

**Termotratamiento con carbón vegetal del material manganífero recuperado a partir de  
baterías desechadas**

**Juan José Sánchez Rojas**

**Edgar Iván Nieto Arango**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Metalúrgico**

**Director**

**Pedro Luis Delvasto Angarita**

**Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales**

**Universidad Industrial de Santander**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales**

**Bucaramanga**

**2020**

### Dedicatoria

*A Dios en primer lugar.*

*A mis abuelos Luis Eduardo Sánchez y Belén Pérez por todo el cariño, apoyo y dedicación  
que han tenido a lo largo de este proceso.*

*A mis padres, Juan Carlos Sánchez y Esperanza Rojas por el esfuerzo y motivación.*

*A Jennifer Álvarez por su compañía y colaboración en todos los momentos de dificultad.*

*A mis compañeros y amigos Edgar Nieto, Sandra Usma, Andrés Quintana, Stiven Duran, Jose  
Jiménez, Sebastián Acosta, Nicolas Cabrera, Juan Rodríguez y a la selección de futbol sala, por  
hacer más agradable todo el proceso en mi formación como profesional.*

***Juan José Sánchez Rojas***

### Dedicatoria

*A Dios en primer lugar, porque toda la gloria sea para él siempre.*

*A mis padres Edgar Nieto y Olga Lucia Arango Gómez, porque ustedes son el motor de mi vida y la razón de todos mis triunfos y metas profesionales a alcanzar. Nunca tendré como pagar todo el esfuerzo y sacrificio que han hecho, para darnos siempre el mejor de los ejemplos a mi hermana y a mí, los amo.*

*A mi hermana Leidy Jeanne Nieto Arango, gracias a ti por el apoyo incondicional en todo momento, por tu amor, cariño y motivación a ser cada día mejor persona y alcanzar todos mis sueños.*

*A mi novia Laura Marcela Rey Durán, gracias por creer en mí a pesar de todo, por apoyarme en los momentos de dificultad y por mostrarme lo bonito que es hacer las cosas de la forma correcta siempre.*

*A mis tíos y padrinos Sandro Arango Gómez y Martha Cecilia Arango Gómez por el ejemplo y apoyo brindado durante toda mi formación profesional.*

*A mi compañero de proyecto de grado, amigo y parcerero Juan José Sánchez Rojas, por la confianza y dedicación puesta en este proyecto, y la amistad de todos estos años. Lo quiero mucho mi hermano.*

*A todas y cada una de las personas, conocidos, profesores y amigos que hicieron parte de mi paso por la universidad, los llevo en el corazón.*

***Edgar Iván Nieto Arango***

### Agradecimientos

Al profesor Pedro Luis Delvasto Angarita por todo su apoyo incondicional, colaboración, dedicación, tiempo, confianza y paciencia en la realización de este proyecto. Nuestra gran admiración y respeto para usted.

A la Universidad Industrial de Santander, la escuela de Ingeniería Metalúrgica y todo el personal docente que hizo parte de nuestra formación como profesionales.

Al laboratorio de Rayos X, del Parque Tecnológico Guatiguará, de la Universidad Industrial de Santander, por los servicios prestados en difracción de rayos X, para la realización de este proyecto.

Al Laboratorio de Microscopia, de la Universidad Industrial de Santander, al doctor Carlos Alberto Ríos Reyes y al geólogo Carlos Alberto Villarreal Jaimes, por los servicios prestados de microscopia electrónica de barrido (SEM) en la presente investigación.

A Ambrosio Carrillo, Javier Gaitán, Juan Domingo, Mario y demás técnicos de la Escuela de Ingeniería Metalúrgica por el apoyo y colaboración brindada en cada uno de los laboratorios cursados durante la carrera y el desarrollo del presente proyecto.

Al ingeniero Luis Charris por su apoyo y colaboración en la capacitación del programa H.S.C. Chemistry 6.0.

Juan José Sánchez Rojas, Edgar Iván Nieto Arango

## Contenido

	Pág.
Introducción .....	16
1. Objetivos .....	18
1.1 Objetivo General .....	18
1.2 Objetivos específicos .....	18
2. Fundamentación teórica y estado del arte .....	19
2.1 Las pilas alcalinas: generalidades .....	19
2.2 Procesos típicos de reciclaje de pilas alcalinas gastadas .....	19
2.3 Principios de reducción de óxidos metálicos con carbono sólido.....	20
2.4 Carbón vegetal como agente reductor.....	21
2.5 Pellets autorreductores .....	23
3. Metodología experimental .....	24
3.1 Obtención de las materias primas .....	24
3.2 Caracterización de las materias primas.....	25
3.2.1 Caracterización del carbón vegetal. ....	25
3.2.2 Caracterización del polvo de las pilas alcalinas.....	25
3.2.3 Caracterización de la bentonita. ....	26
3.3 Determinación de las condiciones de aglomeración.....	26
3.4 Establecimiento de las condiciones termodinámicas de reducción .....	28

3.5 Diseño del tratamiento térmico y ensayos de reducción en el horno.....	28
3.6 Análisis mineralógico, micro-químico y microestructural de los aglomerados .....	31
3.6.1 Análisis mineralógico y micro-químico de los aglomerados (pellets).....	31
3.6.2 Evaluación microestructural de los aglomerados. ....	32
4. Resultados .....	33
4.1 Resultados de aglomeración .....	33
4.2 Resultados diagramas de estabilidad .....	34
4.3 Resultados del tratamiento de reducción .....	35
4.4 Aspecto visual de los aglomerados .....	36
4.5 Análisis metalográfico de los aglomerados .....	37
4.6 Estudio micro-químico de los aglomerados por SEM-EDS .....	39
4.7 Análisis mineralógico de los aglomerados por DRX.....	43
5. Discusión de resultados.....	44
6. Conclusiones.....	48
Referencias Bibliográficas .....	49
Apéndices.....	53

## Lista de tablas

	<b>Pág.</b>
Tabla 1. <i>Composición y características fisicoquímicas del carbón vegetal eucalipto.</i> .....	25
Tabla 2. <i>Masa de los aglomerados en verde y pérdida de masa post-tratamiento a 100°C.</i> .....	33
Tabla 3. <i>Aglomerados después de termotratamiento de reducción.</i> .....	36
Tabla 4. <i>Composición micro-química de la muestra 1.</i> .....	40
Tabla 5. <i>Composición micro-química de la muestra 2.</i> .....	41
Tabla 6. <i>Composición micro-química de la muestra 3.</i> .....	42

**Lista de figuras**

	<b>Pág.</b>
<i>Figura 1.</i> Diagrama de Ellingham para los equilibrios termodinámicos de las reacciones de oxidación del manganeso y del carbono. ....	21
<i>Figura 2.</i> Esquema de temperatura y tiempo, aplicado durante el termotratamiento de los pellets autorreductores de material manganífero, recuperado a partir de pilas alcalinas desechadas A) Termotratamiento a 1000°C y B) Termotratamiento a 1200°C. ....	30
<i>Figura 3.</i> Diagrama de especiación simulado, obtenido mediante minimización de energía libre, considerando los componentes de los pellets autorreductores. ....	34
<i>Figura 4.</i> Diagrama de especiación simulado, obtenido mediante minimización de energía libre, considerando los componentes de los pellets autorreductores. ....	35
<i>Figura 5.</i> Cambios físicos de los pellets presentados en las etapas de (A) Mezcla en verde, (B) Secado a 100°C y (C) Reducción a 1200°C. ....	36
<i>Figura 6</i> (A) Partículas brillantes en los aglomerados post reducción. (B) Partículas brillantes en las paredes del crisol. ....	37
<i>Figura 7.</i> A) Micrografía de muestra 1 a 100°C, a magnificación original de 200X. (B) Micrografía de muestra 1 a 100°C, a magnificación original de 500X. ....	37
<i>Figura 8.</i> (A) Micrografía de muestra 2 a 1000°C, a magnificación original de 200X. (B) Micrografía de muestra 2 a 1000°C, a magnificación original de 500X. ....	38

*Figura 9.* A) Micrografía de muestra 3 a 1200°C, a magnificación original de 200X. (B) Micrografía de muestra 3 a 1200°C, a magnificación original de 500X. .... 39

*Figura 10.* A) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 1 a 100°C a 100X. B) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 1 a 100°C a 400X..... 40

*Figura 11.* A) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 2 reducida a 1000°C a 100X. B) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 2 reducida a 1000°C a 400X. C) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 2 reducida a 1000°C a 6000X. .... 41

*Figura 12.* A) Micrografía SEM con electrones retrodispersados de la muestra 3 reducida a 1200°C a 100X. B) Micrografía SEM con electrones retrodispersados de la muestra 3 reducida a 1200°C a 6000X..... 42

*Figura 13.* Difractogramas de rayos X de (abajo) termotratamiento a 100°C de la muestra 1, (centro) termotratamiento a 1000°C de la muestra 2, y (arriba) termotratamiento a 1200°C de la muestra 3..... 43

*Figura 14.* Diagrama de fases Mn-Zn. Tomada del (ASM internacional, 1992) ..... 47

**Lista de Apéndice**

	<b>Pág.</b>
Apéndice A. Balance estequiométrico para la fabricación de los aglomerados (pellets). .....	53
Apéndice B. Análisis químico y propiedades físicas de la bentonita, suministrada por Bentonitas Colombianas Ltda-Bentocol. ....	55
Apéndice C. Cuadro de referencias bibliográficas de condiciones de aglomeración. ....	56
Apéndice D. Resultados de análisis micro-químico SEM-EDS, para muestra 1 a 6000X.....	58
Apéndice E. Cálculo de la tasa de calentamiento. ....	59
Apéndice F. Pesos individuales de los aglomerados en verde.....	60
Apéndice G. Pesos individuales de los aglomerados después de 100°.....	61

## Resumen

**TÍTULO:** TERMOTRATAMIENTO CON CARBÓN VEGETAL DEL MATERIAL MANGANÍFERO RECUPERADO A PARTIR DE BATERÍAS DESECHADAS\*

**AUTORES:** Nieto Arango, Edgar Iván y Sánchez Rojas, Juan José\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Termotratamiento, reducción, aglomerados.

### DESCRIPCION:

Los metales pesados contenidos en las pilas alcalinas, generan grandes problemas en los ecosistemas del planeta. El reciclaje de estos elementos minimiza el impacto ambiental y da un uso alternativo a estos desechos, los cuales son aprovechados en la industria pirometalúrgica. En el presente trabajo de investigación, se estudió la posibilidad de recuperar manganeso, contenido en las pilas desechadas, a partir de un termotratamiento de reducción, utilizando carbón vegetal como agente reductor. El procedimiento comienza con la caracterización de las materias primas, los cálculos estequiométricos y la confección de un método práctico para producir pellets autorreductores, compuestos de material manganífero, carbón vegetal y bentonita. Para el diseño del termotratamiento fue necesario utilizar un software educativo de simulación, con el fin de establecer las condiciones termodinámicas apropiadas, para llevar a cabo la reducción. Las pruebas del termotratamiento se realizaron en un horno tubular con el fin de alcanzar las temperaturas propuestas, estas fueron 1000°C y 1200°C. Los resultados obtenidos del termotratamiento fueron evaluados mediante las técnicas de microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) y difracción de rayos x (DRX), en los cuales se pudo analizar: morfología, composición química y comportamiento autorreductor de los aglomerados. Finalmente, los aglomerados mostraron el comportamiento autorreductor que se esperaba, y su vez, el incremento del %Mn en las muestras de las pruebas realizadas en el horno tubular.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales Director Pedro Luis Delvasto Angarita Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales

**Abstrac**

**TITLE:** HEAT TREATMENT WITH CHARCOAL OF MANGANIFEROUS MATERIAL RECOVERED FROM DISCARDED BATTERIES\*

**AUTHORS:** Nieto Arango, Edgar Iván y Sánchez Rojas, Juan José\*\*

**KEY WORDS:** Heat treatment, reduction, agglomerates.

**DESCRITION:**

The heavy metals contained in the alkaline batteries generate great problems in the planet's ecosystems. The recycling of these elements minimizes the environmental impact and gives an alternative use to this waste in the pyrometallurgy industry. This research paper presents the possibility of recovering the manganese contained in the discarded batteries by using reduction heat treatment and using charcoal as a reducing agent. The procedure begins with the characterization of the raw materials, the stoichiometric calculations and the elaboration of a practical method to produce self-reducing pellets, composed of manganiferous material, charcoal, and bentonite. For the design of the heat treatment, an educational thermodynamics software was used, in order to establish the appropriate thermodynamic conditions, to carry out the reduction. The heat treatment tests were carried out in a tubular furnace to reach the proposed temperature (1000 ° C and 1200 ° C.). The results obtained from the heat treatment were analyzed using light microscopy, scanning electron microscopy (SEM-EDS) and x-ray diffraction (DRX) techniques, in which it was possible to analyze: morphology, chemical composition and self-reducing behavior of the agglomerates. Finally, the agglomerates showed the self-reducing behavior that was expected, and in turn, the increase of the % Mn in the samples of the tests carried out in the tubular furnace.

