

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19	ES	11	NUMERO	10	A1
		21			
		22	FECHA DE PRESENTACION		
			9.6.76		

P.- 63.082
S1568CIP.54

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
594.278	9.7.75	EE.UU.
682.442	3.5.76	EE.UU.
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25C	
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR IONES MANGANOSAS SOLUBLES DE UNA SOLUCION"		
71 SOLICITANTE (S)		
HELMONT EXPLORATION LIMITED		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
44 Briar Ridge Road, Danbury, Connecticut, Estados Unidos de America		
72 INVENTOR (ES)		
Leonard Harris y Alfred Kenneth Hanson, Jr.		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

P.- 63.082FUNDAMENTOS DE LA INVENCION

El manganeso excesivo en soluciones que contienen metales, tales como extractos de lixiviación, a tratar por métodos de electrolisis para la recuperación de los metales, ha causado problemas de eficacias de corriente disminuidas durante la recuperación electrolítica del metal deseado sobre los cátodos, y deposición de manganeso sobre los ánodos, así como malas características físicas y químicas de los metales recuperados.

Este problema del manganeso y su acumulación en las soluciones, y contaminación del metal deseado, se ha superado en alguna medida en las instalaciones electrolíticas empleando un ánodo "más reactivo", o purgando una parte de la solución para neutralización y separación del metal deseado por precipitación química, antes de más tratamiento. Así, por ejemplo, en la recuperación electrolítica de cinc se han usado ánodos de plomo químico en vez de los ánodos normales de aleación de plomo/plata. Entre otros esfuerzos para superar los problemas se incluye el método de limpiar el depósito de manganeso de los ánodos y cubas más frecuentemente, lo que es caro y consume tiempo, particularmente si hay altos niveles de manganeso disueltos en las aguas. Además, en algunos de los métodos relativos a eliminación de manganeso existe la eliminación o pérdida indeseada de cantidades significativas del metal que se desea recuperar, durante la etapa de eliminación del manganeso.

Con referencia particular a la recuperación de cinc por electrolisis, este problema de la contaminación de los electrodos por manganeso se agrava cuando se usa

el "procedimiento de la jarosita" en la recuperación de cinc. El "procedimiento de la jarosita" es un procedimiento bien conocido para la eliminación de hierro, empleado después de lixiviación muy ácida, que puede aumentar la recuperación de cinc a partir de concentrados de sulfuro tostados, por el procedimiento del cinc electrolítico. Lo que sucede es que el concentrado de cinc tostado se somete a una lixiviación en ácido sulfúrico fuerte, seguida por tratamiento usando preferiblemente un ión amonio, para precipitar el hierro, dando una solución de sulfato de cinc exenta del hierro, y con muy poca pérdida del cinc. Con tal lixiviación muy ácida hay incluso una mayor solubilización del manganeso presente en el concentrado de sulfuro de cinc tostado, lo que causa problemas aumentados de ensuciamiento de electrodo y contaminación del cinc desdado, durante la recuperación electrolítica del cinc.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención proporciona un procedimiento para eliminar iones manganosos solubles, como dióxido de manganeso gamma insoluble, de soluciones que llevan sulfato de cinc, sin ninguna pérdida excesiva del cinc que se desea recuperar, particularmente respecto a la eliminación de manganeso de soluciones de lixiviación de las que dicho metal se ha de recuperar por métodos electrolíticos. La presente invención proporciona además la producción de una pasta que contiene dióxido de manganeso gamma, fácilmente filtrable.

En breve, la presente invención comprende las etapas de tratar dicha solución que lleva sulfato de cinc con un oxidante capaz de oxidar el ión manganoso soluble a

dióxido de manganeso gamma insoluble, a una temperatura y durante un tiempo suficientes para precipitar al menos una porción, y preferiblemente al menos aproximadamente 90% del ión manganeso presente en dicha solución, como dióxido de manganeso gamma filtrable, estando dicho oxidante en cantidad de aproximadamente 130% a 150% de la cantidad teórica requerida para una eliminación sustancialmente total del manganeso de dicha solución y separar dicho precipitado de dicha solución. En su realización preferida, la presente invención comprende la mejora en el "procedimiento de la jarosita" para la recuperación de cinc, en el que antes de la recuperación electrolítica del cinc se tratan las aguas de lixiviación con un persulfato oxidante, tal como persulfato amónico, para oxidar el ión manganeso soluble a dióxido de manganeso gamma insoluble y, tras eliminación del dióxido de manganeso, utilizar el ión amonio y radical sulfato restantes en la preparación del precipitado de jarosita, lo que da como resultado la eliminación de hierro de las aguas de lixiviación.

20 BREVE DESCRIPCION DEL DIBUJO

La figura única del dibujo es un diagrama de procesos del procedimiento de cinc electrolítico que incorpora el "procedimiento de la jarosita", e incluyendo la mejora de la presente invención relativo a la eliminación del ión manganeso antes de la recuperación del cinc por electrolisis.

25 DESCRIPCION DETALLADA

En la descripción que sigue y en los ejemplos se discutirá la idoneidad de la presente invención para la eliminación preferente del ión manganeso soluble, como

30

dióxido de manganeso gamma insoluble, de las soluciones de cinc, particularmente soluciones de sulfato de cinc, que es la realización preferida de la invención. Sin embargo, se entenderá que la descripción aquí dada respecto a las condiciones que son óptimas y/o preferidas para la eliminación preferente de iones manganesos de las soluciones de sulfato de cinc son aplicables a la eliminación de tales iones de las soluciones que contienen otros metales, incluyendo cobre, níquel, cobalto, cadmio y mezclas de ellos.

Aunque otras soluciones que contienen manganeso se pueden tratar con éxito según el procedimiento de la presente invención, es particularmente beneficioso en el tratamiento de soluciones de sulfato metálico en general, y aguas de lixiviación de sulfato de cinc en particular. Además, aunque se prefiere tratar tales aguas de lixiviación que se han de someter a electrolisis para la recuperación de cinc, la invención se puede usar para tratamiento de cualesquiera aguas en las que se desee eliminar preferentemente el manganeso.

En cuanto al oxidante usado en la presente invención, es necesario usar un agente capaz de oxidar el ión manganeso soluble, Mn^{+2} , a dióxido de manganeso insoluble. Hay un cierto número de oxidantes que pueden conseguir este resultado, y la elección depende principalmente de factores económicos y de lo indeseable, en algunos casos, de introducir en la solución elementos perjudiciales. En el caso de un circuito de instalación de cinc electrolítico, por ejemplo, no sería apropiado usar oxidantes que contuviesen plomo o bismuto, que contaminarían al cinc refina-

do. Sin embargo, sería apropiado y ventajoso usar en tales circuitos persulfato amónico o sódico como oxidante, dado que los iones amonio o sodio y el radical sulfato se pueden usar subsiguientemente en la etapa de formación de jarosita para eliminación de hierro de las aguas de lixiviación. A título de ilustración, son oxidantes adecuados el persulfato amónico, persulfato sódico, persulfato potásico, bromato sódico, bismutato sódico y dióxido de plomo. De estos, los oxidantes preferidos son los persulfatos amónico y sódico, en virtud de su fácil disponibilidad, facilidad de manipulación y producción, el hecho de que no contaminan al metal que se desea recuperar, y más en particular debido a que, como se ha indicado antes, estos persulfatos tienen la ventaja de un uso adicional para eliminación de hierro de las aguas en la etapa de "procedimiento de la jarosita" del procedimiento electrolítico para la recuperación de cinc.

