$

donde;

*m(comp)*: masa del compuesto en el mineral, g;

*n(comp)*: cantidad de sustancia en el compuesto, mol;



$M(comp)$ : masa molecular del compuesto, g/mol;

$n(elem)$ : cantidad de sustancia en el elemento, mol-átomo;

$M(elem)$ : masa molecular del elemento, g/mol-átomo.

La tabla 2.4 muestra la cantidad teórica de materias primas utilizadas para la confección de la mezcla piro-metalúrgica para 100 g de catalizador y 100 g pirolusita.

**Tabla 2.4.** Cantidad teórica de material en la entrada del proceso aluminotérmico.

<b>Pirolusita</b>	<b>Masa; g</b>	<b>Contenido; %</b>	<b>Catalizador</b>	<b>Masa; g</b>	<b>Contenido; %</b>	<b>Mezcla; g</b>
<b>MnO<sub>2</sub></b>	68,800	68,800	<b>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	8	8	76,800
<b>MnO</b>	9,580	9,580	-	-	-	9,580
<b>SiO<sub>2</sub></b>	1,470	1,470	<b>SiO<sub>2</sub></b>	65,000	65,000	66,470
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2,240	2,240	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,600	0,600	2,840
<b>NR</b>	6,560	6,560	<b>NR</b>	23,100	23,100	29,660
<b>Líquido</b>	10,920	10,920	<b>Líquido</b>	3,300	3,300	14,220
<b>Otros</b>	0,430	0,430	-	-	-	0,430
<b>Total</b>	100,000	100,000	-	100,000	100,000	200,000
<b>Al</b>	32,536	-	<b>Al</b>	43,077	-	75,613
<b>Total</b>	132,536	-	<b>Total</b>	143,077	-	275,613

La tabla 2.4 refleja las masas estequiométricas de cada materia prima utilizada para la confección de la mezcla piro-metalúrgica y los porcentajes que representa cada componente incluido en la materia prima, donde se puede visualizar la masa que no reacciona durante el proceso es de 29,660 g, para un total de mezcla de 200 g. Siendo la cantidad de aluminio para la confección de la mezcla de 75,613 g.

La tabla 2.5 representa las masas teóricas de los productos obtenidos durante el proceso de fusión de la mezcla piro-metalúrgica, obteniéndose una escoria cuya masa es de 142,87 g, representando el 51,837 % de la masa total obtenida.

**Tabla 2.5.** Cantidad teórica de material en la salida del proceso aluminotérmico.

<b>Producto</b>	<b>Masa; g</b>	<b>Contenido; %</b>
<b>Mn</b>	50,90	18,467
<b>Si</b>	31,07	11,273
<b>Fe</b>	1,99	0,721
<b>V</b>	4,48	1,626
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	142,87	51,837
<b>NR</b>	29,660	10,761
<b>Gases</b>	14,220	5,159
<b>Otros</b>	0,430	0,156
<b>Total</b>	275,613	100,000

En la tabla 2.6 se muestran las mezclas conformadas (1, 2, 3 ,4 y 5) y los porcentos que representan cada una de las materias primas a procesar durante el proceso aluminotérmico.

A partir de los cálculos estequiométricos basados en la composición química de los óxidos incluidos en las materias primas (catalizador y pirolusita) (ver tabla 2.1 y 2.2), se determina la masa de cada componente involucrado en la mezcla piro-metalúrgica (1). Las mezclas (2, 3, 4 y 5) se confeccionaron debido a la experiencia de los resultados obtenidos de diferentes trabajos relacionados con la reducción aluminotérmica, reportados en la bibliografía (Perdomo *et.al.*, 2015) y (Ruiz; *et. al.*, 2008).

**Tabla 2.6.** Conformación de las mezclas piro-metalúrgica para el procesamiento aluminotérmico.

Mezcla	Componentes	Proporción (g)	Proporción (%)
1	Catalizador	100	35,211
	Pirolusita	100	35,211
	Aluminio	76	26,761
	Florita	8	2,817
2	Catalizador	25	18,349
	Pirolusita	75	55,049
	Aluminio	31	22,754
	Florita	5	3,846
3	Catalizador	50	18,175
	Pirolusita	150	54,526
	Aluminio	62	22,537
	Florita	13	4,762
4	Catalizador	100	18,004
	Pirolusita	300	54,011
	Aluminio	124	22,325
	Florita	31	5,660
5	Catalizador	100	17,423
	Pirolusita	300	52,270
	Aluminio	136	23,765
	Florita	38	6,542

### Conclusiones parciales

- Se puede concluir que los materiales y métodos utilizados en el desarrollo del trabajo están validados, de manera tal que garantizan la confiabilidad de los resultados que se obtienen.
- La energía que desprenden las reacciones aluminotérmicas es suficiente para garantizar el desarrollo del proceso auto-sostenido.

## **CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS**

Este capítulo está encaminado a la caracterización de la aleación compleja y de la cerámica multi-componente mediante la valoración de los resultados obtenidos de las muestras analizadas por DRX y análisis químicos.

### **3.1 Análisis del procesamiento pirometalúrgico**

A continuación se valora el comportamiento de las reacciones aluminotérmicas y los resultados alcanzados en los experimentos analizados. Como se ha dicho en el capítulo 2, para la experimentación se realizaron 5 muestras para el procesamiento auto-sostenido. En este capítulo se analizarán los resultados obtenidos en las tres últimas mezclas, ya que el desarrollo de las dos primeras no se realizó de manera eficiente; no fueron completadas las reacciones auto-sostenidas. Por lo que la formación del metal y su separación de la escoria no se llevó a cabo.

