



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 298 085**

② Número de solicitud: 200650037

⑤ Int. Cl.:
B01D 53/73 (2006.01)
C25C 1/10 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

② Fecha de presentación: **04.06.2004**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **01.05.2008**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
01.05.2008

⑦ Solicitante/s: **FERROATLANTICA, S.L.**
Castellana, 86
28046 Madrid, ES

⑦ Inventor/es: **Sánchez Recio, Juan Carlos y**
Sancho Martínez, José

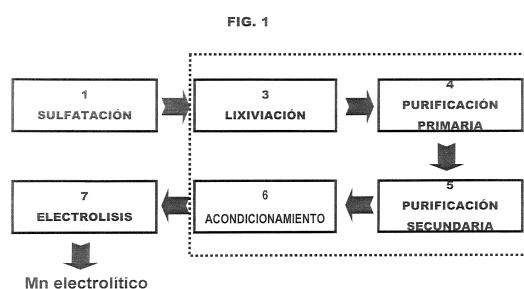
⑦ Agente: **Manzano Cantos, Gregorio**

⑤ Título: **Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de residuos de la fabricación de ferroaleaciones.**

⑤ Resumen:

Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de residuos de la fabricación de ferroaleaciones.

Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de los lodos de depuración de los gases de salida de los hornos de producción de ferroaleaciones, con un contenido en manganeso importante, mediante un proceso que consta de las siguientes fases: sulfatación, lixiviación, purificación, acondicionamiento y electrolisis, y con el que se obtiene un licor de sulfato de manganeso apto para el ya conocido proceso de electrolisis, que permite la obtención de manganeso electrolítico.



ES 2 298 085 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de residuos de la fabricación de ferroaleaciones.

5

Objeto de la invención

El proceso objeto de la patente consiste en la obtención de manganeso electrolítico a partir de lodos de depuración de los gases de salida de los hornos de producción de ferroaleaciones. Se trata de lograr la gestión integrada de un residuo que se produce a nivel mundial en cantidades importantes mediante el aprovechamiento de su contenido en manganeso, que es la principal materia prima en el propio proceso de producción en que se genera.

10

Antecedentes de la invención

El manganeso es un metal que no se encuentra en forma libre en la naturaleza, sino combinado en minerales en cuya composición se encuentra como óxido (pirolusita, principalmente) o carbonato (rodocrosita, principalmente). Tradicionalmente, los procesos de producción que han requerido el aporte de manganeso se han llevado a cabo utilizando estos minerales en los hornos de reducción siderúrgicos, con el fin de aprovechar el manganeso como elemento de aleación o como desoxidante y desulfurante en la producción de acero. Sin embargo, a finales del siglo XIX se comenzaron a estudiar diferentes metodologías para la obtención de manganeso puro a partir de minerales de manganeso, con el objetivo de mejorar las aleaciones en que participaba y de ampliar su campo de aplicación, desarrollándose varios procedimientos: electrolisis acuosa de sales de manganeso, electrotermia, carbotermia, aluminotermia y silicotermia.

15

20

Entre estas cabe citar las patentes USA 2,511,507 por "TREATING MANGANESE ELECTROPLANTING SOLUTIONS"; 2,483,287 por "METHOD OF PURIFYING MANGANESE ELECTROLYTES"; 2,347,451 "ELECTROLYTIC DEPOSITION OF MANGANESE"; 2,343,293 "PROCESS FOR THE PURIFICATION OF MANGANOUS SULPHATE SOLUTIONS"; y U.K. 528.112 "IMPROVEMENTS IN THE ELECTROLYTIC PRODUCTION OF MANGANESE".

25

De todos ellos, el que permite obtener una mayor pureza de manganeso, posee unos costos de producción más asequibles y, por tanto, es más utilizado, es el primero de ellos, es decir, la producción de manganeso mediante electrolisis acuosa de sales de este metal u obtención de manganeso electrolítico. Este producto se comercializa en la actualidad con purezas que oscilan entre 99,5 y 99,9% de metal.

30

La vía electrolítica para la obtención de manganeso metal fue investigada por primera vez por Davis en 1930. Sin embargo, este proceso no cobró importancia hasta 1939, cuando la demanda de manganeso electrolítico por parte de los productores de acero (para la fabricación de armas) hizo que el U.S. Bureau of Mines instalara una planta piloto en Knoxville (Tennessee). Esta planta se rediseñó en 1940, y en 1944 alcanzó una capacidad de producción de 1.500 taño. En Japón, la producción de manganeso electrolítico se inició en 1941. El U.S. Bureau of Mines contruyó una segunda planta piloto en Boulder City. Por su parte, The Electrolytic Manganese Corporation de Krugersdorp, en Sudáfrica, comenzó a producirlo en 1955. En la actualidad, la mayor parte del manganeso electrolítico que se consume en el mundo se produce en China y Sudáfrica.

35

40

El procedimiento de obtención de manganeso electrolítico que se ha desarrollado a nivel de laboratorio se inicia de la necesidad de resolver la mayor problemática ambiental derivada de la fabricación de ferroaleaciones, que es la generación de residuos como consecuencia del tratamiento de los humos de salida de los hornos de producción. La manera más eficaz de tratar estas emisiones es la depuración por vía húmeda, de forma que las partículas contenidas en los mismos son retenidas en agua. El posterior tratamiento de esta agua da lugar a la obtención de un producto residual que posee un elevado contenido en manganeso de difícil aprovechamiento como materia reciclable debido a su naturaleza física.

