# Obtención simultánea de ferromanganeso y materiales abrasivos por reducción aluminotérmica usando pirolusita sin tostación previa y residuos sólidos industriales

Lorenzo Perdomo-González Rafael Quintana-Puchol Carlos R. Gómez-Pérez Amado Cruz-Crespo

## Resumen

A partir de la composición química de concentrados de mineral de manganeso, virutas de aluminio y cascarilla de laminado, se propone una estrategia para la obtención simultánea de ferromanganeso y galaxita (material abrasivo), mediante reducción aluminotérmica. La factibilidad de realización del proceso aluminotérmico, eliminando la etapa de tostación del mineral pirolusítico, se realiza mediante la valoración las entalpías de reacción de de las mezclas pirometalúrgicas. La evaluación de la factibilidad tecnológica del proceso se realiza a escala de laboratorio y a escala de planta piloto experimental, obteniéndose en ambos casos aleaciones para uso industrial con más de 60 % manganeso y menos de 0,1 % de carbono. La caracterización química de las escorias garantiza su posible uso como material abrasivo.

**Palabras clave:** aluminotermia; pirolusita; ferromanganeso; escoria; material abrasivo.

# Simultaneous production of ferromanganese and abrasive materials by aluminothermic reduction using pyrolusite without roasting and industrial solid waste

## Abstract

Based on the chemical composition of the manganese mineral, aluminum shaving and laminated rolled scale, a strategy is proposed to simultaneously produce ferromanganese and galaxite (abrasive material) by the application of aluminathermic reduction. The feasibility analysis of the aluminathermic process, bypassing the roasting stage of the pyrolusitic mineral, is carried out by assessing the enthalpies of the reaction of the pyrometallurgical mixtures. The evaluation of the technological feasibility of the process is completed both at lab scale and experimental pilot plant, in both cases they are obtained alloys with over 60 % manganese and less than 0,1 % carbon for industrial use. The chemical characterization of the slag guarantees their possible use as an abrasive material.

**Keywords:** aluminothermy; pyrolusite; ferromanganese; slag; abrasive materials.

## 1. INTRODUCCIÓN

El aluminio tiene una gran afinidad por el oxígeno, visto esto a través del relativo alto calor de formación de su óxido (-399,09 kcal/mol), según datos reportados por Perry & Green (1999), lo que permite que en una gran cantidad de casos puedan desarrollarse reacciones químicas de oxidación-reducción en relaciones estequiométricas, sin la necesidad de suministrar energía adicional una vez que la reacción es iniciada. En los procesos pirometalúrgicos estas reacciones son fuertemente exotérmicas, presentando una relativa alta velocidad de reacción que, en ocasiones, llega a ser explosiva, lo que trae como resultado un metal y una escoria, esta última constituida fundamentalmente por óxido de aluminio. Este proceso ha sido denominado aluminotermia. La ecuación química general que representa el proceso aluminotérmico es (Eissa *et al.* 2010):

$$2/y M_x O_y + 4/3 AI = 2x/y M + 2/3 AI_2 O_3$$
(1)

Dónde: M representa el metal del óxido a reducir M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>.

Por su importancia práctica, esta reacción exotérmica ( $\Delta G^{\circ} < 0$ ,  $\Delta H^{\circ} < 0$ ) ha sido utilizada como un criterio estratégico en la obtención de metales y aleaciones metálicas, en la síntesis de materiales, como fuente de calor y de metal de aporte en soldadura, entre otros (Wang, Munir & Maximmox 1993). Debido al carácter cuasi lineal de la variación de energía libre de Gibbs, siempre y cuando no haya transformaciones de fase ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = f(T, en K)$ ) de las reacciones de oxidación reducción de diferentes metales en determinados rangos de temperatura, se toma la posición relativa entre estas rectas en el diagrama de Ellingham (Figura 1). Se consideran los criterios de la ecuación (1) como estrategia de predicción de la factibilidad de una reacción redox (Ecuación 1), siendo:  $\Delta H^{\circ}$  y  $\Delta S^{\circ}$ , las variaciones de la entalpía y entropía estándares del sistema y T, la temperatura en K (de Aleancar & Pereira 2007).

