

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial

Concedido el Registro de acuerdo con el artículo 17 del Reglamento que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

(11) NUMERO	(10) A1
(21) 475.237	
(22) FECHA DE PRESENTACION	



ESPAÑA

1979

PATENTE DE INVENCION

(20) PRIORIDADES:	(32) FECHA	(33) PAIS
(31) NUMERO		
853.147	21 Noviembre 1977	U.S.A.
854.854	25 Noviembre 1977	U.S.A.

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
		- - -

(54) TITULO DE LA INVENCION

"Procedimiento para lixiviar minerales nodulares oceánicos mangániferos"

(71) SOLICITANTE (ES)

SUN OCEAN VENTURES, INC.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

100 Matsenford Road, Radnor, Pennsylvania 19087, U.S.A.

(72) INVENTOR (ES)

Henry John Peterson

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

M. Ourell Suñol

~~S-77-067 and S-77-067-A~~
EX-US

POOR QUALITY

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

5. solicitada en España a favor de SUN OCEAN VENTURES, INC., de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 100 Matsonford Road, Radnor, Pennsylvania 19087, U.S.A., por "Procedimiento para lixiviar minerales nodulares oceánicos manganesíferos", con prioridad de las solicitudes norteamericanas 853.147 y 854.854 de fechas 21 Noviembre 1977 y 25 Noviembre 1977, respectivamente. - - - - -

10.

MEMORIA DESCRIPTIVA

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15. Esta invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de manganeso a partir de minerales silicáticos que lo contienen. Más particularmente, esta invención se refiere a un procedimiento mejorado para preparar manganeso obtenido de nódulos oceánicos en una forma adecuada para la fabricación de acero sin tener que purificarlo demasiado. Aún más particularmente, esta invención se refiere a un método para recuperar metales del tipo zinc, cobre, cobalto, níquel y similares a partir de minerales nodulares oceánicos que los contienen junto con manganeso, realizándose el método por medio de una controlada lixiviación, mediante ácido.
- 20.

La patente US 4.026.773, concedida el 31 Mayo 1977, revela un método de separar, recuperar y purificar una mezcla de metales que se hallan en minerales nodulares oceánicos manganesíferos, por ejemplo hierro, níquel, cobre, zinc y similares, los cuales se hallan conjuntamente en una forma insoluble de óxido, silicato o similar con cantidades substanciales de óxido de manganeso. - - - - -

En general, el método revelado implica lixiviar varios metales a partir de minerales nodulares oceánicos con HCl concentrado a un pH de unos -1 para formar sus correspondientes compuestos solubles cloruro, incluyendo $MnCl_2$, junto con cloro gaseoso que se desprende, y separar luego secuencialmente cada uno de los cloruro de zinc, cobre, níquel, etc. de la disolución de lixiviado hasta que queda el $MnCl_2$, que constituye la mayor proporción de todos los metales del mineral original. Entonces el $MnCl_2$ se reconvierte en óxido de manganeso por oxidación con cloro o similar, para el uso industrial. Así, según este método, el manganeso, aunque es el mayor componente, se transporta a través de cada una de las etapas secuenciales de separación como $MnCl_2$ hasta que se han eliminado todos los demás metales. Por ello, necesariamente, este método requiere unas instalaciones de fabricación mucho mayores y mayores cantidades de reactivos y de energía de lo que sería el caso si todos los metales distintos del manganeso se separaran primero del mineral sin que fuera necesario convertir el óxido de manganeso en $MnCl_2$.

5. transportarlo a través de todo el proceso y luego convertirlo de nuevo en óxido de manganeso por oxidación. Además, dado que el manganeso a utilizar en la fabricación del acero no necesita estar tan refinado como lo proporciona este procedimiento, este procedimiento de la técnica anterior origina un material que es más puro de lo necesario. - - - - -

10. En el trabajo "The Processing of Manganese Nodules by Acid Leaching", W.H. Ulrich et al., INTEROCEAN '73, "Segunda Conferencia Internacional, con Exposición, sobre Investigación Marina y Utilización de los Océanos", Vol. 1, se revela que por medio del lixiviado de minerales nodulares con HCl ó H_2SO_4 a temperaturas de entre 200° a 250°C en presencia de vapor de agua podrían extraerse selectivamente cobre y níquel y que la extracción del manganeso podría disminuirse mediante el aumento de temperaturas. El uso de estas altas temperaturas y del vapor de agua hace que un procedimiento de este tipo sea necesariamente muy caro en cuanto a energía. - - - - -

