

254.351



254351

MEMORIA DESCRIPTIVA  
=====

que se acompaña a la solicitud de una PATENTE DE INVENCION,  
por veinte años, en España, por "PERFECCIONAMIENTOS RELATI-  
VOS AL BENEFICIO DE MINERALES OXIDADOS DE MANGANESO", a fa-  
vor de D. Jesús Muñiz Villanueva, de nacionalidad española,  
con domicilio en Oviedo, calle de la Independencia, nº 22,  
2ª, letra E.

oooo00oooo

El solicitante de esta Patente ha solicitado con esta misma fe-  
cha otra, de introducción, por "Nuevo procedimiento para el benefi-  
cio de minerales oxidados de manganeso". Se refiere esa patente de  
introducción a un procedimiento, conocido y practicado en Norteamé-  
rica, pero desconocido y nunca divulgado ni practicado en España.



Pero sucede que tal procedimiento extranjero ha sido perfeccionado por el solicitante con aportaciones de su propia invención, que mejoran mucho las características, posibilidades y resultados industriales de aquél, por lo que, en uso de su derecho, pide concretamente para esos perfeccionamientos por él creados la presente patente, ésta ya de invención.

Sucede que con el procedimiento norteamericano se obtiene manganeso electrolítico, cuya producción, aunque interesante, porque es de esperar que su demanda, hoy muy pequeña, adquiriera en un futuro próximo gran importancia, lo es mucho menos que la del ferromanganeso alto y bajo (leyes de 76% y 45, respectivamente). Se trata, pues, de modificar, completar o perfeccionar dicho procedimiento objeto de la patente de introducción de modo que de él pueda derivar, no ya la obtención de manganeso electrolítico, sino óxido de manganeso con el que se pueda alimentar el horno eléctrico.

Pero es que, además, estos perfeccionamientos permiten que los ácidos empleados como reactivos en la anterior fase de la lixiviación o ataque colectivo pueden ser regenerados para nuevo uso de los mismos; e, incluso, que como productos residuales se obtengan sales comerciales formadas por el anión del ácido empleado en el ataque y el catión de la base utilizada en la precipitación.

En dicho procedimiento objeto de la patente de introducción, después de las operaciones de molienda, clasificación, reducción, preparación de tamaños para lixiviación, lixiviación o ataque selectivo y preparación del residuo insoluble existente en las soluciones, se procedía a la precipitación del manganeso por electrolisis.

Los perfeccionamientos que constituyen el objeto de la presente patente de invención consisten en apartarse de esa manera de hacer la precipitación final. Es decir, que según estos perfeccionamientos se parte de la solución, con el residuo insoluble ya separado, obtenida por aquél procedimiento, y se introducen las si-



güentes variaciones especiales en el modo de hacer la precipitación.

Dada tal solución de sal manganosa, el manganeso existente en la misma se precipita cuantitativamente con cualquier sal de amonio cuya unión dé con el manganeso sales o bases insolubles.

Por ejemplo, puede hacerse la precipitación con hidróxido amónico ( $\text{OHNH}_4$ ) en presencia de un oxidante (aire, oxígeno, etc.) bajo la forma de hidróxido de manganeso sólido, con lo cual, si el ácido del ataque fuera el sulfúrico, quedaría en solución sulfato amónico ( $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ); o, en otro caso, la sal de amonio derivada del ácido que en lugar del sulfúrico se hubiera empleado en el ataque.