Para el éxito de la eliminación de iones manganesos insolubles de soluciones que llevan cinc, es esencial que no haya sustancialmente nada de coprecipitación del cinc metal con el dióxido de manganeso, dado que tal coprecipitación da como resultado una partida inaceptable y antieconómica del valioso cinc metal. Respecto a ello, aunque la teoría precisa no se entiende del todo, se ha descubierto que cuando coprecipita el cinc con manganeso resulta un precipitado compuesto principalmente por manganito manganeso hidratado, $ZnO \cdot MnO_2 \cdot 2-4H_2O$, que contiene cinc químicamente unido. Además, se ha observado que tal manganito manganeso hidratado se forma en gran medida cuando se emplea el oxidante en cantidad sustancialmente mayor

que aproximadamente 150% de la cantidad teórica requerida para la eliminación sustancialmente total del manganeso, y que bajo estas condiciones el manganito manganeso hidratado contiene un cinc significativo, aproximadamente 8-9% en aparente sustitución química del manganeso. Bajo tales condiciones, la cantidad de cinc que coprecipita con el manganeso queda sin afectar por lavado intenso del precipitado.

Se ha descubierto análogamente que cuando se emplea el oxidante en cantidad por debajo de aproximadamente 150% de la cantidad teórica requerida para eliminación sustancialmente total del manganeso, el precipitado de fase cristalina resultante contendrá sustancialmente menos manganito manganeso hidratado y, de hecho, el dióxido de manganeso gamma, γMnO_2 , se convierte en la fase dominante, lo cual, incidentalmente, es económicamente deseable para uso en la industria de las pilas. Tal dióxido de manganeso gamma conserva una cantidad mínima, o sustancialmente nada, de cinc. Así, se puede ver que para el éxito de la operación de la invención reivindicada es esencial que el precipitado esté sustancialmente en la forma cristalina de dióxido de manganeso gamma, para excluir sustancialmente el manganito manganeso unido a cinc.

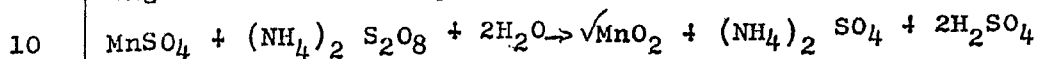
La identificación de las fases cristalinas de manganitos manganesos hidratados y dióxido de manganeso gamma, en función de la cantidad de oxidante empleada, se confirma por los diagramas de difracción de rayos X de los precipitados (secados en horno por debajo de 38°C), que muestran variaciones significativas de cristalinidad y composición de fase en relación a las condiciones de oxi-

dación durante la precipitación. A mayor oxidación, es decir, cuando el oxidante está por encima de aproximadamente 150%, se forman manganitos manganosos que presentan diagramas DRX (difracción de rayos X) similares al $\int \text{MnO}_2$, y que están representados en la naturaleza por el mineral, birnessita, correspondiente a la fórmula $(\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2,8\text{H}_2\text{O}$. Se dice que un cierto número de iones metálicos, incluyendo cinc, están unidos en variedades similares de esta fase mineral (Feitknecht, W.P. y Marti, W. (1945a), "Uber die Oxydation von Mangan Hydroxyd mit Molekularen Sauerstoff", Helv.Chim.Acta, Vol. 28, págs. 129-148; Feitknecht, W.P. y Marti, W. (1945b), "Uber Manganit und Kunstlichen Braunstein", Helv.Chim.Acta, vol. 28, págs. 148-156; Buser, W., Graff, P. y Feitknecht, W. (19540), "Beitrag zur Kenntniss der Mangan (II)-Manganit und des $\int \text{MnO}_2$ ", Helv.Chim.Acta, vol. 37, págs. 2322-2333; Jones, L.H.B. y Milne A.A. (1956), "Birnessite, a New Manganese Oxide Mineral from Aberdeenshire, Scotland", Mineral.Mag., vol. 31, págs. 283-288).

En precipitados menos oxidados, es decir, cuando el oxidante está por debajo de aproximadamente 150%, aparecen líneas adicionales en los diagramas DRX a 2,12; 1,63 y 4,04 Å, lo que indica o una nueva fase cristalina o una modificación de la fase de manganito manganoso. Los datos DRX sugieren una progresiva transición de fase a una forma menos hidratada de MnO_2 ($\int \text{MnO}_2$ incipiente). Esto se confirmó sustancialmente por la precipitación de cantidades grandes de $\int \text{MnO}_2$ bajo condiciones de menor oxidación. Bajo tales condiciones de menor oxidación se forman precipitados de color pardo oscuro-negro, que contienen canti-

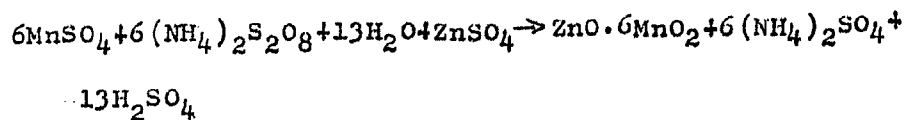
dades pequeñas de cinc (1-2% de Zn) y cuyos diagramas de difracción de rayos X no se parecen a las de la birnessita y otras fases de manganito, sino que se correlacionan de cerca con las de MnO_2 .

5 Cuando se usan menores cantidades de oxidante se cree que el precipitado de manganeso, del que se determina por análisis de difracción de rayos X que es dióxido de manganeso cristalino del tipo gamma, se forma según la siguiente reacción química:



Reacción I

15 Cuando se usan mayores cantidades de oxidantes, se cree que el complejo de cinc-manganeso formado, e identificado por análisis de difracción de rayos X como manganito manganeso que contiene cinc, resulta de la siguiente reacción:



Reacción II

20 No solo es necesaria la producción de un dióxido de manganeso gamma sustancialmente exento de cinc para el éxito de operación de un procedimiento de eliminación de manganeso comercialmente viable, sino que también es necesario que el precipitado resultante se pueda filtrar fácilmente para permitir una fácil separación entre el precipitado y la solución. Respecto a esto, se ha descubierto que a pesar del requisito de que el oxidante se emplee en cantidad de por debajo de aproximadamente 150%, para minimizar la coprecipitación de cinc y asegurar que
25
30 predomine la forma cristalina de dióxido de manganeso gamma

ma, cuando la cantidad de oxidante empleada está sustancialmente por debajo de aproximadamente 130% de la cantidad teórica requerida para una eliminación sustancialmente total del manganeso resulta un precipitado de dióxido de manganeso gamma, de color pardo a negro, que está en estado coloidal. Tal precipitado coloidal, desde luego, no es fácilmente filtrable, y por tanto tiende a ser comercialmente insatisfactorio.

No solo se forma un precipitado de dióxido de manganeso gamma coloidal malamente filtrable, bajo las condiciones antes mencionadas de bajas cantidades de oxidante, sino que también se ha observado que el precipitado formado bajo estas condiciones contiene cantidades variables de sulfato de cinc que, a medida que se disminuye la cantidad relativa de oxidante, se hacen cada vez más difíciles de eliminar por lavado. Como en el caso de la coprecipitación de cinc metal a alto uso de oxidante, tal pérdida de sulfato de cinc también es insatisfactoria desde el punto de vista económico y comercial.