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

20. Según la presente invención, se provee ahora un procedimiento para la lixiviación con ácido clorhídrico de minerales nodulares oceánicos manganesíferos, conteniendo dichos minerales óxido de hierro, óxido de manganeso, bióxido de silicio, alúmina y metales que incluyen óxidos y sales in-
25. solubles de cobre, cobalto, níquel y zinc, caracterizado por

que comprende regular el pH y la presión de cloro de dicho procedimiento a temperaturas no superiores a 175°C y, preferentemente, no superiores a 100°C, a fin de que los metales distintos del óxido de manganeso, del óxido de hierro, del dióxido de silicio y de la alúmina, se solubilizan substancialmente para formar sus correspondientes sales cloruro y el manganeso, el hierro, el silicio y el aluminio se recuperan en su forma insoluble. - - - - -

Esta mejora se logra fácilmente lixiviando de modo selectivo el mineral nodular oceánico con HCl a pH controlado de unos -0,5 a 1,0 y, preferentemente, de unos 0 y bajo presión controlada por lo que se refiere al cloro desprendido, suficiente para lograr una reacción de equilibrio representada por la siguiente ecuación: - - - - -



en la cual el cloro desprendido, que normalmente se eliminaría, se mantiene en disolución en un sistema cerrado por medio del mantenimiento de presión ambiente o de mayor presión a partir de una fuente externa, a temperaturas controladas no superiores a 175°C. Por medio de la expresión "mayor presión" se designa la presión alcanzada ya sea añadiendo cloro al sistema ya sea controlando el espacio de la parte superior del reactor por medio del control del volumen del medio de reacción, ya sea de ambas formas. En cualquier caso, la presión de cloro debe oscilar preferentemente entre unas 400

psia (aprox., 28 kg/cm²) a un pH de -0,5 y unas 0,01 psia (aprox., 0,0007 kg/cm²) a un pH de 1,0. La temperatura a la que se establecen estas presiones y estos pH es preferentemente de la gama de 25° a 175°C y más preferentemente de 75° a 90°C. A estos pH y a estas presiones, el HCl lixiviara selectivamente del nódulo la práctica totalidad de los metales presentes distintos del manganeso, del silicio y del aluminio y todo el hierro presente, materiales que permanecen en su forma insoluble. - - - - -

- 5.
10. En tanto la composición de un nódulo típico comprende, además de los metales antes mencionados, otros metales principales tales como cobre, zinc, cobalto y níquel, estos metales son selectivamente solubilizados en forma de sus respectivos cloruros y después separados de modo habitual y recuperados de la disolución. Pueden también recuperarse pequeñas cantidades de MnCl₂ derivadas de todo manganeso soluble en agua, de valencia inferior, que se hallare presente en el nódulo, y que es más fácilmente soluble en HCl que el MnO₂, constituyendo este último material la proporción principal de todo el manganeso presente. Un método típico para separar y recuperar estos últimos metales en forma purificada se revela, por ejemplo, en la mencionada patente US 4.026.773. -
- 15.
- 20.

El manganeso, el hierro, el silicio y el aluminio insolubles, generalmente en forma de MnO₂, Fe₂O₃, SiO₂ y Al₂O₃, se hallan entonces en un estado adecuado como masa compleja para el uso directo en aplicaciones metalúrgicas,

25.

particularmente en la fabricación de acero. O sea que no es necesario, para fabricar acero que contenga manganeso, que el manganeso se halle en forma pura, siendo la mezcla de manganeso obtenida por medio de este procedimiento útil, substancialmente "tal como está", siempre que se tenga en cuenta el ajuste de las relaciones Mn-Fe y similares. - - - - -

5.

Resultará así evidente, de la anterior descripción, que el procedimiento de la presente invención proporciona una ventaja substancial sobre el descrito en, por ejemplo, la patente US 4.026.773, puesto que se elimina substancialmente con él la necesidad de reducir MnO_2 a $MnCl_2$, a fin de solubilizar este metal, a lo que sigue la reoxidación del $MnCl_2$ con cloro en presencia de $Mg(OH)_2$ o similares, para obtener manganeso en una forma que es más pura de lo necesario en la fabricación del acero. Las economías resultantes, determinadas por el menor tamaño de las instalaciones, los menores costes de reactivos y las menores necesidades de reciclado y de energía, serán evidentes para los entendidos en la técnica. - - - - -

10.

15.

