

UTILIZACIÓN DEL MINERAL DE MANGANESO (PIROLUSITA) EN LA PRODUCCIÓN DE ACEROS AL CARBONO

Use of manganese ore (pirolusite) in the production of carbon steel

Efraín Navas Medina
Aerles Batista Cabrera

E-mail: nava@facing.uho.edu.cu
Universidad de Holguín Oscar Lucero Moya

RESUMEN

Los métodos tradicionales de producción de acero utilizan el ferromanganeso para obtener el porcentaje de Mn en la marca establecida según la norma cubana, pero este compuesto es altamente costoso. Se ensayó, en la producción del Ac 35, sustituir el ferromanganeso por el mineral pirolusita (MnO_2) con el fin de reducir los costos. Se evaluaron dos variantes de sustitución: la primera consiste en añadir el mineral con virutas de aluminio y coque (o residuos de electrodos) sobre la escoria del metal durante el proceso de reducción, en tanto que la segunda variante emplea el mineral de manganeso en lugar del de hierro durante el proceso de oxidación de las impurezas. Se encontró que ambas variantes son factibles y que la segunda resulta, además, ser más económica.

PALABRAS CLAVE: Acero al carbono, ferromanganeso, fusión, pirolusita, tecnología.

ABSTRACT

The traditional methods of steel production use the ferromanganese to obtain the percentage of Mn in the established mark according to the Cuban norm, but this compound is highly expensive. In the production of the Ac 35, it was substituted the ferromanganese by pirolusite (MnO_2) with the purpose of reducing the costs. It were evaluated two substitution variants; the first one consists on adding the mineral with aluminum chips and coke (or residuals of electrodes) on the scum of the metal during the reduction process; the second one uses the manganese mineral instead of that of iron during the process of oxidation of the sludges. It was

found that both variants are feasible and that the second also turn out to be more economic.

KEY WORDS: Carbon Steel, Ferromanganese, Fusion, Pirolusite, Technology.

INTRODUCCIÓN

Los métodos convencionales de producción de acero incorporan el ferromanganeso (FeMn) al horno para detener la oxidación del carbono y lograr la cantidad de manganeso requerida en la aleación; sin embargo, el alto costo de este compuesto ha llevado a la búsqueda de alternativas que disminuyan o eliminen su uso. Esta investigación tuvo como objetivo encontrar un sustituto para el FeMn en la producción de aceros al carbono, específicamente en el Ac 35. Como es conocido, el horno de arco con revestimiento básico permite la utilización de los períodos de oxidación y reducción en la tecnología de producción de acero (Kudrin, 1984; Morral, 1985), la cual, en el período de oxidación, utiliza mineral de hierro para lograr la oxidación del metal, la salida de los gases del baño metálico, y la obtención del carbono y del fósforo en la marca establecida.

En el período de reducción del acero se separa el azufre (en forma de CaS), se obtiene la composición química (manganeso y silicio, el porcentaje de silicio se logra con FeSi 45 o FeSi 75), se desgasifica y establece la temperatura necesaria para el vertido en los moldes y se extrae, por último, el metal del horno hacia la cazueta de vertido (previamente calentada a 700 – 900 °C) para la colada.

Las investigaciones preliminares mostraron que en Cuba existe gran cantidad de yacimientos de Mn.

A partir de esta información, se analizaron dos variantes de sustitución del FeMn por MnO₂. En la primera, se empleó el MnO₂ como elemento sustituto del ferromanganeso durante el proceso de reducción; para reducir el manganeso del mineral hacia el baño metálico, se emplearon virutas de aluminio y troceado de electrodos como elementos reductores, pero la escasa disponibilidad de las virutas de aluminio condujo a una segunda variante que prescinde de estos elementos reductores y en la cual el mineral de manganeso es introducido en lugar del mineral de hierro durante el proceso de oxidación.

MATERIALES Y MÉTODOS

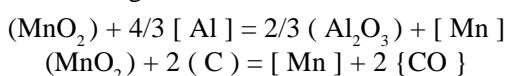
La investigación se desarrolló en la Empresa de Fundición de Hierro y Acero de la provincia de Holguín. La materia prima mineral utilizada (pirolusita -MnO₂-) procede del yacimiento Margarita de Cambute, localizado en la provincia de Santiago de Cuba. La certificación del productor mostró la composición química siguiente: 68 % MnO₂; 9 % SiO₂; 3,6 % FeO; 4,1 % CaO; 0,69 % MgO; 2,45 % Al₂O₃; 0,04 % P; 12,2 % pérdidas.

En el taller de acero se utiliza un horno de arco eléctrico con revestimiento básico, de 3 t de capacidad, donde ocurre el proceso completo de fusión desde el derretido hasta el afino final del metal. Esta empresa produce aceros, fundamentalmente de las marcas Ac 35 y Ac 45, según la norma cubana NC 10-16 del 80, la cual establece un contenido de 0,4 a 0,9 % de Mn en su composición química.