Según el diagrama de Ellingham (Figura 1) (Chalmers 1968; Mitchell 2004), correspondiente a la formación de óxidos, las rectas presentan en el origen un intercepto en las ordenadas que corresponde a  $\Delta$ H<sup>o</sup> y cuyas pendientes representan el valor de  $\Delta$ S<sup>o</sup>. Al utilizar este diagrama o las tablas para el análisis de los valores de la energía libre de formación, para los diversos óxidos, a una temperatura determinada, se revela la extensión del carácter reductor del aluminio en estas reacciones. En la mayoría de las reacciones el aluminio es usado como agente reductor, pero también pueden usarse otros metales como es el caso del magnesio y el calcio.



Figura 1. Diagrama de Ellingham.

El objetivo del presente trabajo es evaluar la posibilidad de emplear el método aluminotérmico para la obtención de aleaciones de manganeso y materiales abrasivos, a partir del procesamiento reductivo de pirolusitas sin tostación previa, empleando residuos industriales (cascarilla de laminación y virutas de aluminio).

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

## 2.1. Materias primas. Preparación

Las materias primas usadas fueron: pirolusita del yacimiento Margarita de Cambute en Santiago de Cuba, virutas de aluminio procedentes de la producción de cafetera de la empresa EINPUD de Santa Clara y cascarilla de laminación de acero de la empresa ACINOX Tunas. La composición química de estas materias primas aparece en la Tabla 1.

Pirolus	sita	Viruta de a	luminio	Cascarilla de laminació	
Componente	m-%	Componente	m-%	Componente	m-%
SiO <sub>2</sub>	5,60	Si	3,5-4,0	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 - 30
MnO <sub>2</sub>	76,14	Fe	0,5-0,6	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	40 - 60
MnO	0,14	Mn	0,3-0,35	FeO	15 – 20
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,51	Cu	2,5-3,5	Fe	2 - 5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,54	Mg	0,3-0,5	Fe (promedio)	70,82
CaO	1,35	Zn	0,5-0,6	O <sub>2</sub> (promedio)	24,18
MgO	0,30	Al	Balance	Impurezas	5,00
Na <sub>2</sub> O	0,47				
Ka <sub>2</sub> O	0,24				
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02				
S	0,01				
Humedad	8,88				

Tabla 1. Composición química de las diferentes materias primas (m-%)

La pirolusita se recibe con una granulometría de hasta 12 mm, por lo que se tritura, en un molino de rodillos, a tamaño promedio de partícula menor de 3 mm. Las virutas de aluminio generalmente están contaminadas con polvo y aceite refrigerante, por lo que se lavan con agua caliente entre 5 y 10 min y se secan en condiciones ambientales, siendo finalmente tamizadas a granulometrías por debajo de 3 mm. La cascarilla de laminación, también debe lavarse, secarse a temperatura de 120 °C y, finalmente, tamizarse por debajo de 3 mm.

## 2.2. Requerimientos del proceso

Atendiendo a los resultados de la Tabla 1, el mineral pirolusítico está formado por un 83,39 % de óxidos reducibles, donde el 76,14 % es  $MnO_2$ . El comportamiento térmico (progresivo) de la pirolusita durante la reacción aluminotérmica trae como consecuencia la disociación de los óxidos de manganeso, desde el  $MnO_2$  hasta MnO, de manera escalonada (Ecuación 2) (Cruz 2001).

$$3MnO_2 \xrightarrow{-0.75 O_2(805 K)} \xrightarrow{3}{2} Mn_2O_3 \xrightarrow{-0.25 O_2(1418 K)} Mn_3O_4 \xrightarrow{-0.5 O_2(1739 K)} 3MnO$$
(2)

A partir de este esquema de reacciones múltiples y del diagrama de Ellingham (Figura 1) se puede predecir que el aluminio es capaz de reducir cualquiera de los óxidos de manganeso, siendo mayor la cantidad de calor generada por las reacciones en la medida en que mayor es el contenido de oxígeno en el óxido involucrado y, por tanto, mayor el calor desprendido por la reacción química en cuestión.