Así, se puede ver que cuando la cantidad de oxidante está sustancialmente por encima de aproximadamente 150% de la cantidad teórica requerida para una eliminación sustancialmente total del manganeso, el precipitado, aunque posee buena aptitud para filtración, es de todas maneras de la forma cristalina de manganito manganeso, con lo que se coprecipita una cantidad sustancial de cinc metal. Cuando el oxidante está sustancialmente por debajo de aproximadamente 130% se forma un precipitado que, aunque es sustancialmente de la forma cristalina del dióxido de manganeso gamma, y está sustancialmente exento de

5 cinc metal coprecipitado, de todas formas no es fácilmente filtrable. Por tanto, una característica de la presente invención es que el oxidante esté en cantidad de aproximadamente 130% a 150% de la cantidad teórica requerida para una eliminación sustancialmente total del manganeso como dióxido de manganeso gamma, y es preferible que el oxidante esté en cantidad de entre aproximadamente 130% y 140%.

10 La temperatura de la reacción de oxidación se puede efectuar a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 90°C y la de ebullición. En la práctica en instalaciones reales sería aconsejable mantener la temperatura por debajo de la de ebullición.

15 Los tiempos de reacción pueden ser tan poco como aproximadamente 30 minutos, y de preferencia aproximadamente dos horas.

20 La oxidación se efectúa preferiblemente a presión atmosférica, eliminando así la necesidad de equipo a presión tal como autoclaves, aunque, si se desea, se pueden usar presiones mayores que la atmosférica.

25 Por último, está la cuestión de la concentración de ión hidrógeno en la solución. Es adecuado un intervalo amplio de pH, pero se prefiere que el pH se mantenga dentro del intervalo de aproximadamente 5 a 12. Se ha hallado que las soluciones que son demasiado ácidas tienden a destruir los oxidantes del tipo persulfato, y que en consecuencia se ha de usar más oxidante para superar esta pérdida, para obtener una precipitación de manganeso máxima.

30 Dentro de los parámetros antes discutidos será

evidente que los factores tales como cantidad de oxidante, tiempo de reacción, temperatura de reacción y pH de la solución se pueden variar para dar la óptima recuperación deseada para una solución concreta que lleva metal.

5 Las condiciones indicadas antes como preferidas son las más adecuadas para soluciones de sulfato de cinc, particularmente cuando el cinc se ha de recuperar por electro-
lisis y emplear en el "procedimiento de la jarosita", y
será evidente que, manteniendo la presente invención en
10 mente, solo se requiere experimentación rutinaria para que los expertos en la técnica hallen las condiciones más óptimas, dentro de los intervalos antes indicados, para la eliminación de manganeso de las soluciones que contienen otros metales tales como cobre, níquel, cadmio y similares.
15

Se ha hecho referencia antes al "procedimiento de la jarosita". Este término se usa aquí para referirse a una mejora bien conocida en el método de recuperación de cinc electrolíticamente a partir de concentrados de sulfuro tostado, basándose en lixiviación muy ácida seguida por precipitación de hierro usando iones sodio, potasio o amonio, antes de la recuperación electrolítica del cinc. Una descripción más detallada se halla en la edición estadounidense de "World Mining" de setiembre 1972, págs.
20 26 a 30.
25

Haciendo referencia a la hoja única de dibujo, se muestra un sistema electrolítico usual para la recuperación de cinc, utilizando la precipitación con jarosita, así como la eliminación de manganeso según la presente invención. La eliminación del manganeso minimiza el ensu-
30

5 ciamiento del electrolito, aumenta mucho el tiempo de funcionamiento de la cuba electrofítica y mantiene al cinc catódico en la mayor pureza. El procedimiento descrito en el diagrama de flujo se explica por sí mismo respecto al procedimiento global, pero para hacer las cosas más completas se describirá más.

10 Los concentrados de sulfuro de cinc se transportan a cubas de alimentación de tostador, y luego a tostadores, más adecuadamente del tipo de lecho fluido, donde el concentrado se calienta a una temperatura de aproximadamente 950° para convertir el sulfuro de cinc del concentrado en óxido de cinc (calcinado) y dióxido de azufre gaseoso.

15 El calcinado de cinc se enfría, se muele a 90 $\frac{1}{2}$ -74 micras y se transporta a depósitos de lixiviación, donde el dióxido de cinc y cualquier sulfato de cinc que pueda haber presente se disuelven por uso de ácido sulfúrico. Para efectuar la máxima recuperación de cinc, la lixiviación se puede efectuar en dos o más etapas: una lixiviación neutra a un pH de aproximadamente 4,5 a 5, seguida por separación entre el líquido que contiene el cinc y los sólidos, y una o más etapas de lixiviación ácida caliente, para lo que se añade sulfato amónico a una de las etapas.

25 Es en la fase final de esas etapas de lixiviación cuando se precipita el hierro como el compuesto complejo jarosita amónica, $2\text{NH}_4\sqrt{\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6}$, que luego se separa junto con los otros materiales sin disolver. El líquido recuperado que contiene el sulfato de cinc disuelto se devuelve a la etapa inicial de lixiviación.

30 La solución que contiene el cinc disuelto proce-

dente de la primera etapa de lixiviación "neutra" se purifica (el cobre y/o cadmio presentes se eliminan por precipitación con polvo de cinc) y se filtra, y una porción de la solución "pura" resultante se somete a eliminación de manganeso con persulfato amónico según la presente invención, como se ha descrito antes y se ilustra más en los ejemplos que siguen. Tras separación del dióxido de manganeso, la solución de la que se ha eliminado el manganeso se devuelve al circuito de lixiviación ácida caliente, donde el ión amonio y radical sulfato contenidos se pueden utilizar para formación de jarosita o para electrolisis.

La solución pura restante se transporta a cubas electrolíticas en las que, por aplicación de corriente eléctrica continua a las mismas, la solución de sulfato de cinc acidificada se descompone y el cinc metálico se deposita sobre el cátodo (usualmente de aluminio).

El cinc catódico se retira del cátodo, se funde en un horno, tal como un horno eléctrico de inducción de baja frecuencia, y se hace una colada a tochos, bloques u otras formas utilizadas comercialmente.

La invención se describirá más en relación con los siguientes ejemplos, que se exponen para fines de ilustración sólo, y en los que las proporciones son en peso, a no ser que expresamente se indique lo contrario.

EJEMPLO I

A 50 mililitros de una solución ácida de sulfato de cinc que contiene 40,5 g/l de Zn y 4,28 g/l de Mn (y cuyo análisis total se expone en la siguiente Tabla I), obtenida por lixiviación de concentrado de flotación de sulfuro de cinc tostado, con ácido sulfúrico diluido, se

añadieron aproximadamente 5 gramos de persulfato amónico, y se ajustó el pH a ligeramente ácido con hidróxido amónico.

La solución se hirvió durante aproximadamente 30 minutos, y el precipitado resultante se separó por filtración y se lavó con agua destilada. El filtrado se analizó para determinar el cinc por titulación volumétrica, y el manganeso por absorción atómica.

La solución de la que se había eliminado el manganeso dió como análisis 35,2 g/l de Zn y 0,0026 g/l de Mn, lo que indica una eliminación selectiva del 99,94% del manganeso con solo el 13,1% del cinc.