45

50

El problema descrito hizo que la empresa peticionaria encargara hace cuatro años a la Cátedra de Metalurgia de la Universidad de Oviedo (España) la realización de unas pruebas de viabilidad para la extracción del contenido en manganeso de este residuo por vía hidrometalúrgica, para su posterior recuperación electrolítica, y así obtener un producto de gran valor añadido. Las investigaciones realizadas han puesto de manifiesto que mediante ciertas novedades sobre los métodos citados previamente sí es posible alcanzar este reto.

55

Descripción del proceso

El material de partida que se utiliza en el método de obtención de manganeso electrolítico objeto del invento es el residuo obtenido en la depuración de los gases de salida de los hornos de producción de ferroaleaciones, principalmente compuesto por:

60

65

ES 2 298 085 A1

	%		%	
5	MnO	5 – 50	S	0 – 10
	SiO₂	5 – 40	K₂O	0 – 8
10	CaO	2 – 14	Na₂O	0 – 5
	Al₂O₃	1 – 12	C	2 – 15
15	MgO	1 – 11	FeO	0 – 5

El proceso que se ha ideado consta de las siguientes fases:

- 20 1) Sulfatación
- 2) Lixiviación
- 25 3) Purificación
- 4) Electrolisis

30 1) Sulfatación

Al residuo industrial de partida es sometido a un ataque ácido a sequedad, obteniéndose por un lado un subproducto consistente en los materiales inatacados y, por otro lado, los sulfatos metálicos que contienen iones de los distintos metales lixiviables presentes en el residuo, principalmente manganeso.

35 2) Lixiviación

La lixiviación y filtrado de ese sólido da lugar a un licor que arrastra los sulfatos y otras sustancias solubles generadas durante el tratamiento en el horno, y a la obtención de un residuo sólido que se inertiza mediante su lavado. Los gases de salida de este horno son sometidos a depuración alcalina.

45 3) Purificación

La etapa de purificación es indispensable para que la disolución sea apta para electrólisis. Pequeñas cantidades de metales indeseados en la disolución provocarían la contaminación del depósito, o incluso impedirían las reacciones de electrodeposición.

Existen dos tipos de impurezas que deben ser eliminadas del licor, según la forma en que deban ser afrontados.

Un primer grupo lo forman los que pueden ser separados por un simple control de pH. Se trata de llevar la solución a unas condiciones de pH que obliguen a la precipitación de iones no deseados, siguiendo los diagramas de Pourbaix (potencial - pH), manteniendo el manganeso en disolución. Con ello, se garantiza la precipitación de la práctica totalidad del hierro y el aluminio, así como otros contaminantes menos problemáticos como el cobalto o el níquel. Para subir el pH del licor se adiciona cal mientras se agita la pulpa. El precipitado obtenido se separa mediante filtración.

Por último, se hace pasar la solución por un filtro de C activo antes de someterlo a la purificación secundaria.

60 El segundo grupo de contaminantes lo forman metales básicos que no pueden ser eliminados totalmente por control de pH, ya que el valor que es necesario alcanzar para su precipitación interfiere con el pH de precipitación del manganeso.

65 Los metales identificados en este segundo grupo están encabezados por el zinc, y son más nobles que el manganeso. Su eliminación se consigue por medio de su precipitación en forma de sulfuro a pH ligeramente ácido. Esta precipitación requiere un tiempo de residencia suficiente para que se redissuelva el sulfuro de manganeso que se forme pero no excesivo para evitar que se redissuelvan impurezas que habían precipitado.

ES 2 298 085 A1

El licor ya purificado es acondicionado mediante la adición de una base hasta alcanzar un pH casi neutro, para posibilitar su introducción en la celda de electrólisis. Por último, se hace pasar parte de este licor a través de un cristalizador para la eliminación de parte de su contenido en calcio y magnesio como sales amoniacales.

5 4) *Electrolisis*

De manera previa a su introducción en las celdas catódicas de cubas de electrólisis especiales, se completa al acondicionamiento del licor con los siguientes aditivos:

10 Sulfato amónico: se adiciona como estabilizador de manganeso y tamponizante.

Sulfato de hidroxilamina: antioxidante.

15 El proceso de electrolisis se lleva a cabo en cubas de diafragma, en las que el anolito y el catolito están separados por un material semipermeable.

En cuanto al flujo de licores en la celda de electrolitos separados, el catolito, al atravesar el diafragma, alimenta la celda anódica, de manera que el anolito tiene una composición similar al catolito, si bien con un pH más bajo y notablemente empobrecido en manganeso. El electrolito gastado es por tanto apto para su recirculación a cabeza de proceso. Las cubas deben mantenerse a una cierta temperatura, y las composiciones de los electrolitos se deben mantener homogéneas.

25 Con el paso del tiempo, se va depositando sobre la superficie del cátodo el metal, en forma de escamas. La carga de metal se separa mediante medios mecánicos.

Mientras sobre el cátodo se depositan las escamas de manganeso electrolítico, sobre el ánodo se va acumulando dióxido de manganeso. Una vez finalizado el proceso, también este producto requiere de un lavado con agua y posteriormente se separa por medios mecánicos.