En la industria es común, para realizar el procesamiento aluminotérmico de pirolusitas, someter el mineral a un proceso de tostación a 1 000 °C durante tres horas, con el objetivo de convertir toda la pirolusita ( $MnO_2$ ) en hausmanita ( $Mn_3O_4$ ), lo cual permite disminuir el contenido de oxígeno en el mineraltostado y hacer menos violenta la reacción, estableciéndose como requisito para garantizar el desarrollo de dicho proceso que el contenido de Mn en la hausmanita resultante ( $Mn_3O_4$ ) sea superior al 57 %, condición que obliga a que el mineral pirolusítico tenga un contenido de Mn no menor del 52 % (Arangurent & Mallol 1963; Riss 1975; Bhoi *et al.* 1996).

La operación de tostación ciertamente reduce la velocidad de la reacción haciendo más controlable el procesamiento aluminotérmico, pero implica un consumo adicional de energía. La adición de componentes inertes a la carga puede actuar sobre ambos aspectos, resultando en este caso de gran importancia la correcta selección del o de los componentes a adicionar.

## 2.3. Formulación de la carga

Para conformar las cargas se parte de las reacciones químicas principales entre los óxidos metálicos y el aluminio. Se asume que todo el hierro presente en la cascarilla de laminación está en forma de hematita ( $Fe_2O_3$ ) y que las reacciones fundamentales que ocurren son las 3, 4 y 5.

3MnO <sub>2</sub>	+	4Al	=	3Mn	+	$2AI_2O_3$	(3)
$Fe_2O_3$	+	2AI	=	2Fe	+	$AI_2O_3$	(4)
3SiO <sub>2</sub>	+	4AI	=	3Si	+	$2AI_2O_3$	(5)

Con los datos de composición química de cada uno de los componentes (Tabla 1) y las reacciones químicas fundamentales que ocurren entre los óxidos metálicos presentes en la pirolusita y en la cascarilla de laminación con el aluminio (Ecuaciones 3, 4 y 5) se determina la cantidad de aluminio requerida. Para realizar los cálculos se asume que la

recuperación del manganeso de la pirolusita está entre el 69 y el 71 % y que el 99 % del Fe en  $Fe_2O_3$  y el 90 % del Si en la sílice son reducidos a metal (Arangurent & Mallol 1963; Riss 1975).

Con estos criterios se conforma la carga inicial (carga 1), la cual queda integrada por:

- pirolusita: 68,4 %,
- cascarilla de laminación: 9,9 %,
- virutas de aluminio: 21,7 %.

A partir de esto y manteniendo constante la relación: (mineral + cascarilla)/aluminio=3,6 se estudia la incorporación de otros componentes a la carga. Por tanto, se evaluaron los siguientes componentes:

- caliza
- fluorita
- escoria aluminotérmica

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

Un criterio esencial es la determinación de los calores de reacción, lo que permite predecir y evaluar el comportamiento del proceso. El calor de reacción ( $\Delta H_{reac}$ ), para las reacciones químicas 3, 4 y 5, se determina a partir de la Ecuación 6, utilizando los calores de formación de los diferentes óxidos en kcal/mol (Perry & Green 1999), mostrados en la Tabla 2.

 $\Delta H_{reac} = \Sigma \Delta H f_{prod} - \Sigma \Delta H f_{reac}$ 

(6)

Tabla 2. Calores de reacción en kcal/mol

Reacción	3	4	5
$\Delta H_{reac}$	-424,44	-200,59	-188,13

Zhemchuzhny (Riss 1975) planteó que cuando la cantidad de calor involucrada en el proceso es mayor a 550 kcal/kg de mezcla pirometalúrgica, el proceso aluminotérmico puede autopropagarse sin el suministro de energía externa adicional ((Arangurent & Mallol 1963, Riss 1975). No obstante, para establecer la cantidad de componente inerte a adicionar a la mezcla inicial se siguieron las recomendaciones planteadas por Riss (1975), de que la cantidad de calor generada por masa de mezcla debe mantenerse en el intervalo de 620 kcal/kg a 680 kcal/kg, lo cual garantiza el autosostenimiento del proceso y la adecuada separación metal escoria.

