

AÑO

Expediente núm.



246073

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN.

246073

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et , de nacionalidad
Electrometallurgiques, entidad francesa.

domiciliado en 23, rue Balzac,

ciudad de PARIS, Francia. núm.

por:

Procedimiento de fabricación de manganeso refinado.

Nº 11805

Agente Sr. Gómez-Acebo y Modet.

PATENTE DE INVENCION

B. 714



Memoria Descriptiva

246073

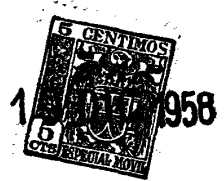
sobre:

"Procedimiento de fabricación de manganeso
"refinado".

Solicitante: BECHTEL, Compagnie de Produits Chimiques et Elec-
trometallurgiques, entidad francesa, domiciliada
en 23 rue Balzac, PARIS, Francia.

5. El presente invento, derivado de las in-
vestigaciones de los Señores Charles Daniel HENLEGOZ
y André Jacques GALEY, está relacionado con un pro-
cedimiento de fabricación de manganeso refinado que
contiene menos de un 0,5% de impurezas, a partir de
ferromanganeso comercial de un porcentaje de 75 á
80% de Mn, 12 á 15% de Fe, 6 á 8% de C y 0,5 á 4%
de Si.

Ya ha sido propuesto preparar un mangane-



246073

5. se muy puro por destilación en vacío del ferromanganeso en granos, elevando la temperatura de la carga por etapas sucesivas, procediéndose de modo que la primera etapa tenga lugar a una temperatura inferior al punto de fusión del ferromanganeso utilizado. El manganeso existente en la superficie de cada grano se sublima dejando una capa de carbono poroso, lo cual permite elevar acto seguido la temperatura de destilación hasta valores superiores al punto de fusión del ferromanganeso. La destilación tiene entonces lugar con mayor rapidez y la capa de grafito que rodea cada grano retiene el ferromanganeso líquido y mantiene una superficie de evaporación importante.
- 10.

15. Este procedimiento proporciona excelentes resultados cuando se utiliza como materia inicial un ferromanganeso rico en Mn cuyo punto de fusión es relativamente elevado. Para los ferromanganesos de un 75 á 80 de Mn, cuyo punto de fusión es cercano de 1.100°C, la destilación es muy lenta cuando la temperatura se mantiene por debajo del punto de fusión del ferromanganeso y la producción del horno de destilación queda ampliamente disminuída.
- 20.

25. El procedimiento preconizado permite evitar este inconveniente y consiste en mezclar íntimamente el ferromanganeso, triturado y tamizado según una granulometría determinada, con carbono, en cantidad suficiente para establecer una especie de pantalla entre los distintos granos de aleación y evitar su conglutinación a mayores temperaturas que la temperatura de



246073

fusión.

5. De este modo es posible calentar directamente la mezcla a temperaturas que alcanzan de 1.200 á 1.400°C, sin perder la individualidad de los granos de ferromanganeso y, conservando, consecuentemente, una superficie de evaporación suficiente para obtener una velocidad de destilación y una producción industrial satisfactorias.

10. Una proporción de 15 á 20% de carbono, para 80 á 85% de ferromanganeso permite obtener resultados satisfactorios, pero resulta preferible aumentar la proporción de carbono a un 25 ó 30%, para 75 ó 70% de ferromanganeso. Naturalmente, se podría aumentar más aún la proporción de carbono, no siendo posible señalar el límite superior, puesto que el exceso de carbono no constituye un impedimento. Sin embargo, no parece que sea interesante sobrepasar la proporción de un 30%.

15. Resulta posible realizar el procedimiento preconizado por el presente invento según varias formas prácticas de ejecución.

20. 1º) Para las granulometrías de 1 á 5 milímetros, aproximadamente, se puede destilar en montón la mezcla íntima de polvo de ferromanganeso y polvo de coque (de preferencia de coque de petróleo), sin ningún aglomerante. Sin que ello signifique limitación alguna a las posibilidades del invento, puede ser interesante adoptar granulometrías lo más reducidas posible e idénticas para el ferromanganeso y para el coque, de manera

25.



246073

que existan espacios huecos entre los granos y quede facilitado el desprendimiento de los vapores. Por ejemplo, los granos de 1 á 2 mm., ó de 2 á 3 mm., e incluso de 3 á 5 mm., permiten obtener buenos resultados.