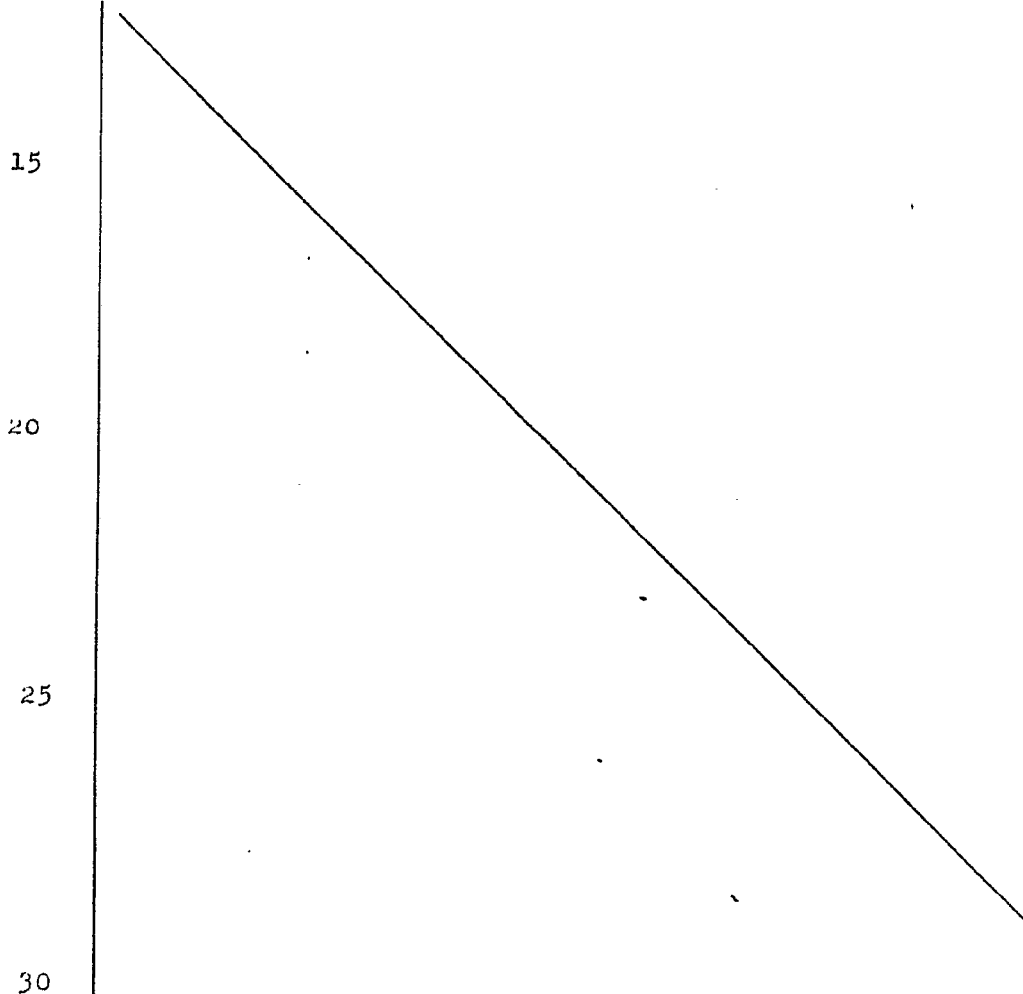


TABLA I
SOLUCIONES ENSAYADAS PARA ELIMINACION DE MANGANESO

Solución tipo	g/l Zn	g/l Mn.	mg/l Fe	mg/l Cu	mg/l Cd	mg/l Co.	mg/l Ni	mg/l Pb	mg/l As	mg/l Sb	mg/l Ag	mg/l Se	mg/l Te	g/l H ₂ SO ₄	pH
Sulfato de cinc neutro (1)	116,3	5,24	0,4	1,71	148	1,5	0,7	4,3	<5	<2	0,070	<1	5,0	-	5,3
Solución del ejemplo 1 (2)	40,5	4,28	41,0 ^m	292	152	4,0	1,6	-	-	-	-	-	-	103,6	-
Sulfato de cinc purificado (3)	112,2	5,34	<1	<0,5	<0,5	1,5	<1	<1	<5	<2	<0,4	<1	<5	-	5,3
Sulfato mangano (4)	-	4,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfato cúprico (4)	-	5,05	-	47,5 ^m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfato de cadmio (4)	-	5,00	-	-	50,0 ^m	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitrato cobaltoso (4)	-	5,05	-	-	-	52,5 ^m	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfato de níquel (4)	-	6,25	-	-	-	-	41,4 ^m	-	-	-	-	-	-	-	-

* E/1

- (1) Preparado lixiviando concentrado de sulfuro de cinc tostado, con ácido sulfúrico diluido, y aumentando el contenido de manganeso en la solución desde 0,77 g/l a 5,24 g/l por adición de sulfato manganeso.
- (2) Preparada lixiviando el residuo de (1) con ácido sulfúrico diluido. No se añadió sulfato manganeso adicional.
- (3) Preparado añadiendo polvo de cinc metálico a una solución similar a (1), para precipitación y eliminación de diversos elementos.
- (4) Preparado disolviendo sales químicamente puras en agua desionizada.

EJEMPLO 2

Se añadió persulfato amónico a muestras de las diversas soluciones que se muestran en la Tabla I, y se agi-
tó a 90° C para hervir durante periodos comprendidos entre
5 15 minutos y 2 horas. La cantidad de persulfato amónico
añadida se varió según las necesidades de contenido de man-
ganeso, concentración de ión hidrógeno, temperatura y tiem-
po de reacción, y las otras condiciones antes discutidas.

El precipitado resultante se eliminó en cada ca-
10 so por filtración, y la torta de filtración se lavó con
agua. El filtrado se analizó para determinar los diversos
elementos que se muestran en la Tabla II, y se calculó la
eliminación de manganeso y otros metales.

Como se puede ver por la Tabla II, las solucio-
15 nes que responden al procedimiento cubrieron una amplia va-
riedad, conteniendo cantidades grandes de manganeso y meta-
les tales como cinc, cobre, níquel, cobalto, cadmio y hierro.
Se halló que las soluciones que solo contenían uno de los
metales, o varios de los metales, eran igualmente suscepti-
20 bles al procedimiento.

El manganeso se eliminó selectivamente de estas
soluciones, presentándose solo pequeñas cantidades de los
otros metales en el precipitado de manganeso.

25

30

TABLA II

SOLUCIONES DE LAS QUE SE HA ELIMINADO EL MANGANESO TRAS TRATAMIENTO CON PERSULFATO AMONICO (VEASE EL ANALISIS ORIGINAL EN LA TABLA I)

Solución tipo	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ añadido g/l	Análisis										% eliminado					
		g/l		g/l		g/l		g/l		g/l		Mn	Zn	Fe	Cu	Cd	Co
		Mn	Zn	Fe	Cu	Cd	Co	Ni	Mn	Zn	Fe	Cu	Cd	Co	Ni		
Sulfato de cinc neutro	28	0,002	-	-	-	-	-	-	-	99,99	0,13	(1)	-	-	-	-	-
Sulfato de cinc ácido	75	1,66	36,83	39,0	-	-	-	-	61,21	4,12	4,88	-	-	-	-	-	-
Sulfato de cinc purificado	30	0,0006	-	-	-	-	-	-	99,97	0,16	(1)	-	-	-	-	-	-
Sulfato manganoso	100	0,004	-	-	-	-	-	-	99,92	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfato cúprico	30	<0,001	-	-	45,8	-	-	-	99,99	-	-	-	3,58	-	-	-	-
Sulfato de cadmio	30	<0,001	-	-	-	47,5	-	-	99,99	-	-	-	-	5,00	-	-	-
Nitrato cobaltoso	30	0,0025	-	-	-	-	50,0	-	99,95	-	-	-	-	-	4,76	-	-
Sulfato de níquel	30	0,005	-	-	-	-	-	36,1	99,92	-	-	-	-	-	-	-	12,8

(1) Calculado a partir del contenido de cinc en el precipitado.