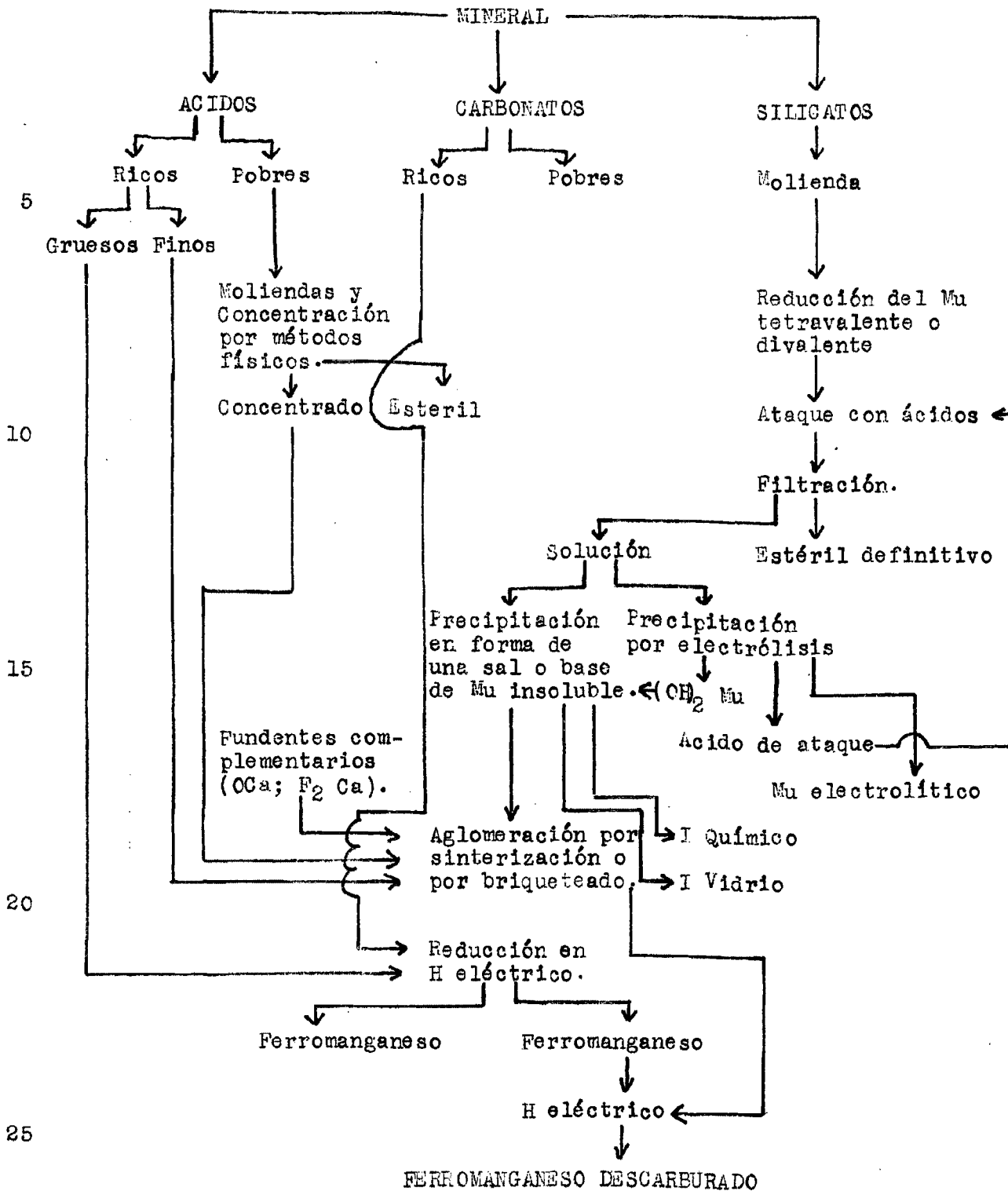
En tal caso, separadas después por cualquier procedimiento ordinario (filtración, centrifugación, decantación, etc.) la solución y el precipitado sólido, se lava éste para recuperar bien el sulfato amónico y se obtendrán como productos ese sulfato amónico y el hidróxido de manganeso. El precipitado así obtenido se seca y se deshidrata, para conseguir un óxido de manganeso de alta ley, que en los ensayos hechos por el solicitante con dos muestras representativas de las calidades medias de los yacimientos de Huelva llegaron a ser del 61,80% y el 58,70% de manganeso.