Con los calores de reacción y la composición química de los diferentes constituyentes de la mezcla, se determina la cantidad de calor generada por cada una de las reacciones químicas que ocurre, finalmente la cantidad total de calor generada se afecta por la cantidad de mezcla total a procesar.

En la Tabla 3 se muestran las cargas conformadas y la cantidad de calor generada por cada una de ellas.

Mezcla	Componentes	Proporción (%)	Q (kcal/kg)
	Pirolusita	68,4	
1	Aluminio	21,7	766
-	Cascarilla	9,9	
	Pirolusita	59,7	
	Aluminio	19,0	669
2	Cascarilla	8,7	
	Caliza	12,6	
	Pirolusita	59,7	
	Aluminio	19,0	669
3	Cascarilla	8,7	
	Escoria	12,6	
	Pirolusita	59,7	
	Aluminio	19,0	
4	Cascarilla	8,7	669
4	Fluorita	6,3	
	Escoria	6,3	
	Pirolusita	60,9	
	Aluminio	19,4	682
5	Cascarilla	8,8	
	Escoria	10,9	

Tabla 3. (	Conformación	de las	mezclas	para e	el procesamiento	aluminotérmico
------------	--------------	--------	---------	--------	------------------	----------------

## 2.4. Procesamiento metalúrgico

El procesamiento aluminotérmico para la obtención del ferromanganeso, a escala de laboratorio (Figura 2 A), se desarrolla en un reactor de grafito de 2,2 L de capacidad, de fondo cónico y con un orificio en el fondo, para

22,16

20,6

21,50

21,83

facilitar la extracción de los productos, el cual permanece tapado durante la reacción.

Para reproducir la aleación a mayor escala se utiliza un reactor 30 veces superior al utilizado en el laboratorio (Figura 2 B), donde el crisol es también de grafito, con la cavidad interna de forma cónica y un volumen de trabajo de 65 L. El crisol (Figura 2 B) está recubierto de material refractario (espesor, 80 mm), posteriormente una chapa de acero (3 mm) y finalmente una capa de amianto (20 mm). Toda esta armazón está suspendida sobre una base de acero. Un mecanismo de reducción tipo sinfín permite girar el crisol para la extracción de los productos.

La carga formulada es mezclada, durante 30 minutos, y posteriormente calentada a 120 °C durante una hora, siendo alimentada al reactor aún caliente e inmediatamente es iniciada la reacción, mediante un chispazo de arco eléctrico. La alimentación al horno, con la mezcla metalúrgica, se efectúa de forma continua, en la medida en que transcurre la reacción química, donde una vez procesada toda la carga se deja en reposo hasta su enfriamiento, procediéndose a extraer y separar la escoria y el metal.



Figura 2. Instalaciones utilizadas para el procesamiento aluminotérmico del mineral de manganeso. A: Instalación a escala de laboratorio y B: Instalación a escala de planta piloto.

Los resultados del procesamiento aluminotérmico a escala de laboratorio se muestran en la Tabla 4.

		Metal	Escoria	
Mezcla	Mn (m-%)	Rendimiento (m-%)	Mn (m-%)	
1	44 01	59.4	_	

68,7 69,4

70,2

69,5

Tabla 4. Resultados del procesamiento aluminotérmico de las cargas

2

3

4

5

68,26

71,42

72,03

70,60

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Obtención de las ferroaleaciones

La conformación de las cargas, a partir del criterio de mantener constante la relación entre los óxidos reducibles y el aluminio en 3,6, permite obtener un ferromanganeso con 71 % de Mn, por tanto la evaluación del comportamiento del proceso dependerá fundamentalmente de los componentes inertes complementarios incorporados a la carga.

La Figura 1 muestra los resultados del procesamiento de las cargas en función del contenido de manganeso en el metal y la recuperación de metal.



Figura 3. Resultados del procesamiento aluminotérmico de las cargas.

Como se puede observar en la Figura 3 al procesar metalúrgicamente la carga 1 el contenido de Mn y la recuperación de metal resultaron bajos. En la colada se obtuvieron 0,19 kg de ferroaleación de 0,32 kg posible (59,5 %) y un 44,01 % de Mn en el FeMn.

