

**OBTENCIÓN DE FERRO-MANGANESO POR REDUCCIÓN METALOTÉRMICA
DE MINERAL DE MANGANESO**

JORGE ENRIQUE SOLANO QUINTERO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2016

**OBTENCIÓN DE FERRO-MANGANESO POR REDUCCIÓN METALOTÉRMICA
DE MINERAL DE MANGANESO**

JORGE ENRIQUE SOLANO QUINTERO

**TRABAJO DE GRADO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
METALÚRGICO**

DIRECTOR:

Ph.D. MILTON MANRIQUE GALLARDO

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES
BUCARAMANGA**

2016

DEDICATORIAS

A Dios por todas las bendiciones que me ha brindado y por poner personas en mi camino que me alentaron a seguir adelante.

Agradezco enormemente a mi madre Janeth, mis hermanos y mi abuela María Magdalena por ser las personas más especiales que me han apoyado incondicionalmente toda mi vida, enseñándome que el esfuerzo, amor y dedicación son lo necesario para triunfar.

Con estas palabras quiero agradecer a Mis Suegros José y Cecilia por las buenas intenciones y oportunidades que me brindaron para culminar mi formación profesional.

A mi novia Diana por ser mi apoyo incondicional durante toda esta etapa de mi vida, dedicándome su tiempo y amor.

A mis amigos José, Daniel, José Alberto, Cristian e Iván por brindarme su compañía, apoyo y amistad llena de buenos consejos.

<< Jorge E. Solano Quintero >>

AGRADECIMIENTOS

Agradecimientos al Laboratorio de Rayos-X del Parque Tecnológico Guatiguará por el soporte y servicio técnico y profesional.

Al grupo GIMBA, y especialmente a su representante Yury del Parque Tecnológico Guatiguará, por los servicios prestados y la ayuda brindada.

Agradezco al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Universidad Industrial de Santander – Parque Tecnológico de Guatiguará y su personal, por el servicio de microscopía suministrado para la adquisición de datos.

Al Dr. Milton Manrique Gallardo por el acompañamiento académico como director de proyecto

Al cuerpo técnico de la planta de aceros por el desempeño instrucción de labores primordiales de laboratorio.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	13
1. OBJETIVOS.....	14
1.1. OBJETIVO GENERAL.....	14
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	15
2.1. REDUCCIÓN METALOTÉRMICA.....	15
2.2. MECANISMO DE LA REACCIÓN METALOTÉRMICA.....	15
2.3. TERMODINÁMICA DEL PROCESO.....	16
2.4. ESTADO DEL ARTE.....	20
3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	20
3.1. CARACTERIZACIÓN DE MINERAL PIROLUSITICO, CASCARILLA DE ALUMINIO Y MAGNETITA.....	20
3.1.1. Caracterización de mineral de manganeso (pirolusita).....	20
3.1.2. Caracterización de cascarilla de aluminio.....	21
3.1.3. Caracterización de óxido de hierro.....	21
3.2. PREPARACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.....	22
3.3. PREPARACIÓN DE PROBETAS	23
3.4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	29
4.1. RESULTADOS SEPARACIÓN MAGNÉTICA.....	29
4.2. CARACTERIZACIÓN POR SEM/EDS DEL FERROMANGANESO.....	31
4.3. CARACTERIZACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA.....	34
5. CONCLUSIONES	36
6. RECOMENDACIONES.....	37
7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	38
8. BIBLIOGRAFIA.....	39
9. ANEXOS.....	40

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de cada una de las materias primas.	21
Tabla 2. Proporción de los componentes de cada mezcla.....	24
Tabla 3. Ubicación de las probetas en el ladrillo refractario.....	25
Tabla 4. Ferromanganeso obtenido en gramos.	29
Tabla 5. Escoria obtenida en gramos.	29
Tabla 6. Porcentaje de ferromanganeso obtenido.	30
Tabla 7. Porcentajes de pérdidas de peso de cada probeta.....	30
Tabla 8. Caracterización por SEM/EDS zona clara.	32
Tabla 9. Caracterización por SEM/EDS zona oscura.	33
Tabla 10. Porcentajes en peso de hierro, manganeso y aluminio	34

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de reducción Aluminotérmica de MnO_2	16
Figura 2. Diagrama de Ellingham para los óxidos MnO_2 , Fe_3O_4 , Al_2O_3	17
Figura 3. Delta G vs temperatura de reacciones.....	18
Figura 4. Temperatura hallada por medio del programa HSC.	19
Figura 5. Molino de anillos utilizado para la molienda de los componentes.....	22
Figura 6. a) Prensa Carver, b) pastillero utilizado.	25
Figura 7. Proceso de ignición de las probetas.	26
Figura 8. Ladrillo refractario con probetas después del proceso aluminotérmico. .	27
Figura 9. Muestra en baquelita mezcla 2 malla -80.	28
Figura 10. Proceso de molienda realizado para la separación magnética realizada.	28
Figura 11. Porcentaje de ferromanganeso obtenido vs mezcla realizada.....	30
Figura 12. Pérdida de peso de cada probeta después del ensayo vs mezcla realizada.	31
Figura 13. Caracterización por SEM/EDS zona clara.	32
Figura 14. Caracterización por SEM/EDS zona oscura.	33
Figura 15. Recuperación de manganeso y hierro vs mezcla realizada.....	35

LISTA DE ANEXOS

Anexo A. Muestras en baquelita.....	40
Anexo B. Caracterización por SEM/EDS zona clara.....	41
Anexo C. Caracterización por SEM/EDS zona clara.....	42
Anexo D. Caracterización por SEM/EDS zona clara (detalle).....	42
Anexo E. Caracterización por SEM/EDS zona clara (detalle).....	43

RESUMEN

TÍTULO: OBTENCIÓN DE FERRO-MANGANESO POR REDUCCIÓN METALOTÉRMICA DE MINERAL DE MANGANESO.

AUTORES: SOLANO QUINTERO Jorge Enrique

PALABRAS CLAVES: Ferromanganeso, aluminotermia, pre-reducción.

DESCRIPCIÓN:

El ferromanganeso normalmente es producido en hornos eléctricos utilizando manganeso pre-reducido y coque metalúrgico. Este ferromanganeso es de vital importancia en la fabricación de aceros especiales ya que es una forma de aumentar sus propiedades de una forma económica. El aumento de costo energético junto con las preocupaciones ambientales con la producción de coque metalúrgico y minerales sinterizados están detrás de la búsqueda de nuevas tecnologías alternativas buscando mejorar cada vez más la calidad.

Debido a esto en el siguiente trabajo se estudió un proceso alternativo de producción de Ferro-Manganeso libre de Carbono en el cual su proceso de obtención estará basado en la reducción metalotérmica utilizando aluminio en forma de cascarilla o viruta como agente reductor, normalmente llamado proceso de reducción aluminotérmico, eliminando la etapa de pre-reducción del mineral de manganeso gracias a las altas temperaturas logradas por medio de la reacción altamente exotérmica que se genera en este proceso aluminotérmico.

Finalmente realizando las correspondientes pruebas para el análisis de la aleación, se obtuvo que contenía un porcentaje en peso de manganeso y hierro de 55.27% y 27.68% respectivamente y un porcentaje de carbono de 3.18% el cual se obtuvo por un procedimiento externo a las pruebas realizadas. El contenido alto de alúmina en la escoria garantiza un posible uso como material abrasivo.

*Trabajo de Grados

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Director: Ph.D. Milton Manrique Gallardo.

ABSTRACT

Title: OBTENTION OF FERRO-MANGANESE FOR REDUCTION METALLOTHERMIC OF MINERAL OF MANGANESE

AUTHORS: SOLANO QUINTERO Jorge Enrique

KEYWORDS: Ferromanganese, aluminothermic, pre-reduction.

DESCRIPTION:

Ferromanganese is usually produced in electric furnaces using pre-reduced manganese and metallurgical coke. This ferromanganese is of vital importance in the manufacture of special steels since it is a way to increase its properties in an economic way. Rising energy costs along with environmental concerns with the production of metallurgical coke and sintered ore are behind the search for new alternative technologies Seeking to improve quality more and more.

Because of this in the following work was study an alternative process of production of ferro-manganese free carbon in which its production process will be base in the metallothemic reduction using aluminium in the form of husks or shavings as a reducing agent, usually called aluminothermic reduction process, eliminating the pre-reduction manganese ore thanks to the high temperatures achieved by means of the highly exothermic reaction that is generated in this aluminotermic process.

Finally making appropriate tests for the analysis of the alloy was obtained containing a percentage by weight of manganese and iron of 55.27% and 27.68% respectively and lower percentage of carbon of 3.18% Which was obtained by a procedure external to the tests performed. The high alumina content in the slag guarantees a possible use as abrasive material.

* Work degree

** Faculty of Physicochemical's Engineering. School of Metallurgical Engineering and Materials science. Director: Ph.D. Milton Manrique Gallardo.

