

Tecnología de desulfuración de fundiciones grises con el fin de obtener hierro con grafito esferoidal

A. Batista Cabrera *, U. Ordoñez Hernández **

* Universidad de Holguín *Oscar Lucero Moya*

Facultad de Ingeniería. Departamento de Procesos Tecnológicos.

Ave. De Los Libertadores. Reparto Piedra Blanca .Holguín. Cuba

** Instituto Superior Politécnico *José Antonio Echeverría* (ISPJAE).

Facultad de Ingeniería Mecánica. Departamento de Tecnología de Construcción de Maquinarias

Calle 116 s/n, CUJAE, Marianao 15, Ciudad de la Habana, Cuba.

Teléfono: (537)-202267, Fax: (537)-277129 E-mail: mecanica@cujae.ispjae.edu.cu

(Recibido el 11 de febrero de 1999; aceptado el 29 de febrero de 1999)

Resumen

En el siguiente trabajo se describe una tecnología de desulfuración del hierro fundido gris, tomando como base el ya conocido método de Volianik (1). En este caso se modificaron algunos parámetros del citado método, adecuándolos a las condiciones existentes en la Empresa de Fundición de Hierro y Acero de Holguín.(E.F. H. A.)

Como agente desulfurante se empleó carburo de calcio empleado por Volianik. Como agente activador del desulfurante se utilizó aire comprimido seco. El desulfurante con la granulometría apropiada fue introducido en la cazuela con hierro fundido a 1460 °C, por medio de un dispositivo diseñado y construido para este fin.

Una gráfica con la dependencia entre el tiempo de soplado y el rendimiento fue obtenida. Como resultado se logró establecer una tecnología de desulfuración que permite disminuir el contenido de azufre en el hierro fundido desde 0,067 hasta 0,0148% para un rendimiento de 78%.

Palabras claves: Hierro gris, desulfuración, hierro nodular.

1. Introducción

Es conocido que el efecto de modificación principalmente disminuye entre los 5-10 seg. después de la introducción del modificador. Es por eso que para un mayor aprovechamiento del efecto de modificación se comenzó a realizar la modificación dentro del molde(in mold process), el cual consiste en realizar el proceso de modificación dentro de una cámara de reacción construida dentro del propio molde.

Este proceso a pesar de la disminución del metal útil debido a la pérdida del mismo en la cámara de reacción, tiene grandes ventajas en cuanto a otros métodos de obtención del hierro con grafito esferoidal; economía del modificador (asimilación del Mg entre 80y 85%), simplificación del proceso productivo, disminución del piroefecto, aumento de las propiedades mecánicas y poca presencia o eliminación casi total de carburos libres en la estructura lo que trae como consecuencia que se pueda prescindir del tratamiento térmico.

Dentro de las exigencias tecnológicas para la producción del HGE mediante este proceso es de vital importancia el control del contenido de azufre dentro de la aleación base, el cual no debe ser superior al 0.015%. En caso contrario el rendimiento en la nodulización será menor que el establecido así como provocará la necesidad de un gasto excesivo de nodulizante y la utilización de una cámara de reacción de mayor volumen, disminuyendo el porcentaje de metal útil y aumentando el costo de la pieza.

En la EFHA de Holguín se cuenta con un taller para la producción de hierro fundido gris el cual tiene como agregado de fusión un horno de inducción con revestimiento ácido en el cual es imposible realizar ningún tipo de tratamiento metalúrgico de desulfuración. Haciendo un estudio de factibilidad para la producción de hierro nodular en dicha empresa se realizó un análisis de la composición química del hierro producido, obteniéndose como resultado que debido al uso de chatarra de hierro procedente de hornos de cubilote, el porcentaje de azufre se encontraba en un valor promedio de 0.067. Es evidente que este valor es

excesivamente alto, lo cual no cumple con los requisitos indispensables para la producción de dicha aleación. Por lo tanto fue planteada la tarea de aplicar una tecnología capaz de llevar el contenido de azufre en el metal base a los niveles requeridos para la obtención del hierro nodular mediante el proceso In - mold.

