

353479

P - 38.147

D 161-J

Memoria descriptiva



3 MAY. 1968

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de UNION CARBIDE CANADA LIMITED

entidad / ~~de nacionalidad~~ canadiense

con domicilio en 123 Eglinton Avenue East, Toronto, Ontario,
Canadá

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UNA SOLUCION DE SULFATO DE MANGANESO Y SULFATO DE ZINC" (Clase Internacional 1 C01g C22b)



Este invento se refiere a la lixiviación simultánea de minerales de zinc y de manganeso en una solución de ácido sulfúrico, con el fin de producir una solución que contiene sulfato de zinc y sulfato de manganeso. Más específicamente, los minerales empleados contienen zinc en la forma de ZnS y manganeso en la forma de MnO_2 .

El procedimiento de acuerdo con este invento es particularmente útil en relación con el procedimiento descrito en la solicitud de patente canadiense número 973.828, presentada el 22 de octubre de 1.966, a nombre de Union Carbide Canada Limited. En la solicitud de patente antes mencionada se describe un método de bajo costo para refinar simultáneamente zinc y dióxido de manganeso electrolítico de tipo gamma de calidad para baterías. La práctica de este último invento requiere un electrolito que contiene desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 2,6 moles de $ZnSO_4$ y desde 0,5 hasta aproximadamente 2,6 moles de $MnSO_4$ por litro.

El procedimiento convencional para obtener una solución de sulfato de zinc partiendo del mineral de sulfuro de zinc consiste en tostarlo en primer lugar para formar el óxido, y en disolver subsiguientemente el óxido de zinc en ácido sulfúrico.

Entre los factores que afectan la rentabilidad del procedimiento convencional para obtener una solución de sulfato de zinc partiendo de mineral de sulfuro de zinc, están los siguientes:

a) un alto contenido de hierro en el mineral da como resultado la producción de ferritas insolubles durante la tostación y da como resultado una mala recuperación



ración de zinc;

b) Se produce dióxido de azufre durante la tostación, y debe ser aprovechando de alguna manera, por ejemplo para fabricar ácido sulfúrico.

5 Un método más directo está descrito en la patente canadiense número 618.623 de Foreward. El método de Foreward implica la lixiviación directa de un concentrado de sulfuro de zinc con ácido sulfúrico y oxígeno bajo presión. Este procedimiento tiene la ventaja de que se recupera azufre en la forma elemental, y se elimina el problema de la eliminación del SO_2 .

10 El método convencional para producir una solución de sulfato de manganeso para la producción de dióxido de manganeso electrolítico de calidad para baterías consiste en calcinar primeramente mineral de MnO_2 natural en una atmósfera reductora para convertirlo en MnO , y después en lixiviar el MnO con H_2SO_4 para producir una solución de sulfato de manganeso.

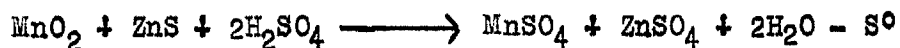
15 Un objeto de este invento es el de crear un procedimiento para producir, a partir de minerales de sulfuro de zinc y de dióxido de manganeso, una solución que contiene sulfato de zinc y sulfato de manganeso.

20 Un objeto adicional de este invento es el de crear un procedimiento que tiene la importante ventaja de la simplicidad con relación a ambos métodos convencionales antes descritos.

25 Básicamente, el procedimiento de este invento implica una lixiviación directa a la presión atmosférica en que minerales de sulfuro de zinc y de dióxido de manganeso son lixiviados simultáneamente con ácido sulfúrico.

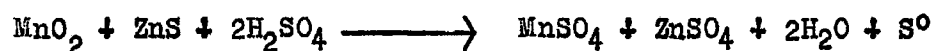


co. La reacción global puede ser representada por la siguiente ecuación:



5 En este procedimiento el dióxido de manganeso proporciona la energía oxidante necesaria para la oxidación del sulfuro de zinc. Igual que en el procedimiento de Forward, el azufre es recuperado en forma de azufre elemental.