De la anterior descripción resultará evidente que este procedimiento proporciona un control suficientemente exacto sobre la solubilización de los distintos metales por medio del control del pH, de la presión del cloro y de la temperatura y, que si se desea, por disminución de la presión de cloro, pueden también solubilizarse cantidades medidas de manganeso para formar $MnCl_2$, proporcionando con ello

20.

25.

un mineral residual de cantidades dadas de manganeso, es decir un control de los contenidos principales del mineral. -

El procedimiento de esta invención se ilustrará ahora por medio del siguiente ejemplo, pero no debe considerarse necesariamente limitado al mismo. - - - - -

5.

EJEMPLO I

En un autoclave de titanio de 1 litro, provisto de una válvula de entrada de gas, de un dispositivo magnético de agitación y de un termopar, se introducen 100 g de nódulos oceánicos profundos, que se han secado durante la noche a 150°C y que se han tamizado a malla 200. A éstos se les añade una disolución de 0,9 mol de HCl disuelto en 50 cc de H₂O y el autoclave se cierra rápidamente. El agitador se pone en marcha y la presión ambiente se aumenta a 25-30 psig (aprox., 1,75-2,10 kg/cm²). Se añade presión adicional de cloro hasta que la presión total es de unas 50 psig (aprox., 3,50 kg/cm²). En este momento se empieza el calentamiento y la temperatura de reacción se eleva a 90°C. Se mantiene a esta temperatura hasta que se alcanza una presión total de unas 70 psig (aprox., 4,90 kg/cm²). La agitación se prosigue durante dos horas después de este momento. El reactor se deja enfriar de nuevo a temperatura ambiente, con agitación, y luego se abre el drenaje del fondo para permitir que salga el contenido hacia un matras de 3 litros que contiene 500 cc de agua. Entonces la suspensión se filtra rápidamente al vacío

10.

15.

20.

25.

para separar de los sólidos las aguas madres. Los sólidos se suspenden entonces dos veces con porciones de 500 cc de agua y el agua de lavado se añade a la disolución madre. - - - -

El análisis original de los nódulos se indica en la columna 1 de la siguiente Tabla I; el análisis de la disolución acuosa resultante se indica en la columna 2; los sólidos restantes tienen un análisis, calculado por diferencia sobre una base en seco, que se indica en la columna 3. - - -