Para la ejecución de este trabajo se comenzó por realizar un estudio de diferentes métodos de desulfuración así como de la termodinámica de las reacciones del S con diferentes elementos.

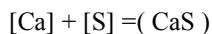
La actividad del azufre en el hierro fundido depende de la composición del mismo. Las impurezas como el carbono y el silicio aumentan la actividad de este elemento en el hierro fundido líquido ocupando su lugar como si expulsaran el azufre de las microcelulas de la estructura del metal líquido. Esto significa que es más fácil desulfurar una aleación con alto porcentaje de carbono y silicio que una aleación con menor cantidad de estos elementos (2).

El azufre es un elemento tensoactivo, debido a lo cual en la superficie de separación de las fases la concentración de azufre es mayor que por todo el volumen de la disolución. Por esta razón, el mayor efecto lo proporcionan aquellos métodos de desulfuración que aseguran el aumento del área de la superficie de contacto entre el metal y la fase que se esta desulfurando (mezclado artificial del metal con escorias sintéticas, insuflado en el metal de los elementos desulfurantes previamente triturados en forma de polvos, etc.).

Los elementos que forman sulfuros cuya energía libre de formación (ΔG°) es menor que la obtenida durante la formación de los compuestos de azufre con hierro, pueden servir como desulfurantes. Tales elementos son Mn, Mg, Na, Ca y otros, así como el Cerio y demás metales de las tierras raras. Todos estos elementos se utilizan en la practica.

Realizando un análisis de los cálculos de energía libre presente en la formación de los sulfuros de calcio se pudo determinar que entre 1227 y 1627 ° C el valor de la energía libre del sulfuro de calcio $\Delta G^\circ_{\text{CaS}} \approx -395 \div -298 \text{ kJ / mol}$, muy por debajo de los valores de la formación del MgS, Na_2S , MnS, FeS y otros. Es decir que en este caso se considera apropiada la elección de un desulfurante a base de calcio debido a su alta afinidad con el azufre así como por ser un elemento barato y no deficitario (3).

La interacción del Ca con el azufre disuelto en el metal se puede representar a través de la siguiente reacción:



Según datos de I. V. Machikin (4), la variación de la energía libre al ocurrir la reacción anterior se puede determinar por las siguientes formulas:

$$\Delta G^\circ_{\text{CaS}} = -421108 + 86.4 T ; \text{ J/mol a } t < 1487^\circ \text{ C}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{CaS}} = -566808 + 171.4 T ; \text{ J/mol a } t > 1487^\circ \text{ C}$$

Haciendo un análisis de diferentes métodos de desulfuración fuera del horno y del carácter termodinámico de las reacciones de interacción del azufre con diferentes elementos se llega a dos conclusiones importantes; la primera es que la estabilidad de cualquiera de los sulfuros de Ca, Mg, Mn, etc., aumenta con el incremento de la temperatura y se hacen más espontáneas las reacciones de formación de los mismos por encima de la temperatura de 1487 °C. De esta manera, a las temperaturas propias para la producción de hierro no son de esperar altos valores de rendimiento en el proceso de desulfuración. La segunda conclusión fue que era necesario buscar un método que facilitara mayor rendimiento estimulado por la cinética de las reacciones.

Después de analizadas diferentes tecnologías para la desulfuración, en las cuales se aceleraba el proceso mediante el aumento de la cinética de las reacciones ,se decidió utilizar el denominado método de Volianik, modificándolo mediante el cambio del desulfurante y el agente activador.

El desulfurante empleado en el método de Volianik es el carbonato de sodio, (Na_2CO_3), sin embargo en este caso fue necesario elegir entre la caliza (CaCO_3) y el carburo de calcio (CaC_2), decidiéndose la utilización del carburo teniendo en cuenta el carácter menos endotérmico de su descomposición en comparación con la caliza así como la estabilidad del mismo. Como se sabe la caliza se descompone con la humedad ambiental y es necesario almacenarla en contenedores especiales.