Para cada variante se realizaron ensayos mecánicos tradicionales a las probetas.

Variante 1

Consiste en enriquecer el metal durante el proceso de reducción; para ello se añade mineral de manganeso, luego coque o residuos de electrodos y virutas de aluminio (mezclados) sobre la escoria del metal. De esta manera, el Mn se reduce y pasa al baño metálico. Los estudios teóricos sobre las condiciones de trabajo del horno de arco eléctrico con revestimiento básico (Moya, 1989), demuestran que existen las condiciones termodinámicas necesarias para que en el intervalo de temperatura entre 1 540 - 1 560 °C ocurran las reacciones siguientes:



Cuando se utiliza el óxido de hierro como oxidante, el manganeso que trae la carga metálica, después del período de oxidación, se oxida un 50 % y luego de

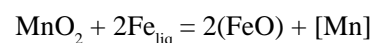
introducido el mineral de manganeso se oxida un 25 %, por ello se consideró necesario aumentar en 0,54 el porcentaje de manganeso. Se calculó, entonces, que para lograr la composición química requerida debían introducirse al horno 21 kg de Mn, para lo cual se requerían, según cálculos, como mínimo 49,6 kg de pirolusita; sin embargo, como se conoce que la reducción del Mn ocurre escalonadamente: MnO₂ -> Mn₂O₃ -> Mn₃O₄ -> MnO (en las condiciones de reducción del horno de arco eléctrico, los óxidos de manganeso con facilidad se reducen hasta MnO y luego reaccionan con los elementos reductores), y parte del Mn en forma de óxido se queda en la escoria y otra pasa al metal, se decidió aumentar hasta un 42 % la cantidad de mineral de manganeso para introducir en el horno. De esta forma, los cálculos preliminares revelaron que era necesario introducir en cada colada: 70 kg de mineral, 9 de virutas de aluminio y 6 de troceado de electrodos. Vale decir que tanto las virutas como el troceado de electrodos utilizados para la reducción del Mn a partir del MnO₂ son desechos de la producción (Navas y Batista, 1995).

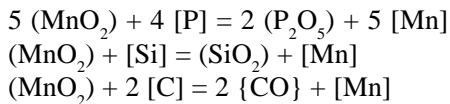
Metodología experimental

1. Luego de que ocurra la oxidación, se toma una muestra de acero y se determina el porcentaje de Mn con ayuda del ESPECTROCAST (Spectro Analytical Instruments GMBH).
2. Una vez conocido el porcentaje de Mn en el acero líquido, se añade pirolusita, y luego la mezcla de troceado de electrodos y virutas de aluminio.
3. Se toman muestras cada cinco minutos para verificar, mediante análisis de composición química, el comportamiento del Mn.
4. Se saca el metal del horno para la colada de los moldes.

Variante 2

Esta variante se sustenta en el hecho de que en el mineral de manganeso existe un alto porcentaje de oxígeno (68 % MnO₂), por lo que es posible usarlo en lugar del mineral de hierro para la oxidación de las impurezas. Si durante los períodos de fusión y oxidación existe mineral de Mn en la composición de la escoria, debido a la descomposición del MnO₂ habrá MnO, el que provoca la ruptura de la relación de equilibrio $L = (\text{MnO}) / [\text{MnO}]$ al aumentar el (MnO) respecto al [MnO], el oxígeno comienza a oxidar los elementos químicos de la carga y el manganeso pasa al metal por medio de las reacciones siguientes:





Con la ocurrencia de estas reacciones se crean las condiciones necesarias para la oxidación de los elementos Fe, P, Si y C, y la reducción del Mn; por tanto, es posible la sustitución del mineral de Fe y el ferromanganeso por mineral de manganeso.

La cantidad de mineral de Mn necesaria para utilizar en la carga, a fin de disminuir el porcentaje de P y C hasta la marca deseada, se determina matemáticamente (Navas y Batista, 1991) a partir de conocer que la carga metálica es de 2 500 kg, que el horno es de arco eléctrico con revestimiento básico con capacidad de 3 t, la composición química de la carga, y que el mineral de Mn posee 68 % de MnO_2 en 1 kg de mineral y el metal obtenido es Ac 35, que tiene de 0,4 – 0,9 % Mn. En esta variante se utilizó una carga de 80 kg de MnO_2 .

Metodología experimental

1. Conociendo el porcentaje de Mn en el metal, se añade el 50 % del mineral de Mn para la oxidación de las impurezas y transcurridos 20 minutos se añade el 50 % restante.
2. Cada 5 minutos se toman muestras para determinar el comportamiento del Mn, hasta lograr el porcentaje de C y P establecidos.
3. En lo adelante, el proceso transcurre de forma tradicional (Suchkov, 1992).