5. Cuando la dimensión de los granos sobrepasa de 5 milímetros, parece comprobarse que el efecto de mecha de los granos de carbono no es suficiente para impedir la conglutinación. No obstante, el empleo de granos de más de 5 milímetros, en unión de granos de dimensiones más reducidas, entra del mismo modo dentro de los límites del presente invento.
- 10.

A continuación figura un ejemplo de realización práctica de esta forma de ejecución del presente invento.

15. EJEMPLO 1

Dos balanzas dosificadoras automáticas entregan regularmente en un mezclador helicoidal:

- 35 kg. de ferromanganeso, en granos de 2 á 3 mm.
- 15 kg. de pechcoque, en granos de 3 á 5 mm.

20. Sobre la solera de carbono de un horno de vacío, a una temperatura de 1.000°C., se cargan 200 kg. de esta mezcla (100 kg. de Mn por m²). Se provoca un vacío en este horno de 20 á 30 micrones, y a continuación se eleva progresivamente la temperatura a 1.300°C., manteniéndola a este valor durante 12 horas. Se deja enfriar hasta 1.000°C. y se saca del horno la materia tratada. Se obtienen 100 kg. aproximadamente de manganeso en el condensador y 100 kg. de residuo, compuesto por los 60 kg. de pechcoque y los 40 kg. de granos de ferroaleación
- 25.

246073

19



carbonada. Estos últimos mucho más pesados y magnéticos, quedan separados sin dificultad del pechocque, el cual queda de nuevo introducido en el ciclo de tratamiento.

5. Para poder obtener una producción suficiente en un horno de destilación que funciona de manera discontinua, resulta preferible cargar unos cincuenta kilogramos de manganeso por cada metro cuadrado de solera del horno. La mezcla de los granos forma así una capa de 4 á 6 cm. de espesor. En semejantes condiciones, no resulta posible hacer uso de una mezcla de materia en polvo de granulometría inferior a un mm., por ejemplo, de 0,5 á 1 milímetro, puesto que el desprendimiento de vapores del manganeso quedaría entorpecido y la transmisión del calor en la capa demasiado lenta. Sería posible disponer los granos de dicha dimensión en una capa más fina, pero para mantener una producción conveniente, resulta preferible aglomerar la materia cuando su granulometría es inferior a un milímetro.
- 10.
- 15.
- 20.

25. 2ª) En una segunda forma de ejecución del invento, se procede a aglutinar a una temperatura de 1200 á 1300°C., en vacío o atmósfera inerte y con presiones diversas, una mezcla de ferromanganeso y de grafito en polvo. Los bloques aglutinados obtenidos quedan, acto seguido, triturados y calibrados antes de ser introducidos en el horno de disociación. Como alternativa, el polvo puede asimismo quedar aglutinado sobre una solera alveolada que proporcione directa-

197



246073

mente la granulaci3n segun la dimensi3n deseada.

Asimismo, es posible proceder, en el mismo horno, a la aglutinaci3n de una mezcla pulverulenta y a la destilaci3n del producto conglomerado procedente de una operaci3n anterior, segun se indica en el ejemplo siguiente:

5.

EJEMPLO 2

Se realiza una mezcla intima de las materias siguientes:

10.

- Ferromanganeso en polvo, que pase por el tamiz 100 : 45 kg., o sea el 75%.
- Grafito en polvo, que pase asimismo por el tamiz 100 : 15 kgs., o sea el 25% restante.

15.

Esta mezcla, destinada a quedar conglomerada, es cargada en tres cestillos de grafito, de una superficie de 0,12 m². cada uno y de una profundidad de 8 cm. Estos cestillos llevan una tapa relativamente hermética y quedan cargados en primer lugar sobre la solera de un horno de vacio. Por encima de estos tres cestillos se introducen otros tres cestillos idénticos, los cuales contienen los trozos calibrados procedentes de una operaci3n de aglutinaci3n anterior (12 kg. por cestillo).

20.

- 1^{er}. cestillo : trozos de 5 á 25 mm.
- 2^o. cestillo : " 25 á 50 mm.
- 3^{er}. cestillo : " 50 á 80 mm.

25.