EJEMPLO 3

5 Muestras de solución neutra de sulfato de cinc que contiene 116,3 g/l de Zn y 5,24 g/l de Mn (véase el análisis completo en la Tabla I) se calentaron a ebullición durante aproximadamente 15 minutos, añadiendo diversos oxidantes a las soluciones, en cantidad de 100 g/l. Se filtraron las soluciones, y la torta de filtración se lavó con agua, y se analizó el filtrado para determinar el manganeso.

10 Los resultados se muestran en la Tabla III, e indican claramente la casi completa eliminación de manganeso en todos los casos.

15 Los oxidantes usados fueron peroxidisulfato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, peroxidisulfato sódico $(\text{Na})_2\text{S}_2\text{O}_8$, peroxidisulfato potásico $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (también conocidos como persulfatos), bismutato sódico NaBiO_3 , bromato sódico NaBrO_3 , y dióxido de plomo PbO_2 .

TABLA III

20 ELIMINACION DE MANGANESO A PARTIR DE SOLUCION NEUTRA DE SULFATO DE CINC (5,24 g/l Mn) EMPLEANDO DIFERENTES OXIDANTES

	Oxidante usado	Solución de la que se ha eliminado el manganeso	% de manganeso precipitado
		g/l Mn	
	Persulfato amónico $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,0086	99,84
25	Persulfato sódico $(\text{Na})_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,0024	99,95
	Persulfato potásico $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	0,0095	99,82
	Bismutato sódico NaBiO_3	0,016	99,69
	Bromato sódico NaBrO_3	0,0027	99,96
30	Dióxido de plomo PbO_2	0,0005	99,99

EJEMPLO 4

En la Tabla IV se muestra una serie de ensayos en la que muestras de solución neutra de sulfato de cinc se agitaron a 90°C durante periodos de tiempo variables, con diferentes cantidades de persulfato amónico. Como antes, las soluciones resultantes se filtraron y los precipitados se lavaron con agua. Sin embargo, en estos ensayos se analizaron tanto los filtrados como los precipitados para determinar cinc y manganeso. Por tanto, la eliminación de cinc y manganeso se pudo calcular en base al análisis de ambos materiales.

Como puede ver por los resultados presentados en la Tabla IV, el manganeso se precipitó de las soluciones cuando se usó un amplio intervalo de la cantidad de oxidante añadido, es decir, de 50% a 460% de la cantidad teórica necesaria para precipitar el manganeso, como dióxido de manganeso. La siguiente información es pertinente para cada uno de los ensayos que se resumen en la Tabla IV:

Ensayo 10A

Una solución de sulfato de cinc que contenía 5,24 g/l de Mn se agitó a 90°C durante 30 minutos, con el persulfato amónico suficiente para precipitar 460% del manganeso contenido. La pasta se filtró fácilmente, pero se halló que el precipitado era principalmente manganito manganoso $ZnO \cdot 6MnO_2 \cdot 2-4H_2O$, con alto análisis de cinc a 8,00% de Zn. El análisis de difracción de rayos X muestra que no había dióxido de manganeso gamma presente, y sólo se halló en el precipitado una cantidad secundaria de sulfato de cinc, lo que prueba que la mayoría del cinc

estaba químicamente unido en el manganito manganoso.

Ensayo 11

5 Este ensayo se efectuó como para el Ensayo 10A, pero la cantidad de persulfato amónico usada se disminuyó a 230% del teórico. La pasta se filtró fácilmente, pero el precipitado aún tenía mucho cinc, a 9,40% de Zn, y consistía principalmente en manganito manganoso con una pequeña cantidad de dióxido de manganeso gamma que empezaba a aparecer. También había sulfato de cinc presente, indicando que algo del cinc contenido en el precipitado era debido a un lavado ineficaz de la torta de filtración.

Ensayo 12

15 Este ensayo duplicó al Ensayo 11, salvo en que la agitación se extendió a 60 minutos y se realizó un lavado cuidadoso de la torta de filtración. Los resultados fueron como para el Ensayo 11, pero el precipitado tenía menos cinc, a 5,60% de Zn, debido a la técnica mejorada de lavado de la torta de filtración. De nuevo, el precipitado era principalmente manganito manganoso, con algo de dióxido de manganeso gamma presente.

Ensayo 13

25 Las condiciones para este ensayo fueron paralelas a las usadas para el Ensayo 12, salvo en que el persulfato amónico usado se disminuyó más, a 130% de los requisitos teóricos para la precipitación de manganeso. La pasta se filtró fácilmente, y el precipitado consistió enteramente en dióxido de manganeso gamma. No se detectó manganito manganoso, y el precipitado contenía sólo 1,82% de Zn. La eliminación de manganeso de la solución ascendió a 92,65%.

30

Ensayo 14

Se repitió el Ensayo 13, pero el tiempo de reacción se aumentó de 60 minutos a 120 minutos. De nuevo, la pasta se filtró muy fácilmente y el precipitado consistió en dióxido de manganeso gamma bajo en cinc, a 1,70% de Zn, y la eliminación de manganeso de la solución aumentó a 99,99%.

Ensayo D-8

En este ensayo se usó una solución de sulfato de cinc que contenía 3,90 g/l de Mn, y se añadió el persulfato amónico suficiente para precipitar el 133% del manganeso contenido. La agitación se efectuó a 90°C durante 2 horas, y la pasta se filtró muy fácilmente. El precipitado consistió principalmente en dióxido de manganeso gamma, pero había algo de sulfato de cinc presente, debido a un lavado ineficaz. No se detectó manganito manganoso.

Ensayos D-3, D-4, D-2, D-1

Estos ensayos se efectuaron con la misma solución usada para el Ensayo D-8, y el persulfato amónico suficiente para precipitar teóricamente el 102%, 102%, 82% y 50% del manganeso presente en solución, respectivamente. La filtración se hizo cada vez más difícil al disminuir la cantidad de oxidante; y a 50% de las necesidades teóricas el precipitado era tan fino que pasó completamente a través del papel de filtro.

La agitación de la solución durante un período más largo, de 3 horas en el Ensayo D-4 (102% de persulfato amónico) frente a 2 horas en el Ensayo D-3, no mejoró la situación respecto a aptitud para filtración. Como se puede ver, los precipitados consistieron principalmente en dióxido de manganeso gamma, con cantidades variables

de sulfato de cinc, que se hicieron cada vez más difíciles de eliminar por lavado a medida que se disminuyó la cantidad de oxidante. Los precipitados de dióxido de manganeso producidos en estos ensayos eran muy finos, mientras que estas finas partículas se habían aglutinado entre ellas, en los ensayos usando $\sim 130\%$ de la cantidad teórica de persulfato amónico, formando aglomerados, lo que dió como resultado una rápida y eficaz filtración, y permitió un lavado eficaz para eliminar sulfato de cinc.

Según los datos de DRX, los precipitados del Ensayo 10A cumplen con los diagramas dados para la birnesita. En precipitados menos oxidados, es decir, los Ensayos 11 y 12, aparecen en los diagramas DRX líneas adicionales a 2,12, 1,63 y 4,04 Å, que indican o una nueva fase cristalina o una modificación de la fase de manganito manganeso. Los datos DRX sugieren una progresiva transición de fases a una forma menos hidratada de MnO_2 (γMnO_2 inestable). Esto se confirmó subsiguientemente por la precipitación de mucho γMnO_2 bajo condiciones de menor oxidación, como se resume en la Tabla IV.