El agente activador utilizado por Volianik fue el argón, el cual es un elemento muy deficitario en nuestro país y de alto costo, por lo que se decidió experimentar con aire comprimido seco.

2. Desarrollo

Para la ejecución del trabajo fueron planteados dos objetivos:

1-El desarrollo de una tecnología de desulfuración por el método de Volianik con variación en el tipo de desulfurante y el agente activador.

2-Determinar como varia el rendimiento en la desulfuración en dependencia del tiempo de soplado, manteniendo constante la temperatura, el porcentaje de desulfurante y la presión del agente activador.

Para la ejecución de los experimentos se contó con las siguientes condiciones: Horno de inducción de frecuencia industrial con revestimiento ácido y capacidad de 6 ton. Compresor de aire de 6 atm. Dispositivo para el soplado del desulfurante. Cazuela de vertido de 130 Kg. El desulfurante utilizado fué carburo de calcio servido por el CAI Guatemala de la provincia de Holguín con granulometría 0.63 según la norma GOST.

Con el objetivo de comprobar la efectividad del CaC_2 así como para tener una idea de la cantidad necesaria de Carburo a utilizar se realizaron unas pruebas preliminares donde se tomó 2% y 4% (de la capacidad de metal en la cazuela) de Carburo de Calcio y se procedió a realizar la desulfuración, colocando el desulfurante en el fondo de la cazuela y vertiendo el metal a 1360 °C aproximadamente.

Se obtuvieron los siguientes resultados.

Experimento No. 1

(2% CaC_2)

$$R = \frac{Si - S_f}{Si} \cdot 100\%$$

$$R = \frac{0.12 - 0.10}{0.12} \cdot 100\%$$

$$R = 16.6\%$$

Experimento No. 2

(4% CaC_2)

$$R = \frac{Si - S_f}{Si} \cdot 100\%$$

$$R = \frac{0.12 - 0.06}{0.12} \cdot 100\%$$

$$R = 50\%$$

Donde:

R: Rendimiento de la desulfuración.

$Si - S_f$: Porcentaje de azufre antes y después de la desulfuración respectivamente.

El porcentaje de azufre fue determinado por el método endométrico.

Una vez concluida la prueba se pudo comprobar que el Carburo a utilizar era efectivo y que se podía utilizar un 3% del peso de metal en la cazuela.

Para realizar el experimento se analizaron los posibles parámetros que influyen en el método de desulfuración.

- 1- Temperatura de vertido.
- 2- Porcentaje de desulfurante.
- 3- Presión de soplado del desulfurante.
- 4- Tiempo de soplado del desulfurante.

- La temperatura de vertido se fijó en el límite de 1460 °C con el objetivo que después del soplado permaneciera alrededor de los 1420 °C, rango aconsejable para la producción del hierro con grafito esferoidal.
- La cantidad de desulfurante se mantuvo en un 3% de la masa de metal. Esto se hizo porque con 4% de desulfurante y sin ningún agente activador se logró un rendimiento del 50%. Se deduce que siendo activado el contacto desulfurante - metal con menos cantidad de CaC_2 se logrará efectos similares. Otra razón es la poca densidad del Carburo de Calcio y el usar 4% obliga a emplear un dispositivo de soplado muy voluminoso pues debe contener esa cantidad de desulfurante.
- La presión de soplado se mantiene constante a 6 atm lo que es suficiente para impulsar el desulfurante y es la más comúnmente utilizada en los talleres de fundición.
- El tiempo de soplado, se tomó como una variable con intervalo de 1 min.

El siguiente paso consistió en el diseño y construcción del dispositivo de soplado cuyo esquema y principio de funcionamiento se observa en la figura 2.

Antes del soplado se aconseja crear una escoria básica en la cazuela introduciéndole 1% de Cal o Caliza.