#### **3.1.1 Análisis del experimento con la mezcla 3**

En el procesamiento de la mezcla 3 se demoró en activar la energía de las reacciones exotérmicas involucradas en la mezcla pirometalúrgica, lo que conllevó a que el proceso se hiciera lento (ver figura 15), por lo que hubo que agitarlo continuamente con un tablón, como se muestra en la figura 16, hasta que se estabilizara la reacción.



**Figura 15.** Principio de activación de la mezcla 3.



**Figura 16.** Agitación manual de la mezcla 3.

En la figura 16 se observa el color blanco amarillento de la llama ocasionada por la combustión de la mezcla pirometalúrgica. Debido al color blanco amarillento, se valora por experiencia que la temperatura alcanzada está alrededor de los 2000 °C, temperatura a la que la viscosidad del fundido aún es elevada, por lo que influye negativamente en el proceso de fusión aluminotérmica (Vanykov & Zaitsev, 1981).



**Figura 17.** Masa fundida de la mezcla 3.

Luego de terminado el proceso, la masa fundida al solidificarse (ver figura 17) se conformó como una masa monolítica en forma cónica, debido a la copia de la forma del crisol de grafito en que se llevó a cabo el proceso. Se puede observar que el metal quedó atrapado en todo el volumen de la escoria, por lo que a simple vista es casi imposible identificar las esferas de metal que se formaron; además quedó un porcentaje mínimo de mezcla sin reaccionar. Por lo que la separación del metal de la masa de escoria se logra a través de la fracturación por golpes del cono formado.

### **3.1.2 Análisis del experimento con la mezcla 4**

A diferencia de la mezcla anterior, la número 4 reaccionó violentamente, como se puede observar en la figura 18, lo que ocasionó una buena combustión de los óxidos de metales durante el proceso; por tanto no se necesitó recurrir a la agitación del baño. Por lo que se puede considerar que la influencia de la viscosidad no actuó de manera tan negativa durante el procesamiento pirometalúrgico, a pesar de que todavía sigue estando elevada.



**Figura 18.** Principio de activación de la mezcla 4.

Al solidificarse la masa fundida se distingue una cavidad de un volumen aproximadamente de 7 mL, la que es ocasionada por desprendimiento de gases. En la parte superior del cono se distingue claramente congregaciones metálicas que presentan formas de elipsoides irregulares. En el cono invertido de la masa sólida de la escoria, el vértice de la misma estaba constituido prácticamente de metal. En la figura 19 se pueden identificar más claramente la presencia de esferas de metal para esta mezcla pirometalúrgica. La diferencia está marcada en el brillo metálico que poseen las pequeñas esferas de la aleación. Como resultado, la mezcla 4, junto a la 5, se consideran que son de las que mejor se llevaron a cabo.



**Figura 19.** Masa fundida de la mezcla 4.

### 3.1.3 Análisis del experimento con la mezcla 5

En el caso del experimento 5, la mezcla reaccionó violentamente al igual que la número 4 como se puede ver en la figura 20.



**Figura 20.** Principio de activación de la mezcla 5.

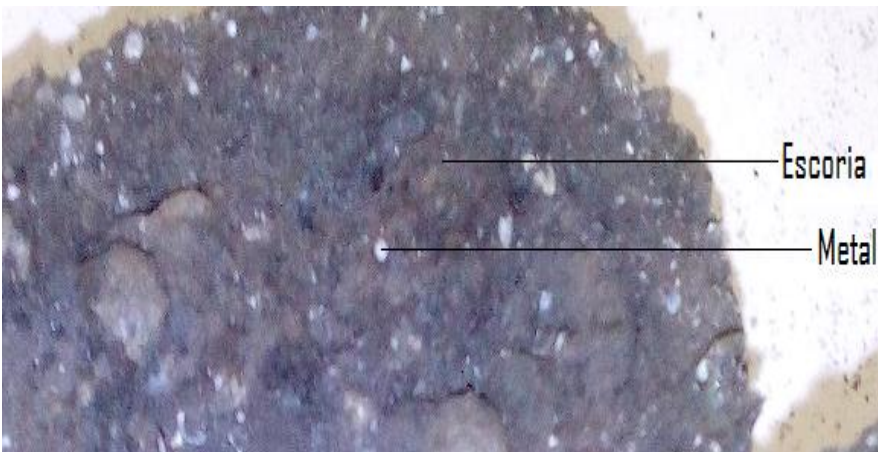
Al terminar el procesamiento de esta mezcla, se obtuvo un cono enterizo bien conformado (ver figura 21), el que presenta irregularidades en la superficie de la masa fundida. También se observan cavidades debido al desprendimiento de los gases. Al igual que en las anteriores no fue separado totalmente el metal de la masa de escoria. Tal fenómeno no ocurrió debido a que a la temperatura que se logra ( $\approx 2100$  °C), y teniendo en consideración que uno de los componentes principales de la escoria debe ser el óxido de aluminio que se funde a temperaturas cercanas a  $2000$  °C, entonces sigue siendo desfavorable la viscosidad para el proceso de separación de la aleación multi-componente.





**Figura 21.** Masa fundida en la mezcla 5.

Al fracturarse la masa fundida se observa que el tamaño de las esferas metálicas crece desde la superficie del cono invertido hacia el centro, y desde la parte superior hacia el vértice (ver figura 22). Lo que indica que esta distribución de tamaño de grano está en correspondencia con el mecanismo de solidificación del cono de los productos de la reacción de combustión.