30 1) *Purificación primaria*

Se lleva a cabo en el mismo reactor de lixiviación y se consigue mediante aumento del pH de la solución. Para 35 separar el residuo contenido en la pulpa resultante, que posee tanto el material inatacado como las impurezas precipitadas en forma de hidróxidos (principalmente Fe y Al) se le somete a una filtración en filtro prensa. El residuo aquí separado requiere de un lavado con agua para recuperar parte del manganeso que haya arrastrado y para mejorar sus características tanto químicas como físicas de cara a su posterior deposición. El agua de lavado de estas tortas de filtración puede ser utilizada como agua de aporte al mezclador.

40 El manganeso electrolítico obtenido por el procedimiento se encuentra en forma de láminas y posee un contenido en Mn del 99,9%.

45 *Ensayos de obtención de licor de sulfato de manganeso*

Ejemplo

Se partió de 1 kg material con una humedad del 40% y un contenido en Mn de 15%.

50 Se mezcló el material con 390 g. de ácido sulfúrico y 390 ml. de agua en un recipiente cerámico.

Posteriormente, se vertió la mezcla sobre una bandeja que se introdujo en un horno mantenido a 300°C durante 30 minutos.

55 La lixiviación se llevó a cabo con anolito sintético preparado. El tiempo de residencia para la extracción del Mn en este proceso fue de 1 hora, durante la que se mantuvo la pulpa bajo agitación fuerte. Pasado ese tiempo, se añadieron en el mismo reactor de lixiviación 70 g. de cal y se dejó bajo agitación durante media hora, elevándose en este tiempo el pH de 3,7 hasta 6,5. Para separar el residuo contenido en la pulpa resultante, que posee tanto el material inatacado como las impurezas precipitadas en forma de hidróxidos (principalmente Fe y Al) se le sometió a una filtración a vacío. Al residuo aquí separado se le sometió a un lavado con agua para recuperar parte del manganeso que haya arrastrado y para mejorar sus características tanto químicas como físicas de forma de cara a su posterior deposición. Según la caracterización llevada a cabo este residuo es de clase inerte de acuerdo con las normas aplicables.

65 Para eliminar del licor separado en la filtración el contenido que pueda tener tanto en materia orgánica como en trazas de contaminantes, se le hizo pasar a través de un filtro de C activo.

ES 2 298 085 A1

La segunda fase de purificación consistió en la adición de 11,1 cc de sulfuro y 0,65 g. de cebo de sulfuro de Zinc. El precipitado obtenido se separó mediante filtración. Se obtuvieron así 1,25 l. de licor con el siguiente análisis químico:

5

Mn (g/l)	45
Zn (ppm)	15
Ca (ppm)	250
Mg (g/l)	3,5
Fe (ppm)	<1

10

15

20

Aplicaciones del manganeso electrolítico

25

El manganeso electrolítico se utiliza fundamentalmente en la industria del aluminio la resistencia y la ductilidad que aporta (aplicaciones estructurales, chapas finas resistentes, aeronáutica, conservas...), pudiendo ser suministrado: en la aleación madre, como polvo inyectable y en briquetas de polvo mixto (o prealeación mecánica). Otros usos del manganeso electrolítico son: en la industria del acero, como desulfurante y aleante fino para aceros inoxidable de altas prestaciones y aceros HSLA; en la industria de las aleaciones de cobre y níquel; escamas de manganeso electrolítico como catalizador de reacciones químicas; producción de manganita para la fabricación de resistencias variables con la temperatura; fabricación de ferritas de zinc-manganeso para aplicaciones electrónicas de media potencia y como pigmento; fabricación de varillas de soldadura.

30

Esquemas del proceso

Descripción de los esquemas de una preferente realización del invento

35

La figura 1 muestra el diagrama de bloques del proceso que se inicia con la fase de sulfatación (1), seguida de la fase hidrometalúrgica que consta de cuatro etapas: lixiviación (3), purificación primaria (4), purificación secundaria (5) y acondicionamiento (6) para finalmente llegar a la fase de electrólisis (7) para la obtención del manganeso electrolítico.

40

La figura 2 muestra de manera esquemática el diagrama correspondiente a la fase de sulfatación (1), que consiste en el tratamiento en horno (8) del material suministrado por un mezclador (9), generándose unos gases que son extraídos de forma forzada de dicho horno (8) a través de una chimenea (10) y neutralizados en una columna de lavado (11) con el reactivo apropiado.

45

La figura 3 esquematiza las etapas de lixiviación (3) y purificación primaria (4), en las que el producto resultante de la fase de sulfatado (1) es tratado en un tanque (12) con revestimiento antiácido, obteniéndose una pulpa que se hace pasar por un filtro prensa (13), en el que además se puede efectuar el lavado de las tortas de filtración a contracorriente. Este lavado se efectúa con agua suministrada desde un tanque (14), que posteriormente puede ser aprovechada tanto en la mezcla inicial del proceso, como en la fase de lixiviación. El residuo inerte es recogido en la cubeta (15) del fondo del filtro prensa.