RESULTADOS

Variante 1

Los elementos reductores (carbono y aluminio) cumplen su función y se logra sin dificultad el paso del Mn del mineral hacia el baño metálico (Tabla 1). Los mayores incrementos del contenido de Mn en el acero ocurren durante los primeros 5 minutos después de introducida la mezcla.

Luego de los primeros 15 minutos de añadida la mezcla a la escoria, ocurre una pequeña disminución del contenido de Mn en el baño metálico, debido a que comienza a salir en una reacción inversa, en forma de óxidos y sulfuros de manganeso. Por eso, cuando por alguna razón el metal debe permanecer más tiempo de lo establecido en el horno, se sugiere añadir sobre la escoria una capa de coque troceado (o restos de electrodos) con el objetivo de detener la disminución del contenido de Mn. Con esta variante tecnológica se obtiene la composición química adecuada y el contenido de manganeso (Tabla 2) dentro de la

marca establecida, según la norma cubana. La tabla 3 expone los valores que establece la norma para el contenido de Mn en el acero Ac 35.

Los resultados de los ensayos mecánicos (Tabla 4) mostraron que las propiedades del acero se encuentran dentro de los valores establecidos por la norma cubana (Tabla 5).

Esta variante tecnológica permite el ahorro de 7,81 USD/t; sin embargo, exige de un suministro sostenido de virutas de aluminio como elemento reductor. Atendiendo a que no todas las fundiciones tienen esta posibilidad, se propone una variante que no utiliza estos elementos reductores.

Variante 2

Los datos recogidos en la tabla 6 muestran que en los primeros 5 a 10 minutos después de añadido el mineral, se reduce la mayor parte del manganeso (pasa al baño metálico). Al igual que en la variante 1, entre los 15 y 20 minutos después de añadido el mineral el manganeso comienza a salir del baño metálico hacia la escoria, por lo que el añadirlo en dos partes (al 50 % cada una) garantiza un mayor porcentaje de manganeso en la aleación.

El resultado de la composición química final de tres de las coladas analizadas aparece en la tabla 7. La composición química del acero Ac 35 obtenido por esta variante está dentro de lo establecido en la norma cubana (ver Tabla 3, variante 1), fundamentalmente en lo relativo al contenido de manganeso; aunque las cantidades iniciales (muestra 1) son inferiores a las obtenidas en la variante 1, los resultados finales son superiores, lo cual demuestra lo acertado de añadir las cargas en dos partes (al 50 %).

Los ensayos mecánicos realizados a las probetas resultantes del vertido en los moldes, revelaron (Tabla 8) que las propiedades mecánicas del acero se ajustan a lo normado (ver Tabla 5, variante 1). Hay que agregar que en ambas tecnologías tiene lugar un aumento de la temperatura. Aunque inicialmente, después de añadido el mineral de manganeso, se experimenta una ligera disminución de la temperatura debido a la descomposición del MnO_2 ; transcurrido un tiempo que oscila entre los 10 y los 20 minutos, pasa cierta cantidad de MnO al baño metálico y se produce la oxidación de los elementos de la carga en una reacción exotérmica que provoca el aumento de la temperatura; esto, unido a la eliminación del ferromanganeso (la operación de carga, derretido y obtención del porcentaje de manganeso), disminuye el tiempo de fusión completo en 4 min.

Vale decir que ambas tecnologías pueden ser utilizadas, además, en la metalurgia secundaria con

utilización de escoria espumosa, como es el caso de Antillana de Acero en La Habana y ACINOX de Las Tunas.

CONCLUSIONES

1. Las dos variantes analizadas permiten sustituir el ferromanganeso por el mineral de manganeso (pirolusita), sin que se afecte la composición química ni las propiedades mecánicas del acero.
2. Desde el punto de vista operativo, las variantes propuestas no difieren de la tradicionalmente empleada, por lo que su implementación es viable.
3. La segunda variante es mucho más económica y disminuye el tiempo de fusión.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

KUDRIN, V. A., 1984: *Metalurgia del acero*, Moscú, Mir, 424 pp.
 MORRAL, F. R., 1985: *Metalurgia general*, Barcelona, Reverté, 695 pp.
 MOYA, B.B., 1989: *Teoría de los procesos de fusión*, Leningrado, Construcción de maquinaria, 328 pp.
 NAVAS, M.E Y C.A. BATISTA, 1991: *Métodos de cálculo en fundición*, Universidad de Holguín Oscar Lucero Moya, Holguín, 190 pp.
 -----, 1995: *Metalurgia de la fundición ferrosa*, Universidad de Holguín Oscar Lucero Moya, Holguín, 350 pp.
 NC- 10 -16: 1980 (Cu). Producción de aceros al carbono. Aprobada: 1980. Vigente: diciembre 2005.
 SUCHKOV, A. N., 1992: "Fusión del acero en hornos eléctricos", curso de postgrado, Universidad de Holguín Oscar Lucero Moya, (2 nov - 4 dic), 30 pp.