**Figura 22.** Representación del Metal y la Escoria en el producto fracturado.

Según lo abordado anteriormente, la viscosidad es el principal factor que influye en el buen desarrollo de las reacciones auto-sostenidas del proceso aluminotérmico a elevadas temperaturas (Vanykov & Zaitsev, 1981). Lo que no permite precipitar la mayor parte del metal hacia el centro de la cerámica multi-componente, por lo que no deja que haya una buena separación entre el metal y la

escoria. Tal situación constituye una diferencia considerable con respecto a otros trabajos llevados a cabo con el mismo objetivo; como por ejemplo el de La Rosa (2014) que si obtuvo una separación completa del metal y la escoria.

### 3.1.4. Análisis de las cantidades de escoria y metal a obtener

En la tabla 3.1 se refleja la masa esperada de escoria y de metal teóricamente calculadas para cada una de las mezclas correspondientes (1; 2; 3; 4 y 5), a partir de las relaciones estequiométricas de las composiciones químicas de los óxidos involucrados en la materia prima (representados en las tablas 2.1 y 2.2).

**Tabla 3.1.** Cantidad teórica esperada de productos en las mezclas piro-metalúrgica.

Mezclas	Escoria (g)	Metal (g)
1	142,869	88,435
2	66,455	48,684
3	132,911	97,367
4	265,822	194,735
5	265,822	194,735

Si se realiza el cálculo de los porcentajes que representan las masas de la escoria (cerámica) y el metal a obtener, mostrados en la tabla 3.1, calculados a partir de las relaciones estequiométricas hechas en el capítulo 2, se puede concluir que la escoria representa un 57,72 % y el metal un 42,28 % del total de la masa fundida. Resultado que no pudo ser alcanzado en la práctica. Lo que fue debido a que no hubo una buena combustión de la mezcla en el proceso piro-metalúrgico. Por tanto, la formación del metal no se logró completamente. Solo se obtuvo una dispersión de esferas del metal distribuidas por toda la masa fundida, y en algunos casos trozos con un tamaño considerado.

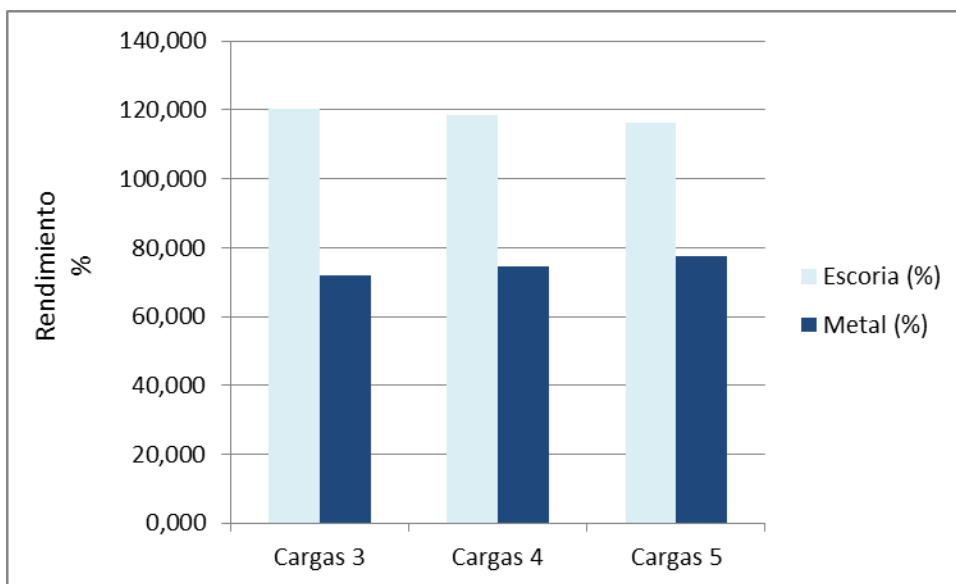
### 3.1.5 Análisis del rendimiento del metal y la cerámica

En la tabla 3.2 se refleja la cantidad real obtenida de productos en la mezcla piro-metalúrgica. A partir de las masas de los productos obtenidos del procesamiento de cada una de las mezclas (cantidad real) se obtiene el rendimiento de las mezclas (3; 4 y 5). Se puede significar que no se obtuvo las masas esperadas en los productos, ya que, como se ha mencionado anteriormente los experimentos no se desarrollaron tan espontáneamente.

**Tabla 3.2.** Cantidad práctica de productos en las mezclas piro-metalúrgica.

Mezclas	Cerámica (g)	Metal (g)
3	160,115	70,163
4	315,067	145,490
5	309,060	150,06

En la figura 23 se puede observar que el rendimiento metálico para la mezcla 3 es del 72 %. En el caso de la escoria, el rendimiento fue de 120,5 %, resultado que no fue satisfactorio debido a que no hubo una buena combustión de la mezcla durante el proceso piro-metalúrgico, se observa para el resto de las mezclas, que el metal va aumentando y la escoria disminuye en la medida en que se incrementa el contenido de catalizador, pirolusita, aluminio y florita en la mezcla. Tal comportamiento se debe a que los experimentos se fueron desarrollando mejor.



**Figura 23.** Rendimiento del metal y escoria a partir de la carga 3.

### 3.2. Análisis de la composición química obtenidas del metal y escoria

Tanto a la ferroaleación como a la cerámica multi-componente se realizó análisis químico por absorción atómica. En la tabla 3.4 se muestra la composición química de la cerámica.