---

\* Proyecto de grado

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales Director Pedro Luis Delvasto Angarita Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales

## Introducción

En la actualidad se vive una época en la cual constantemente se interactúa con dispositivos o artefactos tecnológicos, que funcionan gracias a la energía producida por las pilas y baterías. Dicha situación ha desencadenado una serie de problemas a nivel ambiental, debido al manejo inadecuado que se les da a los residuos generados por las baterías, cuando ya han cumplido su servicio. Para contrarrestar esta problemática, se han implementado métodos de reciclaje, para darle un uso alternativo a estos desechos y minimizar su impacto ambiental sobre los ecosistemas del planeta.

La industria pirometalúrgica es una de las áreas interesadas en el aprovechamiento y procesamiento de los metales contenidos en las pilas alcalinas que se desechan. Uno de estos elementos que contienen es el manganeso, el cual se puede recuperar mediante un proceso de reducción, aplicado al material manganífero contenido en las baterías desechadas. Para dicha reducción, generalmente se utiliza el coque metalúrgico como agente reductor, el cual tiene por desventaja que, al ser un material carbonoso de origen mineral, genera cantidades significativas de monóxido y dióxido de carbono no compensados en la atmósfera, lo cual resulta muy contaminante, ya que se emiten de forma directa a la atmósfera durante las reacciones del proceso. En consecuencia, se ha considerado la aplicación de biomasa en la metalurgia, planteando la sustitución de los agentes reductores fósiles (carbón y coque), por carbón vegetal, cuyas emisiones de CO y CO<sub>2</sub> se encuentran compensadas. Adicionalmente, existen estudios en los cuales el uso en pirometalurgia de este tipo de carbón de origen vegetal, presenta mayores rendimientos cuando

se emplean para reducir residuos tipo óxido, que contienen metales pesados (Griessacher, Antrekowitsch, & Steinlechner, 2012). Propuesto el carbón vegetal como un agente reductor alternativo, en el presente trabajo se estudiará la posibilidad de reducir el material manganífero recuperado de las pilas alcalinas desgastadas, utilizando carbón vegetal como agente reductor.

## 1. Objetivos

### 1.1 Objetivo General

Analizar el posible comportamiento auto reductor de aglomerados de carbón vegetal con material manganífero recuperado del cátodo de baterías alcalinas gastadas.

### 1.2 Objetivos específicos

- Confeccionar un método práctico para producir aglomerados de carbón vegetal con material manganífero.
- Establecer condiciones favorables para el termotratamiento, a partir de la determinación de un rango de temperaturas en el que se posibilite la reducción con carbono sólido del material manganífero, utilizando la información termodinámica disponible.
- Evaluar la modificación microestructural que sufren los aglomerados producidos al someterlos al termotratamiento, a fin de establecer si presentan o no comportamiento autorreductor.

## 2. Fundamentación teórica y estado del arte

### 2.1 Las pilas alcalinas: generalidades

Las pilas alcalinas son celdas electroquímicas, en donde la energía química se transforma en energía eléctrica, gracias a reacciones de óxido/reducción que ocurren entre el ánodo (electrodo de polaridad negativa, hecho de Zn en polvo) y el cátodo (electrodo de polaridad positiva, hecho de  $\text{MnO}_2$ ). Entre ambos electrodos ocurre un intercambio de portadores de carga eléctrica, iones, a través de un electrolito, compuesto de un gel de KOH, y electrones, a través de un circuito externo conductor (Linden, & Reddy, 2001). En cuanto a la composición, según análisis químicos realizados por otros autores (Belardi, Medici, & Piga, 2014), las pilas alcalinas están compuestas en mayor proporción por Mn, Zn, Fe y C; con porcentajes de:  $30.1 \pm 0.82\%$  Zn,  $40.9 \pm 0.77\%$  Mn,  $1.3 \pm 0.2\%$  Fe, 6-7% C. Otros elementos que también pueden estar presentes, incluyen el Si, Pb, Cd, Bi y Hg que, cuya concentración, en cualquier caso, nunca es mayor a la de los mencionados anteriormente.

### 2.2 Procesos típicos de reciclaje de pilas alcalinas gastadas

Las pilas alcalinas generalmente se reciclan mediante técnicas hidrometalúrgicas o pirometalúrgicas. El proceso de reciclaje hidrometalúrgico consiste en la solubilización de polvos de pilas alcalinas en ácidos o bases fuertes. Esta disolución puede ser total o parcial.

Posteriormente, se realiza una extracción selectiva, para poder concentrar los metales y así utilizarlos como materia prima en la industria metalúrgica. Para la aplicación de esta técnica, se realizan procesos de conminución, tamizado, separación magnética, lixiviación, purificación, obtención y refinación.

En cuanto al proceso de reciclado pirometalúrgico, es importante destacar aplicaciones como la transformación y separación de componentes contenidos en los polvos de las pilas alcalinas (metales), a partir de tratamientos termoquímicos de los residuos en un ambiente reductor. Las etapas más influyentes en el proceso son: calcinación sinterizante en horno rotativo, fusión, soplado, refinación pirometalúrgica y empobrecimiento de escorias (Ayala, 2017).

### **2.3 Principios de reducción de óxidos metálicos con carbono sólido**

El carbono y su producto de oxidación parcial (monóxido de carbono) son utilizados como reactivos de reducción universal. Ambos componentes se relacionan con otro óxido del sistema C-O, el dióxido de carbono; estos compuestos tienen influencia decisiva en los sistemas pirometalúrgicos de reducción de especies minerales oxidadas, como se puede ver en la figura 1, donde es evidente que el material manganífero puede ser reducido a partir del carbono, por encima de una temperatura aproximada de 1412,15°C (Ballester, Verdeja, & Sancho, 2000).

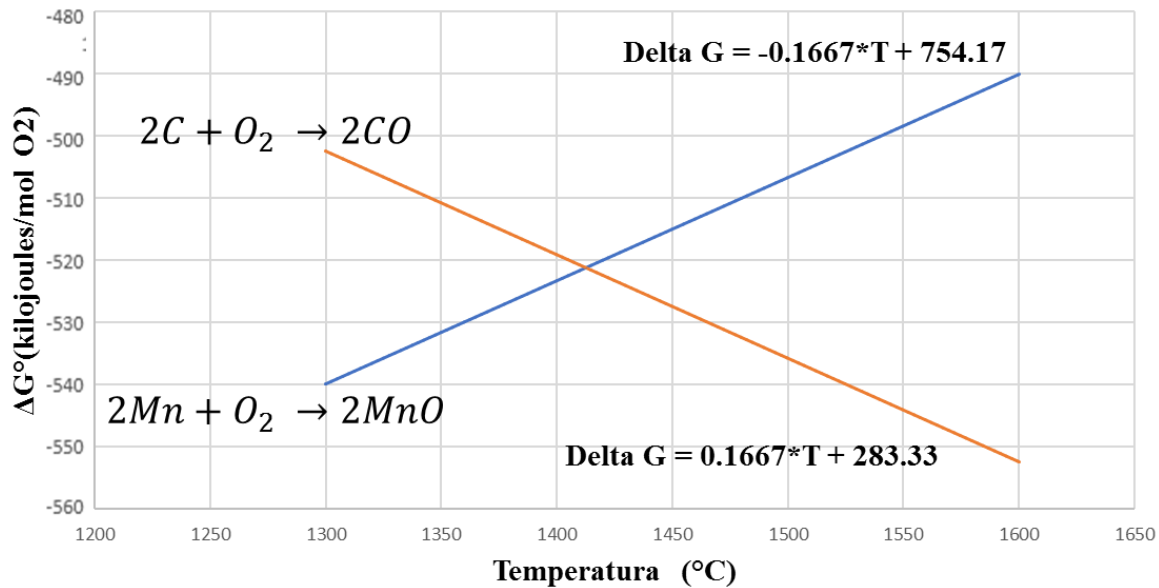


Figura 1. Diagrama de Ellingham para los equilibrios termodinámicos de las reacciones de oxidación del manganeso y del carbono. Adaptado de (Ballester, Verdeja, & Sancho, 2000).

## 2.4 Carbón vegetal como agente reductor

El carbón vegetal es considerado un tipo de biomasa, la cual se define como todo material rico en carbono de procedencia biológica, excepto aquellos que han sufrido procesos de mineralización, por ejemplo, los que dan origen al petróleo, el carbón y el gas natural. A partir de la biomasa se pueden obtener sólidos, líquidos y gases combustibles, para utilizarlos en diversas aplicaciones enfocadas a la producción de energía y los cuales, a su vez, generan un impacto ambiental bajo o incluso nulo (compensado), en cuanto a lo referente con la emisión de  $CO_2$ . La producción de biomasa también es positiva, ya que reduce los porcentajes de  $CO_2$  atmosféricos (International organization for standardization, 2014).

Existen procesos químicos aplicados a la biomasa como lo es la pirólisis, que consiste en un tratamiento termoquímico, el cual se da en ausencia de oxígeno y a temperaturas que oscilan entre

los 350-650°C. Consiste en transformar la materia orgánica en combustibles de alto rendimiento. Este proceso se lleva a cabo por medio de una serie de reacciones en las cuales intervienen factores como la estructura y composición de la materia prima, la tecnología utilizada, la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia, la velocidad de enfriamiento y la temperatura del proceso (Sullivan, & Ball, 2012).

El proceso de pirólisis se usa comúnmente en la obtención de carbón vegetal o biocarbón, ya que este es el residuo carbonoso que se obtiene luego de aplicar el procedimiento anteriormente mencionado en materias vegetales. Según Demirbas, la formación del carbón vegetal a partir de la biomasa, se da teniendo en cuenta las siguientes etapas (Demirbas, 2004):

a) Biomasa  $\rightarrow$  Agua + residuos no reactivos (Ec.1)

b) Residuo no reactivo  $\rightarrow$  (compuestos volátiles + gases)<sub>1</sub> + (Biocarbón)<sub>1</sub> (Ec.2)

c) (Biocarbón)<sub>1</sub>  $\rightarrow$  (compuestos volátiles + gases)<sub>2</sub> + (Biocarbón)<sub>2</sub> (Ec.3)

En la etapa inicial (Ec.1), se produce la eliminación de agua (humedad de la biomasa) y una cierta volatilización de compuestos. En la etapa intermedia (Ec.2), se produce el carbón vegetal primario (biocarbón)<sub>1</sub>. Este biocarbón primario se origina tras una rápida volatilización de compuestos orgánicos, con la consiguiente generación de gases. En la etapa final (Ec.3), el biocarbón primario se descompone lentamente formando sólidos residuales con un alto contenido en carbono fijo. Este residuo, se reordena formando el biocarbón secundario o residuo final de la transformación térmica (Demirbas, 2007).

En la actualidad, el uso del carbón vegetal en tratamientos y pruebas en la industria metalúrgica, se ha vuelto una alternativa para reemplazar el carbón mineral (coque metalúrgico) y reducir la emisión de gases de efecto invernadero. Brasil hace parte de los países que generan grandes emisiones de CO<sub>2</sub> a la atmósfera, estas emisiones provienen del uso del suelo, incendios

forestales y de las empresas siderúrgicas, siendo el sector industrial uno de los mayores responsables de la emisión de estos gases, que son generados principalmente en la producción del acero, que se lleva a cabo en los altos hornos. El proceso utilizado para la fabricación del acero generalmente incluye: producción de coque, sinterización, metal caliente y acero bruto. Las etapas de este proceso generan el 81% del total de gases de efecto invernadero emitidos por Brasil. Debido a esta problemática ambiental, se han realizado investigaciones y cambios tecnológicos que corroboran la viabilidad de reemplazar el carbón mineral por biocarbón, ya que este, no solo reduce la emisión de gases contaminantes al medio ambiente, sino que, a su vez garantiza la operatividad y efectividad en la producción del acero (Griessacher, Antrekowitsch, & Steinlechner, 2012).