Bajo condiciones de menor oxidación (es decir, Ensayos 13 y 14) se forman precipitados de color pardo oscuro-negro que contienen poco cinc (1-2% de Zn). Los diagramas de difracción de rayos X no se parecen a la birnesita y otras fases de manganito, pero se correlacionan de cerca con las de γMnO_2 . Los precipitados que no se lavan a fondo contienen cantidades detectables de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, que aparece como fase cristalina en productos secados. Esto da como resultado un contenido de cinc relativamente alto, como en el caso del Ensayo N° 11. También se deteg

taron cantidades pequeñas de $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, por DRX, en el Ensayo N° 10A.

Los diagramas de difracción de rayos X de los diversos productos se desarrollaron mostrando las fases producidas a diferentes condiciones de oxidación. En la Tabla IVa se compara una tabulación de las separaciones "d" de los Ensayos 10A a 14, para las fases principales de la Tabla IVa.

Luego se calentaron los precipitados de los Ensayos 10A a 14, durante hasta una hora, a temperaturas de 200°C a 450°C, para evaluar las transformaciones de fase de estabilidad, como ayuda para la identificación.

La deshidratación a 200°C solo dio como resultado el hundimiento de la separación principal cerca de 7,0-7,4 angstroms, aparentemente como resultado de la eliminación agua en capa intermedia.

A 450°C tiene lugar una descomposición, teniendo como resultado mezclas de principalmente hidrohetaerolita, $\text{H}\alpha\text{Mn}_2\text{O}_4$, y γMnO_2 . Las muestras que contienen mayores cantidades de cinc estructural se convierten a mayores cantidades de hidrohetaerolita (Ensayo 10A), mientras que el $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ sin lavar se convierte simplemente en el ZnSO_4 anhidro, sin unir al óxido de manganeso (Ensayo 11).

25

30

TABLA IV

ELIMINACION DE MANGANESO DE SOLUCION DE SULFATO DE CINC CON DIFERENTES CANTIDADES DE PERSULFATO AMONICO

Ensayo n°	Oxidante añadido % del teórico	Tiempo de reacción minutos	Características del precipitado producido			Aptitud para Filtración		
			% Zn	Mn	ZnO.6MnO ₂ .2-4H ₂ O		γ MnO ₂	ZnSO ₄ .H ₂ O
10A	460	30	8,00	48,20	Constituyente principal (1)	No detectado	Constituyente secundario (1)	Buena
11	230	30	9,40	42,40	Constituyente moderado (1)	Constituyente pequeño (1)	Constituyente pequeño-mod. (1)	Buena
12	230	60	5,60	50,60	Constituyente moderado (1)	Constituyente pequeño-mod. (1)	No detectado	Buena
13	130	60	1,82	59,10	No detectado	Constituyente principal (1)	No detectado	Buena
14	130	120	1,75	60,00	No detectado	Constituyente principal (1)	No detectado	Buena
D-8	133	120	5,5	54,0	No detectado	Predominante	Presente	Buena
D-3	102	120	13,6	37,0	No detectado	Predominante	Más que D-8	Mala

D-4	102	180	16,0	39,0	No detectado	Predominante	Más que D-8	Mala		
D-2	82	120	10,5	41,5	No detectado	Predominante	Más que D-8	Muy Mala		
D-1	50	120	-	-	-	-	-	No filtrable		

(1) Principal - >40%; moderado - 20-40%; pequeño - 10-20%; secundario - 2-10%; trazas - <2%.

TABLA IVA
DATOS DE DIFRACCION DE RAYOS X

Ensayo 10A		Birnessita *		Ensayos 11 & 12		Ensayos 13 & 14		MnO ₂ **	
Separación "d" Int.	Int.	Separación "d" Int.	Int.	Separación "d" Int.	Int.	Separación "d" Int.	Int.	Separación "D" Int.	Int.
-7,3 A	10	7,27	10	7,2 A	6	3,98	10	3,96	10
3,60	2	3,60	2	4,03	5	2,56	3	2,60	6
2,44	5	2,44	5	2,41	10	2,41	9	2,42	10
						2,33	3	2,32	8
						2,18	1		.
						2,13	5	2,12	8
						1,89	1		
						1,63	8	1,64	8
						1,61	3	1,61	3
1,41	4	1,412	5	1,41	2	1,43	1	1,42	6
						1,36	2	1,36	6

* Tarjeta ASTM nº 13-105

** Tarjeta ASTM nº 14-644

EJEMPLO 5

Se halló que la eliminación de manganeso de una solución era posible en el intervalo de temperaturas entre la ambiente y la de ebullición, como se muestra en la Tabla V. Sin embargo, a temperaturas menores el tiempo de reacción fué lento. A 90°C, 2 horas de tiempo de reacción y 135% de los requisitos teóricos de oxidante, el 99,99% del manganeso precipitó de la solución purificada de sulfato de cinc en el Ensayo 16. A 70°C, 50°C y 25°C, con la misma cantidad de oxidante y el mismo tiempo de reacción, en los Ensayos 17, 18 y 19, el manganeso precipitado fué solo 22,66%, 13,48% y 8,24%, respectivamente. Extendiendo el tiempo de reacción a 25°C (temperatura ambiente) a 24 horas, en el Ensayo 20, la eliminación de manganeso aumentó algo, a 14,61%.

TABLA V

ELIMINACION DE MANGANESO DE SOLUCION PURIFICADA DE SULFATO DE CIAC (5,34 g/l Mn) A DIFERENTES TEMPERATURAS

Ensayo nº	Tiempo horas	Temp. °C	Solución de la que se ha eliminado el manganeso, g/l Mn	% de manganeso eliminado
16	2	90	0,0006	99,99
17	2	70	4,13	22,66
18	2	50	4,62	13,48
19	2	25	4,90	8,24
20	24	25	4,56	14,61

EJEMPLO 6

Los ensayos efectuados a 90°C con gran exceso de oxidante mostraron que se podía emplear un tiempo de reacción relativamente corto, como se muestra en la Tabla VI. Con 460% de la cantidad teórica de oxidante, se podía eliminar de la solución el 99,84% del manganeso en 30 minutos,

5 como se muestra en el Ensayo 10A. Con 130% de la cantidad teórica de oxidante, sin embargo, se requerían 2 horas de tiempo de reacción para efectuar este grado de eliminación de manganeso, como se puede ver en los Ensayos 13 y 14. El Ejemplo 6 ha mostrado que la temperatura de la solución es un factor importante cuando se considera el tiempo de reacción.

10 La economía, junto con las características adversas de contaminar el precipitado de manganeso con otros elementos, y el tipo y tamaño del equipo de precipitación, dictarán el tiempo de reacción óptimo en el uso industrial del procedimiento.

TABLA VI

15 ELIMINACION DE MANGANESO DE SOLUCION NEUTRA DE SULFATO DE CINCO (5,24 g/l Mn) CON DIFERENTES TIEMPOS DE REACCION

Ensayo nº	Tiempo mins.	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ % del teor.	Solución de la que se ha eliminado el manganeso, g/l Mn	% de manganeso eliminado
10A	30	130	0,0086	99,84
13	60	130	0,385	92,65
20 14	120	130	< 0,0002	99,99

EJEMPLO 7

25 Las soluciones que son muy ácidas parecen degradar a los oxidantes del tipo persulfato, y se ha de usar más oxidante para superar esta pérdida, para máxima precipitación del manganeso.

