

257563



PATENTE DE INVENCION

Ref. B. 828.

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de manganeso puro
a partir de sus aleaciones".

=====

Solicitante: BECHINNEY, Compagnie de Produits Chimiques et Electro-
metallurgiques, entidad francesa, residente en
23, Rue Balzac, Paris, Francia.

=====

El presente invento, resultado de las
investigaciones del Señor GALY, André, Jacques,
interesa un procedimiento de fabricación del manganeso
puro a partir de sus aleaciones; se refiere más
5. particularmente a la destilación del manganeso puro



partiendo de aglomerados de aleaciones de manganeso y de carbono y a la elaboración de dichos aglomerados.

Bien se conoce, que, para destilar con velocidades industriales manganeso a partir de ferromanganesos,

5. es menester calentar estas aleaciones, bajo vacío, a temperaturas del orden de 1200 a 1400° C. Ahora bien, si se lleva tales aleaciones a esas temperaturas, se derriten, lo que produce entonces una disminución importante de la superficie de evaporación del manganeso, así

10. pues un descenso de consideración de la productividad de estos procedimientos. Además, tal fusión provoca un deterioro sensible del horno, en el cual esta operación se prepara.

15. Para prevenir tales inconvenientes, han sido propuestos varios procedimientos. Así pues, de una parte, en su solicitud de patente francesa nº 717.142, presentada el 22-6-56, la solicitante ha descrito un procedimiento de preparación de manganeso puro por destilación, bajo vacío, de aleaciones carburadas de manganeso en forma

20. de granos. Este procedimiento consiste en elevar la temperatura de dichas aleaciones por etapas sucesivas, la primera siendo una temperatura inferior a la del punto de fusión de la aleación tratada; el manganeso, encontrándose en las capas periféricas de los granos, se sublima,

25. dejando un esqueleto poroso de carbono. Cuando este esqueleto se ha puesto bastante sólido, se puede entonces elevar la temperatura a un valor superior al de fusión de la aleación tratada, hasta aún del manganeso; la aleación fundida se conserva, por efecto de mecha,



- ocluída en cada grano, que conserva así su individualidad física, y el manganeso destila bajo una ancha superficie de evaporación a través de dicho esqueleto. Este procedimiento, que da inmejorables resultados, cuando, como
5. materia de partida, se usan aleaciones ricas en manganeso, cuyo punto de fusión es relativamente elevado, presenta, en el caso contrario, ciertos inconvenientes; entre otros, necesitaría una calefacción prolongada a bajas temperaturas, que corresponden a niveles muy poco productivos. Así, en
10. el caso de ferromanganeso de 75-80% de Mn, por ejemplo, cuyo punto de fusión es próximo a 1100° C, la sublimación del manganeso es demasiado lenta, cuando la temperatura es mantenida debajo del punto de fusión de tal aleación; entonces la producción del horno de destilación es muy
15. fuertemente disminuída.

- En su petición de patente nº 246.073, depositada el 19-12-58, la solicitante ha descrito, por otra parte, un procedimiento de fabricación de manganeso refinado, conteniendo menos de 0,5% de impurezas, a partir de
20. ferromanganesos del comercio, componiéndose de 75 a 80% de Mn. Este procedimiento consiste en mezclar, antes de la fase de destilación del manganeso, dicho ferromanganeso, en forma de granos finos, con carbono de granulometría sensiblemente igual; las cantidades de aleaciones y de
25. carbono usadas son tales que sus volúmenes sean sensiblemente del mismo orden. Así pues, por ejemplo, que se mezcle de 20 a 30% en peso de carbono, por 70 a 80% en peso de ferromanganeso. Tal procedimiento presenta, sin embargo, varias dificultades; primero requiere el uso de una



cantidad de carbono relativamente importante, haciéndolo costoso; además, la presencia de carbono de fina granulometría produce a veces arrastres de carbono, de más o menos importancia, en el condensador, en el curso de la

5. destilación directa del manganeso, lo que puede manchar el manganeso refinado obtenido; por último, la floja densidad de las mezclas de aleación y de carbono, elaboradas según este procedimiento, así como su bajo contenido en manganeso, no permiten una utilización económica del volumen aprovechable del horno de destilación y limitan su productividad.

10.

La recurrente ha conseguido un procedimiento que permite destilar directamente el manganeso puro a partir de sus aleaciones, sin producir por lo tanto la coalescencia de la masa de aleación tratada, y prevenir los inconvenientes diversos relativos a los procedimientos señalados más arriba.

15.