INTRODUCCIÓN

Las aleaciones ferrosas son consideradas como aleaciones madres y son de vital importancia en la fabricación de aceros especiales, ya que es la forma más económica, de introducir un elemento de aleación, en la colada del acero. Las ferro-aleaciones confieren propiedades especiales al acero, en función del tipo de aleación ya sea para aumentar la resistencia a la corrosión, como para mejorar la dureza, aumentar la resistencia a la tracción, etc. [1]

El crecimiento de la industria de ferro-aleaciones está en su mayoría, ligada al desarrollo de la industria del hierro y el acero, como a la industria de la fundición. Las principales ferro-aleaciones comerciales consideradas son de ferro-manganeso, ferro-silicio y ferro-cromo. [3], [5]

Estas ferro-aleaciones son clasificadas de acuerdo al contenido de carbono, procedente de los procesos actuales de producción tales como la reducción carbotérmica, en donde el carbón utilizado para la reducción ingresa a la ferro-aleación como impureza, y es bien sabido que la reducción del porcentaje de este aumenta el costo del metal. Normalmente se establecen valores o porcentajes y se clasifican las ferro-aleaciones dependiendo de su calidad en alto medio y bajo carbono. [1]

Debido a esto se estudió un proceso alternativo de producción de ferro-aleación libre de carbono, en el presente trabajo, la obtención de ferro-manganeso. El cual su proceso de obtención estará basado en la reducción metalotérmica utilizando aluminio como agente reductor, normalmente llamado proceso de reducción aluminotérmico.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL.

Aplicar un proceso de reducción metalotérmica con aluminio como agente reductor a muestras de mineral de manganeso.

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.

- Determinar la temperatura y la cantidad necesaria de aluminio para la desoxidación completa de una muestra de mineral de manganeso.
- Evaluar y clasificar el ferro-manganeso resultante según la normatividad.

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. REDUCCIÓN METALOTÉRMICA.

El proceso de reducción Metalotérmico se refiere a la producción de metales y Aleaciones mediante la reducción de sus óxidos o haluros de metales. Generalmente, estas reacciones se pueden expresar por la ecuación



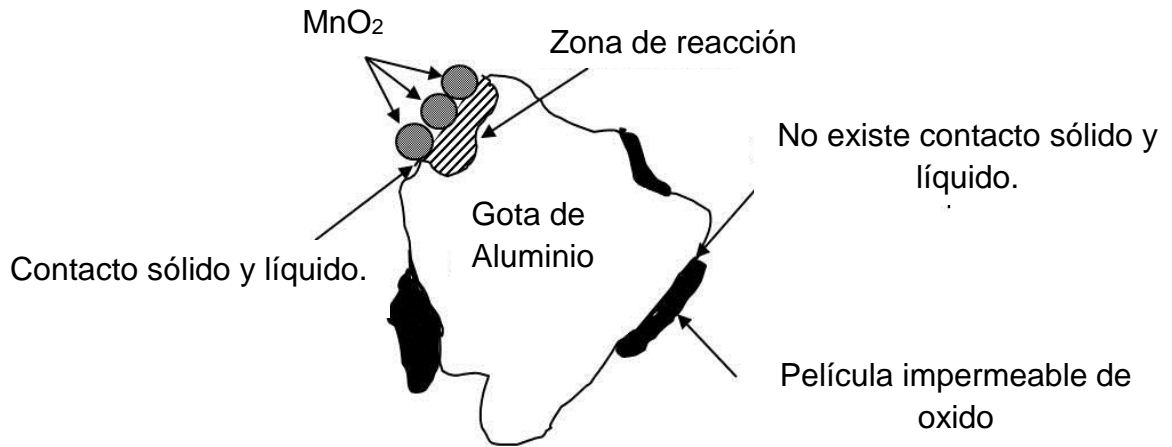
Cuando X es oxígeno, cloro o flúor, y A y B representan los dos metales.

La principal característica de este proceso es que el metal que se está reduciendo se convierte en un sólido o líquido, que se disuelve en el metal fundido. Los procesos metalotérmicos se utilizan cuando la reducción con carbono, hidrogeno o por electrolisis de una solución no es posible. Entre los metales utilizados como agentes reductores son: aluminio(Al), calcio (Ca) y magnesio (Mg). [3]

2.2. MECANISMO DE LA REACCIÓN METALOTÉRMICA.

La Figura 1 muestra una representación esquemática de la reducción Aluminotérmica, en el que una partícula de óxido de Manganeso (MnO_2) Se reduce por Aluminio fundido en la capa límite.

Figura 1. Esquema de reducción Aluminotérmica de MnO_2 .



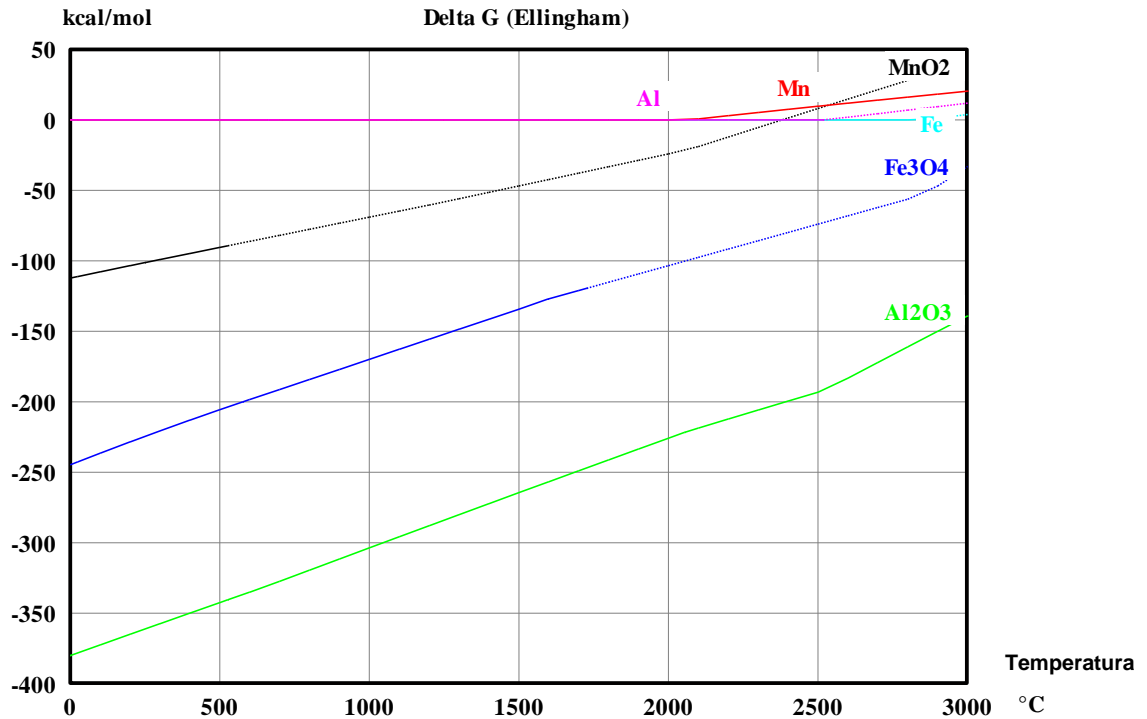
Fuente: Adaptado de [3].

La reacción aluminotérmica nos muestra que las partículas de MnO_2 son rodeadas por la gota de aluminio existiendo así contacto entre ellos y el aluminio empieza el proceso de extracción del oxígeno presente en la pirolusita obteniendo así el manganeso metálico.

2.3. TERMODINÁMICA DEL PROCESO.

Con ayuda del programa HSC chemistry 5.1 se logró dibujar un diagrama de Ellingham en el que se puede observar cual compuesto es más estable en función de la temperatura, se introdujeron los compuestos óxido de manganeso (MnO_2), magnetita (Fe_3O_4), alúmina (Al_2O_3), aluminio (Al), hierro (Fe) y manganeso (Mn).

Figura 2. Diagrama de Ellingham para los óxidos MnO₂, Fe₃O₄, Al₂O₃



File:

Fuente: programa HSC chemistry 5.1 versión estudiantil.

Se puede observar que la alúmina (Al₂O₃) es el óxido más estable que la magnetita (Fe₃O₄) y la pirolusita (MnO₂) esto indica que la reacción es viable y que el aluminio va a reducir satisfactoriamente los otros óxidos nombrados anteriormente. También se puede observar que a partir de 2500 °C el manganeso comienza a ser más estable que el óxido de manganeso por lo tanto a esta temperatura puede comenzar la formación de manganeso metálico.

Por medio del programa HSC se puede obtener el cambio de energía libre de las reacciones en función de la temperatura de cada una de las reacciones que suceden en las probetas para así poder observar su tendencia negativa lo que significa que son altamente exotérmicas.