TABLA 1. COMPORTAMIENTO DEL MN DESPUÉS DE AÑADIDA LA MEZCLA

No. de colada	Tiempo en minutos	No. muestra	% de Mn	Comportamiento del Mn en %
1	0	1	0,23	...
	5	2	0,40	+ 0,17
	10	3	0,47	+ 0,07
	15	4	0,65	+ 0,18
	20	5	0,62	- 0,03
2	0	1	0,26	...
	5	2	0,40	+ 0,14
	10	3	0,45	+ 0,05
	15	4	0,55	+ 0,10
	20	5	0,52	- 0,03
3	0	1	0,18	...
	5	2	0,35	+ 0,17
	10	3	0,52	+ 0,17
	15	4	0,49	- 0,03
	20	5	0,47	- 0,02
4	0	1	0,15	...
	5	2	0,44	+ 0,29
	10	3	0,62	+ 0,18
	15	4	0,53	- 0,09
	20	5	0,52	- 0,01
5	0	1	0,07	...
	5	2	0,25	+ 0,18
	10	3	0,39	+ 0,14
	15	4	0,48	+ 0,09
	20	5	0,46	- 0,02

TABLA 2. COMPOSICIÓN QUÍMICA FINAL DEL AC 35 EN SUS 5 COLADAS					
No. colada	Composición química %				
	C	Si	Mn	P	S
1	0,35	0,52	0,62	0,036	0,025
2	0,34	0,51	0,52	0,032	0,012
3	0,36	0,46	0,47	0,025	0,031
4	0,36	0,50	0,52	0,020	0,020
5	0,38	0,38	0,46	0,030	0,025

TABLA 3. COMPOSICIÓN QUÍMICA (EN %) DEL AC 35 SEGÚN LA NORMA CUBANA				
C	Si	Mn	Pmáx.	Smáx.
0,32 - 0,40	0,20 - 0,52	0,40 - 0,90	0,045	0,040

TABLA 4. PROPIEDADES MECÁNICAS OBTENIDAS				
No. de probetas	Resistencia a la tracción, MPa	Elongación %	Extricción %	Dureza Brinell, HB
1	510	14	30	175
2	500	13	26	175
3	490	15	27	170
4	510	14	27	175
5	500	15	30	170

Observación: El número de probetas se corresponde con el número de colada.

TABLA 5. PROPIEDADES MECÁNICAS DEL AC 35 SEGÚN LA NORMA			
Resistencia a la tracción, MPa	Elongación %	Extricción %	Dureza Brinell, HB
490	15	25	166 -183

TABLA 6. COMPORTAMIENTO DEL MN DESPUÉS DE AÑADIR EL MINERAL PARA OXIDAR LAS IMPUREZAS				
No. de colada	Tiempo en minutos	No. muestras	% de Mn	Comportamiento del Mn en %
1	0	1	0,01	...
	5	2	0,10	+ 0,09
	10	3	0,26	+ 0,16
	15	4	0,36	+ 0,10
	20	5	0,27	- 0,09
	25	6	0,19	- 0,08
	30	7	0,52	+ 0,33
	35	8	0,62	+ 0,10
	40	9	0,67	+ 0,05
	45	10	0,70	+ 0,03
2	0	1	0,18	...
	5	2	0,20	+ 0,02
	10	3	0,48	+ 0,28
	15	4	0,50	+ 0,02
	20	5	0,38	- 0,12
	25	6	0,49	+ 0,11
	30	7	0,53	+ 0,04
	35	8	0,73	+ 0,20
	40	9	0,74	+ 0,04
3	0	1	0,13	...
	5	2	0,18	+ 0,05
	10	3	0,33	+ 0,15
	15	4	0,44	+ 0,11
	20	5	0,36	- 0,08
	25	6	0,47	+ 0,11
	30	7	0,54	+ 0,07
	35	8	0,72	+ 0,18
	40	9	0,74	+ 0,02

TABLA 7. COMPOSICIÓN QUÍMICA FINAL DEL AC 35					
No. colada	Composición química %				
	C	Si	Mn	P	S
1	0,37	0,52	0,70	0,026	0,025
2	0,35	0,51	0,74	0,032	0,020
3	0,36	0,30	0,74	0,020	0,030

TABLA 8. PROPIEDADES MECÁNICAS OBTENIDAS				
No. de probetas	Resistencia a la tracción, MPa	Elongación %	Extricción %	Dureza Brinell, HB
1	490	15	25	170
2	500	13	26	175
3	510	13	27	175