**Tabla 3.3.** Composición química real en % de la escoria.

Mezcla	Fe	Ca	Si	V	Al	Mg	Mn	K
C3	1,56	2,00	4,00	0,29	36,71	2,80	8,00	1,14
C4	1,32	2,30	3,24	0,24	35,60	2,70	7,20	1,08
C5	1,30	2,12	2,90	0,14	37,24	3,70	8,40	0,89

Como resultado de la tabla 3.3 el contenido de vanadio (V) va disminuyendo desde 0,29 % para la mezcla 3 hasta un 0,14 % para la mezcla 5, lo cual indica que a medida que se va incrementando la mezcla menor contenido de vanadio en la escoria. En el caso del hierro, se observa un comportamiento similar al del vanadio. La presencia de manganeso oscila en un rango entre 7,20 % y 8,40 %, lo cual evidencia que el aluminio no es capaz de reducir totalmente al óxido de manganeso ( $MnO_2$ ). En el caso del calcio representa de 2,00 - 2,30 %, magnesio 2,70 - 3,70 %, potasio 0,89 - 1,14 % para las mezclas C3, C4 y C5, cuyo comportamiento es de forma estable durante el proceso, ya que estos elementos

no reaccionan durante la combustión de la mezcla piro-metalúrgica. En cuanto al silicio, representa un porcentaje considerable, desde 4 % hasta 2,90 % para las mezclas C3 y C5 respectivamente.

Esta composición química refleja que las cerámicas están constituidas por los óxidos de los metales Al, Si, Mn, Fe, Mg y K, cuya composición química es la esperada.

En el caso de la aleación compleja, cuyos resultados se muestran en la tabla 3.4, se puede observar que se cumple con la composición química esperada.

**Tabla 3.4.** Composición química real en % de metal.

Mezcla	Fe	Si	V	Al	Mn
M3	5,00	13,45	0,46	3,40	70,50
M4	5,03	11,70	0,37	2,60	75,00
M5	5,30	11,28	0,41	2,30	75,00

Como resultado de la tabla 3.4 el contenido de manganeso se incrementa desde 70,05 % para la mezcla 3 hasta un 75 % para la mezcla 5, lo que fue debido a que hubo una buena reducción del óxido de manganeso con el aluminio en esta última. El manganeso representa el mayor porcentaje en la aleación. Con respecto al aluminio en las aleaciones obtenidas fue superior al valor previsto en los balances de masa, lo cual evidencia que el aluminio no redujo todos los óxidos de metales reducibles que componen las mezclas, por lo que quedan presentes en la aleación.

Al comparar los datos de composición química de las aleaciones obtenidas, con las reportadas por la (Mat Web, 2014), se encontró que el aluminio, el silicio y vanadio coinciden con los rangos de composición de aleaciones utilizadas para fundiciones. Por tanto estas pudieran ser utilizadas como materia prima para elaborar fundiciones de este tipo. En la tabla 3.5 se dan los rangos de composición de las aleaciones.

**Tabla 3.5.** Rangos de composición química de aleaciones para fundiciones (Mat Web, 2014).

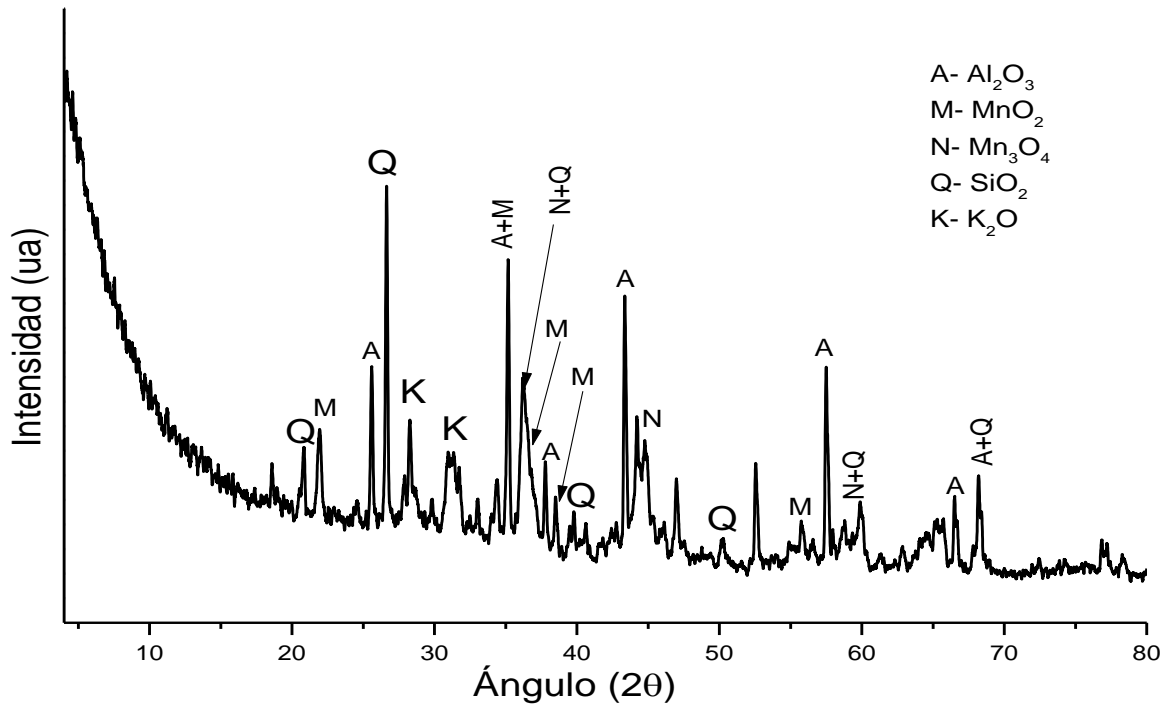
Al	Si	V	Mn
0,05 – 25,0	0,50 – 17,0	0,10- 2,00	0,10 – 4,50

### 3.3. Análisis de la difracción de rayos X (DRX)

Los resultados de los experimentos de las muestras 3; 4 y 5, que son los que se llevaron a cabo en mejores condiciones, fueron sometidos a un análisis de difracción de rayos X con las muestras preparadas en polvo. Se llevó a cabo en un difractómetro de Rayos X para polvos modelo XPERT 3 con radiación Cu. Los difractogramas fueron registrados a un paso de  $0,02^\circ$  y a una velocidad de goniómetro de  $2^\circ/\text{min}$  entre 4 y 80 grados ( $2\theta$ ). Para realizar la identificación de las fases se utilizó el software Search-Match V 2.0.