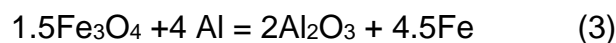
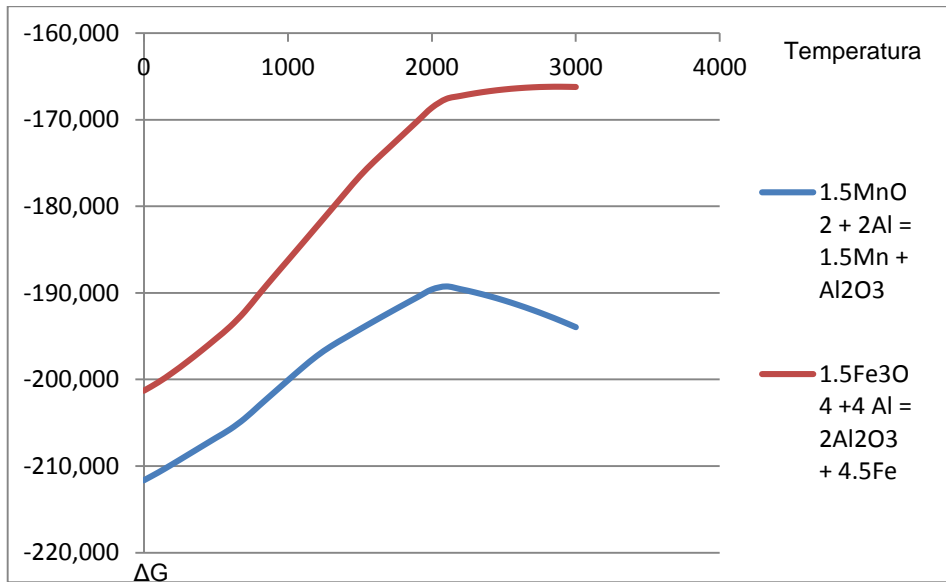


Figura 3. Delta G vs temperatura de reacciones.



Fuente: programa HSC chemistry 5.1 versión estudiantil.

Se puede observar que la energía libre de cada una de las reacciones es muy negativa por lo tanto las reacciones son completamente exotérmicas lo cual permite la formación de hierro y manganeso en forma metálica.

Con ayuda de la termodinámica se puede hallar la temperatura generada por la reacción.

Temperatura adiabática.

$$\Delta H_{298} = \Delta H_{Al_2O_3} - \Delta H_{SiO_2} - \Delta H_{Fe_2O_3} - \Delta H_{MnO_2}$$

$$\Delta H_{298} = 3*(-400.500) - (-217.700) - (-196.702) - 2*(-124.290)$$

$$\Delta H_{298} = -538.518 \text{ Kcal/mol} = -2254.67 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta H_{sistema} = 0 = \Delta H_{298} + 2*(H_T - \Delta H_{298})_{Fe} + 2*(H_T - \Delta H_{298})_{Mn} + (H_T - \Delta H_{298})_{Si} + 3*(H_T - \Delta H_{298})_{Al_2O_3}$$

Temperatura de 2900 °C

$$0 = -2254.67 + 2*(122.665) + 2*(337.642) + (119.230) + 3*(421.004)$$

$$\Delta H_{sistema} = 52.186$$

Temperatura de 2800 °C

$$0 = -2254.67 + 2*(118.062) + 2*(335.480) + (116.511) + 3*(401.757)$$

$$\Delta H_{\text{sistema}} = -25.804$$

Figura 4. Temperatura hallada por medio del programa HSC.

The screenshot shows the HSC software interface. A table lists input species with their formulas, temperatures, and amounts. A dialog box titled 'Temperature Balance' displays the result: 'Temperature of products = 2890.7 C (when Heat Balance = 0)'. Below the table, a summary row shows the balance for 'BALANCE (1)' with values for kmol, kg, Nm³, and Mcal.

INPUT SPECIES (1)	Formula	Temper. °C	Amount kmol	Amount kg	Amount Nm³	Latent H Mcal	Total H Mcal	Lat H	Tot H	MW
1	Fe2O3	25.000	1.000	159.692	0.030	0.00	-196.70	0.000	-196.702	159.692
2	MnO2	25.000	2.000	173.874	0.034	0.00	-248.58	0.000	-124.290	86.937
3	Al	25.000	6.000	161.889	0.060	0.00	0.00	0.000	0.000	26.982
4	SiO2	25.000	1.000	60.084	0.023	0.00	-217.70	0.000	-217.700	60.084
5	EXTRA HEAT:									

Exit	Stream	<	>	BALANCE (1)	kmol	kg	Nm³	Mcal	Mcal
					-2.000	0.000	-0.030	0.00	-538.52

Fuente: programa HSC chemistry 5.1 versión estudiantil.

Esto nos dice que la temperatura adiabática del sistema está en el rango de temperatura de 2800°C y 2900°C pero gracias al programa HSC introduciendo la ecuación estequiométrica nos da una temperatura de 2890.7°C.

El Ferromanganeso se emplea en la fundición de acero para aportar manganeso. Este elemento es un importante desulfurante y desoxidante. Además de esto aporta facilidad a la laminación y en caliente, facilidad de temple y ayuda a mejorar la resistencia y la dureza. [1]

Se fabrican tres calidades de ferromanganeso:

- Ferro-manganeso de alto-carbono(FeMn HC) con un máximo de 7.5% de C
- Ferro-manganeso de medio-carbono(FeMn MC) con un máximo de 1.5% de C
- Ferro-manganeso de bajo-carbono(FeMn LC) con un máximo de 0.5%de C

2.4. ESTADO DEL ARTE.

El Manganeso es uno de los elementos estratégicos de mayor producción a nivel industrial entre sus aplicaciones, una de las más importantes en la industria es la de producción de acero, en la cual se utiliza como Ferro-Aleación.

En la actualidad se produce ferro-manganeso, por reducción carbotérmica en altos hornos, como en hornos de arco eléctrico, debido al alto consumo de coque, la mayoría de los productores de ferro-manganeso optan por llevar a cabo el proceso en hornos de arco eléctrico en donde la energía para fundir la carga es suministrada por la corriente y se suministra Carbón en forma de coque como agente reductor solo en la medida necesaria. [1], [5]

Este proceso en la actualidad tiene limitaciones debido al creciente coste de la energía eléctrica y a la contaminación del ferro-manganeso con altos porcentajes de carbono. [1]

Se han estudiado procesos de optimización del proceso a través de la pre reducción de la mena de manganeso por carbón sólido para tratar de aumentar la eficacia y la rentabilidad de la industria, utilizando una mena de manganeso que contiene 57.2 % MnO₂ pre reduciéndolas en un horno rotatorio a una temperatura entre 800-1100 °C obteniendo una significativa reducción en la energía necesaria para la fusión [5]

B. Bhoi, B.V.R. MURTHY. P. DATTA, RAJEEV y A.K. JOUHARI [1996] realizaron un estudio de reducción completa de mineral de Manganeso pre reducido y sometido a molienda con un tamaño de partícula entre (0.075 a 0.250 mm) de diámetro, utilizando Aluminio como agente reductor con un tamaño de partícula superior a un milímetro de diámetro (0.850 a 1.680 mm) teniendo un rendimiento del metal entre el 60 a 64 %. [4]

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. CARACTERIZACIÓN DE MINERAL PIROLUSITICO, CASCARILLA DE ALUMINIO Y MAGNETITA.

3.1.1. Caracterización de mineral de manganeso (pirolusita).

El mineral pirolusitico utilizado en esta investigación, proveniente de la empresa quiminet, se le debió realizar una caracterización y así conocer su composición para así lograr la mezcla estequiométrica necesaria para la creación de

ferromanganeso. De acuerdo con los resultados cuantitativos de fluorescencia de rayos X, el compuesto predominante es el óxido de manganeso (MnO_2) cuya composición es de 76.96%. (Ver tabla 1).

Esta muestra también contenía silicio importante para la reacción de obtención de ferromanganeso, el compuesto óxido de silicio (SiO_2) se obtuvo una composición de 7.81%. (Ver tabla 1).

3.1.2. Caracterización de cascarilla de aluminio.

La cascarilla de aluminio utilizada, proveniente de industrias acuña, se le debió hacer una separación, lavado y posterior molienda puesto que venía contaminada. También se le realizó una caracterización para lograr la mezcla estequiométrica necesaria para la fabricación de ferromanganeso la cual fue tomada de un proyecto el cual había trabajado con este mismo material [6]. El compuesto predominante es el aluminio (Al) cuya composición es de 92.4%. (Ver tabla 1).

3.1.3. Caracterización de óxido de hierro.

El mineral de óxido de hierro (Fe_3O_4) utilizado, suministrado por el laboratorio de ingeniería metalúrgica (planta de aceros) en forma de roca por lo que se buscó un análisis típico de la magnetita para poder observar que porcentaje de Fe_3O_4 [2] contenía y así poder obtener la mezcla estequiométrica para la obtención de ferromanganeso, El compuesto predominante fue el óxido Fe_3O_4 . (Ver tabla 1).

Tabla 1. Composición química de cada una de las materias primas.

Pirolusita		Viruta de aluminio		Magnetita	
Óxido	Concentración	Componente	Concentración	Óxido	Concentración
MnO_2	76,96%	Si	3,50%	Fe_3O_4	70,82%
SiO_2	7,81%	Fe	0,50%	SiO_2	2,30%
BaO	5,47%	Mn	0,30%	CaO	0,65%
Al_2O_3	5,22%	Cu	2,50%	MgO	0,55%
Fe_2O_3	3,18%	Mg	0,30%	Al_2O_3	0,78%
K_2O	0,41%	Zn	0,50%	Mn	0,12%
P_2O_5	0,22%	Al	92,40%	Na_2O	0,04%
CuO	0,16%	--	--	K_2O	0,08%

CaO	0,15%	--	--	Pb	0,01%
TiO ₂	0,11%	--	--	Cu	0,02%
Na ₂ O	0,08%	--	--	Zn	0,02%
ZnO	0,08%	--	--	Ni	0,02%
MgO	0,06%	--	--	S	0,3%
SrO	0,05%	--	--	--	--
SO ₃	0,03%	--	--	--	--
As ₂ O ₃	0,02%	--	--	--	--

FUENTE: Pirolusita (Laboratorio de rayos X guatiguara), Viruta de aluminio (adaptado de [6]) y Magnetita (adaptado de [2]).