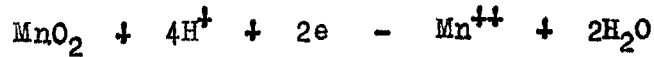
10 Más específicamente, este invento crea un procedimiento para producir una solución de sulfato de manganeso y sulfato de zinc a partir de mineral de dióxido de manganeso y de mineral de sulfuro de zinc, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de: lixiviar dichos minerales en una solución de ácido sulfúrico que contiene un catalizador apropiado, de acuerdo con la reacción global:



20 Tal como se puede observar, este procedimiento elimina la necesidad de disponer dispositivos de tostación y dispositivos para recuperar SO_2 , o un autoclave de presión tal como se requiere en el procedimiento de oxidación directa. Resulta una simplificación adicional de la eliminación de la etapa de calcinación en el procedimiento convencional de la producción de una solución de sulfato de manganeso.

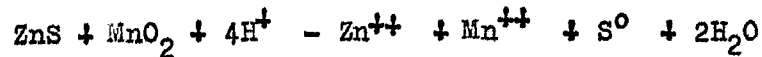
25 La reacción básica puede considerarse que es la siguiente:





5

El ZnS y el MnO₂ son convertidos en iones Zn - y Mn y en azufre elemental en una reacción que consume ácido. El ZnS es oxidado y el MnO₂ es reducido. Ninguno de ellos se disolvería en ningún grado sin la presencia del otro, sugiriendo la reacción global:



10

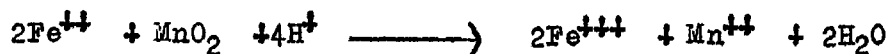
No obstante, la reacción entre sulfuro de zinc puro y dióxido de manganeso en ácido sulfúrico es muy lenta, debido a su solubilidad extremadamente baja. Para hacer que la reacción tenga lugar a una velocidad razonable se necesita un catalizador. El hierro es el agente catalítico más importante en el presente invento, ya que está casi siempre presente en el mineral. Ninguno de los minerales contiene hierro, éste puede ser añadido separadamente a la solución de lixiviación.

15

20

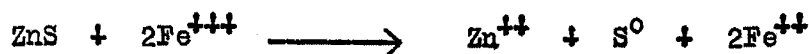
La función catalítica del hierro iónico en la presente reacción se cree que es la siguiente. El hierro ferroso (Fe⁺⁺) es oxidado a la forma férrica (Fe⁺⁺⁺) por el dióxido de manganeso, al mismo tiempo que el dióxido de manganeso es reducido desde la forma tetravalente insoluble a la forma divalente soluble. La ecuación para la reacción es la siguiente:

25



30

El hierro férrico permanece en solución con la condición de que el pH sea mantenido por debajo de aproximadamente 2,5 y en estas condiciones el hierro férrico reaccionará con el sulfuro de zinc de la siguiente manera.



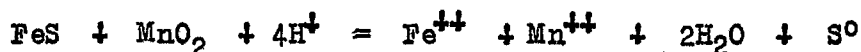
Se ha demostrado que los iones cobre, y posiblemente otros iones, cumplirán la misma función catalítica en el presente procedimiento que el hierro.

5

Bajo condiciones estables de lixiviación, las dos últimas reacciones químicas que implican el efecto catalítico del hierro continuarían simultáneamente, con el efecto de disolver cantidades iguales del ión manganeso y del ión zinc. Sin embargo, los experimentos iniciales dieron siempre como resultado más manganeso, lo cual es atribuible probablemente al hecho de que el sulfuro de hierro, contenido en el mineral de sulfuro de zinc, reaccionaba con dióxido de manganeso para desprender hierro iónico, de acuerdo con la siguiente reacción:

10

15



Así, por cada mol de FeS presente, se consumen 1,5 moles de MnO₂ para oxidarlo a la forma férrica.

20

Las velocidades con las que tiene lugar la anterior reacción química parecen ser una función del área de superficie de sólidos, de la concentración de iones hidrógeno, de la concentración de hierro y de la temperatura.

25

El electrolito de retorno utilizado para lixiviar contendrá normalmente aproximadamente 50 g. por litro de Zn, 50 g. por litro de Mn y 50 g. por litro de H₂SO₄. Virtualmente, se puede utilizar cualquier concentración de los anteriores compuestos siempre que no se sobrepasen los valores de saturación. Sin embargo, las condiciones bajo las que se pueden electrolizar Zn y MnO₂

30



3 MAY

impondrán un margen bastante estrecho. La concentración de minerales en la reacción de lixiviación puede variar hacia valores superiores de los requeridos teóricamente para neutralizar el ácido disponible. Como la velocidad de reacción es proporcional al área de superficie del mineral, la concentración normalmente utilizada es la máxima que esté de acuerdo con una buena separación entre sólido y líquido, y con otras propiedades físicas de la mezcla.