En la figura 24 se observa el difractograma correspondiente a la cerámica C3 de la muestra 3. El que fue analizado teniendo en cuenta la composición química esperada a partir de los cálculos del balance de masa y por la experiencia de otros trabajos realizados sobre el tema (La Rosa, 2014 & Perdomo *et.al.*, 2015).

Como se puede ver en el difractograma, la fase predominante es el  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cuya reflexión más intensa aparece en  $43,42^\circ$  ( $2\theta$ ), con una distancia interplanar (d) de 0,209 nm.



**Figura 24.** Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de polvo de cerámica multi-componente C3.

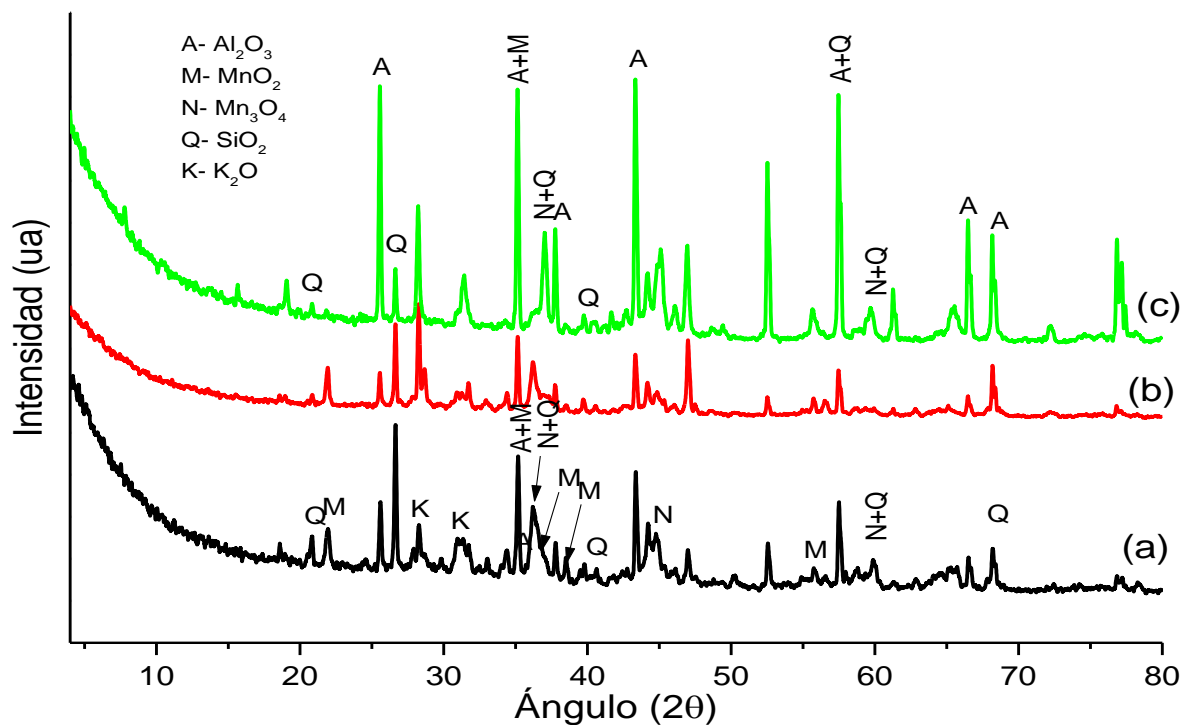
Además, se observan las señales menos intensas a  $25,70^\circ$  ( $d=0,346$  nm);  $35,09^\circ$  ( $d=0,255$  nm) y  $57,50^\circ$  ( $d=0,160$  nm), en total concordancia con el reporte del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PDF 5-712). Coincidiendo con la composición química realizada a la muestra, cuyo elemento es mayoritario, quien constituye un 36,71 %.

Fueron identificadas otras fases minoritarias como la Hausmanita  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (PDF 3-1041) con su máximo más intenso en  $44,70^\circ$  y distancia interplanar de 0,202 nm, con otras señales que se solapan con el cuarzo. Aparece también el cuarzo  $\text{SiO}_2$  (PDF 3-419), con su máximo más intenso en  $26,46^\circ$  y distancia interplanar de 0,336 nm. Posee muchas otras señales, algunas de ellas que se interponen con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

Otras fases detectadas son el  $\text{MnO}_2$  (PDF 43-1455) y  $\text{K}_2\text{O}$  (PDF 26-1327), este último con reflejos menores. La presencia del  $\text{K}_2\text{O}$  está dada por su existencia en el catalizador envenenado con un contenido hasta un 8,6 %, el que no debe reducirse con el aluminio en el procesamiento aluminotérmico.

El resultado de las otras dos muestras de cerámica (C4 y C5) se observa en la figura 25 (b) y (c) respectivamente. En el que se muestra que existe total correspondencia en las fases informadas para la muestra C3.