3.2. PREPARACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS.

Las materias primas se sometieron a procesos de reducción de tamaño por medio de molienda utilizando un molino de anillos de alta energía, empleado debido a la ductilidad del aluminio, para luego ser separadas granulométricamente con las mallas:

Composición granulométrica de las diferentes materias primas

- 1) malla # 80 de la serie Tyler, para obtener una granulometría fina (malla - 80).
- 2) Malla #100 de la serie Tyler, para obtener una granulometría fina (malla - 100).
- 3) malla # 200 de la serie Tyler, para obtener una granulometría fina (malla - 200)

Figura 5. Molino de anillos utilizado para la molienda de los componentes.



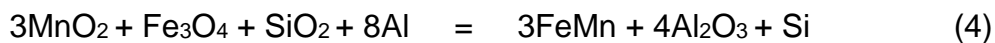
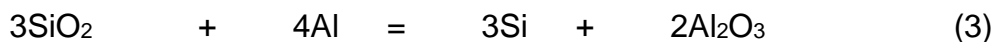
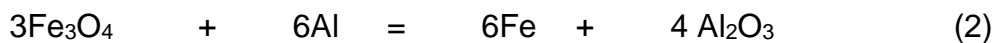
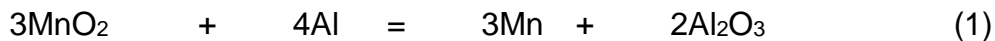
En este molino de anillos se el mineral se molió durante aproximadamente 5 minutos y al aluminio se le agrego una pequeña cantidad de a.c.p.m para realizar la molienda húmeda y no se produjera ningún accidente.

3.3. PREPARACIÓN DE PROBETAS

La preparación de las probetas se llevara a cabo gracias a la combinación del mineral de Manganeso, Aluminio en polvo y magnetita en polvo. Las proporciones serán halladas con ayuda de la relación estequiometria y la concentración de mineral. Se variara con base a este valor el contenido de Aluminio hasta encontrar una proporción adecuada para la obtención del Ferro-Manganeso.

Para la elaboración de la mezclas, la primera mezcla fue hallada gracias a la siguiente ecuación estequeometrica:

Para conformar las cargas se parte de las reacciones químicas principales entre los óxidos metálicos y el aluminio, las reacciones fundamentales son: [6]



Por medio de la composición química (Tabla 1) y el peso molecular de cada uno de ellos se procede a realizar los cálculos se asume que la recuperación del hierro en la magnetita es del 99%, el 90% del Si en la sílice y el manganeso en la pirolusita esta entre el 69 y el 71%

Y los cálculos realizados fueron:

1) Mezcla estequeometrica (mezcla 1):

Peso molecular: $87 \cdot 3 (\text{MnO}_2) + 232 (\text{Fe}_3\text{O}_4) + 60 (\text{SiO}_2) + 144 \cdot 8 (\text{Al})$

Calculo tipo para el Fe_3O_4 .

$$\frac{232}{1705} \times 100 = 13.61\%$$

$$\frac{13.61}{0.7082} = 19.21$$

$$\frac{19.2}{157.4} \times 100 = 12.19\%$$

Por lo tanto la primera mezcla estequiométrica realizada tiene los siguientes porcentajes:

41.71%(pirolusita) + 12.19%(magnetita) + 46.10%(cascarilla de aluminio)

- 2) Se realizó un aumento en el porcentaje de aluminio del 3%, la relación magnetita/pirolusita se mantiene. Por lo tanto la segunda mezcla contiene los siguientes porcentajes (mezcla 2):

39.19%(pirolusita) + 11.77%(magnetita) + 49.10%(cascarilla de aluminio)

- 3) Para la última mezcla también se aumentó el porcentaje de aluminio en otro 3% y la relación magnetita/pirolusita se mantuvo. Por lo tanto la última mezcla tiene los siguientes porcentajes (mezcla 3):

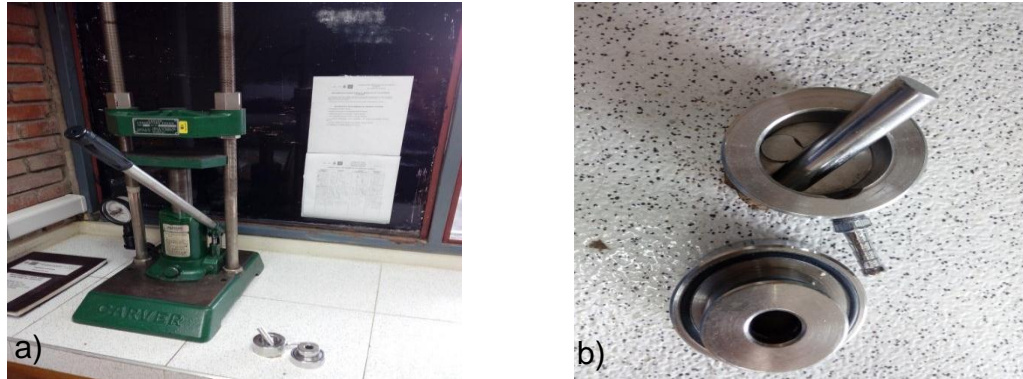
37.83%(pirolusita) + 11.06%(magnetita) + 51.10%(cascarilla de aluminio)

Tabla 2. Proporción de los componentes de cada mezcla.

Mezcla	Componentes	Proporción (%)
1	Pirolusita	41.71
	Magnetita	12.19
	Aluminio	46.10
2	Pirolusita	39.19
	Magnetita	11.77
	Aluminio	49.10
3	Pirolusita	37.83
	Magnetita	11.06
	Aluminio	51.10

De cada una de las mezclas, y de cada diferente granulometría se prepararon 15 gramos, de esta cantidad se prepararon 3 probetas (5 gramos cada probeta) de dimensiones 1.4 cm de diámetro y 1.8 cm de altura. Estas muestras fueron compactadas con la prensa Carver a una presión de 1 tonelada cada una.

Figura 6. a) Prensa Carver, b) pastillero utilizado.



Las muestras fueron colocadas en un ladrillo refractario para que pudiera resistir el alto choque térmico que se generaba por la reacción altamente exotérmica, cada probeta tenía un peso de 5 gramos. A continuación se observa la forma en que fueron ubicadas las probetas dentro del refractario.

Las probetas están marcadas según la mezcla realizada y según la granulometría como se muestra en la tabla 2.

Tabla 3. Ubicación de las probetas en el ladrillo refractario.

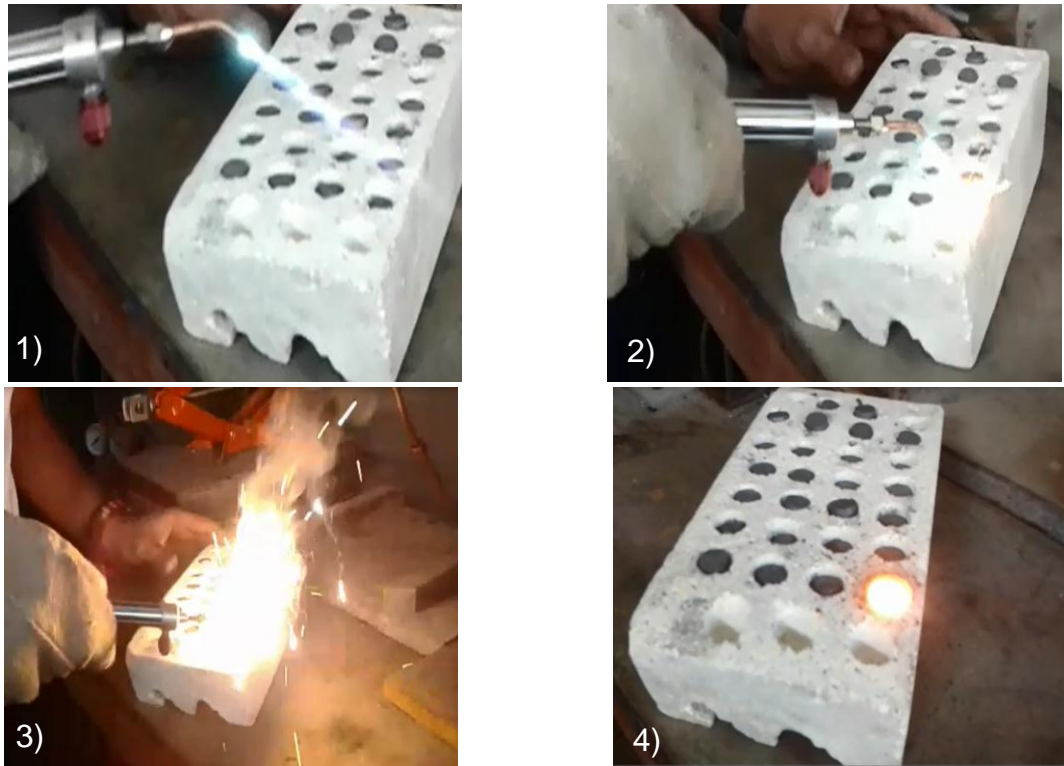
2, -200	3, -200	3, -100	2, -100	3, -80	2, -80	1, -80
3, -200	2, -200	3, -100	2, -100	1, -100	2, -80	1, -80
3, -200	1, -200	1, -200	2, -100	1, -100	3, -80	1, -80

	2, -200	1, -200	3, -100	1, -100	3, -80	2, -80
--	---------	---------	---------	---------	--------	--------

3.4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Cada una de las probetas se les realizo un proceso de ignición el cual consistía en acercar una llama delgada oxiacetilénica para así iniciar la reacción altamente exotérmica. La ignición demoraba aproximadamente dos segundos con cada una de las probetas, después de eso la reacción continua reaccionando hasta fundir todo el material.