## **2.5 Pellets autorreductores**

Los pellets autorreductores son porciones de material aglomerado fino, que contienen en su composición el agente reductor, el cual permite llevar a cabo el proceso de reducción en una atmósfera inerte. Estos aglomerados comúnmente están compuestos por: mineral que se desea reducir, agente reductor, aglomerante que brinda propiedades de cohesión al pellet y aglutinante que usualmente es una sustancia líquida, la cual hace mejorar la adherencia y propiedades físicas del aglomerado (Zhang, Jiang, Guo, & Huang, 2012). Actualmente, se cuenta con gran variedad de materias primas con las cuales se pueden fabricar aglomerados. En el apéndice C se muestran diferentes procesos relacionados con el uso, condiciones y elaboración de estos.

### **3. Metodología experimental**

A continuación, se enunciarán y explicarán cada una de las etapas de la metodología experimental desarrolladas en el presente proyecto, partiendo de la obtención de materias primas utilizadas en la fabricación de los aglomerados, hasta la evaluación de los resultados obtenidos posteriores a los ensayos de reducción realizados en el horno tubular.

#### **3.1 Obtención de las materias primas**

Para la realización de este proyecto se utilizaron las materias primas: carbón vegetal, polvo de pilas alcalinas, bentonita y agua destilada. En primer lugar, el carbón vegetal fue elaborado, caracterizado y obtenido por medio de la tesis de grado (Larrota, & Martínez, 2018). Del mismo modo el polvo de las pilas alcalinas fue recolectado y caracterizado gracias al trabajo realizado en el artículo (Molina, Vera-Serna, & P, Delvasto, 2019). La bentonita fue suministrada con la respectiva ficha técnica por el proveedor local Bentonitas Colombianas Ltda. (Bentocol), ubicado en Bucaramanga, Santander. En cuanto al agua destilada, ésta fue obtenida por medio de la planta de aceros de la Universidad Industrial de Santander.

### 3.2 Caracterización de las materias primas

**3.2.1 Caracterización del carbón vegetal.** Para llevar a cabo la elaboración de los pellets, el carbón vegetal eucalipto fue utilizado como agente reductor, su composición y características fisicoquímicas se muestran en la tabla 1 (Larrota, & Martínez, 2018).

Tabla 1.

*Composición y características fisicoquímicas del carbón vegetal eucalipto.*

Carbón vegetal Eucalipto			
Composición y características	Porcentajes	Composición y características	Porcentajes
<i>C total</i>	86,17	<i>Cenizas</i>	2,72
<i>H total</i>	0,77	<i>Azufre</i>	1,17
<i>N total</i>	0,47	<i>Poder calorífico (Btu/Lb)</i>	13457,17
<i>C fijo</i>	87,56	<i>C base Seca</i>	91,27
<i>Volátiles</i>	4,14	<i>H Base Seca</i>	0,82
<i>Humedad</i>	5,58	<i>N Base Seca</i>	0,50

Nota. Tomado de (Larrota, & Martínez, 2018)

**3.2.2 Caracterización del polvo de las pilas alcalinas.** Para poder realizar los cálculos y balances estequiométricos que determinaron la cantidad de cada componente agregado a los aglomerados autorreductores (pellets), fue necesario conocer el porcentaje de manganeso contenido en el polvo catódico de las pilas alcalinas, Mn 51% en peso base seca, dato que se obtuvo de un trabajo previo (Molina, Vera-Serna, & Delvasto, 2019).

**3.2.3 Caracterización de la bentonita.** Con la intención de obtener cohesión en los pellets de carbón vegetal y material manganífero, se utilizó arcilla bentonita como aglomerante, la cual ya venía previamente caracterizada por sus fabricantes como se muestra en la tabla presente en el apéndice B.

### 3.3 Determinación de las condiciones de aglomeración

Con base en los balances estequiométricos que se muestran en el apéndice A y la revisión bibliográfica expuesta en el cuadro del apéndice D, se determinaron las cantidades y condiciones necesarias para la fabricación de los aglomerados. El polvo catódico de las pilas alcalinas fue debidamente pesado y sometido a un proceso de trituración y molienda, realizado en el molino mortero marca Retsch del laboratorio de pirometalurgia durante 20 minutos, esto para ajustar su granulometría con respecto a las demás sustancias (todas 100 % pasante malla #100, serie Tyler). Posteriormente, el polvo catódico de las pilas alcalinas se introdujo en una estufa, durante dos horas, a 100°C, para eliminar su contenido humedad. El carbón vegetal no necesitó de un proceso de secado ni molienda, únicamente fue pesado. Y en cuanto a la bentonita, se determinó, de acuerdo con los datos mostrados en el apéndice D, que el porcentaje a agregar fuese 1,5%, en virtud de que múltiples referencias indican que la cantidad de aglomerante añadido a pellets de minerales finos oscila entre 1 % y 2 % (Man, Feng, Li, Ge, Chen, & Zhou, 2014), (Man, & Feng, 2016), (Guo, Hu, Pu, Xiao, Hu, Liu, Wang, & Zhu, 2015).

Luego de tener las sustancias debidamente pesadas y en condiciones óptimas para la fabricación de los pellets, se procedió a realizar la homogeneización de todos los ingredientes de los pellets de forma manual, en un mortero de porcelana. Las cantidades estequiométricas de

carbón vegetal, polvo de pilas alcalinas y bentonita, fueron vaciadas en un recipiente plástico, acorde a las proporciones utilizadas. Con el fin de generar una mayor calidad en los aglomerados, fue necesario pasar la mezcla por el molino mortero durante 20 minutos para obtener mayor homogeneidad y una granulometría malla pasante #100 serie Tyler. En la etapa de humectación, se añadió agua destilada a la mezcla de forma pausada, mililitro a mililitro, por medio de un gotero dosificador (10 gotas = 1 ml). Cada 10 gotas la muestra fue mezclada por 5 minutos con espátula, con el fin de humectar cuidadosamente y evitar la formación de lodos con exceso de humedad. Después de obtener una mezcla en condiciones de humedad favorables para la formación de los aglomerados, se procede a moldear manualmente cada pellet, tratando de conservar un mismo tamaño en cada uno de ellos. Una vez elaborados los pellets, cada uno fue pesado de manera individual con una precisión de 0,1 mg, para posteriormente ser ubicados en crisoles, los cuales se llevaron a una estufa a 100 °C por 24 h, para eliminar la humedad del pellet. Para finalizar, algunos aglomerados fueron sometidos a una serie de pruebas de compresión manual y caída libre desde 50 cm, con el fin de verificar las condiciones mínimas de resistencia mecánica y resistencia al impacto, con el fin de obtener aglomerados de calidad para el tratamiento termoquímico posterior. Este procedimiento, dispendioso pero metódico, permitió establecer que la cantidad de agua destilada necesaria para humectar correctamente 10g de mezcla, esta oscila entre 11 y 15 ml. A su vez, se pudieron establecer las proporciones de las sustancias calculadas de forma estequiométrica, para la correcta preparación de la mezcla, a fin de generar buenas propiedades mecánicas y un tamaño acorde con las condiciones requeridas para las pruebas realizadas en el horno tubular.

### 3.4 Establecimiento de las condiciones termodinámicas de reducción

Empleando la información disponible en la literatura (Zhang, Duan, You, Li, Fan, & Jiang, 2013), se seleccionaron las posibles especies químicas que se podrían formar, durante la reacción del polvo catódico y el carbón vegetal eucalipto. El software HSC chemistry versión 6.0, fue utilizado para simular la reacción del  $Mn_3O_4$  y el C, en donde las condiciones utilizadas en la primera simulación fueron: relación molar 1:1 de los reactivos, rango de temperatura de  $0^{\circ}C$  a  $2500^{\circ}C$  y presión constante de 1 bar, el resultado obtenido, fue un diagrama de especiación mediante la minimización de la energía libre de Gibbs. En él, se evidenció la formación de especies químicas tales como MnO, Mn, CO y  $CO_2$  a medida que incrementaba la temperatura, y se consumía el  $Mn_3O_4$  y el carbono. Posteriormente, se llevó a cabo una segunda simulación, en este caso las cantidades iniciales de los reactivos fueron 1 mol de  $Mn_3O_4$  y 4 moles de carbono, resultados obtenidos en el apéndice A, el rango de temperatura y la presión utilizada en esta prueba, fueron los mismos utilizados en la primera simulación. La información suministrada en el diagrama de especiación de la segunda simulación, mostró gráficamente la temperatura a la cual se empezaba a formar el manganeso metálico y permitió establecer los rangos de temperatura ideales, para el diseño del termotratamiento, aplicado en el horno tubular, al proceso de reducción del material manganífero aglomerado.

### 3.5 Diseño del tratamiento térmico y ensayos de reducción en el horno

Se utilizó un horno tubular horizontal marca CARBOLITE, modelo 12 114, con tubo de alúmina de 90 mm de diámetro interior para los experimentos de termotratamiento. Lo primero a realizar

fue el diseño del tratamiento térmico, el cual, fue dividido en cuatro parámetros: Rampa de calentamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), temperatura de sostenimiento del tratamiento ( $^{\circ}\text{C}$ ), tiempo de tratamiento (min) y rampa de enfriamiento ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Para la rampa de calentamiento y el tiempo de tratamiento, se tomaron datos relevantes de la bibliografía: (Guo, Zhu, Guo, Cui, Luo, Laghari, Chen, Ma, Zhou, Chena, Xiao, Hu, & Luo, 2016), (Man, Feng, Li, Ge, Chen, & Zhou, 2014), (Rashid, Salleh, Ani, Yunus, Akiyama, & Purwanto, 2014), (Zhang, Jiang, Guo & Huang, 2012), el tiempo de calentamiento previo a la reducción y el tiempo de reducción, variaban entre 120 min y 180 min en estas referencias. Al final, 180 min fue escogido como tiempo de calentamiento y 120 min como tiempo en el cual los aglomerados se mantendrían en etapa de reducción. La temperatura de sostenimiento, fue determinada teniendo en cuenta la simulación realizada en el software HSC Chemistry. Mediante el análisis de los diagramas de especiación simulados, se pudo observar la aparición de manganeso metálico a una temperatura determinada, con base en esto, las temperaturas de reducción para las pruebas 1 y 2 fueron seleccionadas,  $1000^{\circ}\text{C}$  y  $1200^{\circ}\text{C}$ , respectivamente y, por último, para la rampa de enfriamiento se tuvo en cuenta una tasa más baja que la de calentamiento, con el fin de realizarlo lo más lento posible, y por ende, cuidar el tubo de grafito del horno tubular. Las condiciones de tiempo y temperatura para el termotratamiento se muestran en la figura 2.

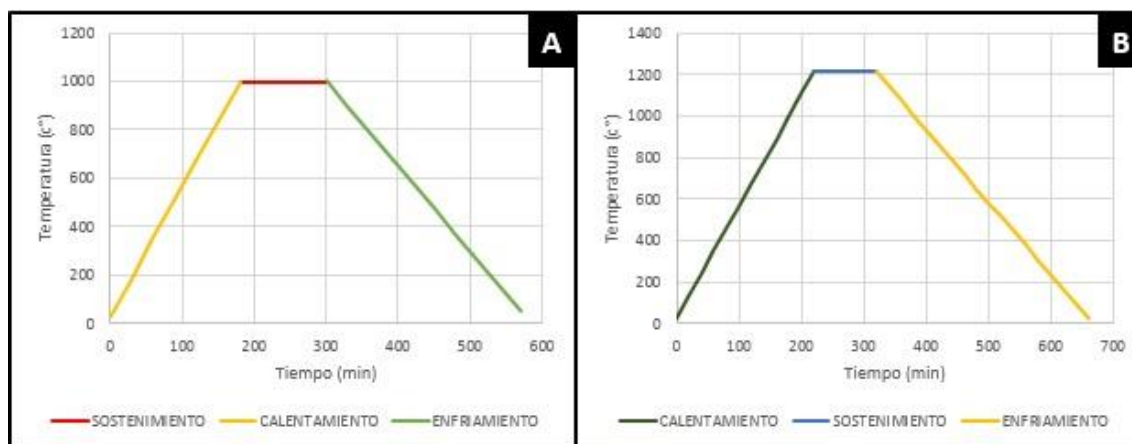


Figura 2. Esquema de temperatura y tiempo, aplicado durante el termotratamiento de los pellets autorreductores de material mangánífero, recuperado a partir de pilas alcalinas desechadas A) Termotratamiento a 1000°C y B) Termotratamiento a 1200°C.