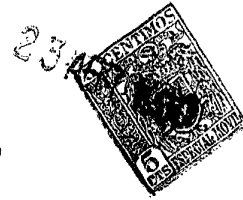
El presente invento tiene por objeto un procedimiento de fabricación del manganeso puro a partir de sus aleaciones, por destilación del manganeso en ellas contenido, que consiste en envolver los granos de dicha aleación en una capa de hidrocarburos pesados y a hender dichos hidrocarburos, antes la fusión de dicha aleación, produciendo así una funda porosa de carbono alrededor de cada grano de aleación.

20.

Los otros motivos de la presente invención serán formulados en el curso de las explicaciones siguientes.

25.

La solicitante, por una parte, ideó que si se envuelven granos de aleaciones de manganeso con hidrocarburos pesados, y luego se calientan estos granos a una temperatura



inferior a la de fusión de dicha aleación, tal que dichos hidrocarburos se hienden, se forma alrededor de cada grano de aleación una sólida funda de carbono poroso. Esta vaina permite elevar, bajo atmósfera no oxidante, los granos de aleaciones, a una temperatura superior a la de fusión de dicha aleación, sin obtener por ello un fenómeno de coalescencia de la masa de granos de aleación tratada de esa manera. Entonces destila el manganeso, con facilidad y prontamente, por difusión a través dicha funda de carbono, que guarda ocluida la aleación fundida.

La recurrente, por otra parte, define que se puede tratar según el procedimiento, objeto del presente invento, toda aleación del manganeso de punto de fusión del orden del de manganeso puro, o inferior, cuyos elementos, otros que el manganeso, tengan una presión de vapor, a una temperatura incluida entre la de fusión de dicha aleación y 1400° C. despreciable con relación a la del manganeso y una temperatura de ebullición superior a la del manganeso, y bajo presión atmosférica, del orden de 2400° C, o superior. Se usa así, entre otros, todo ferromanganeso, carburado o no, cuyo contenido en manganeso es del orden de 10% en peso, o superior, tales como por ejemplo, ferrospegels de 10 - 20% en Mn, ferromanganesos de 75 - 80 % en Mn, directamente obtenido por tratamiento carbotérmico, al horno eléctrico o en alto horno, carburos de manganeso de 80 - 90 % en peso de Mn y algunos por cientos de Fe, etc., todo ferrosiliciomanganeso, carburado o no, de elevado contenido en silicio y cuyo contenido mínimo en Mn sea del orden de 10% en peso, o superior, todo siliciomanganeso, de contenido



variable de Si y exento de Fe, etc.

- Dichas aleaciones en forma de granos, del orden del milímetro o de unos milímetros de diámetro, son envueltos primero, según la presente invención, por una
5. mezcla de hidrocarburos pesados, viscosos o sólidos a temperatura ambiente, de origen petrolero o carbonífero, tales como entre otros y sin que esta enumeración sea limitativa. breas minerales, pez, betúnes, alquitranes, asfaltos, cutbacks, asfaltos fluidificados, sus mezclas,
10. etc. Estos hidrocarburos, o sus mezclas, deben toda vez, según la invención, ofrecer de una parte, un poder de liga tal como después de coquificación por calentamiento a alta temperatura, inferior a la de fusión de la aleación tratada, ellos den un esqueleto carbonado rígido, sólido,
15. y que no se aplaste fácilmente bajo la presión, y por otra parte, no contener compuestos minerales volátiles a las temperaturas de destilación del manganeso y susceptibles de manchar entonces el manganeso puro recuperado.

- Por otra parte, y con el fin de obtener un buen
20. mojado de la aleación tratada por los hidrocarburos, se puede, en caso de necesidad, añadir a dichos hidrocarburos, algunos por cientos o menos de un agente tensioactivo hidrocarbonado conocido en sí, ampliando la tensión superficial de los hidrocarburos usados con respecto a la aleación tratada, y facilitando la envoltura de este último.
- 25.

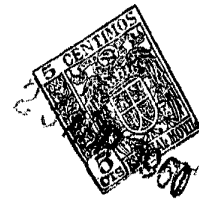
Según una forma de realización preferente, pero no limitativa, del presente invento, se encuelven granos de aleaciones, de un grueso inferior a 5 mm. y, por ejemplo, incluído entre 0 y 1 mm, 0 y 2 mm, 1 y 2 mm, etc. con



- algunos por cientos en peso de breas minerales, por ejemplo de 1 a 10% en peso y, con preferencia, de 3 a 5% en peso, las calidades de breas usadas, que pueden variar sensiblemente en función de las características físicas y del poder de liga de dicha brea. La brea puede haber sido previamente adicionada con una corta cantidad, del orden de algunos por cientos, de alquitranes, favoreciendo la emulsión de los granos de aleación en la brea y su envoltura. Dicha envoltura puede ser ejecutada según una cualquiera técnica conocida en sí.