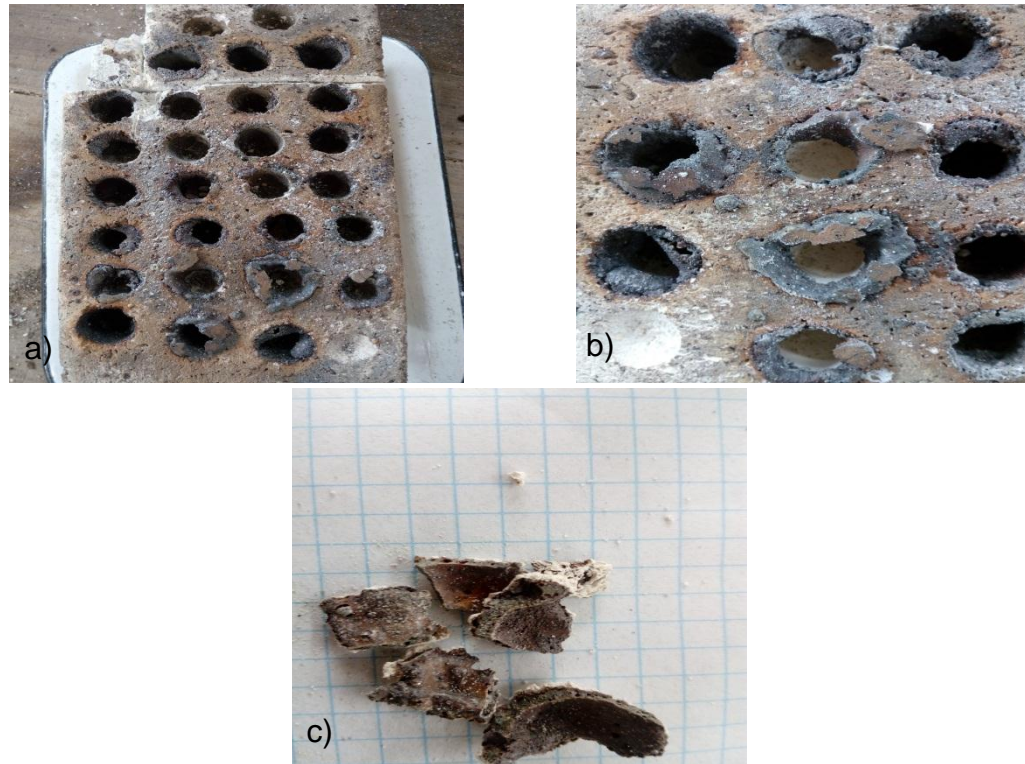
Figura 7. Proceso de ignición de las probetas.



Después de realizada la ignición la probeta siguió reaccionando fuertemente liberando gran cantidad de material como se muestra en la figura 7 (3)), este proceso se repitió para cada una de las probetas.

Para poder lograr una extracción óptima del ladrillo refractario se debió fragmentar el ladrillo y sacar una a una las probetas para su posterior análisis, algunas de estas probetas contenían muy poco material.

Figura 8. Ladrillo refractario con probetas después del proceso aluminotérmico.



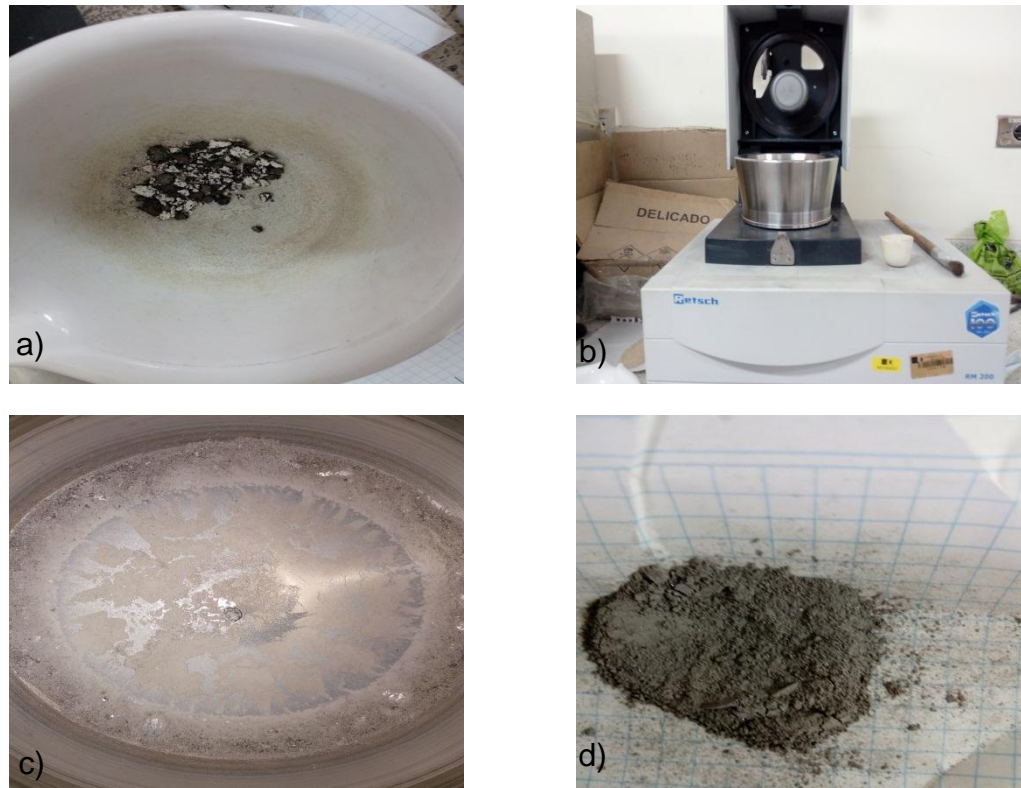
Se tomó una probeta de cada diferente mezcla y de diferente granulometría y se montaron en baquelita para poder ser analizarlas en el microscopio. Gracias a esto se pudo observar que la muestra 2 malla -80 tiene una zona grande de un material claro (ferromanganeso), en las otras muestras esta zona clara se encuentra muy dispersa. Para observar demás probetas ver anexo 1.

Figura 9. Muestra en baquelita mezcla 2 malla -80.



También a las probetas que quedaron después del montaje en baquelita se les realizó una separación magnética para poder observar cuanto porcentaje de ferromanganeso se había obtenido cada una de ellas y también se puede analizar cuanta fue la pérdida en cada una de ellas.

Figura 10. Proceso de molienda realizado para la separación magnética realizada.



En la figura a) se observa el mineral levemente triturado con un mortero en la figura b) se encuentra un molino marca Retsch del laboratorio de piro metalurgia por ultimo en la figura c) y d) se puede observar el material molido después de 5 minutos de molienda. Este mineral se pasó por un imán pequeño debido a que es muy poco material para un separador magnético convencional.

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1. RESULTADOS SEPARACIÓN MAGNÉTICA.

El material obtenido en la separación magnética se tenía un peso inicial de 10 gramos a continuación se pueden observar que en las siguientes tablas se muestran los gramos de ferromanganeso obtenido y los gramos de escoria obtenido.

Tabla 4. Ferromanganeso obtenido en gramos.

ferromanganeso	Malla -80	Malla -100	Malla -200
Mezcla 1	1,3 g	0,56 g	0,82 g
Mezcla 2	0,81 g	1,23 g	0,5 g
Mezcla 3	0,62 g	0,24 g	0,74 g

Tabla 5. Escoria obtenida en gramos.

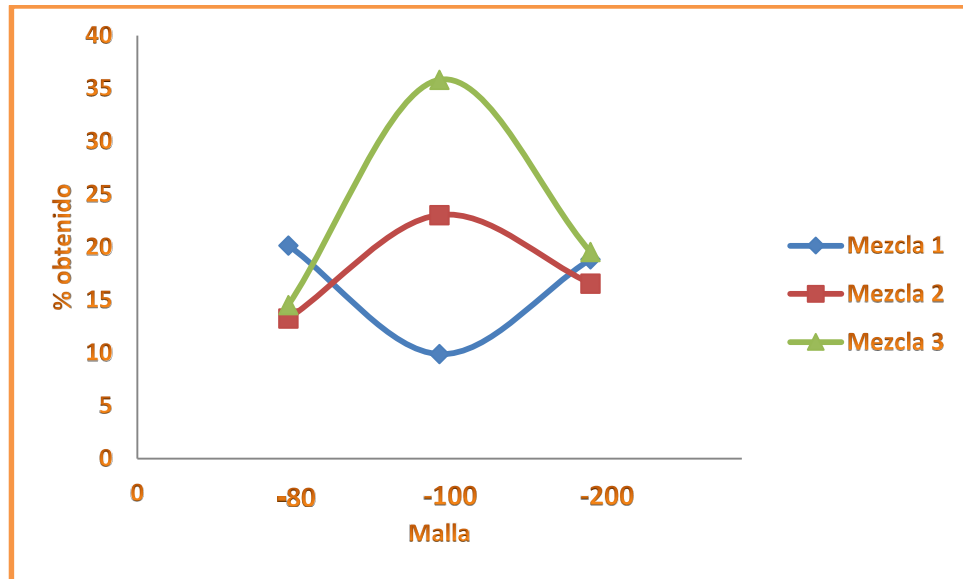
escoria	Malla -80	Malla -100	Malla -200
Mezcla 1	5,15 g	5,11 g	3,53 g
Mezcla 2	5,31 g	4,11 g	2,52 g
Mezcla 3	3,63 g	0,43 g	3,05 g

En las tablas 4 y 5 se puede observar el porcentaje de ferromanganeso y escoria obtenidos en gramos aclarando que esta separación no fue la más óptima realizada y puede contener un alto porcentaje de error.