Estos resultados pueden estar relacionados con la gran cantidad de calor generada por las reacciones químicas (766 kcal/kg), donde este valor supera al recomendado (550 kcal/kg) en un 39 % lo cual hace que el proceso resulte muy violento incrementándose las pérdidas, fundamentalmente de manganeso.

En la misma figura se aprecia que al incorporar los componentes inertes a la mezcla aumenta la recuperación de metal (rendimiento) desde el 59 % hasta aproximadamente el 69 % y el contenido de Mn en el metal también aumenta desde el 44 % hasta alrededor del 70 %. Los resultados experimentales demostraron que con la adición de componentes inertes a la mezcla se logra mejorar los resultados del proceso ya que ellos ejercen la función de "diluyente" y bloqueador topoquímico de la transmisión de calor, de forma tal que disminuye la concentración del portador de oxígeno en la mezcla metalúrgica y, por tanto, se dispersa e inhibe el exceso de energía generado, atenuando así la velocidad de reacción. Esta alternativa ya ha sido evaluada en trabajos reportados, por ejemplo, en el procesamiento aluminotérmico de óxido de manganeso con el objetivo de obtener una sola fase (galaxita), adicionándose óxido de aluminio a la mezcla (Kachik 1985).

En cuanto a la cantidad de componente inerte adicionada se pudo observar que, manteniendo la cantidad de calor generada en el intervalo de 620 kcal/kg a 680 kcal/kg, se obtienen resultados satisfactorios en el procesamiento aluminotérmico de pirolusita, no resultando necesario el tratamiento de tostación previa del mineral lo cual simplifica y abarata el procesamiento de dicho mineral.

Por otro lado, no se observaron diferencias significativas en los resultados del proceso al variar la naturaleza del componente adicionado, por tanto, se puede utilizar indistintamente cualquiera de los compuestos evaluados, siendo ventajoso el empleo de las propias escorias del proceso, tampoco se presentaron grandes dificultades en la separación del metal de la escoria.

La variante que contiene fluorita tiene como desventaja que es un producto importado por Cuba, encareciendo el proceso, pero la caliza es abundante y ampliamente utilizada por la industria siderúrgica. De aquí que sean más factibles de aplicar las variantes 2, 3 y 5; aunque, sin dudas, las cargas más sencillas son la 3 y la 5 por incluir la escoria, un subproducto del propio proceso, lo que reduce la cantidad de productos a manipular.

El comportamiento de las cargas 3 y 5 fue bastante semejante en cuanto a resultados del proceso solo que la mezcla 3 resultó algo más lenta, aspecto que pudiera influir en la separación metal escoria sobre todo cuando se procesan pequeños volúmenes de material en coladas independientes.

El contenido de manganeso en las escorias, en todos los casos evaluados después de la incorporación de componentes inertes, se comportó de manera estable, alrededor de un 21 %, el cual forma galaxita (MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), espinela refractaria de alta dureza, lo cual garantiza el empleo de estas escorias en el desarrollo de materiales abrasivos y/o refractarios.

#### 3.2. Ensayo a escala de banco experimental

Para corroborar los resultados obtenidos en las coladas previas a escala de laboratorio se prepararon 7 coladas de acuerdo a la mezcla 3 (Tabla 3), las cuales fueron procesados aluminotérmicamente. La Figura 4 muestra una foto del procesamiento y la Tabla 5 los datos de cada una de las coladas y sus resultados.



Figura 4. Procesamiento aluminotérmico a escala de planta piloto.

Colada	Cantidad Pirolusita (kg)	Carga Total (kg)	Tiempo Colada (min)	FeMn teórico (kg)	FeMnobte nido (kg)	% Recupe- ración	Escoriaob tenida (kg)
1	154	253	30	89,72	60	66,87	170
2	180	307	50	104,9	72	68,64	157
3	180	307	55	104,9	73	69,59	172
4	220	375	50	128,3	90	70,15	214
5	220	375	45	128,3	91	70,90	236
6	220	375	40	128,3	93	72,50	216
7	220	375	30	128,3	90	70,15	215

Tabla 5. Experimentos a escala de planta piloto

Los productos de proceso, una vez enfriados hasta temperatura ambiente, son extraídos del horno, lo cual se facilita notablemente debido a que, tanto las escorias como las ferroaleaciones, tienden a fragilizarse y separarse.