30 Como se muestra en la Tabla I, las soluciones ácida de sulfato de cinc y neutra de sulfato de cinc contenían cantidades similares de manganeso, es decir, 4,20 g/l de Mn frente a 5,24 g/l de Mn, pero la concentración de ión hidrógeno era muy diferente, ya que la solución

ácida contenía 103,6 g/l de H_2SO_4 frente a pH 5,3 para la solución neutra.

Ambas soluciones se trataron con 130% de la cantidad teórica de oxidante necesaria para precipitar todo el manganeso en 2 horas a 90°C. Como se puede ver en los Ensayos 14 y 21 de la Tabla VII, el 99,99% del manganeso se eliminó de la solución neutra, mientras que solo el 35,51% se eliminó de la solución ácida. Cuando la cantidad de oxidante se aumentó a 400% de la teórica en el Ensayo 22, con la solución ácida de sulfato de cinc, se eliminó considerablemente más manganeso, es decir, 61,21%.

Por tanto, se puede concluir que el procedimiento funcionará en amplio intervalo de concentración de ión hidrógeno en solución, pero el pH preferido estaría próximo a la neutralidad hasta alcalino, es decir, pH 5-12.

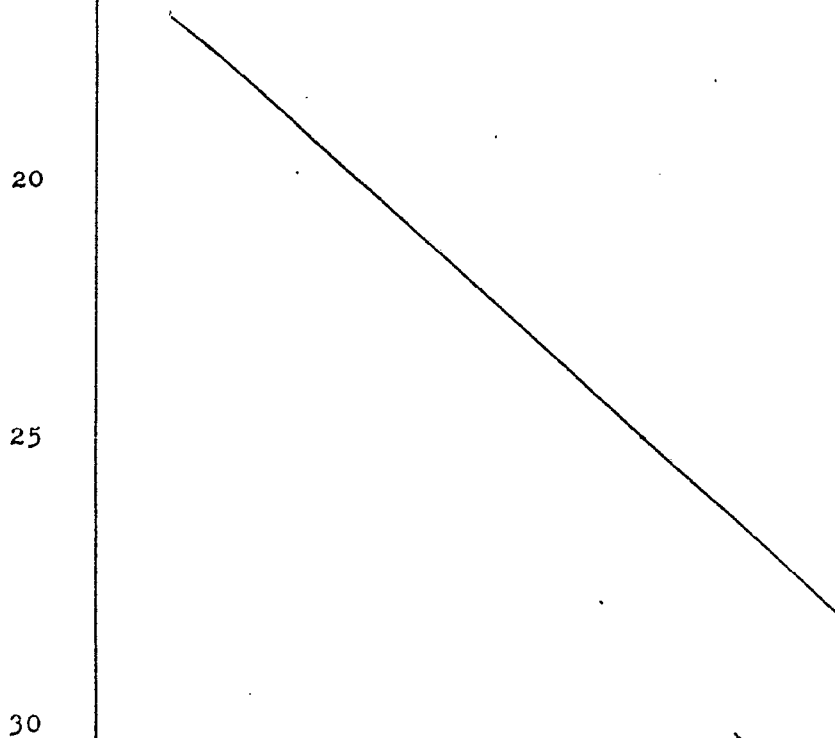


TABLA VII

ELIMINACION DE MANGANESO DE SOLUCIONES ACIDA Y NEUTRA DE SULFATO DE CINC

Ensayo nº	Solución original		(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ % del teor.	Solución de la que se ha eliminado el manganeso, g/l Mn	% de manganeso eliminado
	pH	g/l H ₂ SO ₄			
14	5,3	-	130	< 0,0002	99,99
21	-	103,6	130	2,76	35,51
22	-	103,6	400	1,66	61,21

EJEMPLO 8

Se efectuó un ensayo bajo las condiciones preferidas indicadas en los otros ejemplos, es decir, con persulfato amónico como oxidante (135% de la cantidad teórica necesaria para precipitar el manganeso según la Reacción I), a 90°C durante 2 horas, usando solución purificada de sulfato de cinc, con pH 5,5.

Los detalles de las condiciones de ensayo fueron como sigue:

1 litro de solución purificada de cinc se agitó 2 horas con 30 gramos de persulfato amónico a 90°C. Se filtró la pasta, y la torta de filtración se lavó, dando 1 litro de solución de la que se había eliminado el manganeso. Se volvió a formar pasta con la torta, y se filtró de nuevo 3 veces con 1 litro de agua. La nueva formación de pasta se efectuó agitando durante 30 minutos a 70°C. El precipitado se secó a 93°C durante la noche.

Como se puede ver por la Tabla VIII, el 99,99% del manganeso se eliminó de la solución con solo 0,16% del cinc. El precipitado de dióxido de manganeso era del tipo cristalino gamma, y su análisis fué 61,0% de Mn y 2% de Zn, con todos los otros elementos en muy pequeñas cantidades.

TABLA VIII

ELIMINACION DE MANGANESO DE SOLUCION PURIFICADA DE SULFATO DE
CINC

Material	Peso o vol.	Cinc		
		g/l %	g	Total
Solución pura	1 l.	112,20	112,20	100,00
Solución de la que se ha eliminado el manganeso	1 l.	105,84	105,840	-
Solución de lavado 1	1 l.	7,0	7,000	-
Solución de lavado 2	1 l.	0,30	0,3000	-
Solución de lavado 3	1 l.	0,004	0,004	-
Solución total			113,144	
Precipitado	8.8 l.	(2,0)	0,176	0,16
% de extracción				0,16

Manganeso			pH	mg/l (%) Cu	mg/l (%) Cd	mg/l (%) Co	mg/l (%) Ni
g/l %	g	Total					
5,34	5,34	100,00	5,3	1,0	0,5	1,5	1,0
0,0006	0,0006	0,01	1,5	1,0	0,5	0,5	1,0
0,0008	0,0008	0,02					
0,0002	nada	-					
0,0002	nada	-					
	0,0014	0,03					
(61,0)	5,368						
		99,97		(<0,01)	(<0,005)	(<0,05)	(<0,01)

mg/l (%) Fe	mg/l (%) Pb	mg/l (%) As	mg/l (%) Sb	mg/l (%) Ag	mg/l (%) Te	mg/l (%) Se
1,0	1,0	5,0	2,0	0,4	5,0	5,0
1,0	1,0	5,0	2,0	0,4	5,0	5,0
($<0,01$)	($<0,01$)	($<0,05$)	($<0,02$)	($<0,004$)	($<0,05$)	($<0,05$)

Aunque la presente invención se ha descrito en relación a una realización preferida, no se pretende limitar la invención a la forma concreta expuesta, sino que al contrario, se pretenden cubrir las alternativas, modificaciones y equivalencias tales que se puedan incluir dentro del espíritu y ámbito de la invención, según se define por las reivindicaciones adjuntas.

5

Lo

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para eliminar iones mangano-
sos solubles de una solución que lleva sulfato de cinc
que los contiene, que comprende las etapas de tratar di-
cha solución, o una porción de dicha solución, con un
oxidante capaz de oxidar al ión manganeso soluble a dióxido
de manganeso gamma insoluble y filtrable, a una tempe-
ratura y durante un tiempo suficientes para precipitar al
10 menos una porción del ión manganeso presente en dicha so-
lución, como dióxido de manganeso gamma, estando dicho
oxidante en cantidad de aproximadamente 130% a 150% de la
cantidad teórica requerida para la eliminación sustancial-
mente total del manganeso de dicha solución, y separar di-
cho precipitado de dicha solución.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
donde la temperatura es de aproximadamente 90°C a la tem-
peratura de ebullición de dicha solución, y el tiempo es
de aproximadamente 30 minutos a dos horas.