Tabla 6. Porcentaje de ferromanganeso obtenido.

%ferromanganeso obtenido	Malla -80	Malla -100	Malla -200
Mezcla 1	20,15	9,87	18,85
Mezcla 2	13,23	23,03	16,55
Mezcla 3	14,52	35,82	19,52

Figura 11. Porcentaje de ferromanganeso obtenido vs mezcla realizada.

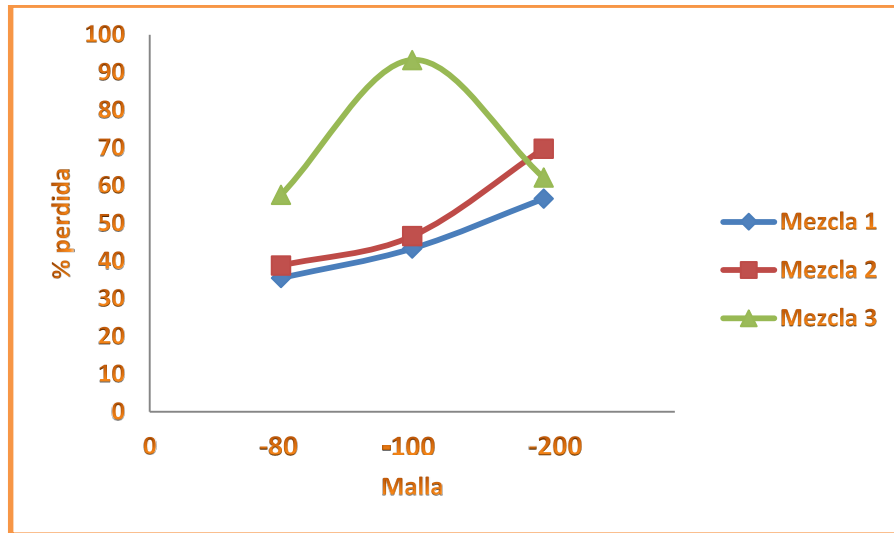


En la tabla 6 y la figura 11 se puede observar el porcentaje de ferromanganeso obtenido en cada una de las probetas se puede observar que hay una obtención mayor en la probeta con la mezcla 3 malla 100 en comparación con las otras.

Tabla 7. Porcentajes de pérdidas de peso de cada probeta.

pérdida de peso de cada probeta después del ensayo	Malla -80	Malla -100	Malla -200
Mezcla 1	35,5	43,3	56,5
Mezcla 2	38,8	46,6	69,8
Mezcla 3	57,53	93,3	62,1

Figura 12. Pérdida de peso de cada probeta después del ensayo vs mezcla realizada.

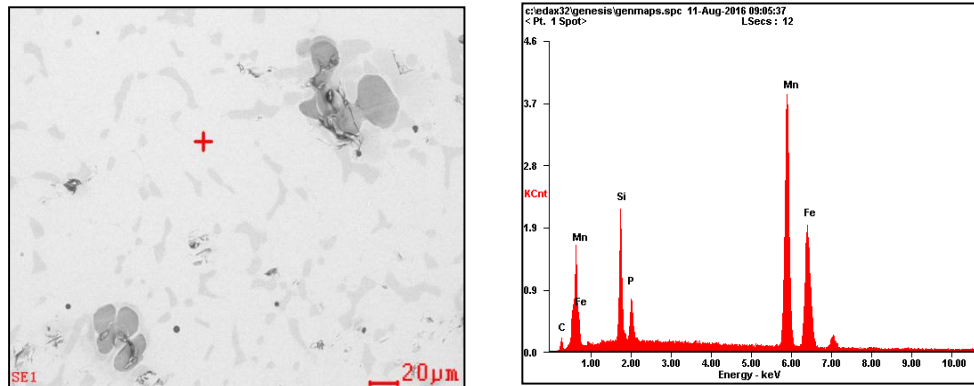


En la tabla 7 y la figura 12 se puede notar que el porcentaje de pérdida de peso aumenta a medida que se disminuye el tamaño de grano con una excepción en la mezcla 3 la cual solo tuvo una alta pérdida de peso en la malla -100, lo cual hace notar que al disminuir el tamaño de grano se aumenta la pérdida de peso lo cual nos dice que hay que tener un tamaño de grano mayor pero sin olvidar que es necesario que no aumente mucho puesto que si aumenta demasiado la reacción de aluminotermia no podría iniciar.

4.2. CARACTERIZACIÓN POR SEM/EDS DEL FERROMANGANESO.

Se tomó una probeta montada en baquelita de mezcla estequiométrica malla -80 para poder analizar el contenido de manganeso por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM/EDS), y se analizó la probeta la cual contenía una zona clara y otra zona oscura.

Figura 13. Caracterización por SEM/EDS zona clara.



FUENTE: Laboratorio de microscopía electrónica guatiguara.

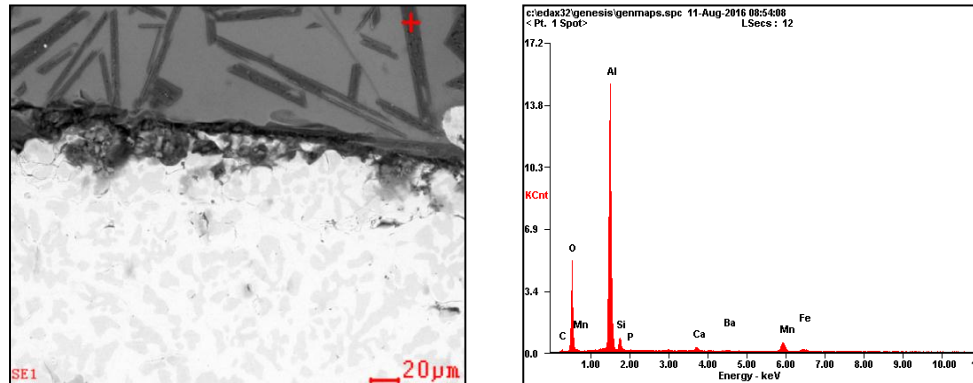
Tabla 8. Caracterización por SEM/EDS zona clara.

Element	Wt%	At%
CK	03.18	11.77
SiK	10.29	16.29
PK	03.59	05.15
MnK	55.27	44.74
FeK	27.68	22.04
Matrix	Correction	ZAF

FUENTE: Laboratorio de microscopía electrónica guatiguara.

En la figura 13 y la tabla 8 se puede observar el que en la zona clara de la probeta se puede observar la presencia de manganeso y hierro el cual tienen un porcentaje en peso bastante alto con un porcentaje de carbono bastante bajo a pesar de que este carbono debió aparecer al momento en el que se le coloca una pequeña capa para mejorar la lectura en el microscopio electrónico de barrido lo cual ayuda a clasificar este ferromanganeso como ferromanganeso de bajo carbono el cual es de muy alta calidad esto debido a su bajo contenido de carbono.

Figura 14. Caracterización por SEM/EDS zona oscura.



FUENTE: Laboratorio de microscopia electrónica guatiguara.

Tabla 9. Caracterización por SEM/EDS zona oscura.

Element	Wt%	At%
CK	03.21	06.04
OK	31.58	44.58
AlK	49.37	41.33
SiK	04.10	03.30
PK	00.14	00.11
CaK	01.25	00.70
BaL	01.21	00.20
MnK	07.47	03.07
FeK	01.66	00.67
Matrix	Correction	ZAF

FUENTE: Laboratorio de microscopia electrónica guatiguara.

En la figura 14 y la tabla 9 se pudo observar que la zona oscura de la probeta tiene un alto porcentaje en peso de aluminio lo cual nos dice que puede ser utilizado como material abrasivo. También se puede ver un porcentaje de pérdida de manganeso y de aluminio el cual puede ser dado a causa de la velocidad en la que se dio la reacción.

Gracias a este análisis se pudo determinar que la zona clara presentada en las probetas pertenecía al ferromanganeso, para ver detalle observar anexo 2, 3, 4 y 5. También se logró observar que en las zonas oscuras se presenta la mayor concentración de aluminio por lo que se puede decir que es perteneciente a la escoria (Al_2O_3).

En el anexo 4 y 5 se observa con detalle una pequeña inclusión proveniente de algún óxido puesto que se nota la presencia de oxígeno. Cada una de estas caracterizaciones contenía un pequeño porcentaje de carbono lo cual nos dice que pudo haber algún agente contaminante en las muestras.