Se puede destacar que existe una total correspondencia entre la composición química realizadas a cada una de las muestras y las fases minerales reflejadas en los difractogramas. Tal resultado confirma la formación de una cerámica compleja formada por diferentes óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  y  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , como los de mayor composición), que pudiera tener usos como materiales abrasivos.



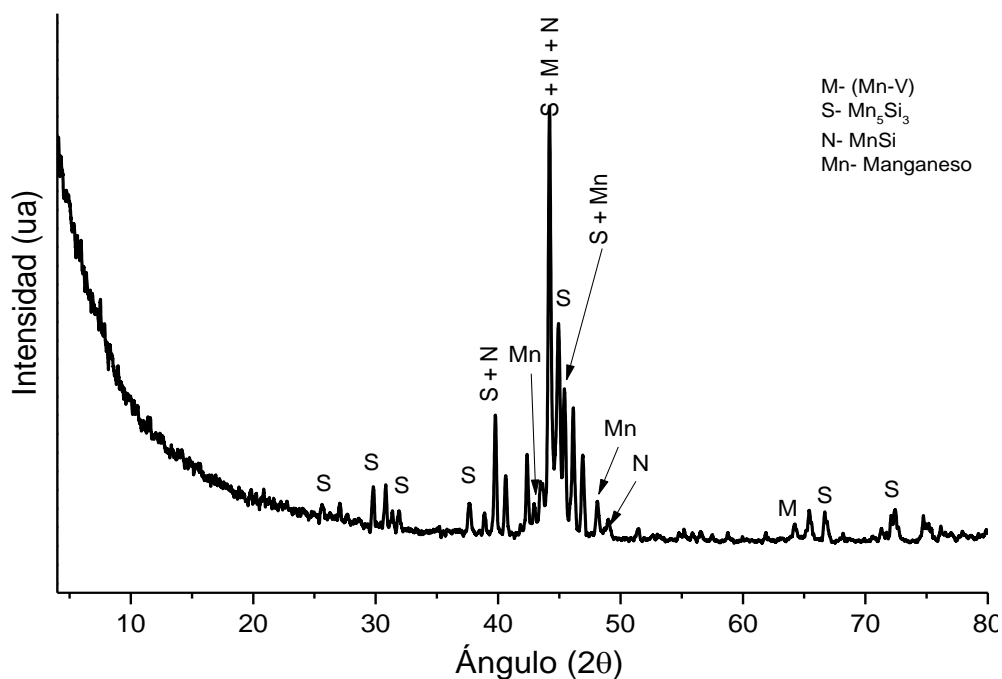
**Figura 25.** Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de polvo de cerámica multi-componentes C3 (a); C 4 (b) y C5 (c).

En el caso de las muestras de metal, también se realizó ensayos de difracción de rayos-X. En la figura 26 se muestra el patrón de difracción de rayos-X de la muestra de polvo de la aleación multi-componente M 3. En la se evidencia que la fase predominante es el Mn-V cuya reflexión más intensa aparece en  $44,32^\circ (2\theta)$ , con una distancia interplanar (d) de 0,204 nm.



Se observa otra señal menos intensas a  $64,16^\circ$  ( $d=0,145$  nm); en total concordancia con el reporte para Mn-V (PDF 19-797). Coincidiendo con la composición química realizada a la muestra, en el que el manganeso es el elemento mayoritario en la aleación, quien constituye un 70,50 %. Se detectan otras fases de manganeso, como es el caso de  $Mn_5Si_3$  con reflejos en los ángulos  $44,32^\circ$  coincidiendo con el pico más relevante del Mn-V; otros picos en los ángulos  $45,49^\circ$  ( $d=0,199$ );  $40,47^\circ$  ( $d=0,222$ ) y  $72,17^\circ$  ( $d=0,131$ ) entre muchos otros más, incluso que coinciden con los picos de otras fases de Mn; los que se muestran en total correspondencia con lo reportado para  $Mn_5Si_3$  (PDF 42-1285).

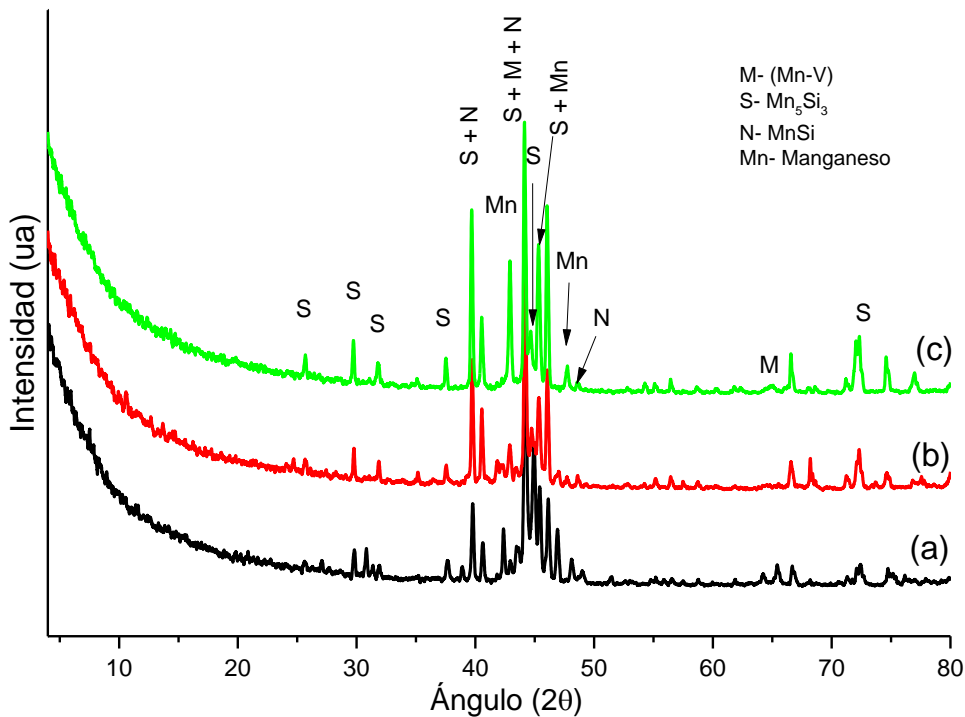
Se evidencia otra fase de manganeso y silicio (MnSi), en los ángulos  $44,32^\circ$  y  $39,62^\circ$  (solapados en el pico de Mn-V y  $Mn_5Si_3$ ); lo que se corresponde con lo reportado para esa fase en (PDF 42,1417). Se refleja la presencia de manganeso metálico en los ángulos  $43,12^\circ$  ( $d=0,209$ ) y  $47,8^\circ$  ( $d=0,190$ ).