Los productos menudos vuelven a ser introducidos en el ciclo durante el transcurso de una aglutinaci3n posterior.



246073

Se cierra el horno y se provoca el vacío dentro del mismo, elevándose su temperatura a 1.300°C. en un plazo de 10 horas. Al cabo de este plazo, se interrumpe el calentamiento y se extrae el contenido del horno hacia los 800°C.

5.

Se obtienen aproximadamente unos 52 á 53 kg. de aglutinados duros y compactos, que contienen un 45% de Mn. Un 15 á un 20% inicialmente contenido en estos productos, de manganeso, queda destilado durante el transcurso de la operación.

10.

Los bloques así obtenidos quedan triturados y calibrados tal y como se indica anteriormente, con objeto de proceder a la operación siguiente.

Los aglutinados disociados han quedado agotados a un 98%. Se obtienen en el condensador 26 kg. de manganeso refinado. Acto seguido se procede a cargar de nuevo el horno para proceder a una nueva operación.

15.

3ª) También existe la posibilidad de aglomerar la mezcla de ferromanganeso y coque en polvo, por medio de brea o de aglomerante a base de hidrocarburos. Las pastillas, bolas o bloques prensados así obtenidos quedan triturados y calibrados a continuación. Este procedimiento constituye una tercera forma de ejecución del presente invento.

20.

La carga directa, en el horno de vacío, de estos aglomerados, tiene el inconveniente de provocar un desprendimiento abundante de vapores de hidrocarburos, vapores que ensucian las superficies destinadas a la condensación del metal y los aparatos de vacío. Así,

25.



246073

pues, es interesante hacerles sufrir un tratamiento preliminar, destinado a evaporar una parte del aglomerante, o bien a coquizarlo. Cocción en vacío o dentro de una atmósfera artificial controlada, con presiones variables

5. y temperaturas comprendidas entre 100 y 1.350°C., según los casos.

El carbono mezclado al ferromanganeso puede, asimismo, ser el residuo de una operación anterior de destilación, utilizado en su estado natural, o bien después de un tratamiento destinado a extraer completamente, o una parte, del ferrosilicio que contiene. El tratamiento puede consistir en una separación magnética, una selección por densidad, por ventilación, flotación, etc.

10.

EJEMPLO 3

15.

En una amasadora provista de un dispositivo calentador se introduce:

- 350 kg. de ferromanganeso en polvo que pase por el tamiz 50.

- 125 kg. de coque de petróleo, que pase por el tamiz 80.

20.

Al mismo tiempo que se mezclan ambas materias en polvo, se eleva su temperatura a 120 ó 125°C. Acto seguido, se añaden 40 kg. de brea grasa. La mezcla queda removida a esta temperatura durante media hora, aproximadamente. Se hace pasar después la pasta en una prensa de bolificación de la cual sale en granos de unos 15 mm., aproximadamente.

25.

Estas bolas quedan coquizadas a continuación, por una estancia de varias horas en un horno hermética-



246073

mente cerrado, de atmósfera neutra o reductora, y a una temperatura de 800 á 900°C. Esta operación elimina la mayor parte de las materias volátiles de la brca, creando en el grano bolificado canales favorables para la destilación del ferromanganeso.

5.

Después de este tratamiento, los granos bolificados contienen un 55% aproximadamente de manganeso.

El horno de vacío destinado a la disociación, una vez que se encuentra a una temperatura de 1.350°C.

10.

y con un vacío de algunos micrones, se cargan 100 kg. de granos bolificados, por medio de cámaras herméticas al vacío. Se mantiene la temperatura de 1.350°C. durante

ocho horas y, al cabo de este plazo, se vuelven a

cargar otros 100 kg. por medio de dicha cámara. Se

15.

repite este proceso cinco veces sucesivamente. Se reduce

la temperatura del horno hasta 1.000°C. Se obtienen

entonces 250 kg. de Mn. refinado y se extrae el residuo

situado en la solera del horno.

20.

4^a) Finalmente, es posible confeccionar granulados o pastillas de ferromanganeso y de coque en

polvo fino, aglomerados por medio de un producto acuoso,

por ejemplo una cola cuyas materias volátiles pueden

quedar generalmente eliminadas por un tratamiento a re-

ducida temperatura.

25.