4.3. CARACTERIZACIÓN POR ABSORCIÓN ATÓMICA.

Para poder realizar esta caracterización se tomaron 3 probetas de diferentes mezclas pero con igual granulometría la cual fue de la malla #80 serie Tyler, se analizó el contenido de hierro, manganeso y aluminio.

Los resultados dados expresados en partes por millón fueron analizados según la dilución que se le realizó a cada uno y por medio de algunos cálculos se pudo obtener el porcentaje en peso de los elementos analizados en la muestra.

Tabla 10. Porcentajes en peso de hierro, manganeso y aluminio.

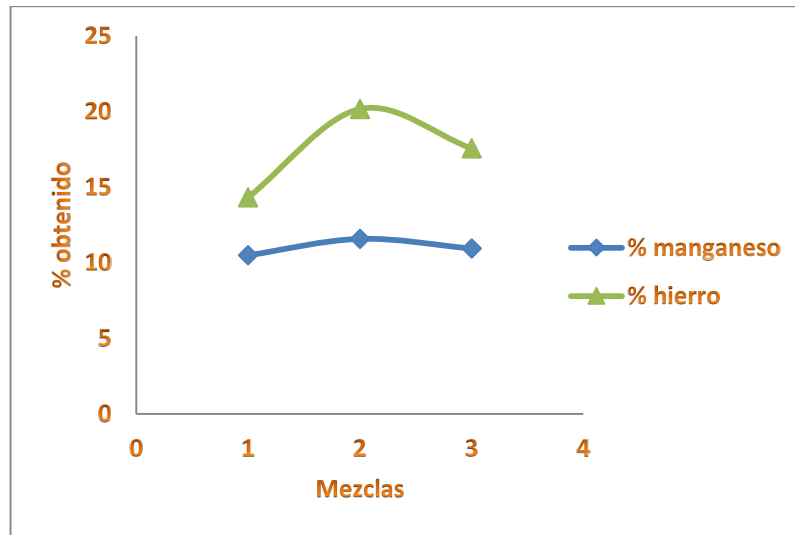
Mezclas	Hierro (Fe)	Manganeso (Mn)	Aluminio (Al)
1	14.31%	10.49%	94.32%
2	20.16%	11.57%	69.02%
3	17.56%	10.94%	65.11%

Fuente: Laboratorio de absorción atómica guatiguara.

Gracias a los resultados dados y al peso inicial de las probetas analizadas se pudo obtener el porcentaje en peso que contenía cada muestra de hierro, manganeso y aluminio. Cabe aclarar que el porcentaje de aluminio en esta muestra tiene un porcentaje de error en este tipo de prueba el ejemplo claro está en la mezcla 1 que contiene un porcentaje muy elevado de aluminio así que nos centraremos en el porcentaje de hierro y manganeso.

Como esta prueba fue realizada a la probeta nos da un porcentaje de aluminio mayor al de manganeso y al de hierro, sin embargo nos da un porcentaje importante lo cual demuestra que se obtuvo una buena recuperación de ferromanganeso.

Figura 15. Recuperación de manganeso y hierro vs mezcla realizada.



Se puede observar gracias a este grafico de porcentaje en peso de manganeso y hierro que en la mezcla 2 hay un aumento más significativo en el hierro que en el manganeso, lo cual coincide con la muestra montada en baquelita de la misma mezcla y la misma malla.

5. CONCLUSIONES

- El ferromanganeso obtenido en este estudio se encuentra dentro de la clasificación de ferromanganeso de bajo carbono (FeMn LC) puesto que el porcentaje de carbono presentado es producido por agentes externos. Este resultado se obtuvo por medio del estudio por microscopía electrónica SEM/EDS.
- Por medio de la termodinámica y el programa HSC se logró hallar la temperatura alcanzada por la reacción exotérmica la cual fue de 2890.7 °C.
- El tamaño de grano influye directamente en la pérdida de material, por lo que es recomendable tener un tamaño de grano mayor, para que la pérdida de material sea mínima. Por medio de las pruebas realizadas se puede notar que la mejor granulometría para este proceso fue la de retenido malla 100.
- La recuperación máxima de ferro-manganeso observada en la separación magnética fue de 35.82% la cual se obtuvo de la mezcla 3 malla -100, y la recuperación máxima de manganeso observada en la prueba de absorción atómico fue de 11.57% la cual se obtuvo en la mezcla 2 malla -80.
- Los bajos niveles de recuperación de manganeso observado en los experimentos se debe posiblemente a dos factores importantes uno fue la presencia de óxido de silicio tanto en el mineral de pirolusita como en el mineral de hierro. Este óxido se reduce preferencialmente con aluminio a expensas del óxido de manganeso y el óxido de hierro. El otro factor que afectó la recuperación fue el nivel de pérdida de material en el proceso aluminotérmico.

6. RECOMENDACIONES

- Mantener un tamaño de grano grande ayuda a que no se generen demasiadas perdidas en el material.
- Realizar una prueba a mayor escala para observar la separación realizada del ferromanganeso y la escoria para que no sea necesario volver a moler el mineral para separarlo.
- Tapar y precalentar el recipiente que contiene el mineral al que se le va a hacer la ignición para que no haya tanta perdida de mineral.
- Mantener un tamaño de grano grande ayuda a que no se generen demasiadas perdidas en el material.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

[1] BHARDWAI, B. P. [2014] The Complete Book on Ferroalloys (Ferro Manganese, Ferro Molybdenum, Ferro Niobium, Ferro Boron, Ferro Titanium, Ferro Tungsten, Ferro Silicon, Ferro Nickel, Ferro Chrome).

[2] DEG. En: suministro de minerales óxido de hierro magnetita [En línea]. Disponible en: www.daltechnik.com/oxido-de-hierro-magnetita_es.

[3] DMITRIEV A. N.; SOLOMAKHIN A. V. y KASHIN V. V. [2003] Making sinter from concentrate of low-grade manganese ore for use in the production of ferrosilicomanganese in the Russian Academy of Natural Sciences.

[4] FLORES VALDÉS, A.; TORRES J. y OCHOA PALACIOS R. [2013] Elaboration of Al-Mn Alloys by Aluminothermic Reduction of Mn_2O_3 .

[5] HALIM, Abdel; BAHGAT, M. y MORSI M. B. [2011] Pre-reduction of Manganese ores for FerroManganese industry K. S.

[6] MURTHY B.V.R.; DATTA P. y RAJEEV A. K. Jouhari [1996] Studies on Aluminothermic Reduction of Manganese ore for Ferro-Manganese Making B.

8. BIBLIOGRAFIA

BHARDWAI, B. P. [2014] The Complete Book on Ferroalloys (Ferro Manganese, Ferro Molybdenum, Ferro Niobium, Ferro Boron, Ferro Titanium, Ferro Tungsten, Ferro Silicon, Ferro Nickel, Ferro Chrome).

CHICHKAREV E. A. [2009] improving steel deoxidation technology with the use of data on the activity of dissolved oxygen.

DEG. En: suministro de minerales óxido de hierro magnetita [En línea]. Disponible en: www.daltechnik.com/oxido-de-hierro-magnetita_es.

DMITRIEV A. N.; SOLOMAKHIN A. V. y KASHIN V. V. [2003] Making sinter from concentrate of low-grade manganese ore for use in the production of ferrosilicomanganese in the Russian Academy of Natural Sciences.

FLORES VALDÉS, A.; TORRES J. y OCHOA PALACIOS R. [2013] Elaboration of Al-Mn Alloys by Aluminothermic Reduction of Mn₂O₃.

GONZÁLEZ PERDOMO, Lorenzo; PEREZ GOMEZ, Carlos R. y CRUZ CRESPO, Amado. [2015] Obtención simultánea de ferromanganeso y materiales abrasivos por reducción aluminotérmica usando pirolusita sin tostación previa y residuos sólidos industriales.

GAO, Y. B., KIM, H. G. [2012] Kinetics of pre-reduction of Manganese ore.