**Figura 26.** Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de polvo de la aleación multi-componente M3.

El resultado de las otras dos muestras de metal (M4 y M5) se observa en la figura 27 (b) y (c) respectivamente. En el que se muestra que existe total correspondencia en las fases metálicas informadas para la muestra M3.

Se puede destacar que existe una total correspondencia entre la composición química realizadas a cada una de las muestras y las fases de metal reflejadas en los difractogramas. Tal resultado confirma la formación de una aleación multi-componente formada por los metales Mn, Si, V; y aunque no se reflejó la presencia de aleaciones de Fe, se puede afirmar que sí forma parte de la composición química de la aleación compleja.



**Figura 27.** Patrones de difracción de rayos-X de las muestras de polvo de las aleaciones multi-componentes M3 (a); M4 (b) y M5 (c).

### **3.4. Valoración medio ambiental**

El pentóxido de vanadio una vez utilizado constituye una fuente potencial de contaminación del medio ambiente, contaminando las aguas subterráneas debido a que el compuesto de vanadio es más denso que el agua y se depositan en el fondo disolviéndose lentamente en ella, con la consiguiente formación de mezclas tóxicas. Es un reactivo sólido que favorece la combustión de otras sustancias combustibles, por ejemplo el tricloruro de vanadio forma mezclas tóxicas en el aire que se descompone violentamente en presencia de humedad, formando el ácido clorhídrico. Sus compuestos son asimilados por las plantas e incorporados a sus procesos de crecimiento; así el vanadio es extraído del suelo e ingresa a la cadena alimenticia afectando negativamente a la salud humana, con la provocación de daños cardíacos y vasculares, irritación de la piel, sangrado de la nariz y dolor de cabeza, mareo, etc. En la empresa “Comandante Pedro Soto Alba” se encuentran almacenados en la zona de la mina, alrededor de 700 toneladas del desecho de catalizador envenenado. Con la investigación se logra la utilización de este residuo para la obtención de ferroaleaciones, lo que sería de gran beneficio para nuestra sociedad, ya que se usará para la obtención de electrodos tubulares y en la obtención de aleaciones; además contribuye a la protección medio ambiental y a la humanidad.

#### **Conclusiones parciales**

- Durante el proceso de combustión de las reacciones exotérmicas para las tres mezclas analizadas no ocasiona una buena separación entre la aleación compleja y de la cerámica multi-componente.
- El rendimiento metálico para las tres mezclas no fue satisfactorio debido a que no hubo una buena combustión de la mezcla piro-metalúrgica.

## CONCLUSIONES

- Se diseñaron las mezclas pirometalúrgicas teniendo en cuenta la composición química de la pirolusita y catalizador envenenado, con la variación de la proporción de estos materiales y el aluminio estequiométrico.
- Se realizó la preparación mecánica por trituración y separación granulométricas de la pirolusita y el catalizador envenenado para lograr una fracción menor de 2 mm, tamaño recomendado para el proceso auto-sostenido.
- Por el procesamiento aluminotérmico se obtuvo una aleación compleja con un rendimiento de 72; 74 y 77 % para las aleaciones M3, M4 y M5 respectivamente; y una cerámica multi-componente (C3, C4 y C5) constituida fundamentalmente por óxido de aluminio.
- La caracterización química de las aleaciones multi-componentes obtenidas (M3, M4 y M5) demostraron que los componentes fundamentales son: manganeso (entre 70,50 y 75,00 %); silicio (entre 13,45 y 11,28 %); hierro (entre 5,00 y 5,30 %) y vanadio entre 0,41 y 0,46 % para los productos M3, M4 y M5. Tales elementos fueron corroborados por los análisis de Difracción de Rayos-X. Así como, para las cerámicas (C3, C4 y C5), los difractogramas reflejan la presencia mayoritaria de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , además de  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{SiO}_2$  y  $\text{K}_2\text{O}$ . Tales reflejos fueron corroborados por los análisis químicos, que reportan un contenido promedio de aluminio para las tres pruebas de 36,52 %, lo que corresponde a 70,36 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## **RECOMENDACIONES**