La Figura 5 muestra una foto del horno una vez extraída la capa de escoria que queda sobre el metal, observándose que se forma una capa de escoria alrededor de la aleación, la que protege al metal del grafito del crisol, que disminuye la posibilidad de formación de carburos de manganeso. En esta figura se aprecia también el alto nivel de fragilidad del metal, lo que facilita su extracción.





Los datos mostrados en la Tabla 5 permiten determinar que se procesó un total de 2 367 de carga en siete coladas (338 kg/colada), las que producen 569 kg de ferromanganeso (81,3 kg/colada) y 1 380 kg de escorias (197 kg/colada). El tiempo promedio de cada colada fue de 42,9 min/colada y se recupera alrededor del 70 % del metal contenido en la carga, índice que se corresponde con los parámetros reportados por la literatura para este producto mediante la tecnología aluminotérmica.

En la Tabla 6 se ofrece la composición química promedio con que se obtienen las diferentes ferroaleaciones.

Tabla 6. Composición química del ferromanganeso obtenido a escala de planta piloto

Elemen tos	Mn	С	AI	Si	Ρ	S	Σ	Fe
m-%	61,9	0,027	0,04	7,1	0,13	0,006	69,203	≈30,45

Es frecuente encontrar en el mercado, tanto aleaciones de manganeso de bajo carbono como aleaciones al silicio manganeso, todas ellas muy empleadas en la industria metalúrgica (Enríquez *et al*. 2009).

Entre los ferromanganesos de bajo carbono de menor contenido de manganeso que se comercializan se encuentran ferroaleaciones con contenidos de manganeso entre 70 % y 75 %; donde generalmente el carbono es inferior a 0,1 %, el silicio varía de acuerdo a la procedencia, pero oscila entre 2 % y 5 %; el azufre <0,05 % y el fósforo <0,2 % (Vyankatesh Metals & Alloys 2014 & ASTM 1999). Las aleaciones al silicio manganeso normalmente tienen menor contenido de manganeso que los ferromanganesos, ellas suelen contener de 16 % a 32 % de silicio y 30 % a 75 % de manganeso, aunque los silicomanganesos más difundidos generalmente contienen más de un 60 % de manganeso y el contenido de silicio es superior al de las ferroaleaciones (Enríquez *et al.* 2009; ASTM 1999; ASTM 2000).

Si se comparan los datos de composición química de la aleación obtenida en la prueba de escalado (Tabla 6) con los datos de las aleaciones comerciales de manganeso puede observarse que se obtiene una aleación que pudiera clasificarse como un *silico manganeso*, aunque su contenido de silicio es inferior, pero por su composición química puede ser perfectamente utilizada industrialmente.

Por otro lado, en la Tabla 7 se muestra la composición química promedio de las escorias obtenidas.

Componente (m-%)									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	SiO <sub>2</sub>	$Fe_2O_3$	С	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O			
52,5	32,2	7,8	2,5	0,065	0,69	0,28	96,035		
	Componente								
MgO	S	CaO	TiO <sub>2</sub>	$Cr_2O_3$	SrO	BaO			
0,87	0,87 0,039 2,1 0,16 0,19 0,12 0,51								
		Tota	al				100,024		

Tabla 7. Composición química promedio de la escoria producida a escala de planta piloto (m-%)

Las escorias obtenidas del procesamiento pirometalúrgico a escala de planta piloto están integradas mayoritariamente por los óxidos de aluminio y de manganeso (MnO) (aproximadamente 85 %) en una relación de 1,63, valor ligeramente superior a la relación en que ellos se encuentran para formar la galaxita (1,5), lo cual permite afirmar que ellas están formadas por un alto contenido de esta fase mineral (Sicre-Artalejo *et al.* 2008).