- 5.
- 10.
- Toda vez, según una primera forma de realización del presente invento, se amasa en caliente la aleación en polvo con la mezcla de hidrocarburos derretidos, de brea por ejemplo. Según una segunda forma de aplicación, se somete, en frío, la mezcla de polvo de brea y de polvo de aleación a presiones del orden de varios centenares de Kg por cm² y, por ejemplo, del orden de 500 a 1000 kg/cm².

- 15.
- 20.
- 25.
- La mezcla íntima de aleación, finamente mojada y envuelta en materia hidrocarburada, es aglomerada entonces y/o bien puesta en forma. Así pues, entre otros, que se prepare con ella sea bloques de dimensiones importantes, que luego se quebrantan, después del cracking térmico de los hidrocarburos y antes de la fusión de la aleación y destilación del manganeso, sea se aglomera en forma de ovoide o de pastilla, por prensado bajo varios centenares de kg por cm², sea se extruye en forma de embutido, que se divide luego, a través de una hilera, sea finalmente se lamina en placas delgadas, bajo



una presión débil, del orden de unos kg por cm², que se recortan luego en tiras o paralelepipedo, etc.

La recurrente, además, ha preparado que dichos aglomerados a base de granos de aleación envueltos de

5. hidrocarburos pesados, motivo del presente invento, se someten entonces a un primer tratamiento térmico a temperatura inferior a la correspondiente al punto de fusión de dicha aleación, y, con preferencia, entre 700 y 1000° C. Este tratamiento tiene como finalidad hender los hidro-
10. carburos, al contacto de la aleación sólida, con formación concomitante alrededor de cada grano elemental de aleación, de una funda carbonada porosa, sólida, y capaz de resistir a la presión ejercida por el impacto de la masa de aleación tratada.

15. Según una forma de realización particular, pero no limitativa, dichos aglomerados han sido colocados sobre un lecho de finos granos de coque de petróleo y/o bien de gráfita, previamente a esta fase de cracking térmico; y esto, a fin de evitar la formación de encolados de los
20. aglomerados mutuamente.

- Así como se ha expuesto anteriormente, los aglomerados de aleaciones y de carbono, obtenidos de esa manera, pueden ser entonces directamente caldeados a una temperatura superior a la de fusión de dichas aleaciones y, como ejemplo, comprendida entre 1300 y 1400° C y del
25. orden de 1350° C. El manganeso contenido en aleaciones tratadas según el procedimiento motivo del presente invento, se destilla entonces con facilidad a través de la funda porosa de carbono, previamente constituida, que

23 ABR 1959



guarda ocluída la aleación fundida.

Los siguientes ejemplos, en nada limitativos, tienen como solo fin el de ilustrar el procedimiento, motivo de la presente invención.

5. EJEMPLO 1

En un amasador, en el cual durante 30 minutos se ha calentado a 180° C, 240 partes de ferromanganeso, conteniendo cerca de 75 % en peso de Mn, se agrega 9 partes de brea mineral seca y 1 parte de alquitrán;

10. presenta esta brea las siguientes características:

Punto de ablandamiento (Kramer-Sarnov): cerca de 81° C

Carbón fijo : unos 50 %

Insoluble en la bencina : unos 34 %

Insoluble en aceite antracénico : unos 8 %

15. Resina alfa : unos 8 %

Resina beta : unos 26 %

Resina gamma : unos 66 %

Después del amasado de la mezcla durante 1 h $\frac{1}{2}$ a 180° C, se obtiene una pasta relativamente dura y seca.

20. Esta pasta se traslada por medio de una cinta transportadora hasta la tolva de una prensa de briquetas, dentro de la cual penetra con una temperatura de 80 - 90° C. Se obtiene así, por presión de unos 100 kg/cm², ovoides de unos 15 a 20 mm relativamente porosos.

25. Estos ovoides son calentados entonces progresivamente a una temperatura de cerca de 1000° C, en un horno túnel o en un horno de cámaras de fuego giratorio, calentado con gas. Para obviar, en el curso de esta operación, que produce el cracking de los hidrocarburos