En dicha figura se observa un esquema de los termotratamientos para los aglomerados de las muestras 2 y 3. El tratamiento de la figura 2(A) tiene una rampa de calentamiento de 5,4°C/min, inicia a temperatura ambiente, hasta llegar a 1000°C, esta se mantiene constante por 120 minutos, para posteriormente iniciar la fase de enfriamiento a una rapidez de 3,5°C/min. El tratamiento de la figura 2(B) posee las mismas variables descritas de la figura 2(A), pero a una temperatura de sostenimiento de 1200°C. Los cálculos detallados para los termotratamientos se muestran en el apéndice E.

Los aglomerados se introducen en un crisol especial hecho de alúmina, sobre una cama de coque finamente triturado, con el fin de evitar daños en el tubo de grafito durante el tratamiento. Para evitar la re-oxidación de los aglomerados, el horno se alimenta con nitrógeno gaseoso a una velocidad de 0,05 L/min, durante los tratamientos, esto para mantener una atmosfera inerte dentro del tubo. Culminado el tratamiento térmico, se realiza el respectivo desmontaje del horno, pesaje de muestras y almacenaje en bolsas herméticas para pruebas de caracterización posteriores.

### 3.6 Análisis mineralógico, micro-químico y microestructural de los aglomerados

**3.6.1 Análisis mineralógico y micro-químico de los aglomerados (pellets).** Para el análisis químico fueron seleccionadas muestras representativas de cada prueba, con el fin de ser estudiadas por medio de microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x. Las muestras seleccionadas para las respectivas pruebas, fueron depositadas y almacenadas en recipientes cerrados, para la preparación y posterior aplicación de pruebas de análisis químico.

Las muestras fueron soportadas sobre porta muestras metálicos con cinta adhesiva de carbono, ingresando al microscopio electrónico de barrido FEG (*Field Emission Gun*) QUANTA FEG 650, el cual generó imágenes con las siguientes características: Alto vacío, voltaje de aceleración de 30 kV, para observar la morfología de las muestras fueron usados electrones secundarios, SE, haciendo uso del *Everhart Thornley* detector ETD; además de electrones retrodispersados BSE, por medio del *Back scattered electron detector*, BSED, tipo SSD, para observar variaciones en la composición de las muestras. Respecto al análisis micro-químico, este se hizo mediante el Detector EDAX APOLO X resolución 126.1 eV, y para realizar el análisis EDS fue utilizado el software EDX Genesis, este programa brindó información semicuantitativa de los elementos químicos presentes en las muestras.

En cuanto a la prueba de caracterización mineralógica mediante difracción de rayos x, DRX, las muestras seleccionadas fueron homogenizadas en un mortero de ágata y llevados a un tamaño de partícula menor a 38 micras (400 mesh), posteriormente montados en portamuestras de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal. El registro de los datos que arrojó la prueba se reveló en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con Geometría *DaVinci*, bajo las siguientes condiciones: Voltaje 40 Kv, corriente 40 mA, rendija

de divergencia 0,6 mm, rendijas soller primario 2,5°, rendijas soller secundario 2,5°, tamaño de paso 0,02035° 2Theta, tiempo por paso 0,6 s, rango de registro de 2,0° 2Theta a 70,0° 2Theta, radiación CuK $\alpha$ 1, filtro de níquel, se hizo uso de anti-dispersor de aire, detector lineal *LynxEye* y tipo de barrido a pasos.

**3.6.2 Evaluación microestructural de los aglomerados.** Para la preparación petrográfica, las muestras fueron sometidas nuevamente a un proceso de trituración y molienda en el molino mortero, de esta forma, se obtuvieron partículas finas, que posteriormente se depositaron en un molde con resina fría. Las muestras de resina, ya solidificadas, fueron desbastadas y pulidas cuidadosamente por lijas de diferente granulometría, comenzando por lija 300, hasta llegar a lija 1500, evitando la pérdida de material fino. Posteriormente, observó y fotografió la microestructura de los pellets, por medio de la técnica de microscopía óptica, empleando un microscopio metalúrgico invertido OLIMPUS GX 41, con aumento máximo de 1500X, en el cual fueron tomadas micrografías a diferentes aumentos. La preparación de las muestras fue ejecutada bajo los estándares de la norma ASTM E3-01

## 4. Resultados

### 4.1 Resultados de aglomeración

La tabla 2 representa la sumatoria de peso de los pellets en verde y la pérdida de masa generada posterior al secado a 100°C, con sus respectivos promedios y desviaciones estándar. Cada una de las muestras seleccionadas constan de 10 pellets, fabricados según lo mencionado en las condiciones de aglomeración, los pesos de cada uno de estos aglomerados se muestran en los apéndices F y G.

Tabla 2.

*Masa de los aglomerados en verde y pérdida de masa post-tratamiento a 100°C.*

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
$\sum$ PESO DE LOS PELLETS EN VERDE (g)	2,351	2,450	2,475
PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTANDAR DEL PESO DE LOS PELLETS EN VERDE (g)	0,235 ± 0,031	0,245 ± 0,021	0,248 ± 0,032
$\sum$ PESO DE LOS PELLETS DESPUÉS DE PÉRDIDA DE MASA A 100°C (g)	1,894	1,914	1,973
PROMEDIO Y DESVIACIÓN ESTANDAR DEL PESO DE LOS PELLETS DESPUÉS DE PÉRDIDA DE MASA A 100°C (g)	0,189 ± 0,025	0,191 ± 0,021	0,197 ± 0,026

	MUESTRA 1	MUESTRA 2	MUESTRA 3
PORCENTAJE DE PÉRDIDA DE MASA 100°C (%)	19,439	21,878	20,283

#### 4.2 Resultados diagramas de estabilidad

La figura 3 muestra el diagrama de especiación obtenido mediante minimización de energía libre, empleando el software HSC Chemistry y considerando los componentes de los pellets autorreductores. Se evidencia la aparición de MnO, Mn y CO a medida que aumenta la temperatura y avanza el consumo de C y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, hasta los 2000°C donde termina la reacción. Cabe resaltar que el CO<sub>2</sub> se consume totalmente y da paso a la producción de CO, a su vez el MnO<sub>2</sub> no se genera durante toda la simulación, por lo cual, estas dos últimas especies son descartadas.

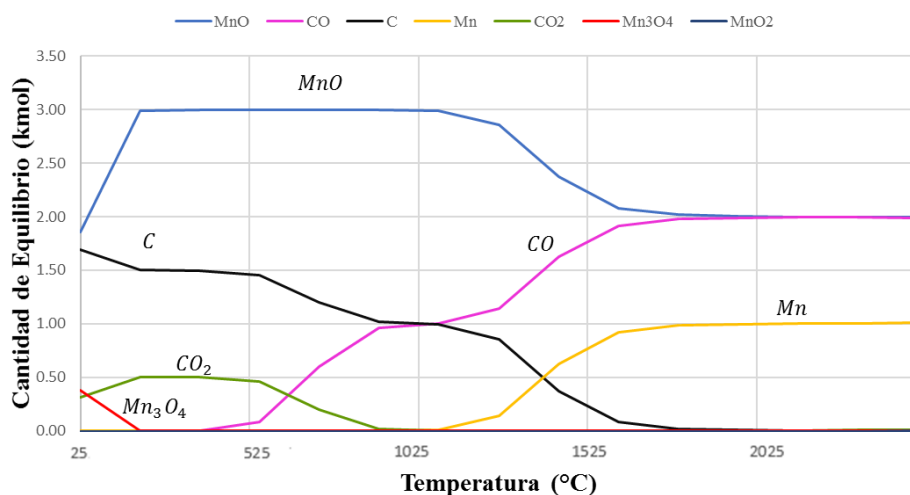


Figura 3. Diagrama de especiación simulado, obtenido mediante minimización de energía libre, considerando los componentes de los pellets autorreductores.

En la figura 4 se observa una segunda simulación, con base en los cálculos estequiométricos del apéndice A y las especies escogidas en la primera simulación, para el proceso de reducción del  $Mn_3O_4$ . Gráficamente el manganeso metálico (Mn) aparece a una temperatura aproximada de  $1153^{\circ}C$  y se produce hasta el final de la reacción, al igual que el CO. Las demás especies de la simulación se consumen en su totalidad a una temperatura de  $2000^{\circ}C$ .

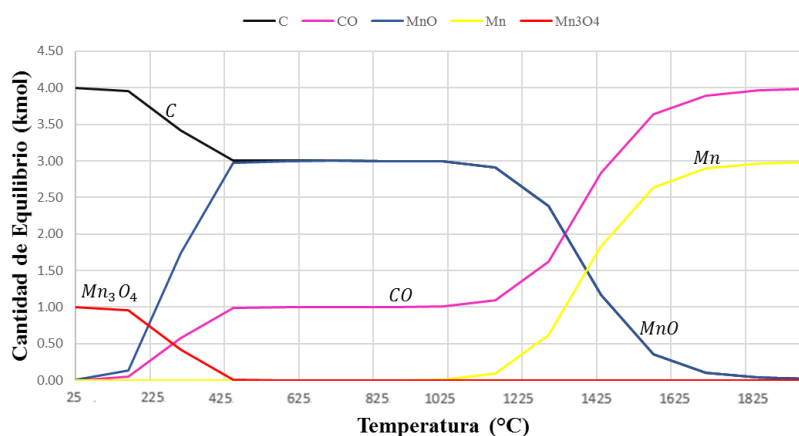


Figura 4. Diagrama de especiación simulado, obtenido mediante minimización de energía libre, considerando los componentes de los pellets autorreductores.

### 4.3 Resultados del tratamiento de reducción

La tabla 3 representa los pesos de cada muestra y sus respectivas pérdidas, después de ser sometidas al tratamiento de reducción en el horno tubular. Se evidencia una mayor pérdida en porcentaje, de la muestra sometida a  $1200^{\circ}C$ .

Tabla 3.

*Aglomerados después de termotratamiento de reducción.*

MUESTRAS	10 PELLETS (g)	PESO POSTRATAMIENTO (g)	% PERDIDA
MUESTRA 1 A 100°C	1,894	1,894	0
MUESTRA 2 A 1000°C	1,914	1,178	38,453
MUESTRA 3 A 1200°C	1,973	0,835	57,678

#### 4.4 Aspecto visual de los aglomerados

Luego de aplicar las condiciones de aglomeración y los ensayos de reducción a las muestras, se observan cambios físicos en los pellets. En cada una de las etapas del proceso los aglomerados sufrieron cambios morfológicos. En la figura 5(A) se evidencia el tamaño uniforme de los pellets. En la figura 5(B) se pueden observar aglomerados de menor tamaño debido a la pérdida de humedad. En la 5(C), hay cambios evidentes en el tamaño de los aglomerados y la aparición de partículas brillantes no solo en la superficie de los pellets, sino también en las paredes del crisol en el que se encuentran depositados. Esto se puede apreciar mejor en la figura 6.



Figura 5. Cambios físicos de los pellets presentados en las etapas de (A) Mezcla en verde, (B) Secado a 100°C y (C) Reducción a 1200°C.

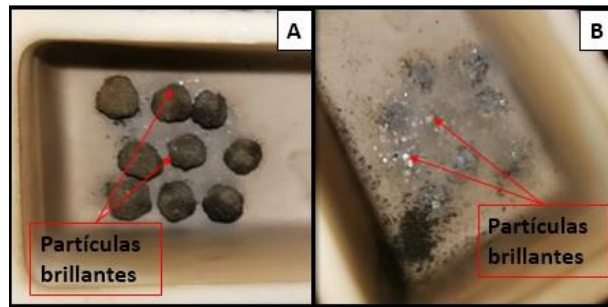


Figura 6 (A) Partículas brillantes en los aglomerados post reducción. (B) Partículas brillantes en las paredes del crisol.

#### 4.5 Análisis metalográfico de los aglomerados

Se realizó metalografía con el fin de analizar la microestructura de las muestras en estudio. En la figura 7 se observa la microestructura correspondiente a la muestra 1, esta únicamente fue sometida a una etapa de secado a 100°C. En ella se evidencia la distribución uniforme de los elementos que componen los aglomerados, la diferencia de coloración del carbón vegetal eucalipto, la arcilla bentonita y las sustancias que componen el polvo de las pilas alcalinas, entre las cuales se destacan los óxidos metálicos ( $Mn_3O_4$ ) y el carbón.