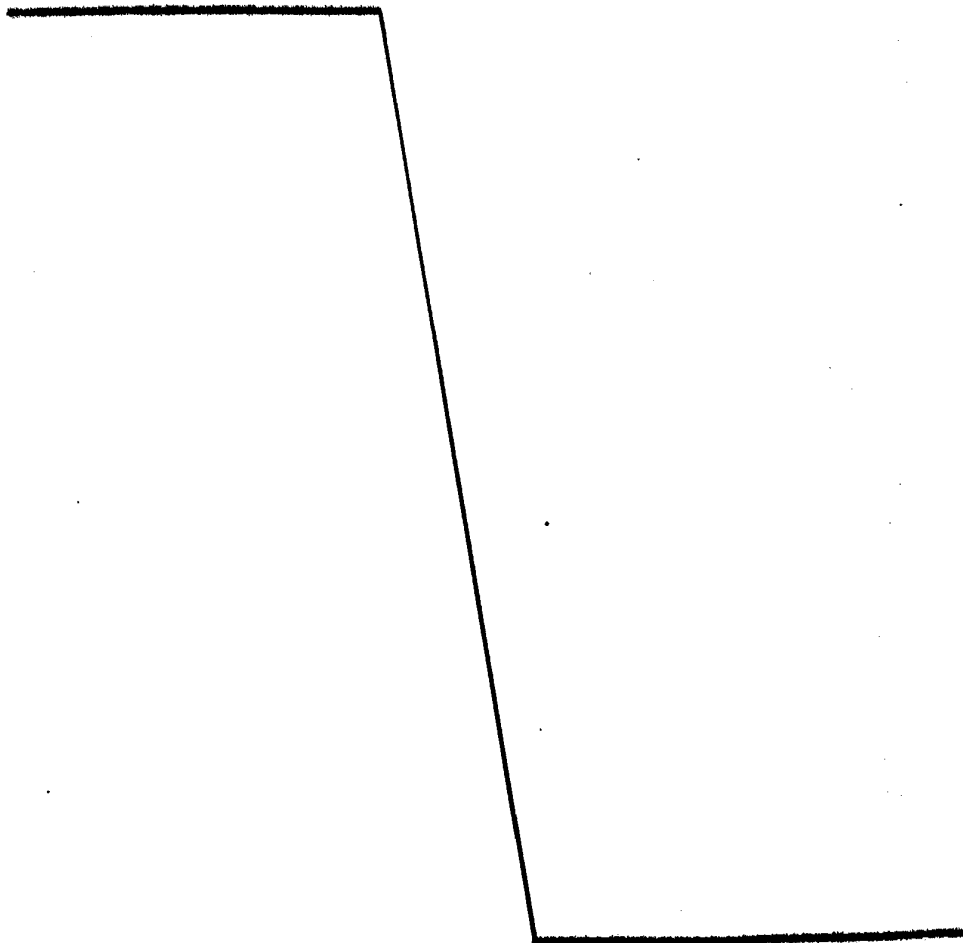


TABLA I

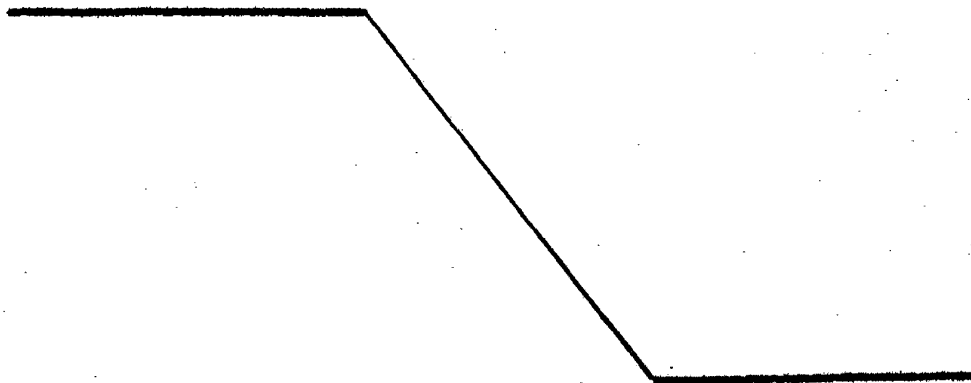
<u>Elemento</u>	<u>Análisis de los nódulos</u> (% peso partida)	<u>Análisis de la disolución</u> (gm/l)	<u>Análisis de los sólidos*</u> (% peso resto)
Mn	29,0	1,45	26,1
Cu	1,09	0,5	0,09
Ni	1,29	0,6	0,09
Zn	0,15	0,06	0,02
Co	0,25	0,1	0,05
Fe	6,3	1,3	3,8
Al	2,82	0,6	1,7
SiO ₂	13,93	N.A.	N.A.

NA = no analizado

*Compárese con el % peso partida.

A los efectos consiguientes se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las reivindicaciones que siguen. - - - - -

5.



REIVINDICACIONES

5. 1.- Procedimiento para lixiviar minerales nodulares oséfnicos mangníferos, con ácido clorhídrico, los cuales minerales contienen óxido de hierro, óxido de mangneso, bióxido de silicio, alúmina y metales que incluyen óxidos y sales insolubles de cobre, cobalto, níquel y zinc, caracterizado porque comprende regular el pH y la presión de cloro de dicho procedimiento a elevadas temperaturas a fin de que los metales distintos del óxido de mangneso se solubilizcen substancialmente para formar las correspondientes sales cloruro y el mangneso se separe en su forma insoluble de dichos metales solubilizados. - - - - -

10.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura no es superior a 175°C. - - -

15. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el pH es de unos -0,5 a 1,0. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el pH es de unos 0. - - - - -

20. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la temperatura no es superior a 100°C. - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la temperatura es de unos 25°C a 100°C.

7.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la temperatura es de unos 75°C a 90°C.

5. 8.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la reacción se realiza en un sistema cerrado y bajo una presión suficiente para impedir que escape cloro gaseoso. - - - - -

9.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la presión oscila entre unas 0,1 psia (aprox., 0,007 kg/cm²) y unas 400 psia (aprox., 28 kg/cm²).

10. 10.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la presión de cloro es la presión ambiente del cloro desprendido. - - - - -

15. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la presión de cloro se aumenta por medio de cloro suministrado desde el exterior. - - - - -

12.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la temperatura es del orden de 100°C a 175°C. - - - - -

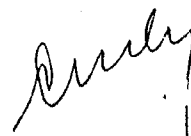
13.- "PROCEDIMIENTO PARA LIXIVIAR MINERALES NODULA

RES OCEANICOS MANGANIFEROS". -----

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de doce hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

MADEIRA 20 JUN 1978

P. A. M. CUMIL SUÑOL



maf.