Tabla 1. Parámetros del experimento.

No. del experimento	Tiempo de soplado (min.)	Temperatura del metal (°C)	% de des. (CaC_2)	Presión (atm)
1	1	1460	3	6
2	2	1460	3	6
3	3	1460	3	6
4	4	1460	3	6

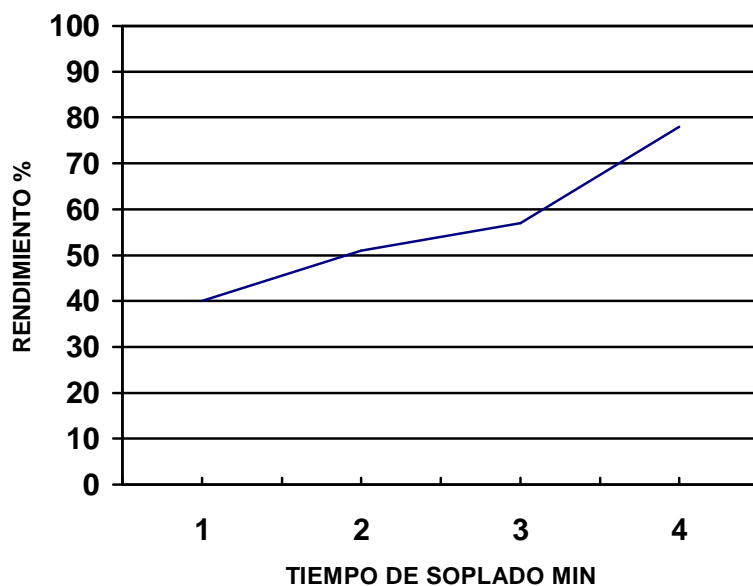


Fig. 1. Influencia de tiempo de soplado sobre el rendimiento en la desulfuración.

Tabla 2. Resultados obtenidos.

Muestra	% S Metal Base	% S después de la desulfuración.	% Rendimiento
1	0.067	0.04	40
2	0.067	0.0323	51
3	0.067	0.0298	57
4	0.067	0.0148	78

Para la ejecución de los experimentos fue diseñado y construido un dispositivo especial para facilitar el soplado del desulfurante.