257563

23 ABR 1960



- de la brea y de los alquitranes, con la creación de una de carbono porosa, sólida, alrededor de cada grano elemental de aleación, la oxidación del ferromanganeso tratado por la atmósfera del horno, de una parte, y, por otra parte, el encolado entre sí de los aglomerados, estos aglomerados han sido previamente colocados sobre una cama de coque de petróleo, en granos inferiores a unos 2 mm a razón de 2 volúmenes de granos de coque por 1 volumen de aglomerados.
- 5.
10. Después del cracking y la coquificación, los aglomerados son separados de los granos de coque, que son utilizados de nuevo en otra operación.
- Los aglomerados, así obtenidos, contienen de 71 a 75 % de Mn en peso, su densidad aparente es de cerca de 5 y su porosidad del orden de 30 %.
- 15.
- Estos aglomerados se calientan entonces a unos 1350° C en un horno de destilación del manganeso, bajo un vacío del orden de algunos micros. Después de 3 horas de tal caldeo, se recoge, de una parte, el manganeso puro directamente destilado; el peso del destilado representa 86 a 90 % en peso del manganeso contenido, Por otra parte, se recupera en el horno un residuo carbonado, que contiene "in situ" el hierro de dicha aleación así como el manganeso no destilado. Este residuo es característico, por el hecho de que no manifiesta apariencia alguna de fusiones externas de la aleación durante el curso de la destilación del manganeso, pues el manganeso ha destilado bien directamente a través de la vaina de carbono porosa, previamente creada que ha guardado ocluida la aleación
- 20.
- 25.



257563

fundida.

EJEMPLO 2

5. Se mezcla intimamente en frio 115 partes de un ferromanganeso con 10 partes de brea seca; ambos, idénticos a los del ejemplo 1, están bajo forma de polvos de granulometría equivalente, inferior a cerca de 0,25 mm.

10. Esta mezcla es entonces pastillada bajo una presión del orden de 500 kg/cm², esta alta presión permite la envoltura de los granos de aleación por la brea.

15. Las pastillas, así obtenidas, de 10 mm de grueso y 40 mm de diámetro son entonces coquificadas, así como se ha dicho en el ejemplo 1. Se obtiene entonces aglomerados presentando una densidad aparente aproximada de 5 y que contiene de 68 a 70 % de Mn.

El manganeso puro es al fin destilado a partir de estos aglomerados en condiciones idénticas a las del ejemplo 1.

N O T A

20. 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

25. hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia con fecha 24 de abril de 1.959, nº 793.100, acogándose por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido

257563



invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de fabricación de manganeso puro a partir de sus aleaciones"; caracterizándose por lo siguiente:

5. 1ª.- Procedimiento de fabricación de manganeso puro a partir de sus aleaciones, que se caracteriza porque se destila el manganeso en ellas contenido, envolviendo en una capa de hidrocarburos pesados los granos de dicha aleación y son hendidos dichos hidrocarburos antes de la fusión de dicha aleación, produciéndose así alrededor de cada grano de aleación una funda porosa de carbono.
10. 2ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque dicha aleación es un ferromanganeso que contiene más de 10 % en peso de Mn.
15. 3ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque dicha aleación es un ferromanganeso que contiene de 75 a 80 % de Mn.
20. 4ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque dicha aleación es un carburo de manganeso que contiene de 80 a 90 % de Mn y algunos por cientos de Fe.
25. 5ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque dicha aleación es un ferrosilicionmanganeso, eventualmente carburado.
- 6ª.- Procedimiento, según lo especificado en

257563



la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque dicha aleación es un siliciomanganeso.

5. 7ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque dicho hidrocarburo es una fracción pesada de destilación del petróleo del grupo de la pez, del asfalto, del alquitrán, del cut-back.

10. 8ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque dicha aleación con un valor de 1 a 10 % en peso de brea mineral y con preferencia de 3 a 5 %.

15. 9ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 7 y 8, que se caracteriza porque se agrega a dichos hidrocarburos un agente tensioactivo hidrocarbonado, que incrementa la tensión superficial de dichos hidrocarburos con respecto a dicha aleación.

20. 10ª.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, que se caracteriza porque los granos de aleación, envueltos por hidrocarburos se aglomeran posteriormente.

25. 11ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª y 10ª, que se caracteriza porque los granos de aleación, envueltos por hidrocarburo, son calentados a una temperatura inferior a la de fusión de dicha aleación, con preferencia entre 700 y cerca de 1000° C, por lo cual se forma una funda porosa de carbono, sólida, alrededor de cada grano elemental de aleación.

12ª.- Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª y 10ª, que se caracteriza porque

257563

23 ABR 1960



dichos granos son calentados bajo vacío a temperatura superior a la de fusión de dicha aleación, después del cracking de los hidrocarburos y la coquificación, con preferencia entre 1300 y 1400° C y del orden de unos 1350° C.

5.

13°.- Procedimiento de fabricación de manganeso puro a partir de sus aleaciones; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

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

10.

Madrid, 23 ABR. 1960

PECNINEY, Compagnie de Produits
Chimiques et Electrometallurgiques.

J. GOMEZ ACIBO Y MODET
P. P.