La granulación puede realizarse con polvo de

granulometría muy diversa, pero los mejores resultados

se obtienen con polvo fino (ejemplo: inferiores a 0,3

mm.) y con granulometrías idénticas para el coque y el

ferromanganeso.



246073

Las colas que pueden emplearse son muy variadas, de origen vegetal (melaza, goma arábiga), animal (colas de huesos, de cueros), químico (plastificantes diversos). Es interesante que su fraguado sea tan rápido para que las pastillas posean rápidamente una resistencia apreciable contra los choques y la abrasión y que, en consecuencia, quede facilitada su fabricación. La cola debe, asimismo, poder conservar su poder aglomerante después del tratamiento que se recomienda hacer someter a los granulados antes de la destilación.

5. El tratamiento que figura ^{anteriormente,} será, por ejemplo, un sencillo tratamiento en vacío, en frío, eficaz si el disolvente de la cola es un líquido relativamente volátil. Este tratamiento puede asimismo ser un secado a la atmósfera ambiente, a una temperatura inferior a 130°C., e incluso, un tratamiento en vacío o atmósfera controlada a presión variable y con temperaturas que oscilan entre la temperatura normal y la temperatura de disociación.

10. Una disposición de los granulados o pastillas en capa fina -de algunos centímetros- es susceptible de favorecer el tratamiento mencionado anteriormente.

15. Como precaución suplementaria para evitar la adherencia de los granulados o pastillas entre sí, durante la disociación, se puede terminar su fabricación con carbono puro. Cada bola queda ~~así~~ revestida de una capa secante de coque de petróleo, que se mantiene hasta un momento antes de que el ferromanganeso llegue a alcanzar su temperatura de fusión.

20. Como precaución suplementaria para evitar la adherencia de los granulados o pastillas entre sí, durante la disociación, se puede terminar su fabricación con carbono puro. Cada bola queda ~~así~~ revestida de una capa secante de coque de petróleo, que se mantiene hasta un momento antes de que el ferromanganeso llegue a alcanzar su temperatura de fusión.

25. Como precaución suplementaria para evitar la adherencia de los granulados o pastillas entre sí, durante la disociación, se puede terminar su fabricación con carbono puro. Cada bola queda ~~así~~ revestida de una capa secante de coque de petróleo, que se mantiene hasta un momento antes de que el ferromanganeso llegue a alcanzar su temperatura de fusión.

19 DI

246073



EJEMPLO 4

5. En un aparato de hacer pastillas o granulados, cuya cuba tiene un diámetro de 1,20 m. una profundidad de 0,40 m. y gira a una velocidad de 25 revoluciones por minuto, se introducen por medio de alimentadores continuos separados:

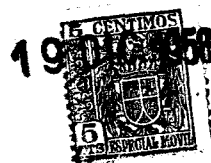
- 12,6 kg/hora de ferromanganeso en polvo, que pase por el tamiz 50 (0,3 mm. aproximadamente).
- 5,4 kg/hora de coque de petróleo en polvo de la misma granulometría.
- 10. - 2 kg/hora de una solución de cola de huesos, en una proporción de 1 kg. de cola sólida por cada 8 litros de agua.

15. Cada hora, se obtienen 20 kg. de granulados calibrados de 12 a 20 mm., que se dejan secar al aire, dispuestos en una capa de 5 cm. durante varias horas.

20. Por cargas de 100 kg. y sobre plataformas que contienen las capas de 5 cm. los granulados quedan acto seguido secados a 130°C. al aire libre, en un horno de resistencia.

25. El secado dura tres horas. Los granulados o pastillas pierden un 10 a 12% de su peso. Su resistencia al aplastamiento se eleva entonces a 30-40 kg. por pastilla, y su porcentaje en manganeso de 50 a 55%. Así, quedan listos para la operación de disociación.

Sobre la solera de un horno de vacío, en el cual reina una presión de algunos micrones y una temperatura de 1.350°C., se cargan 25 kg. de granulados por medio de tolvas con cámaras de vacío. La carga se distribuye



246073

en la colera, en una capa de 2 á 4 cm. Se mantiene la temperatura de 1.350°C. Durante dos horas, después de lo cual, se introduce del mismo modo, una nueva carga de granulados sobre la anterior, y se calienta de nuevo durante dos horas a 1.350°C.

5.