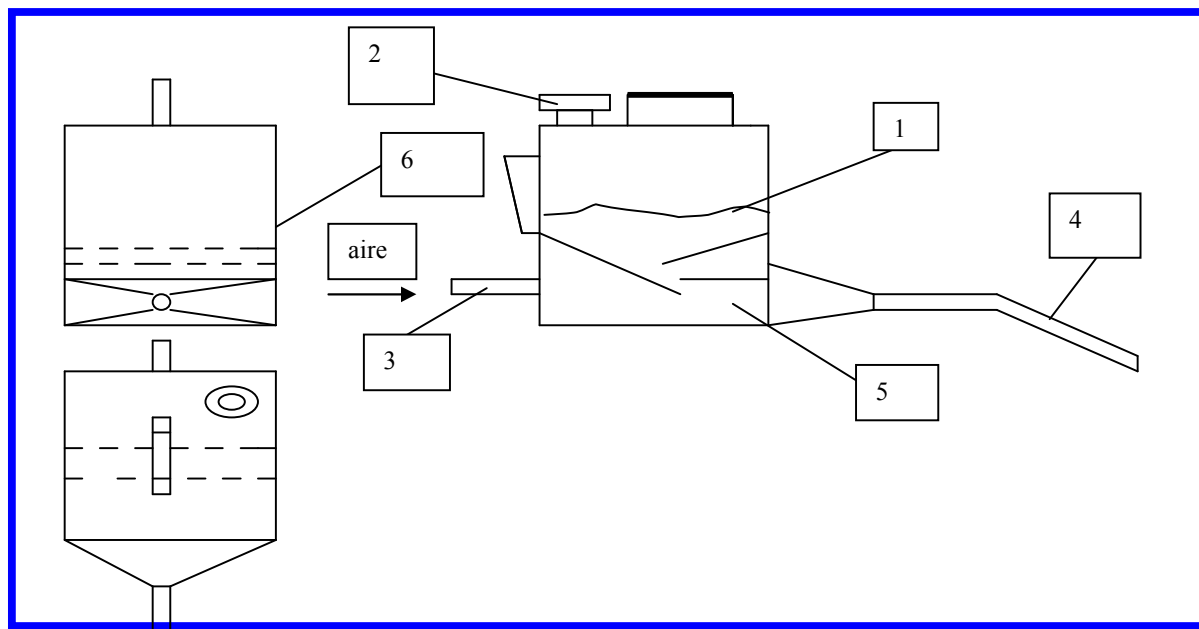


Fig.2. Dispositivo para el soplado del desulfurante.

El dispositivo esta conformado por un cuerpo (6) soldado de planchas de acero al carbono. Su principio de funcionamiento es el siguiente: A través de la tapa (2), la cual se debe asegurar con una junta para su hermetización, se introduce el desulfurante (1), y se cierra la misma, luego se introduce el tubo de soplado (4) previamente revestido y se sumerge en el metal. Se abre la válvula de aire y éste penetra al dispositivo por medio del tubo de entrada de aire (3), el desulfurante se mezcla en la cámara de mezclado (5) saliendo hacia la cazuela por el tubo (4).

3. Análisis de los resultados

Por los resultados obtenidos se demostró que es factible la aplicación de la desulfuración en cazuela aplicando el método experimentado anteriormente con resultados aceptables siempre y cuando se garantice que el aire comprimido carezca de humedad para evitar la gasificación del metal. Los valores de rendimiento obtenidos se encuentran por debajo de los logrados por Volianik, pero se ha de tener en cuenta que se realizaron algunas variaciones con respecto a la tecnología aplicada por este. En la figura 1 se muestra la dependencia entre el tiempo de soplado y la eficiencia de la desulfuración.

Se observa que la dependencia del rendimiento de la desulfuración en relación con el tiempo de soplado es aproximadamente lineal. Esto probablemente se debe al aumento del área de contacto desulfurante-metal, existiendo la posibilidad de que a medida que aumente el tiempo de soplado siga en aumento el rendimiento. La limitación en este caso está en la capacidad del dispositivo de soplado que se empleó. No fue factible experimentar con mayor cantidad de desulfurante, sin embargo, partiendo de que el contenido de azufre inicial en la aleación base es de 0.067 y de que el propósito de esta tecnología es el de lograr el porcentaje adecuado para lograr la nodulización en el molde, el valor final obtenido (0.0148) es adecuado desde el punto de vista práctico. Se considera que es posible obtener mayores valores de rendimiento aumentando la temperatura a la cual se realiza el soplado pues es conocido que uno de los parámetros que influyen en el proceso de desulfuración, es la viscosidad del metal tratado, la cual disminuye con el aumento de la temperatura. En los experimentos realizados la temperatura utilizada fue de 1460 °C y como se puede observar se lograron resultados satisfactorios sin que la temperatura final fuera insuficiente para el proceso de nodulización en el molde. (Alrededor de 1420 °C después del soplado).

En las pruebas previas, realizadas con la finalidad de comprobar la efectividad del carburo así como con el fin de tener una idea de la cantidad de desulfurante a utilizar, se dedujo que aproximadamente con el 3% del mismo en

relación con la masa del metal era suficiente. En el caso de realizar los experimentos con 4% de desulfurante hubiera sido necesaria la construcción de un dispositivo de soplado muy voluminoso y por lo tanto poco manuable. Es evidente que la utilización de una mayor cantidad de carburo traería como consecuencia mayor rendimiento en la desulfuración, pero utilizando 3% de desulfurante en la cazuela se logran resultados favorables en relación con el objetivo final del proceso de desulfuración.