Las áreas de superficie relativas de los dos minerales determinarán si el hierro en solución está presente en forma ferrosa, o férrica. El área de la superficie es una función del tipo, de la forma y del tamaño de las partículas, y de las cantidades relativas de estos dos minerales. Como el hierro férrico tiende a hidrolizarse y precipitar en forma de hidróxido férrico a un pH de 2,5 o superior, se puede considerar deseable mantener al hierro iónico en la forma ferrosa durante la primera etapa de la reacción, y esto se logra utilizando un exceso bastante grande de superficie de ZnS en el mineral. Por otra parte, hay razones por las que puede ser preferible ajustar las áreas de superficie relativas de ZnS y MnO₂ en los minerales, de manera que el hierro esté en gran parte en la forma férrica, y esto se explicará más completamente en relación con una etapa adicional del presente procedimiento, de la que se hablará seguidamente.

Si se dejase que la reacción de lixiviación transcurriese a un pH desde 2,5 a 3,0 comenzarían a formarse copos de Fe(OH)₃, tal como se ha mencionado ante-



riormente. A un pH entre 3,0 y 4,0, comenzaría a precipitar sílice y la solución resultaría opaca. En este --
margen de pH, precipita sílice en la forma coloidal y da
como resultado la formación de gel. Cuando esto ocurre,
5 no se sedimentan con facilidad los residuos y las soluciones resultan esencialmente imposibles de filtrar. --
También resultan afectadas desfavorablemente las velocidades de clasificación y de reacción. Por otra parte, --
si se precipita sílice a un pH de 4 o más, ésta es granu-
10 lar y se separa y filtra con facilidad.

Esta precipitación extremadamente indeseable,--
de sílice, en la forma coloidal a un pH entre 3,0 y 4,0,
se evita por una técnica similar a la de la lixiviación
inversa en una instalación convencional de zinc. Cuando
15 el pH del electrolito (electrolito de retorno) durante la etapa de lixiviación alcanza un pH de aproximadamente
2,5, habiendo estado inicialmente a un pH de aproximada-
mente 0,5, la solución es separada de los minerales, y --
es añadida de forma continua a un electrolito neutro, cu-
20 yo pH es de aproximadamente 4,5. Cuando el electrolito es separado de los minerales, ha reaccionado aproximada-
mente el 80 % del ácido libre. Aquí se considera "neu-
tro" un pH de 4,5, ya que este es el pH de una solución
de $ZnSO_4$ que no contiene ácido libre.

25 La siguiente etapa consiste en eliminar el hie-
rro desde la solución en forma de hidróxido férrico pre-
cipitado en una reacción que forma ácido. La manera en
que esto se efectúa depende en cierta extensión de que --
el hierro iónico esté presente en la forma ferrosa o en
30 la forma férrica. Si el hierro es en gran parte ferroso,



5 lo cual sería el caso cuando se había utilizado un ex-
so de ZnS en la etapa de lixiviación, se habría de uti-
lizar algún procedimiento para oxidar el hierro ferroso
a la forma férrica, de manera que el hierro férrico pu-
diera hidrolizarse y precipitar en forma de hidróxido -
férrico (lo cual se realizaría automáticamente a un pH
de 4,5). Una manera de oxidar el hierro ferroso a la
forma férrica consiste en introducir aire dentro del --
electrolito, pero este es un método mucho más lento que
10 el de utilizar MnO_2 , que puede ser añadido separadamen-
te a la solución en este momento. La utilización de --
 MnO_2 para oxidar el hierro ferroso, sin embargo, tiene
la desventaja de que el hidróxido férrico tiende a recu-
brir las partículas de MnO_2 , y se puede perder una can-
15 tidad considerable de MnO_2 en el precipitado, como re-
sultado de ello. Puede ser deseable utilizar una combi-
nación de estas dos técnicas.