Se repite el mismo proceso veinte veces sucesivamente. Al cabo de este plazo, se reduce á 1.000°C. la temperatura y se abre el horno. Se extrae con un rastriillo el residuo y se obtienen unos 230 kg. de manganeso refinado en el condensador.

10.

EJEMPLO 5

Por medio de alimentadores automáticos se introducen en un aparato de granular:

15.

- 20 kg/hora de ferromanganeso en polvo, que pase por el tamiz 50.

- 4,25 kg/hora de pechocoque en polvo, que pase por el tamiz 50.

- 0,750 kg/hora de un cemento pulverulento compuesto por un aluminato de calcio de 30% CaO.

20.

- 1,5 kg/hora de un aglomerante acuoso, por ejemplo una solución de cola de huesos, en proporción de 1 kg. de cola sólida por cada 20 litros de agua.

25.

Se obtienen 25 kg/hora de granulados calibrados de 12 á 15 mm., que se dejan secar durante 12 horas a la temperatura ambiente. Al cabo de este plazo, se elimina el agua por un secado de 3 horas a 130°C. al aire libre. Los granulados pierden de un 5 á un 6% de su peso. El resto del agua queda fijado por el cemen-



246073

to que conservará una gran dureza a los granulados durante todo el lapso de la disociación consecutiva (después del tratamiento á 130°C., la cola introducida en la proporción indicada anteriormente, deja de representar un papel de aglomerante).

5.

Encontrándose el horno de vacío a 1.100°C., con presión de vacío, se cargan 100 kg. de granulados por medio de una cámara. La temperatura queda mantenida a 1.100°C. durante una hora, para eliminar el agua del cemento sin evaporación apreciable del Hn. Acto seguido se eleva rápidamente la temperatura a 1.350°C., temperatura que se mantiene durante ocho horas. Sin interrumpir el vacío, se llevan a cabo cinco ciclos semejantes y consecutivos, antes de extraer del horno 280 kg. de manganeso refinado y el residuo correspondiente.

10.

15.

Los ejemplos anteriormente mencionados figuran con objeto de dar a comprender el invento del mejor modo posible, pero no constituyen limitación alguna en cuanto a sus posibilidades. El invento no se limita a los procedimientos de refinación que han sido descritos particularmente, ya que, contrariamente, abarca todas las alternativas posibles.

20.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a la solici-

25.

19 Dic



246073

5. tuá de patente presentada en Francia, nº 754.400, de fecha 21 de diciembre de 1.957, accogiéndose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, para "Procedimiento de fabricación de manganeso refinado"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento de fabricación de manganeso refinado a partir de ferromanganeso comercial de un porcentaje de 75 á 80% de manganeso, caracterizado porque se calienta en vacío a una temperatura superior al punto de fusión de la aleación, una mezcla íntima de ferromanganeso triturado y tamizado con polvo de carbono en cantidad suficiente para establecer entre los granos de la aleación una especie de pantalla que evite la conglomeración.
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el polvo de carbono tiene una granulometría semejante á la del polvo de ferromanganeso.
20. 3ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la proporción de carbono, en relación con el peso total del polvo, alcanza un 15 á un 20%, y, de preferencia, de 25 á 30%.
25. 4ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla íntima de polvo de carbono y de ferromanganeso es destilada en montón, sin ningún aglomerante.
- 5ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª,

246073

19



caracterizado porque la mezcla de polvo queda aglomerada a, aproximadamente 1200 á 1300°C., antes de su destilación.

5. 6^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a, caracterizado porque la mezcla de ferromanganeso y de coque en polvo queda aglomerada por medio de un aglomerante a base de hidrocarburos, por ejemplo brea, y calentada a una temperatura suficiente para obtener la eliminación de las materias volátiles, antes de proceder a la destilación en vacío del manganeso.

10. 7^a.- Procedimiento según reivindicación 1^a, caracterizado porque la mezcla queda transformada en granulados o pastillas, después de previa incorporación de un aglomerante acuoso, el cual queda eliminado por calentamiento entre 120 y 200°C., antes de proceder a la destilación en vacío de los granulados.

15. 8^a.- Procedimiento de fabricación de manganeso refinado; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

20. Esta memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

19 DIC. 1958

BECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques
et Electrometallurgiques.

J. GOMEZ ACEBO Y POUZET
P. P.