50

55

La figura 4 corresponde a la etapa de purificación secundaria (5), en la que se filtra el licor primario de la etapa anterior con un filtro de carbón activo (16), de manera previa a su conducción al tanque de purificación secundaria (17), en el que se precipitan las impurezas remanentes en forma de sulfuros que se separan a través de otro proceso de filtración (18), obteniéndose finalmente licor purificado (19) y un producto residual, ZnS (20).

60

La figura 5 muestra de manera esquemática la etapa de acondicionamiento (6) en la que se somete al licor purificado a un aumento de pH en un tanque (21), para ser tratado posteriormente en un cristalizador (22), en el que se favorece la precipitación de sales amoniacaes (24) de Ca y Mg del licor.

65

La figura 6 muestra de manera esquemática la fase de electrólisis (7) del licor que es tratado en una celda (26) aprovisionada de catolito calentado por la acción de un intercambiador de calor existente en el tanque de alimentación (25). La celda es de diafragma de poliéster y en su interior están sumergidos dos ánodos y un cátodo, estando éste último dentro de su propio compartimento. Para efectuar el lavado del cátodo tras la deposición del Mn electrolítico sobre su superficie, se cuenta con un tanque de inmersión (27). Por otra parte, los lodos anódicos de la celda se acumulan y evacuan desde el doble fondo que ésta posee, pasando a ser tratados en un tanque (28) de floculación de fangos.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de residuos de la fabricación de ferroaleaciones, más concretamente del manganeso contenido en los lodos de lavado de los gases de salida de los hornos de producción de ferromanganeso y silicomanganeso obteniendo un producto de alto valor añadido, que se **caracteriza** porque consta de una fase inicial de sulfatación, una fase hidrometalúrgica compuesta de cuatro etapas - lixiviación, purificación primaria, purificación secundaria y acondicionamiento y una última fase de electrólisis y en las que:

- 10 - Se hace desaparecer un residuo no peligroso produciendo otro de peso mitad inerte y que tiene la propiedad de ser autocompactable.
- Se utiliza un proceso de sulfatación térmica, con consumos de ácidos casi estequiométricos.
- 15 - Se promueve la eliminación de impurezas, de hierro y aluminio, principalmente, por control de pH, minimizando la cantidad de equipos y de tiempo a emplear.
- Se promueve la eliminación de impurezas de metales básicos, cinc principalmente, mediante su precipitación en forma de sulfuros aptos para otros usos.
- 20 - Que permite obtener soluciones electrolizadas que en condiciones estándar producen manganeso con una pureza de un 99,9%.

25 2. Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de residuos de la fabricación de ferroaleaciones, según la reivindicación 1 la fase de sulfatación se **caracteriza**; porque se realiza en horno en el que se producen reacciones exotérmicas dentro del horno y sobre bandejas teflonadas, generando gases de SO₂.

30 3. Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de residuos de la fabricación de ferroaleaciones, según la reivindicación 1 en la que las etapas de lixiviación y depuración primaria se **caracterizan** porque la lixiviación se lleva a cabo con anolito gastado de la celda de electrólisis o alternativamente con anolito sintético.

4. Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de residuos de la fabricación de ferroaleaciones, según la reivindicación 4 en la que la referida etapa de lixiviación se **caracteriza** porque se emplea anolito como agente de lixiviación y se lleva a cabo en un reactor con recubrimiento antiácido con agitación fuerte.

35 5. Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de residuos de la fabricación de ferroaleaciones, según la reivindicación 4 en la que etapa de depuración primaria se **caracteriza** porque se lleva cabo en el mismo reactor de la lixiviación simultáneamente hasta elevar el pH de la pulpa hasta valores cerca de pH neutro y la pulpa resultante es seguidamente sometida a filtrado en filtro prensa y lavado de agua, preferentemente en el propio filtro prensa, obteniendo un residuo inerte.

40

6. Procedimiento para la obtención de manganeso electrolítico a partir de residuos de la fabricación de ferroaleaciones, según la reivindicación 6 el agua de lavado de la pulpa se **caracteriza** porque puede ser utilizada como agua de aporte al mezclador en la fase inicial del proceso o reutilizarla sucesivas veces para ir concentrándolo en manganeso.