El otro óxido que aparece de manera significativa es la sílice (7,8 %), por lo que producto del procesamiento aluminotérmico del mineral de manganeso se obtuvo una escoria formada por un sistema de óxido del tipo  $Al_2O_3$ -MnO-SiO<sub>2</sub>, el cual representa el 92 % del total de los componentes de la escoria. De acuerdo al diagrama de fase correspondiente a este sistema de óxidos (Figura 6), estas escorias van a tener una temperatura de fusión de aproximadamente 1 760 °C (Roghani, Jak & Hayes 2002; Jung *et al.* 2004).



```
Figura 6. Diagrama de fase del sistema Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-SiO<sub>2</sub>.
```

Es de destacar que las características de las materias primas empleadas (mineral y residuales industriales) en la confección de la carga no permiten elevar mucho más la pureza de la escoria que se genera en el proceso.

El análisis mineralógico-estructural de las fases presentes en la escoria se realiza por difracción de rayos-X (DRX). El patrón de difracción de rayos-X y los valores de las características de los reflejos más importantes del polvo de la escoria obtenida se expone la Figura 7. Los datos de DRX corroboran que la fase mineral principal de la escoria es la galaxita (MnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) y constituye el 85,7 % de la escoria. A partir del patrón de difracción se calculan algunas características estructurales de esta espinela: el parámetro de la red  $a_0$  es 8,188 Å, la densidad  $D_X$  es 4,186 g/cm<sup>3</sup> y la masa molecular es 172,9 g/mol.



Figura 7. Patrón de difracción de rayos-X de la muestra de polvo de escoria y valores máximos de los reflejos característicos del patrón de difracción de rayos-X de la muestra de polvo de escoria, obtenidos con radiación monocromática CuKa<sub>1</sub>: 1,54059 Å.

La alúmina restante ( $\approx$  6 %) no se encuentra en estado libre en forma de corindón y es muy probable que se haya combinado con el calcio y magnesio, formando espinelas, o con la sílice formando un alumosilicato del tipo mullita; todos estos compuestos son de alta dureza, donde la galaxita y la alúmina (corindón) tienen dureza de 7,5 y 9, respectivamente, en la escala de Mohs. Estas características, unidas a las condiciones de procesamiento, avalan sus posibilidades de empleo en el desarrollo de materiales abrasivos. Por otra parte, se conoce del empleo de escorias aluminotérmicas en la fabricación de materiales de partida para la producción de materiales abrasivos (Perepelitsyn *et al.* 2006).

#### 4. CONCLUSIONES

- La mena de manganeso estudiada, cuya ley es de 76,14 % MnO<sub>2</sub>, constituye una fuente potencial de materia prima para su utilización, sin tostación previa, en la obtención de aleaciones al manganeso mediante procesamiento aluminotérmico.
- 2. Las virutas de aluminio con menos del 10 % de impurezas procedentes de las operaciones de maquinado pueden ser empleadas eficientemente como reductor para la obtención de aleaciones de manganeso mediante aluminotermia.

- 3. La carga conformada a partir de pirolusita (59,7 %), aluminio (19 %), cascarilla (8,7 %) y escorias aluminotérmicas (12,6 %) procesadas, a nivel de laboratorio y de planta piloto experimental, permiten obtener ferromanganesos con contenidos de manganeso de 70 % y 62 %, respectivamente, y de muy bajo contenido de carbono (< 0,1 %), aptas para su uso en la industria metalúrgica en general.</p>
- 4. El predominio de un sistema de óxidos (formado por 52,5 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 32,2 % de MnO y 7,8 % de SiO<sub>2</sub>) que representa el 92 % de la escoria, unido a las condiciones de procesamiento, garantiza la formación de fases de complejas con propiedades abrasivas, lo que surgiere valorar su uso en la confección de abrasivos de múltiples usos.