Y ese óxido de manganeso se aglomera, bien por briqueteado con aglomerantes, bien sólo o mezclado con minerales ricos y fundentes por sinterización o por pelletización, convirtiéndolo en lo que ha de constituir la alimentación del horno eléctrico para la producción de ferromanganesos.

Como se ha dicho, una de las principales reservas de minerales de manganeso es en España los yacimientos de Huelva. Los cuales pueden ser tratados de acuerdo con el siguiente esquema general, en el que se aprecia la marcha de las diferentes operaciones en relación con el tamaño y riqueza, según se ha expuesto en las explicaciones anteriores:



254351



Si en vez de hidróxido amónico se emplea, por ejemplo, carbonato amónico ( $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ ) se obtendrían, a base siempre del mismo caso de empleo del ácido sulfúrico como reactivo de ataque, carbonato de manganeso ( $\text{CO}_3\text{Mn}$ ) y sulfato amónico ( $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ ); o, de emplear otro



ácido, carbonato de manganeso y la sal de amonio derivada del ácido utilizado.

5 La operación de separar el carbonato de manganeso insoluble sería análoga a la descrita para la separación, en su caso, del hidróxido de manganeso; después, el carbonato de manganeso sería deshidratado tratándolo por vía términa y eliminando el anhídrido carbónico ( $\text{CO}_2$ ), con lo que quedaría reducido a un óxido, sobre el que se operaría en la misma forma descrita en el caso anterior relativo al empleo del hidróxido amónico.

10 El procedimiento es de tal elasticidad que permite que, según interese, unas partidas de mineral sean atacadas con unos ácidos y otras con otros (sulfúrico, nítrico, clorhídrico, acético, etc.) y que la precipitación se haga con bases o sales de amoniaco, cuya unión proporciona sales o bases insolubles de manganeso, y el catión, unido al anión del ácido, permite la obtención paralela de sulfato amónico, nitrato amónico, cloruro amónico, acetato amónico.

15 Ahora bien, las soluciones que contienen la sal amónica de que se trata (sulfato, nitrato, cloruro, acetato, etc.) se concentran por evaporación del agua sobrante y por cristalización se recuperan las correspondientes sales, dispuestas para ser llevadas al mercado. Resultado muy interesante, porque v.gr., en el caso del sulfato amónico -del que por ese procedimiento se obtendrían aproximadamente tres pesos de esa sal por peso del manganeso contenido en el concentrado- se da la circunstancia de que en el mercado de abonos España es deficitaria de sulfato amónico y su mayor consumo está en Andalucía, donde precisamente se encuentran los más importantes yacimientos de mineral manganesífero.

20 Pero es que, además, estas sales son susceptibles de disociarse, por el calor, en el ácido de que proceden -que puede volver a ser utilizado en el ataque de nuevas partidas de mineral- y en amoníaco, utilizable de nuevo en la precipitación.

25 (En el caso del sulfato amónico, la disociación sería en bisul



fato amónico y amoniaco. El bisulfato amónico, por tener un H (hidrógeno) sustituible funcionaría como ácido en el proceso de ataque, y el amoniaco, concentrado y en solución, podría volver a ser usado en la precipitación, bien como  $\text{OHNH}_4$ , o bien como  $\text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$  (con el  $\text{CO}_2$  procedente de la descarbonatación por el calor del carbonato de manganeso).

Y es claro que aunque el hecho de existir mercados nacionales para las sales amónicas, especialmente el nitrato y el sulfato amónicos, unido a la circunstancia de que la descomposición de las mismas exige instalaciones idóneas, consumo de energía calorífica, etc., hace menos interesante esa disociación, su posibilidad es otra de las innegables ventajas de los perfeccionamientos que constituyen el objeto de la presente patente.

Por último, la precipitación del hidróxido o carbonato de manganeso se puede llevar a cabo también con cualquier base o sal alcalina capaz de producir sales solubles con el anión del ácido utilizado en el ataque y sales insolubles entre su anión y el manganeso, las cuales deben ser elegidas de acuerdo con la demanda comercial de dichas sales.