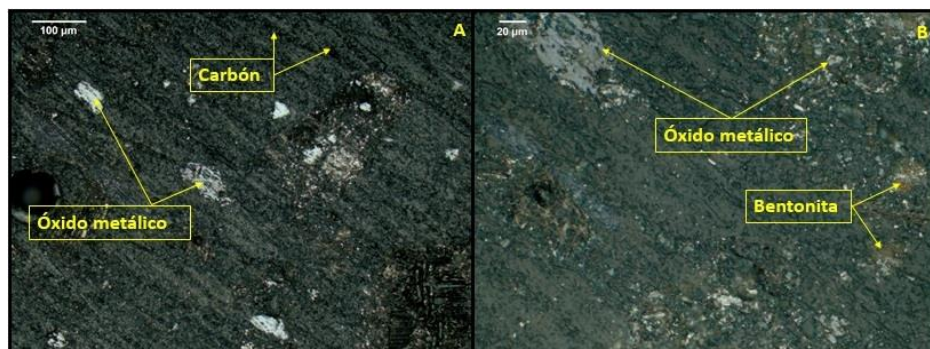


Figura 7. A) Micrografía de muestra 1 a 100°C, a magnificación original de 200X. (B) Micrografía de muestra 1 a 100°C, a magnificación original de 500X.

La figura 8 corresponde a la microestructura de la muestra 2 termotratada a 1000°C, se pueden observar zonas similares a las obtenidas en la microestructura de la muestra 1, pero con textura más fina y la aparición de una partícula brillante de color tornasol, característica propia de un metal. Se aprecia la posible metalización luego del proceso de reducción, también rastros de carbón vegetal, óxidos metálicos, y algunas zonas desvanecidas y redondas, correspondientes a porosidades de la resina líquida en la etapa de vaciado.



Figura 8. (A) Micrografía de muestra 2 a 1000°C, a magnificación original de 200X. (B) Micrografía de muestra 2 a 1000°C, a magnificación original de 500X.

La figura 9, corresponde a la microestructura de la muestra 3 luego de ser sometida a una reducción a 1200°C, permite evidenciar zonas de material mangánífero con partículas brillantes distribuidas uniformemente, y zonas vacías, las cuales corresponden a porosidades generadas por la resina líquida. Se observan zonas en donde posiblemente se redujeron algunos óxidos, pasando a una fase metálica estable, a temperatura ambiente, tomando una tonalidad color tornasol, asimismo zonas de óxidos metálicos que no alcanzaron a reducirse.

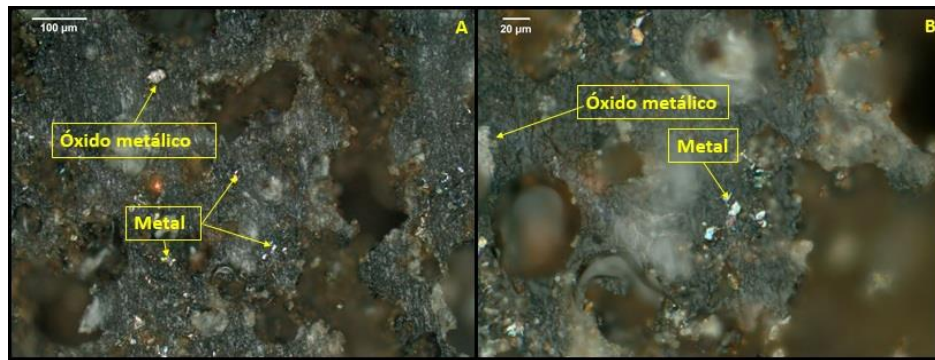


Figura 9. A) Micrografía de muestra 3 a 1200°C, a magnificación original de 200X. (B) Micrografía de muestra 3 a 1200°C, a magnificación original de 500X.

#### 4.6 Estudio micro-químico de los aglomerados por SEM-EDS

La figura 10 corresponde a la muestra 1, esta fue examinada en forma de pellet. Se observan condiciones óptimas de aglomeración debido a la ausencia de poros y granos angulares con diferentes características señaladas en los puntos A, B, C. El punto A, corresponde al carbón vegetal, cuya forma laminar es característica en este tipo de sustancias. El punto B y C, muestran material de mayor granulometría y menos oscura comparado con el punto A, características semejantes al polvo extraído de las pilas, también se pueden observar partículas de color claro a su alrededor y con granulometría más fina, similar a la bentonita. El porcentaje en peso de los distintos puntos de composición micro-química tomados, se presentan en la tabla 4.

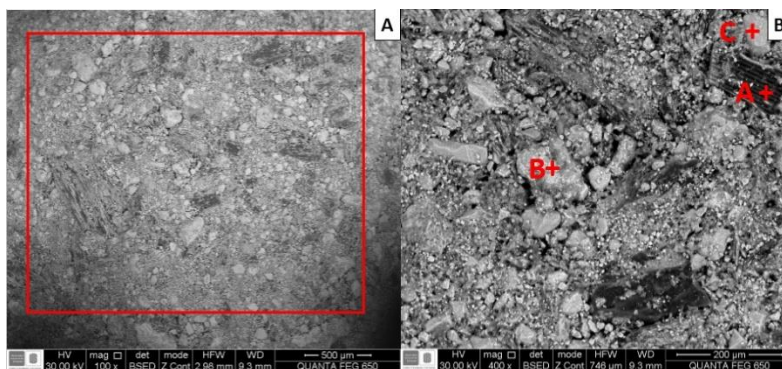


Figura 10. A) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 1 a 100°C a 100X. B) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 1 a 100°C a 400X.

Tabla 4.

Composición micro-química de la muestra 1.

Muestra	PUNTO	PORCENTAJE EN PESO DE LOS ELEMENTOS (%Wt)									
		C%	O%	Al%	Si%	S%	K%	Mn%	Zn%	Ca%	N%
1	GENERAL	41,11	18,23	0,50	0,74	0,42	2,60	28,20	8,21	N/A	N/A
100°C	A	88,03	6,80	0,30	0,29	0,20	0,74	2,76	0,88	N/A	N/A
	B	11,55	19,02	0,47	0,44	0,38	2,15	36,60	29,4	N/A	N/A
	C	10,10	22,49	0,51	0,55	0,66	4,08	59,20	2,41	N/A	N/A

La figura 11 correspondiente a la muestra 2, fue analizada químicamente en forma de polvo. En ella se evidencian cambios morfológicos y variación de composición química en los puntos seleccionados A, B, C, D. En la figura 11A) y 11B) se presentan finos de distintos tamaños, estos corresponden al material mangánífero en forma de óxido, y al carbón vegetal que no fue consumido en el tratamiento, durante la etapa de reducción. En la figura 11C), se evidencia formación de ramificaciones dendríticas, cuya morfología presenta terminaciones redondeadas en forma de gota, además, granos irregulares de distinto tamaño y distribución no uniforme. El porcentaje en peso de los distintos puntos de composición micro-química tomados se presentan en la tabla 5.

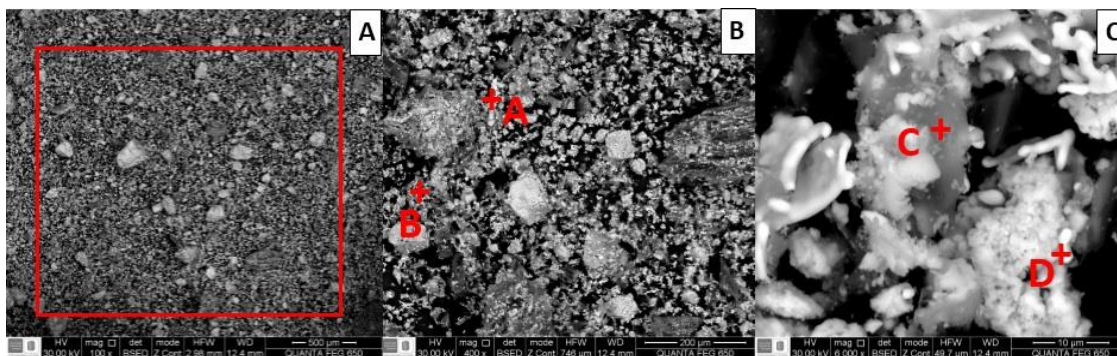


Figura 11. A) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 2 reducida a 1000°C a 100X. B) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 2 reducida a 1000°C a 400X. C) Micrografía SEM en modo de electrones retrodispersados de la muestra 2 reducida a 1000°C a 6000X.

Tabla 5.

Composición micro-química de la muestra 2.

Muestra 2	PUNTO	PORCENTAJE EN PESO DE LOS ELEMENTOS (%Wt)									
		C%	O%	Al%	Si%	S%	K%	Mn%	Zn%	Ca%	N%
	<b>GENERAL</b>	39,20	12,32	0,67	0,97	0,41	0,67	45,20	N/A	N/A	N/A
1000°C	<b>A</b>	37,02	4,08	1,66	2,98	0,75	2,41	49,80	N/A	1,30	N/A
	<b>B</b>	10,67	2,43	N/A	N/A	N/A	N/A	86,90	N/A	N/A	N/A
	<b>C</b>	45,49	16,83	N/A	0,85	0,25	0,47	36,10	N/A	N/A	N/A
	<b>D</b>	18,08	9,23	N/A	0,93	0,83	N/A	70,90	N/A	N/A	N/A

La figura 12 corresponde a la muestra 3, esta fue analizada en forma de pellet. Se evidencian cambios morfológicos significativos y variación de composición química en los puntos seleccionados A, B, C. La figura 13A), muestra un mayor crecimiento dendrítico comparado con la muestra 2, y la aparición de pequeñas porosidades debido al consumo de los reactivos a lo largo de la reacción. En la figura 13B), se pueden observar granos irregulares de morfología redondeada (en forma de gota), estos hacen referencia a terminaciones de crecimiento dendrítico, lo cual es

característico de los metales, en la figura 11C) de la muestra 2 se observa algo similar. El porcentaje en peso de los distintos puntos de composición micro-química tomados se muestran en la tabla 6.

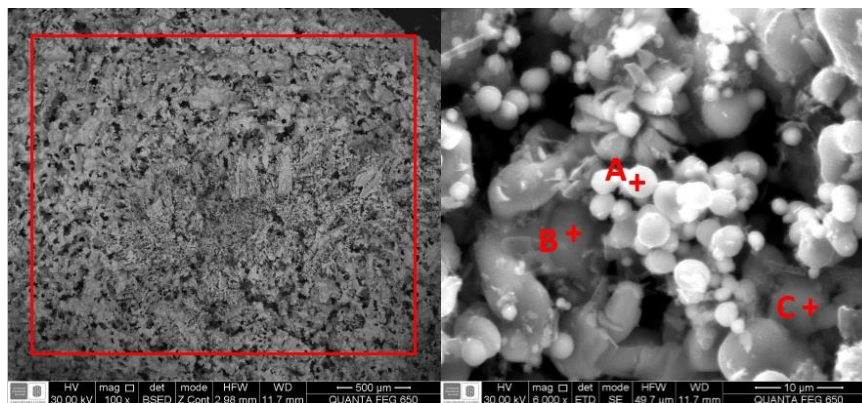


Figura 12. A) Micrografía SEM con electrones retrodispersados de la muestra 3 reducida a 1200°C a 100X. B) Micrografía SEM con electrones retrodispersados de la muestra 3 reducida a 1200°C a 6000X.

Tabla 6.

Composición micro-química de la muestra 3

Muestra 3	PUNTO	PORCENTAJE EN PESO DE LOS ELEMENTOS (%Wt)									
		C%	O%	Al%	Si%	S%	K%	Mn%	Zn%	Ca%	N%
1200°C	GENERAL	9.2	9.87	2.15	2.84	1.98	N/A	70.5	N/A	0.8	2.65
	A	11.1	9.99	0.53	0.43	0.28	N/A	76.8	N/A	0.1	0.79
	B	7.65	5.76	0.74	0.74	0.46	N/A	83.4	N/A	0.3	0.62
	C	2.61	1.94	0.37	0.65	0.3	N/A	93.8	N/A	0.3	N/A

#### 4.7 Análisis mineralógico de los aglomerados por DRX

El análisis mineralógico por DRX, fue realizado con el fin de verificar y comparar, las fases cristalinas que se formaron en las muestras de cada prueba realizada como se presenta en la figura 13.