Un tiempo de soplado excesivo provocará la caída de la temperatura y por lo tanto una disminución del rendimiento en la desulfuración, así como se correría el riesgo de alejarse de los parámetros indicados para la nodulización en el molde en cuanto a temperatura.

La presión de soplado utilizada es la adecuada, pues valores menores de la misma serían insuficientes para lograr una mezcla efectiva del carburo con el metal. No fue factible el uso de mayores valores de presión debido a las condiciones propias del taller donde se realizaron los experimentos.

La granulometría del carburo utilizado no debe ser superior a la del tamiz 0.63 de la norma GOST. En caso contrario el mismo no fluye ni se esparce con la velocidad requerida. En pruebas realizadas con granulometría 1.00 y 1.6 no se obtuvieron resultados satisfactorios. Es recomendable el carburo recepcionado por el CAI Guatemala de la provincia de Holguín.

4. Conclusiones

Sobre la base de los experimentos realizados y el análisis de los resultados, se pueden expresar las siguientes conclusiones:

1. Es totalmente aplicable el método de desulfuración de Volianik utilizando carburo de calcio como desulfurante y aire comprimido seco como agente activador del mismo.
2. El tiempo de soplado es una variable que influye directamente sobre el rendimiento de la desulfuración y a medida que este aumenta aumentará el rendimiento dentro de los límites del experimento realizado.
3. La utilización de 3% de desulfurante en relación con la masa del metal en la cazuela es suficiente como para disminuir el contenido de azufre hasta el 78% del azufre inicial después de 4 minutos de soplado.

Bibliografía

1. G. Podrzuski., G. Kalata. Metodos Modernos para la Fusion del Hierro. Edit Slanska, 1974, (en idioma polaco).
2. B. T. Boyle .Termodinámica de los procesos metalúrgicos. Información Científico Técnica de la A.F.S. (1991) No 1.
3. C.A. Domas Desulphurisation of hot metal with Calcium. The Iron Age 1982.
4. V. Machikin. Aumento de la calidad de las aleaciones Ferrosas. Edit. Kiev. 1981.160 pág.

A desulfuration technology for gray iron in order to obtain spheroidal graphite iron

Abstract

A desulfuration technology for gray cast iron is shown based on the well-known Volianik's desulfuration method. In this case some of its parameters were modified, for fitting them to the existent conditions in the Empresa de Hierro Fundido y Acero de Holguín (E.F. H. A.).

As desulfuration agent calcium carbide was used instead of lime, as it is usually employed by Volianik.

Dry compressed air was used as activating agent for the calcium carbide. This one, with the proper grain size it was introduced in a ladle containing 160 RG of melted gray iron at 1460 °C, by means of a mixing device designed and constructed by the authors.

A graphic dependence between air compressed blowing time and desulfuration efficiency was obtained.

As a result, a desulfuration technology which permits decrease melted gray iron sulfur contain, from 0,067 till 0,0148 %, was obtained for a yield of 78 %.

Key words: Gray iron, desulfuration, ductile iron.

I Taller Científico de la Metalúrgia

Septiembre 12 - 15, 2000, La Habana, Cuba



TEMAS PRINCIPALES

Beneficio de minerales, Ciencia de materiales metálicos y cerámicos, Obtención de metales, aleaciones y refractarios, Procesos de conformación, Fundición de piezas, Sistemas de ingeniería y control para la industria Metal-Mecánica, Protección de medio ambiente en la industria metalúrgica, Tecnologías de reciclaje de materiales metálicos y cerámicos, Hornos metalúrgicos

Para enviar resúmenes o solicitar información adicional

Comité Organizador CCIM'2000
Instituto Superior Politécnico José Antonio Echeverría
Facultad de Ingeniería Mecánica
Calle 127 s/n, CUJAE, Marianao 15, Ciudad de La Habana, Cuba
Teléfono: (537) 20 2267 Fax: (537) 27 1208
E-mail: ccim@mecanica.ispjae.edu.cu