Alternativamente, si el hierro iónico está --
presente en la forma férrica en lugar de en la forma fe-
20 rrosa, lo cual se puede establecer ajustando las canti-
dades relativas de los minerales tal como se ha mencio-
nado anteriormente, entonces no es necesario oxidar el
hierro iónico, y después de ser introducido en el elec-
trolito neutro a un pH de 4,5, el hierro férrico se hi-
25 drolizará inmediatamente y precipitará en forma de hi-
dróxido férrico.

Según se forma hidróxido férrico, la solución
resulta más ácida, y la última etapa del procedimiento
consiste en contrarrestar esta reacción de formación de
30 ácido añadiendo un material escogido entre el siguiente
grupo: CaO , $CaCO_3$, ZnO , $ZnCO_3$, MnO , $NaOH$, KOH , $MnCO_3$.--
Como la finalidad de esta última etapa es principalmen-



tela de neutralizar la solución, puede ser posible utilizar sustancias distintas de las de la lista precedente.-- Sin embargo, el problema consiste en utilizar un material que no se acumule ni tenga un efecto desfavorable -- sobre la subsiguiente electrólisis. Las sales de potasio y de sodio son indeseables, ya que dan como resultado la formación de criptomelano $8\text{MnO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}$, que no es demasiado deseable para la utilización en baterías. El calcio da como resultado problemas o precipitación de yeso. Se cree que el amoníaco sería indeseable si el MnO_2 que finalmente ha de ser recubierto de acuerdo con el procedimiento ideado en la solicitud de patente canadiense número 973.828 está proyectado para la utilización en baterías.

El azufre liberado en la reacción permanece esencialmente en los residuos de mineral, y puede ser eliminado si se desea en un momento posterior por medios convencionales, tales como extracción con disolventes.

Se hace resaltar de nuevo que, en este tipo de reacción de lixiviación en que se utiliza MnO_2 para oxidar ZnS , es probable que se desarrolle un desequilibrio de concentraciones de zinc y manganeso por un cierto número de ciclos si están presentes cantidades suficientes de sulfuros de hierro. Cuando están presentes sulfuros de hierro, éstos son oxidados por el MnO_2 preferentemente para formar el sulfuro de zinc. Como resultado de ello, hay un aumento gradual en la proporción de $\text{Mn}:\text{Zn}$ en la solución. Este desequilibrio gradual puede ser contrarrestado de diversas maneras.

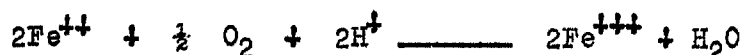
Una forma consistiría en añadir mineral de zinc



(ZnO) calcinado más ácido sulfúrico. Estos reaccionarían de acuerdo con la reacción normal.



Si no se dispone de calcinación, la energía oxidante adicional requerida para la solución de ZnS puede obtenerse por la recirculación del hierro férrico producido por la oxidación con aire de hierro ferroso de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



Si se requiere manganeso adicional, éste puede ser añadido ya sea en forma de MnO ya sea en forma de MnCO_3 durante la etapa de precipitación de hidróxido férrico.

Ejemplo.- Se realizó una reacción de lixiviación con minerales mezclados en una proporción equimolar 250 gramos, en 1,0 litros de electrolito de retorno a un pH de 0,5. La temperatura fué mantenida a 90° C, y después de 45 minutos de vigorosa agitación mecánica el pH llegóa a 2,4. Los resultados analíticos son los siguientes:

Tiempo de reacción	0 min.	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.
pH	0,5	0,8	0,9	1,0	2,0
Mn g l	45	50	51	52	57
Zn g l	40	45	47	48	50
Fe ⁺⁺ g l	0	0,3	0,3	0,7	1,0
Fe ⁺⁺⁺ g l	0	0,8	1,0	0,5	0,3



Tiempo de reacción 45 min.

	pH	2,4
	Mn g l	59
5	Zn g l	51
	Fe ⁺⁺ g l	1,3
	Fe ⁺⁺⁺ g l	0,1

Después de completarse la reacción a pH 2,4, -
 los minerales que no reaccionaron fueron dejados sedimen
 10 tar y el líquido de lixiviación que contenía algo de pre
 cipitado férrico fue eliminado. Este fué alimentado len
 tamente acto seguido de una manera continua a un electro
 lito neutro a pH 4,5. EL reactor fué aireado por medio
 de agitación a alta velocidad y el pH fué mantenido por
 15 la adición de ZnO. EL producto de descarga del reactor
 fué filtrado para eliminar hierro y sílice precipitados.