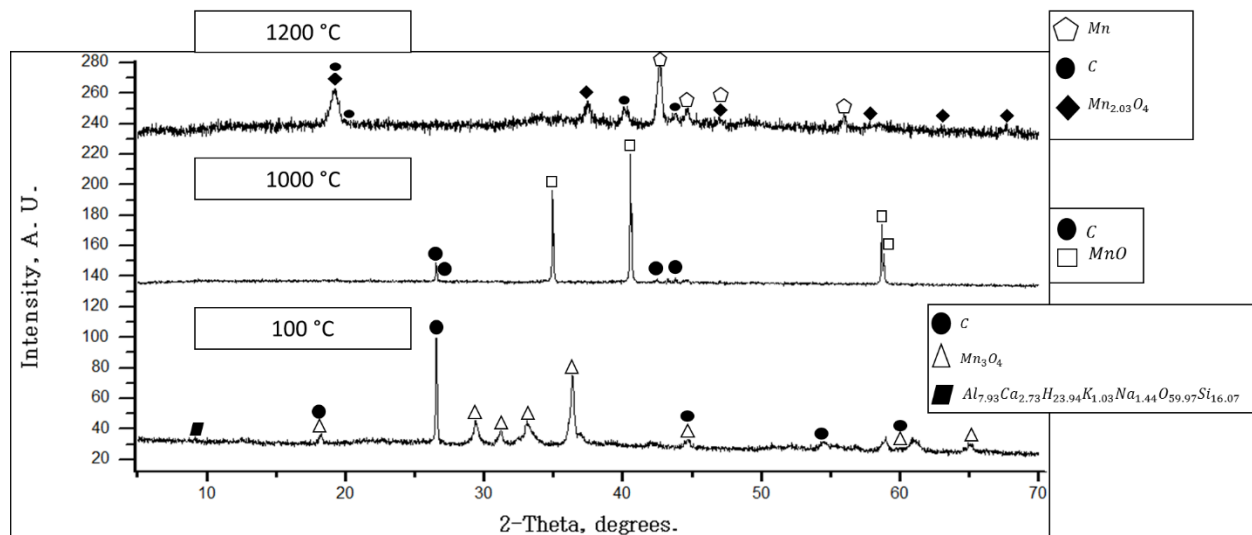


Figura 13. Difractogramas de rayos X de (abajo) termotratamiento a 100°C de la muestra 1, (centro) termotratamiento a 1000°C de la muestra 2, y (arriba) termotratamiento a 1200°C de la muestra 3.

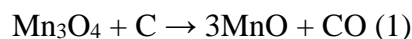
La figura 13 muestra en el difractograma de abajo, los componentes utilizados para la fabricación de los pellets, estos fueron, polvo de pilas alcalinas rico en manganeso ( $Mn_3O_4$ +carbón), carbón vegetal eucalipto (C), y arcilla bentonita identificada en la especie ( $Al_{7.93}Ca_{2.73}H_{23.94}K_{1.03}Na_{1.44}O_{59.97}Si_{16.07}$ ), información tratada previamente en la sección 3.3. En el análisis cualitativo de la muestra 2 se observa la presencia de MnO, esto significa que, durante la temperatura de sostenimiento, la reacción de reducción del  $Mn_3O_4$  tuvo lugar. Sin embargo, la muestra 3 posee en su composición Mn metálico, lo cual permite afirmar que, a 1200°C parte del

contenido de  $Mn_3O_4$  se redujo a manganeso metálico, demostrando el por qué aumentó drásticamente el porcentaje en peso del manganeso, como se mostró anteriormente en la tabla 6.

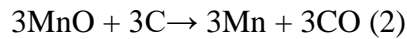
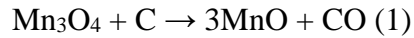
## 5. Discusión de resultados

Los ensayos mostrados anteriormente fueron realizados con el fin de caracterizar y comparar los resultados en cada una de las muestras. Las pruebas de composición química EDS y DRX evidencian la forma en que se vio favorecida la reacción de reducción del  $Mn_3O_4$  (1), durante los tratamientos a  $1000^\circ C$  y  $1200^\circ C$ . Estos resultados permitieron observar elementos y especies químicas, vistos anteriormente en la simulación de los diagramas de especiación termodinámica, obtenidos mediante el método de minimización de la energía libre, presentada en el diagrama de estabilidad de la figura 3.

El carbono contenido en el carbón vegetal eucalipto, genera la reducción del  $Mn_3O_4$  contenido en el polvo de las pilas alcalinas. Esto se da en la muestra 2 a  $1000^\circ C$ , donde ocurre la reacción (1), en la cual el  $Mn_3O_4$  reacciona con el carbono (C) para producir óxido metálico (MnO) y monóxido de carbono (CO), como se observa en la figura 4.



En el ensayo realizado a la muestra 3, a  $1200^\circ C$ , se evidencia el incremento de la tasa auto reductora en los pellets, debido a la temperatura aplicada. A esta temperatura la reacción (2) genera lo que sería una reducción secundaria, la cual fomenta la reducción de los óxidos obtenidos en la reacción (1), cuando entran en contacto con el carbón vegetal.



Después de realizar el análisis micro-químico (EDS) de las zonas seleccionadas, cuyos resultados presentan la composición elemental de cada muestra, se observó un incremento de manganeso en la muestra 2 (17 % en peso) y en la muestra 3 (42,3% en peso), comparado con el porcentaje obtenido en la muestra 1. Por otra parte, el DRX corroboró que durante el tratamiento aplicado a las muestras 2 y 3, hubo formación de MnO, haciendo efectiva la reacción de reducción (1), pero únicamente en la muestra 3 los óxidos de manganeso fueron reducidos a su forma metálica, como lo indica la reacción 2.

La caracterización metalográfica realizada a las muestras por microscopía óptica y SEM, permiten observar el crecimiento dendrítico y las partículas brillantes color tornasol, en los aglomerados a los que se les aplicó el termotratamiento de reducción. Estas características se observaron con mayor claridad en los pellets de la muestra 3, cuya temperatura de reducción fue la más alta.

El color tornasol es una característica propia de algunos precipitados de manganeso metálico, a temperatura ambiente, esto se evidencia en un trabajo previo (Solano, 2016). La coloración tornasol de las muestras 2 y 3, aparecieron debido a que ciertos óxidos metálicos, se fundieron o solidificaron en una fase rica en manganeso, durante el proceso. Esta fase es estable a temperatura ambiente, por acción de algunos elementos presentes en la composición de los aglomerados.

En cuanto al crecimiento tipo dendrita, esta es una estructura con ramificaciones repetitivas, la cual se produce en los metales fundidos que se han subenfriado por debajo de su punto de solidificación, como se muestra en el capítulo 9-4, mecanismos de crecimiento (Askeland, Fulay, & Wright, 2010), para el caso del manganeso, su punto de solidificación es 1246°C. De acuerdo a

la morfología de las dendritas, sus terminaciones redondeadas en forma de gota, se deben a la re-oxidación de algunos óxidos de manganeso, durante la etapa de enfriamiento, al finalizar el tratamiento de reducción. Cabe resaltar que los óxidos, poseen morfología redondeada como lo indica el SEM de la muestra 1, apéndice D. Generalmente, la re-oxidación se puede dar en un rango de temperaturas de (1100-1200°K), según la literatura (Stobbe, Boer, Geus, 1999). El  $Mn_{2.03}O_4$  que se observa en la figura 13, es una nueva especie química de óxido de manganeso, la cual apareció debido a la re-oxidación.

En los análisis de DRX de la figura 13, se pudo observar la presencia de manganeso beta (Mn- $\beta$ ), especie química identificada en el difractograma de la muestra 3. Al contrastar este resultado con todos los diagramas de fase binarios que se establecen entre el manganeso y los elementos presentes en los pellets iniciales (ver tabla 4), se determina que esta especie de manganeso metálico beta, sólo puede ser estabilizada a temperatura ambiente por acción del Zn o del Al. La presencia de aluminio metálico como posible producto de la interacción de la bentonita con el agente reductor (carbón vegetal) se descarta, ya que el carbono no puede reducir al  $Al_2O_3$ , hecho comprobable mediante simulaciones termodinámicas. Por su parte, la estabilización del manganeso beta por acción del zinc es posible. Según el análisis químico de la muestra 1, se confirma la presencia de Zn en el polvo catódico. Este metal puede estar presente en los polvos electródicos de las pilas alcalinas en forma de Zn, ZnO y  $Zn(OH)_2$  (Delvasto, Niño-Avendaño, & Moreno, 2015). El zinc puede contaminar el cátodo de manganeso de la pila alcalina, bien por la difusión generada durante el desgaste de la pila o por la manipulación durante el desarme. En el microambiente interno del pellet durante el termotratamiento, el Zn puede tardar más tiempo en evaporarse, esto puede suceder más allá de su punto de ebullición, el cual es 907,85°C, por tanto, se considera posible que, a 1200°C, parte del contenido de Zn se disuelva en el Mn y establezca la

fase beta, como se observa en el diagrama de fases, de la figura 14. El manganeso beta es una solución sólida rica en manganeso que contiene Zn, en la cual el manganeso puede disolver hasta un máximo de 52,4 % de zinc. Un mecanismo de esta naturaleza, explicaría, por tanto, la presencia de manganeso beta en los pellets termotratados en el presente trabajo.

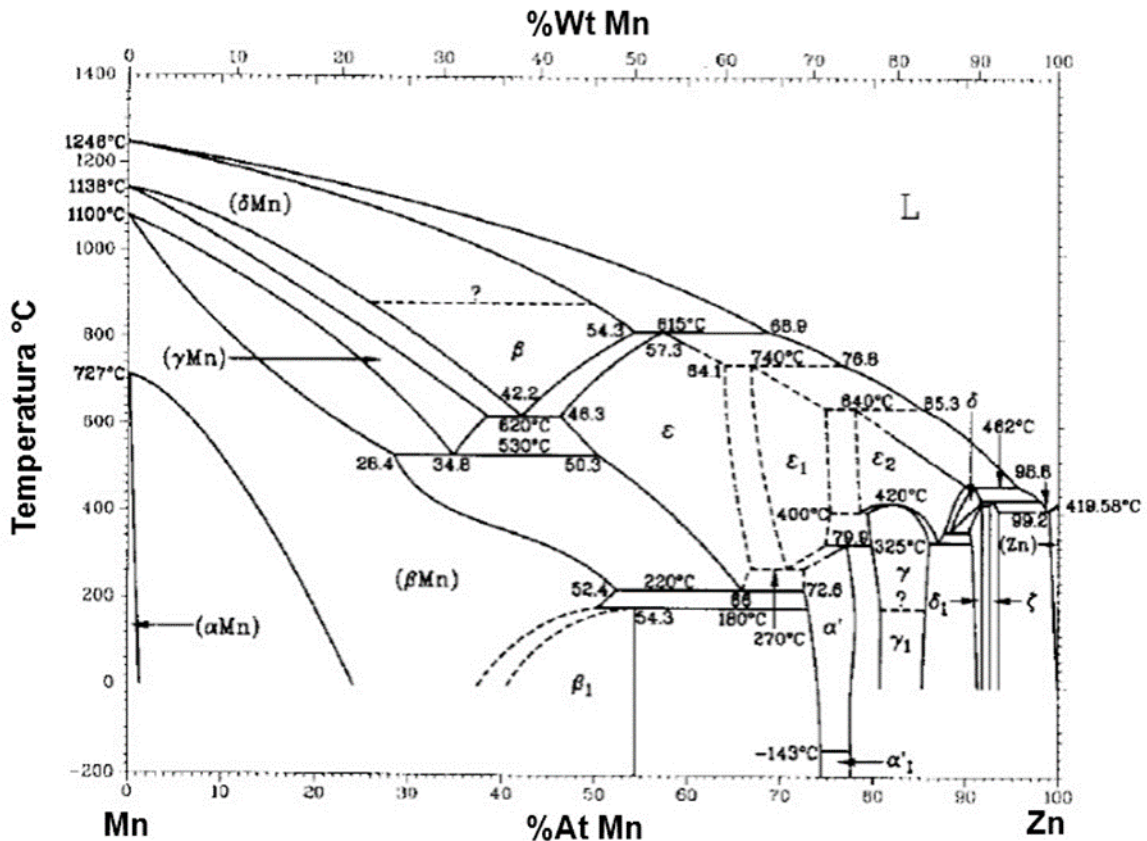


Figura 14. Diagrama de fases Mn-Zn. Tomada del (ASM internacional, 1992)

Finalmente, de acuerdo a la difracción de rayos x y las simulaciones en HSC, no es posible que haya formación de carburos de manganeso en los aglomerados fabricados, pero según el artículo (Surup, Nielsen, Großarth, Deike, Bulcke, Kibleur, Müller, Ziegner, Yazhenskikh, Beloshapkin, Leahy, & Trubetskaya, 2020), los carburos de manganeso pueden llegar a formarse a temperaturas superiores a 1400°C.