1. Continuar el estudio de la obtención de la cerámica multi-componente y la aleación compleja.
2. Evaluar el comportamiento de las aleaciones obtenidas en el desarrollo de consumibles de soldadura.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Alujas Díaz, A.; et. al. 2013: Productos de la reducción carbotérmica de cromita refractaria a baja temperatura, una fuente alternativa en el tratamiento cromodifusivo de aceros.
2. Arniella-Orama, A.; et. al. 2003: Caracterización del concentrado de cromita del yacimiento Merceditas, un criterio previo para la confección de mezclas termodifusivas. *Minería & Geología*, 19(3-4): 8.
3. Alencar Simoni, J. y A.P. CHAGAS. 2007: Diagramas de Ellingham e de Van't Hoff: Algunas consideraciones. *Quim. Nova*, 30 (2): 501-504.
4. Arangurent, F. & Mallol, A. 1963: *Siderurgia*. Ed. Dorssat S. A., Madrid, 617 p.
5. Bravo Pérez, Y. 2010: Desarrollo de materiales abrasivos para la industria cubana. Trabajo de diploma. UCLV.
6. Bhoj, B.; et. al. 1996: Studies onaluminothermic reduction of manganese ore for ferro-manganesemaking. *Proceeding: Ferroalloys industries in the liberalized economy*. Editors A. K. Vais; S. D. Sing.; N. G. Goswami & P. Ramachandrarao, p. 66-70.
7. Chalmer, B.; F. MU y O. Del Corral. 1968: *Metalurgia física*. Aguilar.
8. Gonzales Paredes, L.A. 2012: Disposición final del catalizador pentóxido de vanadio por fijación en una escoria metalúrgica.
9. González Ruiz, J.E.; et. al. 2007: Caracterización químico estructural de un concentrado cromífero procedente del yacimiento Merceditas y valoración de su posible uso como materia prima en tratamientos difusivos. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 38(2).

10. González ruiz, J.E.; et. al. 2009: Evaluación de los productos de la reducción de un concentrado cromífero en la obtención de recubrimientos difusivos de carburos de cromo. Revista CENIC. Ciencias Químicas, 40 (3).
11. González González, L.E. 2013: Obtención de FeMn medio carbono mediante procesamiento aluminotérmico. TRABAJO DE DIPLOMA. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. 47 pp.
12. García Zayas, Jesús. 1992: Soldadura y Tecnologías de Unión. N013. Enero-Febrero. p 55-56.
13. Gonzales Paredes, L. A. 2012: Disposición final del catalizador pentóxido de vanadio por fijación en una escoria metalúrgica.
14. Hernández, T. 2005: Obtención, a partir de materias primas cubanas y por reducción aluminotérmica de FeMn bajo carbono. Trabajo de Diploma. UCLV Santa Clara.
15. JURADO LASCANO, J.C. y S. DT ESPÍN. 2011: Estudio para determinar un procedimiento que disminuya la porosidad en el aluminio durante el proceso de fundición para mejorar sus propiedades mecánicas. Universidad Técnica de Ambato. Facultad de Ingeniería Civil y Mecánica. Carrera de Ingeniería Mecánica.
16. La Rosa Rivero, F. 2014: Obtención de aleaciones de vanadio, a partir del procesamiento aluminotérmico, de residuales catalíticos. TRABAJO DE DIPLOMA. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. 39 pp.
17. Morales, F. 2005: Tesis presentada en opción al grado científico de doctor en ciencias técnicas. ISMM de Moa.
18. Mitchell, B. 2004: Thermodynamics of Condensed Phases. Chapter 2. En: Mitchell, B. (s.a.) An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 179-183.
19. Maldonado Charles (s.a.). Desafíos para la industria latinoamericana de las ferroaleaciones de manganeso. Director General Autlán.

20. Morales, N. Metales. Aluminio. disponible en: [http://www.portaleso.com/portaleso/trabajos/tecnologia/materiales/metales\\_no\\_ferricos\\_noelia\\_2005/ayuda/estadoal.html](http://www.portaleso.com/portaleso/trabajos/tecnologia/materiales/metales_no_ferricos_noelia_2005/ayuda/estadoal.html)
21. No, L. del medio ambiente. 1997: Gaceta oficial de la República de Cuba, Edición extraordinaria.
22. Overview of materials for Cast Iron. MatWeb.2015: <http://www.matweb.com/search/DataSheet.aspx?MatGUID=6291a24572754cae94ff365ed99b96f9&ckck=1>
23. Perdomo-González, L. 2015: Obtención simultánea de ferromanganeso y materiales abrasivos por reducción aluminotérmica usando pirolusita sin tostación previa y residuos sólidos industriales. *Minería y Geología*, 31(2).
24. Ruiz, J.E.G.; et. al. 2008: Evaluación del proceso de reducción aluminotérmica de un concentrado cromífero del yacimiento Merceditas. *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, 39 (1): 23-28.
25. Rodríguez, E., et. Al., 1995: “Estudio de la obtención de níquel metálico por aluminotermia”, Informe de Investigación Terminada, Centro de Investigaciones de Soldadura, Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, pp. 1 – 3.
26. Riss, A. 1975: *Production of ferroalloys*. Ed. Foreign languages publishing house, Moscow, 278 p.
27. Rodríguez-Carmona, E., (s.a.): Disposición final de la viruta metálica generada en las instituciones de educación superior. *Revista gestión integral en ingeniería neogranadina*. Vol.3 No. 2 Diciembre.
28. Zhengzhou Huizhong Machinery Manufacturing Co., Ltd.2017 El fuerte de aluminio latas/trituradora de metal. Alibaba.com. <https://spanish.alibaba.com/product-detail-img/menos-consumo-de-energ-a-de-poco-ruido-de-metal-trituradora-trituradora-de-latas-de-aluminio-con-precio-de-f-brica-60471281109.html>.
29. Vanykov. A. V y V. Zaitsev. 1981: *Teoría de los procesos pirometalúrgicos*. Moscú, Vneshtorgizdat. 497 p.



30. Wang, L.L.; Z. Munir y Y.M. Maximov. 1993: Thermite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials. *Journal of Materials Science*, 28 (14): 3693-3708.
31. Wikipedia, 2016. Termita (mezcla reactante) & oldid=96725394.