20 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2ª,
donde el oxidante es persulfato amónico, persulfato sódi-
co, persulfato potásico, bismutato sódico, bromato sódi-
co, dióxido de plomo o una mezcla de ellos.

25 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª,
donde la solución que lleva sulfato de cinc está a un pH
de aproximadamente 5 a 12, el oxidante es persulfato amó-
nico, el tiempo de reacción es aproximadamente 2 horas, y
la temperatura es aproximadamente 90°C.

30 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 3ª,
donde la solución exenta de manganeso se devuelve para
uso en un circuito de lixiviación ácida caliente, de un

1 procedimiento de recuperación de cinc electrolítico, con
lo que los iones amonio, sodio o potasio e iones sulfato
contenidos se emplean para la precipitación de hierro co-
mo jarosita, de una solución de lixiviación electrolítica
5 que contiene hierro.

6a.- "PROCEDIMIENTO PARA ELIMINAR IONES
MANGANOSOS SOLUBLES DE UNA SOLUCION"

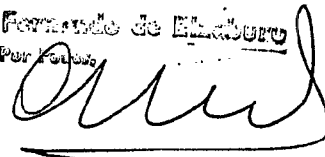
Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en los dibujos que se acompañan y
10 para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y nueve ho-
jas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 05. IV. 1977

15

P. A. Fernando de Elzaburu
Per. Ferruz



20

25

30

JFM/

1 EXPLICACION DEL SIGNIFICADO DE LAS REFERENCIAS NUMERICAS
DE LOS DIBUJOS

- 1.- Concentrados
- 2.- Manipulación de la alimentación
- 5 3.- Tostación
- 4.- Material calcinado
- 5.- Lixiviación
- 6.- Pasta
- 7.- Separación sólido/líquido
- 10 8.- Residuo de lixiviación
- 9.- Lixiviación con ácido caliente
- 10.- Precipitación de Jarosita
- 11.- Pasta
- 12.- Separación sólido/líquido
- 15 13.- Solución de recirculación
- 14.- Solución impura
- 15.- Purificación/filtración
- 16.- Polvo de cinc
- 17.- Solución pura
- 20 18.- Reactivos agotados
- 19.- Electrolisis
- 20.- Electrolito
- 21.- Cinc catódico
- 22.- Fusión/colada
- 25 23.- Cinc en plancha para el mercado
- 24.- Gases
- 25.- Instalación de ácido sulfúrico
- 26.- Acido
- 27.- NH_4OH
- 30 28.- Instalación de sulfato amónico

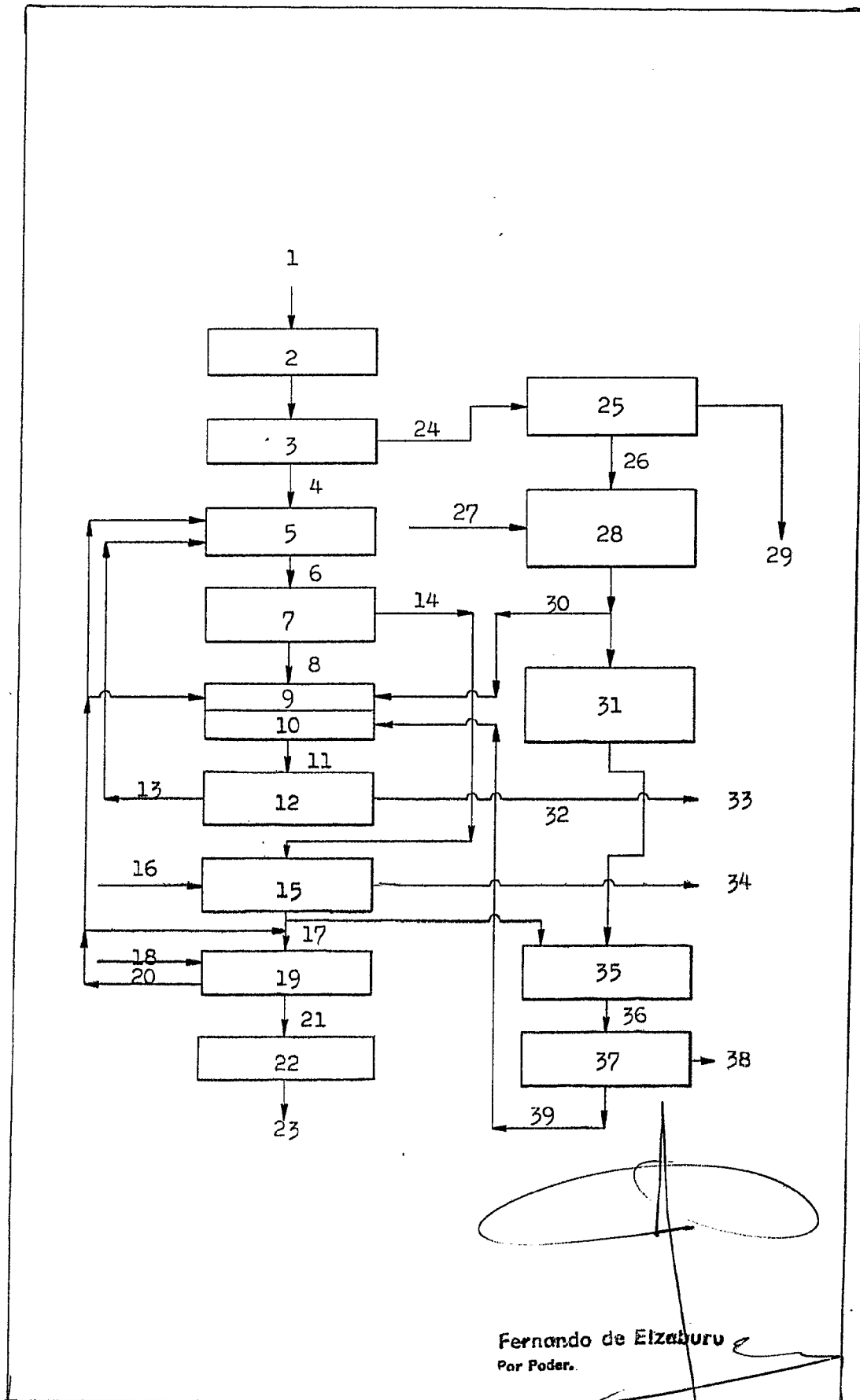
- 1 29.- Acido para el mercado
- 30.- Sulfato amónico
- 31.- Instalación de persulfato amónico
- 32.- Persulfato amónico
- 5 33.- Jarosita y residuo de lixiviación para almacenamiento
- 34.- Torta de cadmio para el mercado
- 35.- Sección de desmanganización
- 36.- Pasta
- 37.- Separación sólido/líquido
- 10 38.- Dióxido de manganeso para el mercado
- 39.- Solución de recirculación.

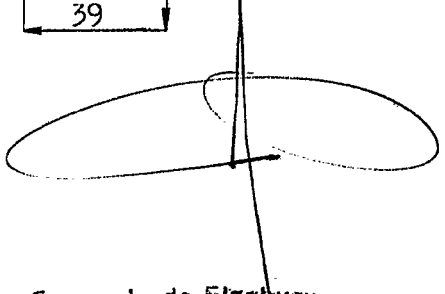
15

20

25

30




Fernando de Elizaburu
Por Poder.