## 6. Conclusiones

Mediante prueba y error se confeccionó un método práctico, manual y efectivo, teniendo en cuenta el ajuste de características propias de los minerales utilizados, como lo son su granulometría, porcentaje de humedad, composición química, para finalmente producir aglomerados estequiométricos de material mangánífero, carbón vegetal y bentonita, con buenas propiedades acordes a los ensayos de reducción realizados posteriormente en el horno tubular.

Se determinaron condiciones favorables para el termotratamiento realizado en el horno tubular, mediante artículos de investigación y simulaciones de los diagramas de especiación termodinámica, obtenidos mediante el método de minimización de la energía libre, empleando el software HSC Chemistry®, versión 6.0, lo cual sirvió para seleccionar correctamente las especies de estudio, los parámetros necesarios para diseñar el termotratamiento y el rango de temperaturas acordes para lograr el proceso de reducción de los aglomerados.

Teniendo en cuenta las condiciones experimentales empleadas en el termotratamiento y el análisis microestructural realizado, se puede garantizar el comportamiento autorreductor de los aglomerados con la aparición de una fase metálica, rica en manganeso, la cual se corrobora en la caracterización mineralógica obtenida por difracción de rayos x (DRX).

### Referencias Bibliográficas

Askeland, D. R., Fulay, P.P., & Wright, W, J. (2010). *The Science and Engineering of Materials, 6th Edition*, Stamford, United State of America: Editorial Global Engineering.

ASM international, (1992). *ASM Handbook: Alloy phase diagrams*, Materials Park, Ohio, United States of America.

Ayala, C. (2017) Propuesta metodológica para la recuperación de las pilas alcalinas y zinc-carbono, Trabajo de Grado Ingeniería industrial. Sogamoso, Colombia: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia. Facultad de ingeniería industrial.

Ballester, A., Verdeja, L., Sancho, J. (2000) *Metalurgia extractiva fundamentos*, Madrid, España: Editorial Síntesis S.A.

Belardi, G., Medici, F., & Piga, L. (2014) Influence of gaseous atmosphere during a thermal process for recovery of manganese and zinc from spent batteries. *Journal of Power Sources*, 248(February), 1290-1298. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.10.064>

Delvasto, P., Niño-Avenidaño, C., & Moreno, I. (2015). Urban mining: spent batteries as a metalliferous resource. In D. C. TELLEZ & D. Y. P. TRIANA (Eds.), *Proceedings of the VIII CONGRESO INTERNACIONAL DE MATERIALES (CIM 2015). 28 – 30 October (p.1459)*. Retrieved from <http://virtual.uptc.edu.co/memorias/index.php/cim/cim/paper/view/1459>

Demirbas, A., (2004) Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72 (November) 243-248. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.07.003>

Demirbas, A., (2007) The influence of temperature on the yields of compounds existing in bio-oils obtained from biomass samples via pyrolysis, *Fuel Processing Technology*, 88(June) 591-597. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.01.010>

- Griessacher, T., Antrekowitsch, J., & Steinlechner, S. (2012) Charcoal from agricultural residues as alternative reducing agent in metal recycling. *Biomass and Bioenergy*, 39(April), 139-146. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.12.043>
- Guo, D., Hu, M., Pu, C., Xiao, B., Hu, Z., Liu, S., Wang, X., & Zhu, X. (2015) Kinetics and mechanisms of direct reduction of iron ore-biomass composite pellets with hydrogen gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(April) 4733-4740. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.065>
- Guo, D., Zhu, L., Guo, S., Cui, B., Luo, S., Laghari, M., Chen, Z., Ma, C., Zhou, Y., Chena, J., Xiao, B., Hu, M., & Luo, S. (2016) Direct reduction of oxidized iron ore pellets using biomass syngas as the reducer, *Fuel Processing Technology*, 148(July) 276-281. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.009>
- International organization for standardization., ISO 16559. (2014) *Solid Biofuels – Terminology, definitions and descriptions*, Ginebra: International Organization for Standardization.
- Larrota, L, & Martínez P. (2018). *Influencia del tipo de carbón y del contenido de aceite en aglomerados obtenidos en disco peletizador, sobre la recuperación de oro mediante el proceso CGA* (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia.
- Linden, D., & Reddy, T. (2001) *Linden's Handbook of batteries*, Estados Unidos: Editorial McGraw Hill Professional.
- Man, Y., & Feng, J. (2016) Effect of iron ore-coal pellets during reduction with hydrogen and carbon monoxide, *Powder Technology*, 301 (November) 1213-1217. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.07.057>
- Man, Y., Feng, J., Li, F., Ge, Q., Chen, Y., Zhou, J., (2014) Influence of temperature and time on reduction behavior in iron ore-coal composite pellets, *Powder Technology*, 256 (April) 361-366. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.039>
- Molina, S., P, Vera-Serna., & P, Delvasto, P. (2019) Characterization of the metallic phase and the slag phase obtained during the inertization of the cathodes of spent alkaline batteries in liquid aluminum, *Journal of Physics: Conference Series*, 1386 012056 (November). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1386/1/012056>

- Praes, G., Dimas, De, Arruda, J., Rocha, L., & Parreiras R. (2019) Assessment of iron ore pellets production using two charcoals with different content of materials volatile replacing partially anthracite fines, *Journal of Materials Research and Technology*, 8 (January–March) 1150-1160. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.09.003>
- Rashid, R., Salleh, H., Ani, M., Yunus, N., Akiyama, T., & Purwanto, H. (2014) Reduction of low-grade iron ore pellet using palm kernel shell, *Renewable Energy*, 63 (November) 617-623. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.09.046>
- Solano, J. (2016). *Obtención de ferro-manganeso por reducción metaltérmica de mineral de manganeso*, (tesis de pregrado), Universidad Industrial de Santander, Santander, Colombia.
- Stobbe, E. R., Boer, B. A., Geus, J. W. (1999) The reduction and oxidation behaviour of manganese oxides, *Catalysis Today*, 47 (January), Pages 161-167. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00296-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00296-X)
- Sullivan, A., & Ball, R. (2012) Thermal decomposition and combustion chemistry of cellulosic biomass, *Atmospheric Environment*, 47(February), 133-141. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2011.11.022>
- Surup, G. R., Nielsen, H. K., Großarth, M., Deike, R., Bulcke, J. V., Kibleur, P., Müller, M., Ziegner, M., Yazhenskikh, E., Beloshapkin, S., Leahy, J. J., & Trubetskaya, A. (2020) Effect of operating conditions and feedstock composition on the properties of manganese oxide or quartz charcoal pellets for the use in ferroalloy industries, *Energy*, 193(February), 116736. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.116736>
- Wang, G., Zhang, J., Li, Y., Xua, C., & Liu, Z. (2019) Study on sticking mechanism of pellets under low H<sub>2</sub>/CO conditions. *Powder Technology*, 352 (June) 25-31. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.04.026>
- Xu, D., Liu, L., Addai-mensah, J., & Robinson, D. (2013) Mechanical strength and rewetting stability of nickel laterite pellets, *Advanced Powder Technology*, 24 (July) 743-749. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.03.014>
- Zhang, Y., Duan, D., You, Z., Li, G., Fan, X., & Jiang, T. (March 3-7, 2013) Researches on reduction roasting of low-grade manganese oxide ores using biomass charcoal as reductant,

*4th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing*, San Antonio, Texas, United States of America.

Zhang, Y., Jiang, G., Guo, Y., & Huang, Z. (2012) Reduction behavior of tin-bearing iron concentrate pellets using diverse coals as reducers, *International Journal of Mineral Processing*, 110–111 (July) 109-116. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.04.003>

Zhong, R., Yi, L., Huang, Z., Shen, X., & Jiang, T. (2018) Sticking mechanism of low-grade iron ore-coal composite in rotary kiln reduction, *Powder Technology*, 339 (November) 625-632. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.054>

## Apéndices

### Apéndice A. Balance estequiométrico para la fabricación de los aglomerados (pellets).

Se asume una base de cálculo de 10 g de polvo de las pilas alcalinas y el 51% en peso de Mn tomado del artículo (Molina, Vera-Serna, & Delvasto, 2019).

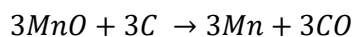
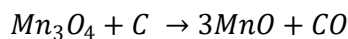
*10 g polvo de las pilas alcalinas → 5.1 g Mn*

$$\%Mn_{Mn_3O_4} = \frac{3 * \text{peso Mn} \frac{g}{mol}}{\text{peso Mn}_3O_4} * 100\% = \frac{3 * 54.938 \frac{g}{mol}}{228.812 \frac{g}{mol}} * 100 = 72.03\%$$

$$\text{Masa Mn}_3O_4 = \frac{\text{masa Mn}}{\% \text{ peso Mn}} * 100\% = \frac{5.1 g}{72.03 \%} * 100\% = 7.08 g Mn_3O_4$$

Teniendo en cuenta que la base de cálculo es 10g de polvo de las pilas alcalinas, el porcentaje de Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> es igual a 70.8%.

Se asume 1 mol de polvo de las pilas alcalinas y 4 moles de carbón, según las reacciones químicas.



$$4 \text{ mol } C * \frac{12.010 g C}{1 \text{ mol } C} = 48.04 g C$$

$$1 \text{ mol } Mn_3O_4 * \frac{228.814 g Mn_3O_4}{1 \text{ mol } Mn_3O_4} = 228.814 g Mn_3O_4$$

% de C en el carbón = 80.17% Eucalipto, tomado de la tesis: (Larrota, & Martínez, 2018).

$$X \text{ g de polvo de las pilas alcalinas} = \frac{228.814 \text{ g Mn}_3\text{O}_4 * 100\% \text{ polvo de pilas}}{70.8 \% \text{Mn}_3\text{O}_4} = 323.184 \text{ g}$$

$$X \text{ g de carbon} = \frac{48.04 \text{ g C} * 100\% \text{ carbon}}{86.17 \% \text{ carbon}} = 55.75 \text{ g carbon}$$

$$\text{Mezcla} = 323.184 \text{ g polvo de las pilas alcalinas} + 55.75 \text{ g carbon} = 378.934 \text{ g}$$

Para calcular la cantidad de polvo de pilas alcalinas y carbón necesarios para la realización de los aglomerados, se asume una base de cálculo de 10 g para una mezcla sin bentonita.

$$Y \text{ g polvo de las pilas alcalinas} = \frac{10 \text{ g Mezcla} * 323.184 \text{ g polvo de pilas alcalinas}}{378.934 \text{ g Mezcla}} = 8.529 \text{ g}$$

$$Y \text{ g de carbon} = \frac{10 \text{ g Mezcla} * 55.75 \text{ g de carbon}}{378.934 \text{ g Mezcla}} = 1.471 \text{ g de carbon}$$

Los valores calculados anteriormente asumen que la mezcla únicamente contiene polvo de las pilas alcalinas y carbón. Posteriormente se calculan los valores exactos de la mezcla, sabiendo que el 1.5% será bentonita.

$$8.529 \text{ g de polvo de baterias alcalinas} = \frac{98.5\%}{100\%} = 8.401\% \text{ g de polvo}$$

$$1.471 \text{ g de carbon} = \frac{98.5\%}{100\%} = 1.45 \text{ g de carbon}$$

$$1.5 \% \text{ bentonita} * \frac{10 \text{ g Mezcla}}{100 \% \text{ Mezcla}} = 0.15 \text{ g bentonita}$$

$$8.401 + 1.45 + 0.15 = 10.001 \approx 10 \text{ g de Mezcla}$$

**Apéndice B. Análisis químico y propiedades físicas de la bentonita, suministrada por Bentonitas Colombianas Ltda-Bentocol.**

BENTONITA ARCICOL (TIPO WENSTERN)	
SUSTANCIA	CANTIDAD (%)
SILICE (SiO <sub>2</sub> )	56.06
ALUMINA (AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	22.27
HIERRO (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	3.81
FOSFORO (P <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.17
CALCIO (CaO)	2.4
POTASIO (K <sub>2</sub> O)	1.12
SODIO (Na <sub>2</sub> O)	6.2
PERDIDAS A 100°C	7.94
<b>TOTAL</b>	<b>99.96</b>
COLOR	AMARILLO CLARO
HUMEDAD	+/- 12
VOL. HINCHAMIENTO MINIMO	25
CONTENIDO DE ARENA MAXIMO	1%
LIMITE LIQUIDO	+/- 500
PH	9.5-10.5
GRANULOMETRIA	80% MALLA 200

Apéndice C. Cuadro de referencias bibliográficas de condiciones de aglomeración.