Parte de la producción de óxido de manganeso en polvo puede destinarse a cubrir la demanda de la industria química y de la industria del vidrio; y parte de los óxidos a la producción de ferro-manganeso descarbonado en horno eléctrico, según procedimiento ya conocido.

Es de hacer notar que los consumos en el proceso objeto de esta patente son directamente proporcionales al Mn contenido, por lo que los costos disminuyen para minerales bajos.

Resulta excusado añadir que, además de las indicadas, pueden introducirse otras variantes, que en cuanto sean meramente accidentales en relación con lo que seguidamente se reivindica como esencial y no determinen la obtención de nuevos resultados industriales esencialmente diferentes, han de reputarse comprendidas dentro del campo de la



protección dimanante de la concesión de la patente que se solicita.

N O T A

5 Descritos los perfeccionamientos que se presentan como objeto de la patente solicitada, se declara que lo que constituye la esencialidad de ese objeto, nuevo y de la propia invención del solicitante, es lo que se concreta en las siguientes reivindicaciones:

10 1ª.- Perfeccionamientos relativos al beneficio de minerales oxidados de manganeso, aplicables a las soluciones acuosas de sales manganosas, caracterizados por que el manganeso existente en ellas se precipita cuantitativamente con cualquier sal de amonio cuyo anión dé con el manganeso sales o bases insolubles.

15 2ª.- Perfeccionamientos relativos al beneficio de minerales oxidados de manganeso, según la reivindicación anterior, caracterizado, además, por que, separados después por cualquier procedimiento ordinario (filtración, centrifugación, decantación, etc.) el precipitado sólido y la solución, se lava aquél perfectamente para la total recuperación de la sal de amonio derivada de la precipitación, y el citado precipitado se seca y deshidrata para convertirlo en óxido de manganeso.

20 3ª.- Perfeccionamientos relativos al beneficio de minerales oxidados de manganeso, según las reivindicaciones anteriores, caracterizado, además, por que el óxido de manganeso en polvo así obtenido que se quiere dedicar a la producción de ferromanganeso se aglomera, bien por briqueteado con aglomerantes, bien solo o mezclado con minerales ricos y fundentes, por sinterización o pelletización, para dejarlo convertido en el material de alimentación del horno eléctrico.

25 4ª.- Perfeccionamientos relativos al beneficio de minerales oxidados de manganeso, según las reivindicaciones primera, segunda y tercera, caracterizados además, por que las sales de amonio que quedan en la solución después de separado el precipitado obtenido son sometidas a un proceso de deshidratación total o parcial para su posible entrega al mercado como sales comerciales anhidras o con el

30



grado de hidratación comercialmente requerido.

5 5ª.- Perfeccionamientos relativos al beneficio de minerales oxidados de manganeso, según las reivindicaciones, primera, segunda y tercera, caracterizados, además, por que las sales de amonio obtenidas como subproductos a que se refiere la reivindicación cuarta pueden, en lugar de ser deshidratadas total o parcialmente para su utilización independiente en el mercado, ser disociadas térmicamente en el ácido de que proceden, que puede volver a ser utilizado en la lixiviación de los minerales de manganeso, y en amoníaco, que puede volver a ser utilizado en la precipitación a que se refiere la reivindicación primera.

15 6ª.- Perfeccionamientos relativos al beneficio de minerales oxidados de manganeso, caracterizados por que para la precipitación a que se refiere la reivindicación primera en vez de utilizar las sales de amonio de que en esa reivindicación primera se habla, puede utilizarse cualquier base o sal alcalina capaz de producir sales solubles con el anión del ácido utilizado para obtener, por lixiviación del mineral manganeso, la solución acuosa de que se parte en la reivindicación primera, y sales insolubles entre su anión y el manganeso.

20 7ª.- Perfeccionamientos relativos al beneficio de minerales oxidados de manganeso.

Todo según se describe y se reivindica en la presente Memoria que consta de ocho hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 21 de diciembre de 1.959.

EL AGENTE

p.p.