45

50

55

60

65

FIG. 1

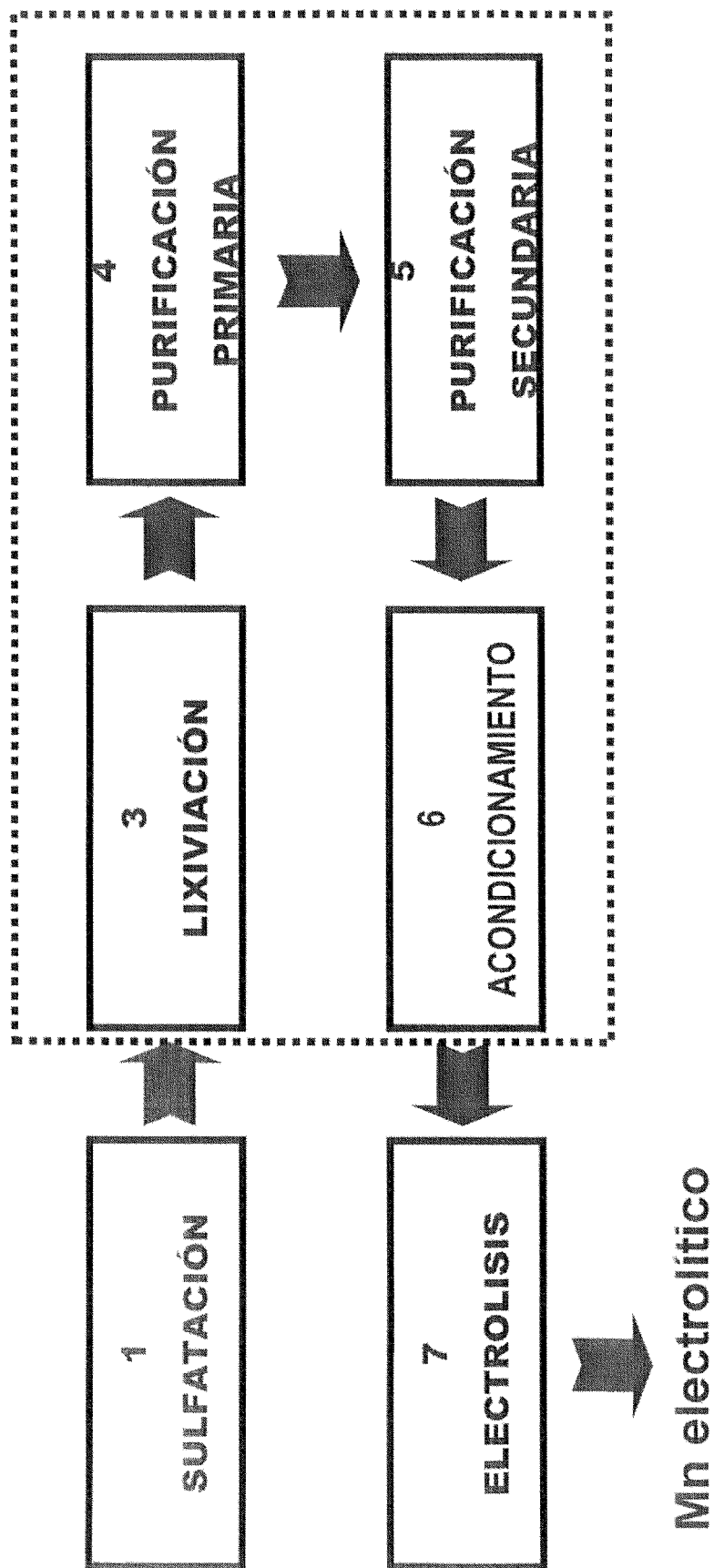


FIG. 2

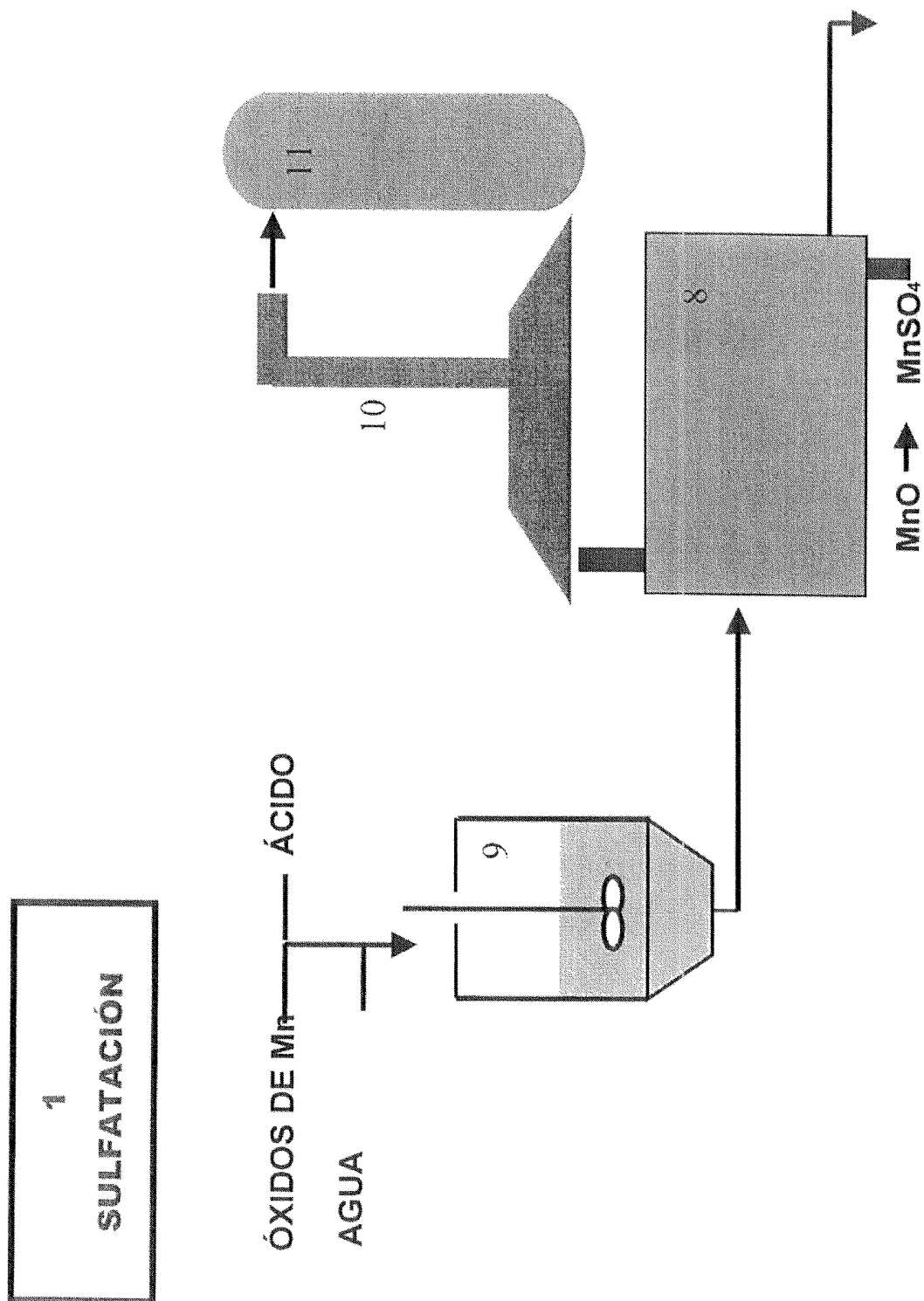


FIG. 3

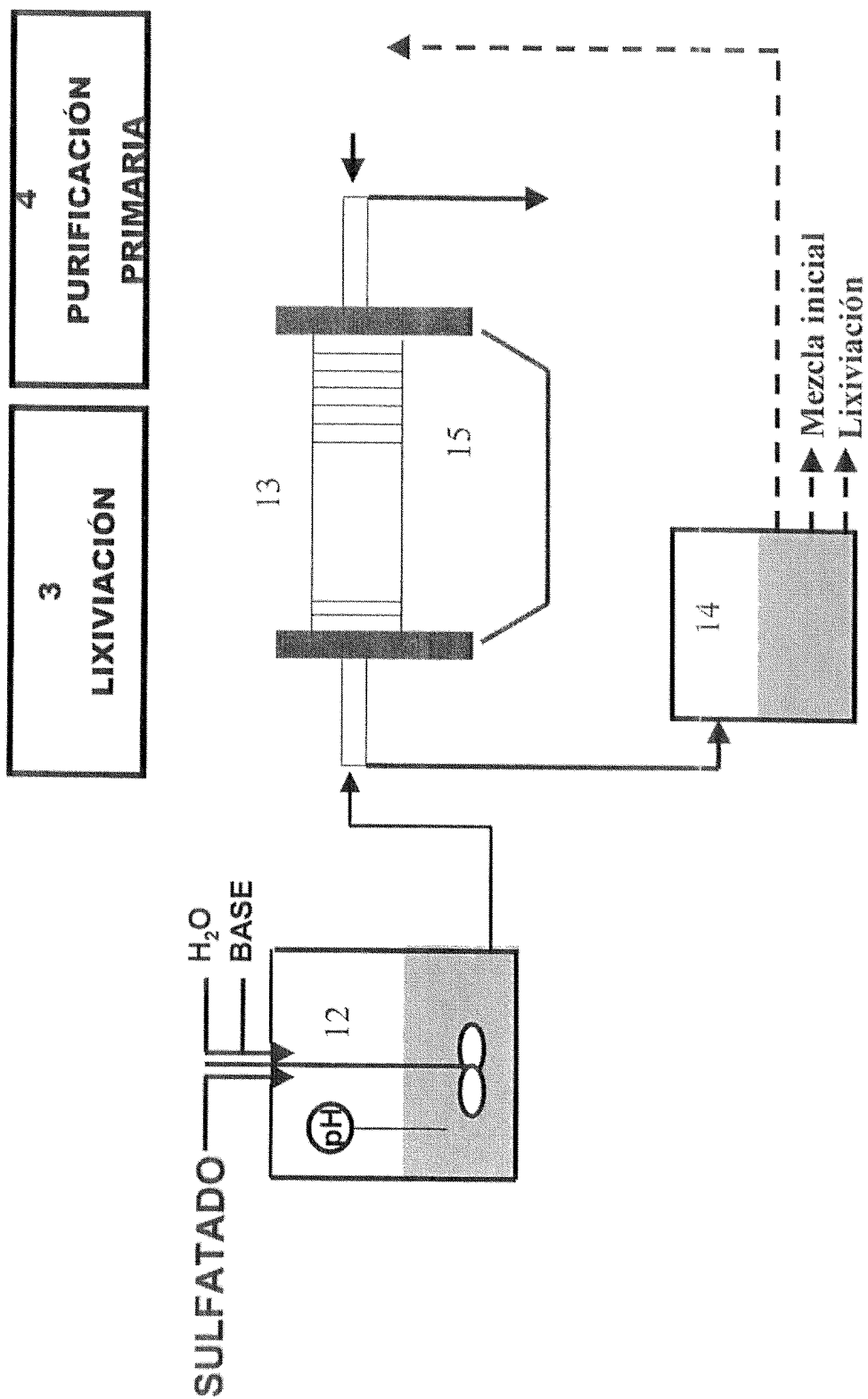


FIG. 4

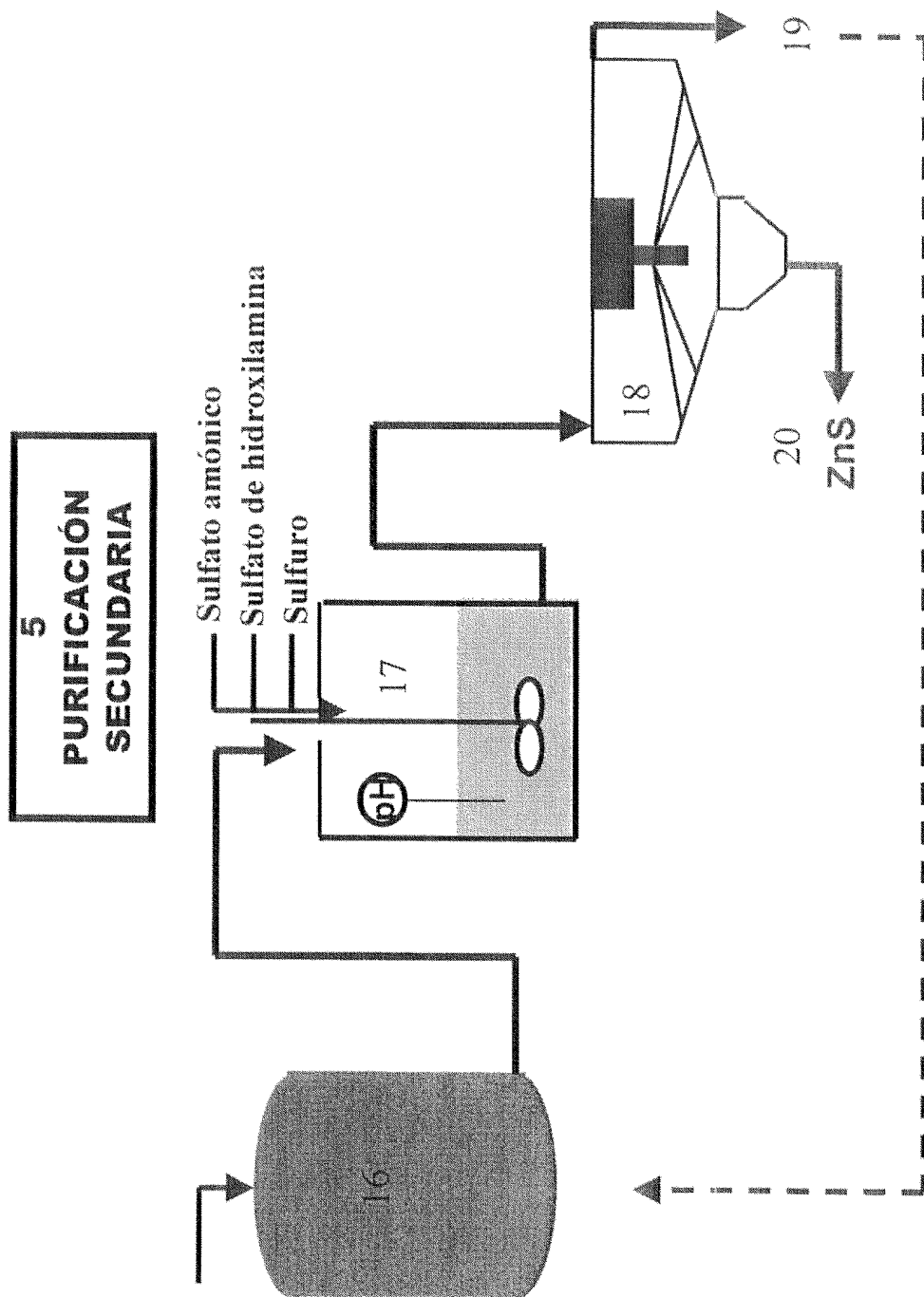