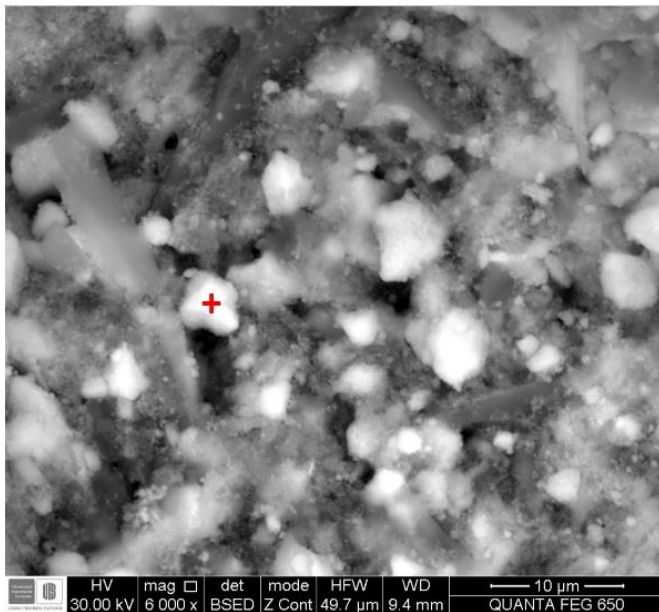
APÉNDICE C: CUADRO DE REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS DE CONDICIONES DE AGLOMERACION								
#	TIPO DE PROCESO	ORIGEN DEL MINERAL	MEDIO REDUCTOR	PROCESO DE REDUCCIÓN	COMPOSICION DEL MINERAL	TIPO DE AGLUTINANTE	COMPOSICION DE LOS AGLOMERADOS	REFERENCIA
1	Reducción de mineral de hierro.	Brasil	Gas natural	No autoreductor	Fe (tot): 66.3% SiO <sub>2</sub> : 1.4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.3% CaO: 0.1% MgO: 0.1% LOI: 3.3%	Bentonita	Multas de mineral de hierro: 96.75% Caliza: 1.36% Bentonita: 0.5% Multas de antracita: 1.39%	(Praes, Dimas, Rocha, & Parreiras, 2019)
2	Método de aglomeración de laterita de Niquel para estudiar la resistencia mecánica de los pellets.	No aplica	No aplica	No aplica debido a las condiciones de la prueba	Cuarzo: 11.8% Silicatos que contienen Mg: 37.5% Nontronite: 16.2% Goethita: 16.3% Óxidos de hierro (hematita, magnetita): 6.5 Mineral que contienen Cr: 5%	Agua H <sub>2</sub> O 44% en peso de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Material de laterita de níquel triturado y aglutinante (10-23.89% wt.)	(Xu, Liu, Addai-mensah, & Robinson, 2013)
3	Reducción de mineral de hierro utilizando gas de síntesis de biomasa como agente reductor	China	No aplica	No es autoreductor y utiliza gas de síntesis (H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> ). Biomasa sólida (carbón de babassu de cocos) proporciona malas propiedades mecánicas del pellet.	Fe: 67.72% Si: 5.39% Mg: 14.49% Ti: 0.33% S: 0.27% K: - Otros: 11.71%	Bentonita Fe: 3.25% Si: 68.41% Mg: 3.88% Ti: 0.69% S: - K: 1.55% Otros: 22.18%	Biomasa: 30% %Pellet (mineral y bentonita): Mineral Fe 98% Bentonita 2%	(Guo, Zhu, Guo, Cui, Luo, Laghari, Chen, Ma, Zhou, Chena, Xiao, Hu, & Luo, 2016)

4	Influencia de la temperatura y el tiempo en la reducción de aglomerados de Fe-C	China	C. bituminoso Carbón fijo: 74.48% Mat volátil: 12.51% Ceniza: 13.01	Autorreductor con atmósfera inerte y actividad del gas insignificante.	Fe total: 68% FeO: 27.4 % SiO <sub>2</sub> : 4.44% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.56% MgO: 0.48% CaO: 0.18% S: 0.05%	Bentonita	Bentonita: 1% Mezcla de carbón mineral de hierro 1:1	(Man, Feng, Li, Ge, Chen, & Zhou, 2014)
5	Reducción de mineral de hierro, utilizando biomasa (capa de almendra de palma)	Malasia	Biomasa: capa de almendra de palma	Horno de tubo eléctrico Atmosfera inerte Autorreductor	Fe: 58.1% Si: 0.8% Alabama: 1.3% S: 0.2% Minnesota: 0.4% V: 0.5% Ti: 6.2% California: 0.3%	No aplica	70:30 Mineral/Biomasa Cantidad de agua: 3.75 (en peso con respecto al mineral)	(Rashid, Salleh, Ani, Yunus, Akiyama, & Purwanto, 2014)
6	Reducción de pellets de mineral de hierro con Sn utilizando distintos tipos de carbón	Mongolia, interior y China	Lignito Semicoque Antracita Coque Breeze	Autorreductor	Fe total: 64.75% FeO: 28.17 % Sn: 0.245% Si: 3.83% Alabama: 0.94% California: 2.56% Mg: 0.36% Pb: 0.018%	Ácido Húmico	1)Relación carbono fijo/Fe total 0.3 2) Aglutinante 1% + Mineral de Fe	(Zhang, Jiang, Guo & Huang, 2012)

7	Mecanismo de adherencia del compuesto de mineral de hierro y carbón de baja calidad, reducción en el horno rotatorio	China	Horno rotatorio C. mineral C fijo: 58.53% Hume: 8.25% Ceniza: 11.32% Mat. volátil: 32.01%	Autorreductor	Fe: 33.86% SiO <sub>2</sub> : 40.61% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 4.36% MgO: 1.05% CaO: 1.57% PAG: 0.38% S:0.082% K <sub>2</sub> O: 1.52%	Bentonita	Mineral de hierro, carbón, NaCl (aditivo) y bentonita relación del mineral y el carbón 1:1	(Zhong, Yi, Huang, Shen, & Jiang, 2018)
8	Efecto de gránulos de hierro y carbón durante la reducción con H <sub>2</sub> y CO	China	(No especifica el tipo de C.) agregado de gas H <sub>2</sub> y CO	Comportamiento autorreductor y adición de gas como agente reductor	Fe: 66.8% FeO: 26.1% SiO <sub>2</sub> : 4.39% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.62% Na <sub>2</sub> O: 0.011% CaO: 0.17% MgO: 0.51% TiO <sub>2</sub> : 0.062% K <sub>2</sub> O: 0.012% S:0.053% PAG: 0.039%	Bentonita	Mezcla de carbón fijo y oxígeno en partículas de mineral de hierro-carbón en una relación molar 0.5:1 Aglutinante: 1.5%	(Man, & Fengc, 2016)
9	Estudio sobre el mecanismo de adherencia de pellets en condiciones H <sub>2</sub> /CO	No aplica	Gas compuesto de H <sub>2</sub> , CO, CH <sub>4</sub> y N <sub>2</sub>	No autorreductor	Fe total: 71.66% FeO: 30.28% SiO <sub>2</sub> : 0.51% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.37% Na <sub>2</sub> O: 0.011% CaO: 0.14% MgO: 0.16% K <sub>2</sub> O: 0.036% S:0.005% PAG: 0.005%	Bentonita	Fe total: 68.86% FeO: 0.84% SiO <sub>2</sub> : 0.71% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 0.39% CaO: 0.08% MgO: 0.15% TiO <sub>2</sub> : 0.08% PAG: 0.004%	(Wang, Zhang, Li, Xua, & Liu, 2019)

10	Cinética y mecanismo de reducción directa de pellets compuestos de mineral de hierro biomasa con gas hidrógeno	No aplica	Biomasa: aserrín de pino H <sub>2</sub> inyectado	Comportamiento autorreductor	Fe: 67.72% Sn: 0.245% Si: 5.39% Alabama: 2.02% California: 9.39% Minnesota: 0.30% Mg: 14.49% Ti: 0.33% S: 0.27% K: -	Bentonita	Mineral de Fe: 96% Bentonita: 2% Biomasa: 2%	(Guo, Hu, Pu, Xiao, Hu, Liu, Wang, & Zhu, 2015)
11	Investigación sobre la reducción del óxido de manganeso utilizando carbón de biomasa	China	Biomasa de carbón vegetal (pino)	Autorreductor	Mn: 18.539% Fe: 13.146% SiO <sub>2</sub> : 25.465% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 12.779% CaO: 0.140% MgO: 0.290% K <sub>2</sub> O: 0.719% S:0.004% P: 0.138% TiO <sub>2</sub> : 0.553%	No aplica	No aplica	(Zhang, Duan, You, Li, Fan, & Jiang, 2013)

Apéndice D. Resultados de análisis micro-químico SEM-EDS, para muestra 1 a 6000X.



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	19.96	49.19
<i>OK</i>	06.83	12.65
<i>AlK</i>	00.71	00.78
<i>SiK</i>	00.50	00.53
<i>SK</i>	00.21	00.19
<i>KK</i>	01.98	01.50
<i>MnK</i>	41.23	22.22
<i>ZnK</i>	28.59	12.95
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

**Apéndice E. Cálculo de la tasa de calentamiento.**

Se asume una temperatura de reducción de  $1000^{\circ}\text{C}$  y se resta la temperatura a la cual inicia el horno tubular ( $27^{\circ}\text{C}$ ).

$$1000^{\circ}\text{C} - 27^{\circ}\text{C} = 973^{\circ}\text{C}$$

Se considero un tiempo de calentamiento de 180 min, según los artículos (Guo, Zhu, Guo, Cui, Luo, Laghari, Chen, Ma, Zhou, Chena, Xiao, Hu, & Luo, 2016), (Man, Feng, Li, Ge, Chen, & Zhou, 2014), (Rashid, Salleh, Ani, Yunus, Akiyama, & Purwanto, 2014), (Zhang, Jiang, Guo & Huang, 2012).

$$973^{\circ}\text{C} \rightarrow 180 \text{ min}$$

$$x^{\circ}\text{C} \rightarrow 1 \text{ min}$$

$$x = 5,405^{\circ}\text{C}$$

Por lo cual la rampa de calentamiento va a ser  $5,405^{\circ}\text{C}/\text{min} \approx 5,4 \text{ C}^{\circ}/\text{min}$ .

**Apéndice F. Pesos individuales de los aglomerados en verde.**

Al aplicar correctamente el método propuesto y descrito en el ítem (Determinación de las condiciones de aglomeración) se obtuvieron una serie de aglomerados simétricos, con buena resistencia al impacto y un tamaño acorde a las condiciones requeridas para las pruebas en el horno tubular. Para cada una de las muestras fueron seleccionados 10 aglomerados, estos debidamente pesados y posteriormente almacenados en crisoles especiales.

Aglomerados en verde de carbón vegetal y material manganífero.

MUESTRAS EN VERDE											
PELLET	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Σ
Muestra 1 (g)	0,216	0,223	0,280	0,222	0,300	0,240	0,200	0,203	0,234	0,240	2,351
Muestra 2 (g)	0,217	0,246	0,223	0,250	0,260	0,280	0,220	0,257	0,263	0,240	2,450
Muestra 3 (g)	0,299	0,289	0,24	0,209	0,200	0,250	0,230	0,247	0,267	0,250	2,475

**Apéndice G. Pesos individuales de los aglomerados después de 100°**

Después de la elaboración de los pellets en verde, los aglomerados fueron introducidos en una estufa a 100°C por 24 horas, con el fin de eliminar el contenido de humedad de cada muestra. En la tabla 9 se muestran los pesos de cada uno de los pellets, después de pasar por una etapa de secado a 100°C, con el fin de eliminar el % de humedad. Se evidencia una pérdida de masa promedio del 20.5% en cada una de las muestras, esto hace referencia al agua destilada agregada a la mezcla general de los aglomerados.

Pérdida de masa de los Aglomerados de carbón vegetal y material manganífero después de 100°C.

AGLOMERADOS A 100°												
PELLETS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Σ	%PERDIDA
MUESTRA												
1 (g)	0,175	0,174	0,225	0,179	0,240	0,190	0,162	0,200	0,192	0,190	1,894	19,438
MUESTRA												
2 (g)	0,166	0,180	0,162	0,203	0,204	0,230	0,175	0,200	0,207	0,190	1,914	21,877
MUESTRA												
3 (g)	0,236	0,230	0,196	0,162	0,155	0,190	0,187	0,200	0,214	0,200	1,973	20,282