	pH del reactor	4,5
	Temperatura de reacción	90°C
	Tiempo de permanencia	3 horas
20	Aireación	por agitador a alta velocidad.
	ZnO	Añadido en lo re querido para man tener el pH en 4,5
	Concentración del hierro en la entrada	1,3 g l
25	Concentración del hierro en la salida	0,015 g l

Se cree que la mayor parte de la sílice, alumi
 nio, arsénico, antimonio, germanio, estaño y bismuto han
 sido eliminados junto con el precipitado de hidróxido fé
 30 rrico. EL cobre, cadmio y otros metales pesados remanen



tes fueron eliminados subsiguientemente por una purificación convencional de polvo de zinc.

5 Aunque se ha descrito aquí una realización preferida de este invento, los técnicos en la materia apreciarán que se pueden efectuar en el mismo cambios y modificaciones sin apartarse del espíritu y alcance de este invento, tal como se describe en las reivindicaciones siguientes.

10 Esta solicitud que corresponde a la presentada en Canadá el 12 de junio de 1.967, bajo el número 992.761 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- N O T A -

20

Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención, en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25

1.º.- Un procedimiento para producir una solución de sulfato de manganeso y sulfato de zinc a partir de mineral de dióxido de manganeso y de mineral de sulfuro de zinc, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:

30



de: lixiviar dichos minerales en una solución de ácido - sulfúrico que contiene un catalizador apropiado de acuerdo con la reacción global



5

2º.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que la reacción es terminada a un pH de aproximadamente 2,5.

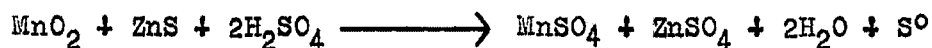
3º.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que el catalizador es hierro iónico.

10

4º.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, en que el catalizador es cobre iónico.

15

5º.- Un procedimiento para producir una solución de sulfato de manganeso y sulfato de zinc a partir de mineral de dióxido de manganeso y de mineral de sulfuro de zinc, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de: lixiviar dichos minerales en una solución de ácido - sulfúrico de acuerdo con la reacción global:



20

estando presente hierro iónico para catalizar dicha reacción, separar la solución de los minerales cuando el pH es aumentado hasta aproximadamente 2,5, alimentar dicha solución separada a un electrolito neutro que tiene un pH de aproximadamente 4,5, evitando de esta manera el margen de pH de 3,0 a 4,0, en el que precipita sílice en forma coloidal, precipitar el hierro iónico en forma de hidróxido férrico en una reacción que forma ácido, y contrarrestar dicha reacción que forma ácido añadiendo uno de los compuestos del grupo de: CaO, CaCO₃, ZnO, ZnCO₃, MnO, NaOH, KOH, MnCO₃.

30



5 6^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 5^a, en que las cantidades relativas de ZnS y MnO₂ implicadas en la etapa de lixiviación son ajustadas de manera que al final de dicha etapa de lixiviación, sustancialmente todo el hierro iónico está presente en la forma férrica en lugar de en la forma ferrosa.

10 7^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 5^a, en que al menos algo del hierro iónico está presente en la forma ferrosa al final de la etapa de lixiviación, y en que la etapa de precipitar el hierro iónico está precedida por la oxidación del hierro ferroso a la forma férrica, para permitir de esta manera la formación de hidróxido férrico.

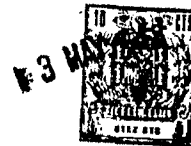
15 8^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, en que la oxidación del hierro ferroso a la forma férrica se logra mediante introducción de aire.

20 9^a.-- Un procedimiento según la reivindicación 7^a, en que la oxidación del hierro ferroso a la forma férrica se logra por la adición de un agente oxidante.

25 10^a.-- Un procedimiento para producir una solución de sulfato de manganeso y sulfato de zinc.

30

30



Tal y como se ha descrito en la Memoria que an
tecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de diez y seis hojas escri
tas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 3 MAY. 1968

P.A.

Alberto de Elizaga
[Handwritten signature]

10

15

20

25

30