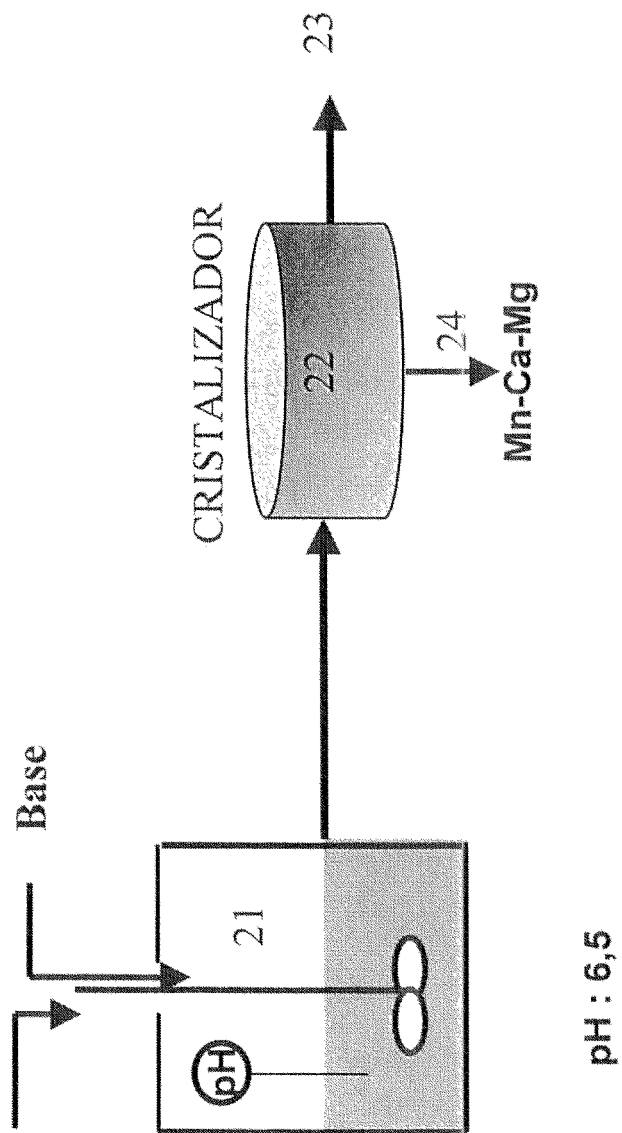
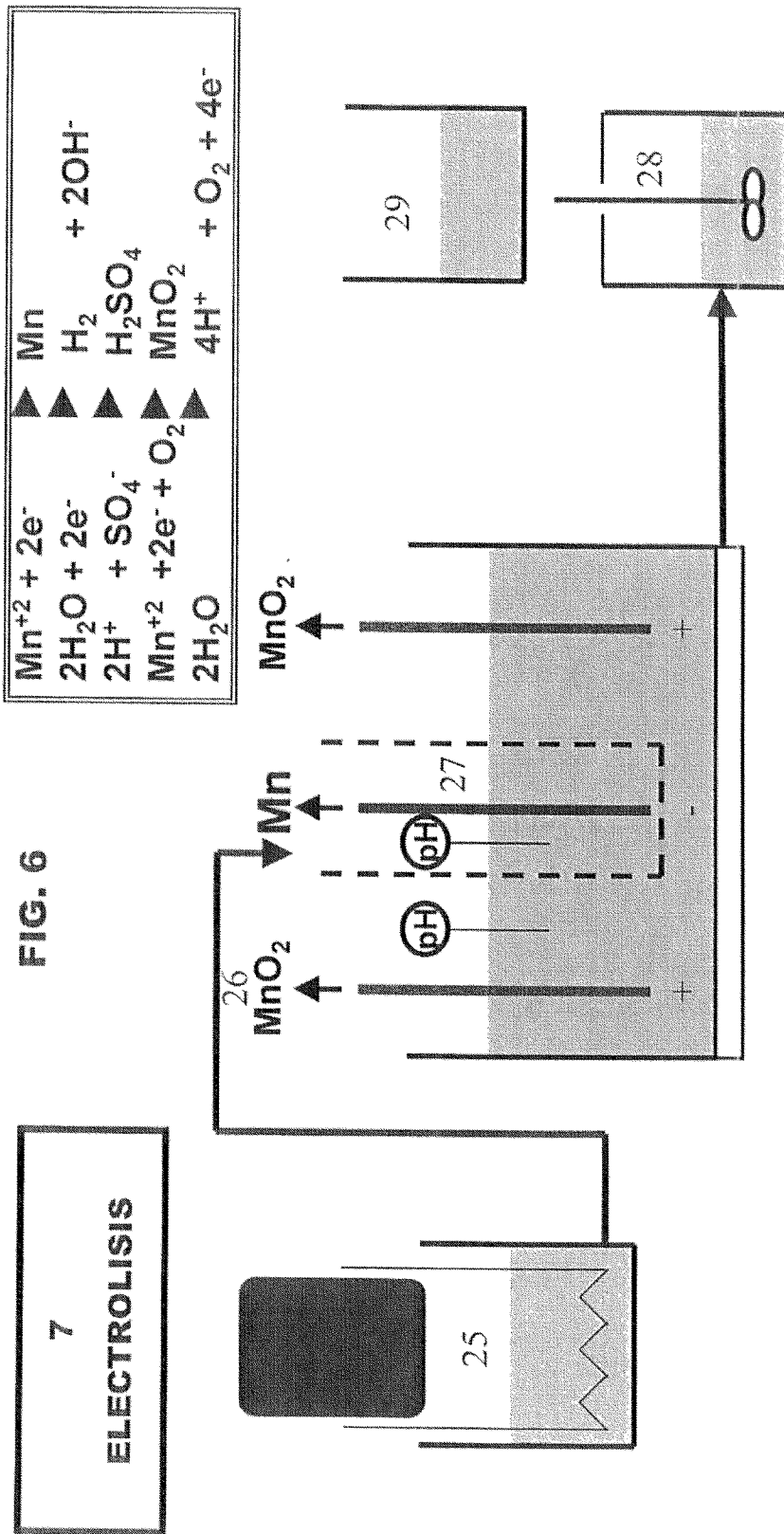


FIG. 5

6
ACONDICIONAMIENTO







OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 298 085

② Nº de solicitud: 200650037

③ Fecha de presentación de la solicitud: **04.06.2004**

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **B01D 53/73** (2006.01)
C25C 1/10 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	GB 740837 A (ELECTRIC FURNACE PROD. CO. LTD.) 23.11.1955, página 1; ejemplos 5,6.	1-6
A	ES 2113690 T3 (THERMOSELECT AG) 01.05.1998, reivindicación 1.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

31.03.2008

Examinador

M. Ojanguren Fernández

Página

1/1