#### 5. REFERENCIAS

- PERRY, R. & GREEN, D. 1999: *Perry's chemical engineers' handbook.* McGraw-hill, New York.
- EISSA, M.; EL-FAWAKHRY, K.; MISHREKY, M. & EL-FARAMAWAY, H. 2010: The aluminothermic production of extra low carbón ferrochromium from low grade chromite ore. The Twelfth International Ferroalloys Congress Sustainable Future. June 6–9. Helsinki, Finland.
- WANG, L.; MUNIR, A. & MAXIMMOX, M. 1993: Review Termite reactions: their utilization in the synthesis and processing of materials. *Journal* of Materials Science 28: 3 693-3 708.
- DE ALEANCAR, J. & PEREIRA, A. 2007: Diagramas de Ellingham e de Van't Hoff: Algumas considerações. *Quím. Nova*. 30(2): 501-504.
- CHALMERS, B. 1968: Metalurgia física. Ed. Aguilar, Madrid, 423 p.
- MITCHELL, B. 2004: Thermodynamics of Condensed Phases. Chapter 2. En: Mitchell, B. (Autor) *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 179-183.
- CRUZ, A. 2001: Obtención, mediante fusión, de un fundente fundido del sistema MnO-SiO<sub>2</sub> para la soldadura por arco sumergido. Rafael Quintana Puchol (Tutor). Tesis doctoral. Instituto Superior Minero Metalúrgico, 158 p.
- ARANGURENT, F. & MALLOL, A. 1963: *Siderurgia*. Ed. Dorssat S. A., Madrid, 617 p.
- RISS, A. 1975: *Production of ferroalloys*. Ed. Foreign languages publishing house, Moscow, 278 p.
- BHOI, B.; MURTHY, B.; DATTA, P. & JOUHARI, A. 1996: Studies on aluminothermic reduction of manganese ore for ferro-manganese making. Proceeding: Ferroalloys industries in the liberalized economy. Editors A. K. Vais; S. D. Sing.; N. G. Goswami & P. Ramachandrarao, p. 66-70.

- KACHIK, R. 1985: Aluminothermic Reduction reaction mixture. United States, Patent 4536237.
- ENRÍQUEZ, J.; TREMPS, E.; DE ELIO, S. & FERNÁNDEZ, D. 2009: Monografías sobre Tecnología del Acero. Parte I Acería Eléctrica. Universidad Politécnica de Madrid, nov 2009, 230 p.

VYANKATESH METALS & ALLOYS PVT. LTD. 2014: Products-Ferro Manganese. Extra Low Carbon Ferro Manganese. Disponible en: <u>http://www.vyankateshmetals.com/FerroManganese.html</u>

ASTM. 1999: International Standard Specification for ferromanganese. Designation A 99-03.

ASTM. 2000: International Standard Specification for silicomanganese. Designation A 483-64.

- SICRE-ARTALEJO, J.; CAMPOS, M.; TORRALBA, J. M.; ZBIRAL, J.; DANNINGER, H. & PENA, P. 2008: Estudio de la degradación de elementos refractarios de alúmina en la sinterización de aceros modificados con Mn. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* 47(5): 305-310.
- ROGHANI, G.; JAK, E. & HAYES, P. 2002: Phase Equilibrium Studies in the MnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> System. *Metallurgical and Materials Transactions B.* 33(6): 827-838.
- JUNG, I. H.; KANG, Y. B.; DECTEROV, S. A. & PELTON, A. D. 2004: Thermodynamic evaluation and optimization of the MnO-Al2O3 and MnO-Al2O3-SiO2 systems and applications to inclusion engineering. *Metallurgical and Materials Transactions B* 35(2): 259-268.
- PEREPELITSYN, V. A.; RYTVIN, V. M.; KORMINA, I. V. & IGNATENKO, V. G. 2006: Composition and properties of the main types of aluminothermic slag at the Klyuchi Ferroalloy Works. *Refractories and Industrial Ceramics* 47(5): 264-268.

Lorenzo Perdomo-González lperdomo@uclv.edu.cu Doctor en ciencias técnicas. Investigador Titular Centro de Investigaciones de Soldadura. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Cuba.

Rafael Quintana-Puchol. Doctor en Ciencias. Investigador Titular. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Cuba

Carlos R. Gómez-Pérez. Doctor en Ciencias Técnicas. Profesor Titular. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Cuba

Amado Cruz-Crespo.acruz@uclv.edu.cu Doctor en Ciencias Técnicas. Profesor Auxiliar. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas, Santa Clara, Cuba.