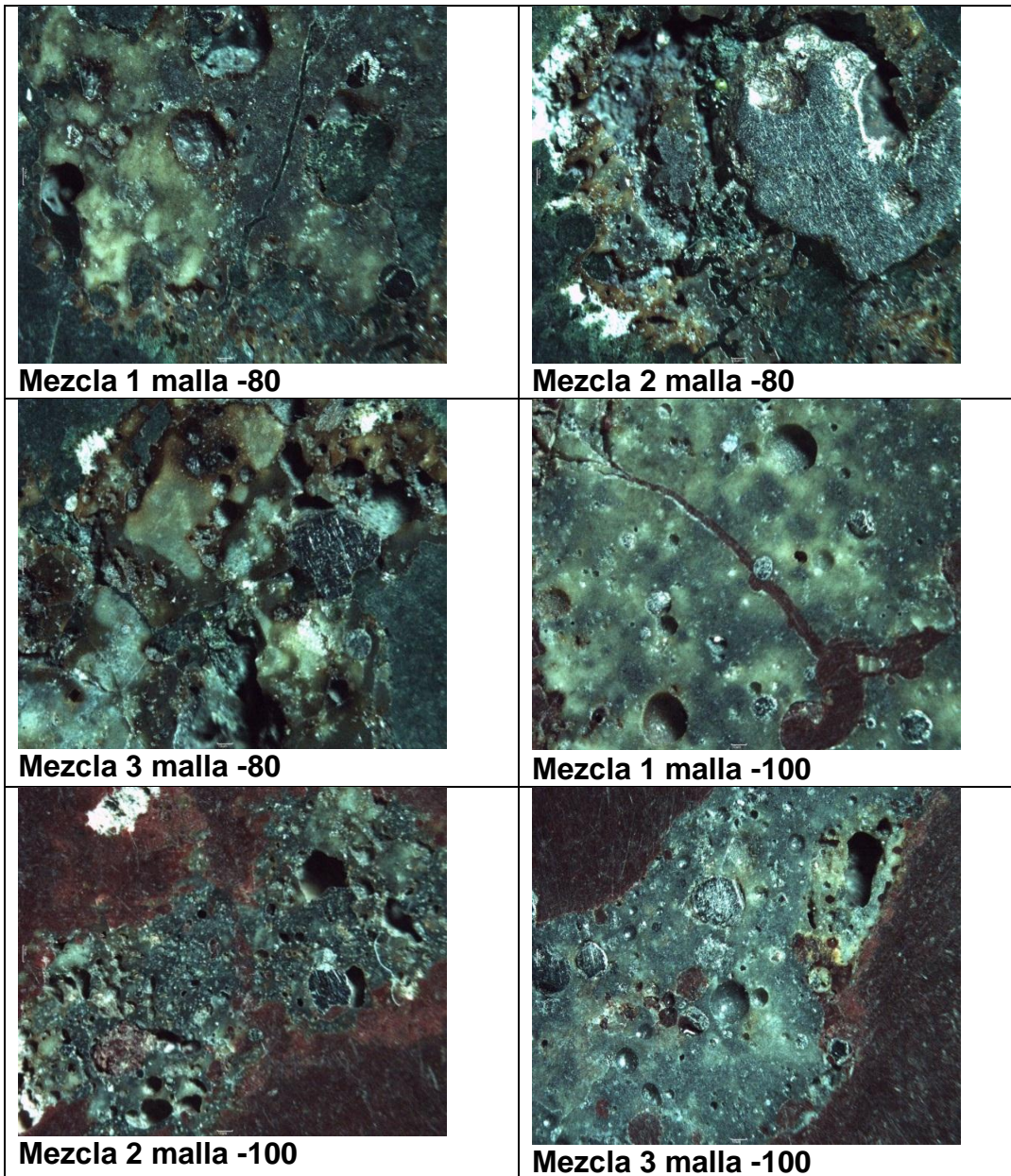
HALIM, Abdel; BAHGAT, M. y MORSI M. B. [2011] Pre-reduction of Manganese ores for FerroManganese industry K. S.

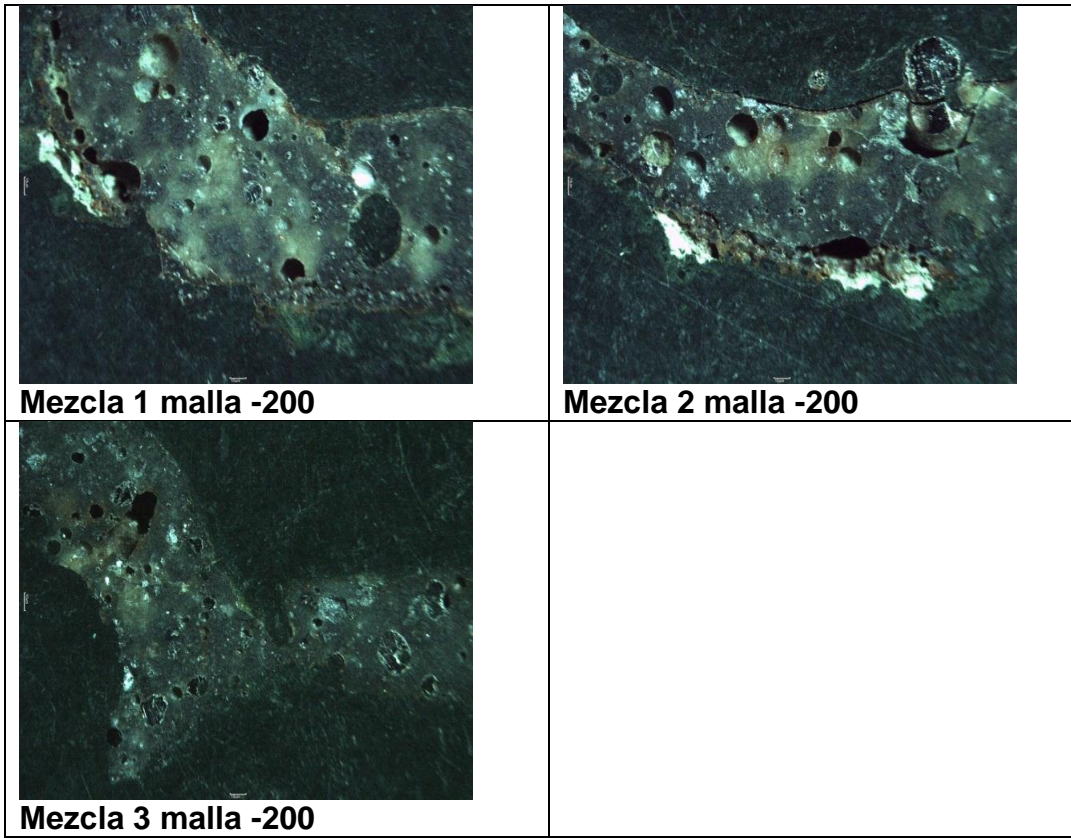
MURTHY B.V.R.; DATTA P. y RAJEEV A. K. Jauhari [1996] Studies on Aluminothermic Reduction of Manganese ore for Ferro-Manganese Making B.

SJÖKVIST, T.; GÖRAMSSON, M. y JÖNSSON P. [2003] Influence of FerroManganese additions on microalloyed engineering steel Cowx.

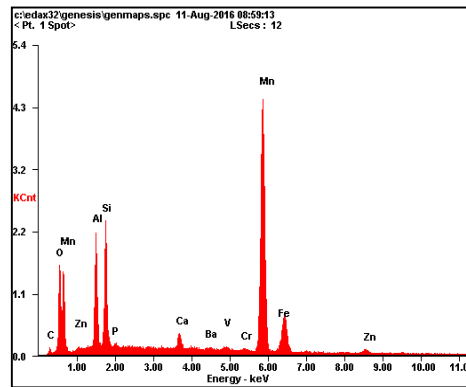
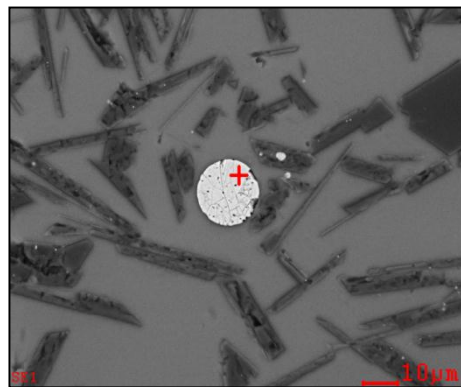
9. ANEXOS

Anexo A. Muestras en baquelita.





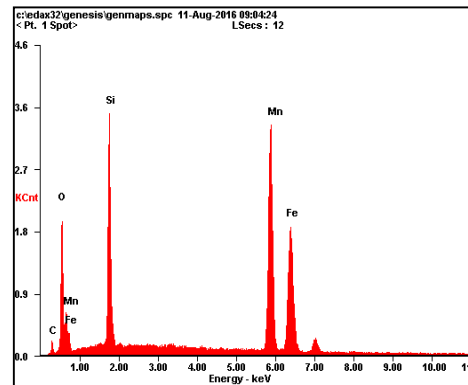
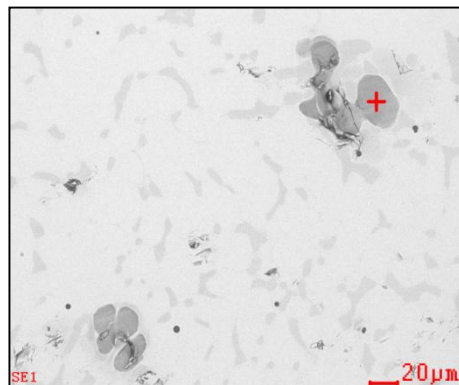
Anexo B. Caracterización por SEM/EDS zona clara.



Anexo C. Caracterización por SEM/EDS zona clara.

Element	Wt%	At%
CK	02.20	06.90
OK	07.34	17.25
AlK	10.35	14.43
SiK	10.44	13.98
PK	00.44	00.53
CaK	01.54	01.44
BaL	01.34	00.37
VK	00.59	00.44
CrK	00.52	00.38
MnK	58.58	40.09
FeK	03.84	02.59
ZnK	02.80	01.61
Matrix	Correction	ZAF

Anexo D. Caracterización por SEM/EDS zona clara (detalle)



Anexo E. Caracterización por SEM/EDS zona clara (detalle)

<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	03.04	09.30
<i>OK</i>	09.80	22.54
<i>SiK</i>	15.71	20.59
<i>MnK</i>	44.69	29.93
<i>FeK</i>	26.76	17.64
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF