

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 969 729**

51 Int. Cl.:

C22B 3/04 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 11/00 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

C22B 19/30 (2006.01)

C22B 47/00 (2006.01)

C25C 1/16 (2006.01)

C22B 26/10 (2006.01)

H01M 6/52 (2006.01)

H01M 10/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.04.2021** **E 21168148 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2024** **EP 3904546**

54 Título: **Procedimiento para recuperar componentes de baterías alcalinas**

30 Prioridad:

30.04.2020 FI 20205447

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

22.05.2024

73 Titular/es:

**FORTUM OYJ (100.0%)
Keilaniementie 2-4
02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**EKMAN, PEIK;
EKMAN, KENNETH;
KAUPPINEN, PASI;
KIVELÄ, PAULA y
LAPPALAINEN, ELINA**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 969 729 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para recuperar componentes de baterías alcalinas

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a la separación y recuperación de metales de baterías alcalinas trituradas usando lodo de ánodo (desecho de electrólisis de zinc) y otros materiales que contienen manganeso y zinc. El material comúnmente denominado negro alcalino (AKB) se solubiliza en medios de sulfato, y la razón de manganeso con respecto a zinc se ajusta. La disolución que contiene metales se procesa entonces usando métodos de cristalización e intercambio iónico para producir disoluciones de sulfato de manganeso y sulfato de zinc para varias posibles aplicaciones.

15 **Antecedentes de la invención**

La electrificación del transporte está aumentando los requisitos de almacenamiento de energía en volúmenes y capacidad. La electricidad para los vehículos eléctricos, por ejemplo, se almacena en baterías de iones de litio, que normalmente contienen litio, manganeso, níquel y cobalto. Estos metales proceden actualmente de fuentes primarias, es decir, la minería, que son procesos intensivos en energía y que agotan los recursos naturales. Con el aumento de la demanda de metales para baterías, crece la importancia de las fuentes secundarias de estos elementos. La utilización eficiente de fuentes secundarias de metales permite una producción eficiente en costes y energía de las sales de metales para baterías, al tiempo que se ahorran recursos naturales. Para el manganeso, están disponibles varias fuentes secundarias.

Una gran fuente secundaria de manganeso procede del proceso de reciclaje de baterías de zinc-dióxido de manganeso, es decir, baterías alcalinas. Se genera una "masa negra" de baterías alcalinas (negro alcalino, AKB) triturando las baterías y tamizando el material resultante para separar la carcasa y los compuestos orgánicos del material de cátodo y ánodo. Actualmente, los metales de la masa negra se recuperan por rutas pirometalúrgicas (fundición) o por combinación de tratamientos térmicos e hidrometalúrgicos. Las rutas hidrometalúrgicas normalmente implican extracciones y precipitaciones con disolventes selectivos. Según una solicitud de patente internacional, WO2013124399A1, el negro alcalino se lava en primer lugar con agua para separar el potasio como disolución de hidróxido. Luego, el negro alcalino se reduce con gas hidrógeno, seguido por una etapa de lixiviación con amoníaco que lixivia selectivamente zinc del material. El amoníaco se evapora, y el zinc se recupera como torta de filtro de hidróxido.

Entonces, el negro alcalino empobrecido en zinc se somete a una lixiviación reductora con ácido sulfúrico y cítrico, que disuelve el manganeso como sulfato de manganeso, que se separa entonces por filtración. Luego, el filtrado se mezcla con carbonato de sodio para precipitar el manganeso como carbonato de manganeso y se separa del agua residual de sulfato de sodio por filtración.

En la fase final del proceso de refinado del zinc, la electrólisis, se depositan impurezas como residuos sólidos en las proximidades del ánodo. Esta masa se denomina lodo de ánodo (AM) y se retira frecuentemente del proceso. Los principales componentes del lodo de ánodo son manganeso, plomo, zinc y cantidades menores de otros elementos tales como hierro y calcio. El lodo de ánodo está clasificado como peligroso y debe depositarse en vertederos seguros. Las rutas de utilización actuales se basan normalmente en la pirometalurgia. En las rutas hidrometalúrgicas, pueden recuperarse metales del lodo de ánodo disolviéndolo con ácido sulfúrico, separando el sulfato de plomo y otras impurezas principales como residuo sólido y purificando el sulfato de manganeso disuelto con etapas hidrometalúrgicas adicionales.

En un estudio publicado en 2019 en *Journal of Cleaner Production*, S. Lannoo *et al.* describen un proceso en el que se han usado resinas de intercambio iónico para separar trazas de cinc de un licor de manganeso altamente concentrado, que se obtuvo a partir de un proceso de intercambio de disolvente.

El documento FI127830 da a conocer un método para preprocesar una masa negra alcalina de baterías alcalinas gastadas. La masa negra alcalina preprocesada está destinada a un proceso de lixiviación para recuperar uno o más metales de la masa negra alcalina preprocesada. La invención también se refiere a un método, dispositivo y sistema para procesar una masa negra de baterías alcalinas gastadas. En este proceso, el negro alcalino se calcina en primer lugar para eliminar el grafito y los compuestos orgánicos, y luego el material resultante se lixivia con ácido sulfúrico y cítrico. Las impurezas se filtran, y la disolución resultante de sulfato de manganeso y zinc, que contiene ácido cítrico, se usa tal cual como fertilizante, o el zinc se separa como hidróxido mediante precipitación y filtración.

El documento CN 107815550 B da a conocer un método para producir sulfato de manganeso y sulfato de zinc de calidad para baterías con baterías de zinc-manganeso de desecho y usadas. El método comprende las etapas de triturar las baterías de zinc-manganeso de desecho y usadas; el material en polvo de baterías de zinc-manganeso

se disuelve, y se añaden un ácido y un agente reductor para la disolución; el pH se ajusta para eliminar el hierro y el aluminio; se separan el zinc y el manganeso, se prepara sulfato de zinc, y el zinc se extrae y se separa a través de un agente de extracción P204; se eliminan las impurezas, se añade un agente de atrapamiento de metales pesados y fluoruro, y se retiran metales pesados, calcio y magnesio; se prepara una disolución de sulfato de manganeso, se extrae y se separa el manganeso a través de P507, y entonces se concentra y cristaliza una disolución de manganeso puro obtenida, y se obtiene el sulfato de manganeso de calidad para baterías. El documento EP 2631987 presenta un método para la separación de metales en la masa negra de baterías alcalinas gastadas, comprendiendo el método las etapas de; a) proporcionar masa negra alcalina; b) lavar la masa negra alcalina con agua desionizada; c) opcionalmente someter la masa negra alcalina lavada a reducción en fase gaseosa; d) lixiviar la masa negra alcalina con una base; e) filtrar la mezcla resultante de la etapa d) con el fin de recoger la sal de zinc precipitada.

En el procedimiento según la presente invención, se evita la costosa etapa de intercambio de disolvente disolviendo AKB directamente con ácido sulfúrico para obtener un filtrado rico en manganeso y zinc. También se evita el proceso de calcinación, lo que da como resultado un menor impacto de CO₂, así como en la posibilidad de reutilizar el grafito. Al usar intercambio iónico como método de separación de manganeso y zinc, también se evitan las etapas de filtración. La razón de manganeso con respecto a zinc se ajusta con otros materiales que contienen manganeso, de modo que la razón final sea a favor de manganeso, por ejemplo, usando lodo de ánodo. Entonces, estos licores se someten a un método de cristalización en caliente y a un proceso de intercambio iónico para separar el manganeso y el zinc mediante la captura del zinc con una resina de intercambio iónico quelante y dejando la disolución del sulfato de manganeso purificada. El refinado que contiene sulfato de manganeso se drena entonces de la columna y el zinc puede eluirse de la resina. Adicionalmente, se descubre que, mediante el preacondicionamiento de la resina de intercambio iónico usando una disolución de hidróxido, se potencia la unión del zinc.

25 **Sumario de la invención**

El método para recuperar metales a partir de baterías alcalinas trituradas según la presente invención comprende las etapas de (a) lixiviar selectivamente en condiciones reductoras manganeso y zinc de negro alcalino mezclando el negro alcalino y un material que contiene óxido de manganeso y/o sulfato de manganeso con una disolución de ácido sulfúrico a una temperatura de lixiviación de 15-40 °C, durante 1-5 horas para obtener una mezcla; (b) filtrar la mezcla para obtener un filtrado de sulfato de manganeso y zinc y Pb/Ca/compuestos orgánicos como torta de filtro; (c) calentar el filtrado de sulfato de manganeso y zinc hasta una temperatura de cristalización de 70-100 °C y mantener la temperatura de cristalización bajo enfriamiento a reflujo durante al menos 30 minutos para precipitar manganeso en una forma de cristales de sulfato; (d) filtrar los cristales de sulfato y obtener un filtrado empobrecido en manganeso y finalmente; (e) solubilizar los cristales de sulfato en agua para obtener una disolución de sulfato y separar el manganeso y el zinc mediante un intercambio iónico quelante.

Las condiciones reductoras en la etapa de lixiviación selectiva (etapa a) pueden obtenerse añadiendo un agente reductor tal como peróxido de hidrógeno o dióxido de azufre durante el mezclado hasta que se disuelvan el manganeso y el zinc.

Según una realización, el material que contiene óxido de manganeso es dióxido de manganeso (MnO₂) tal como lodo de ánodo. En otra realización, el material que contiene óxido de manganeso es trióxido de manganeso.

Según una realización del método de recuperación de la presente invención, el filtrado de sulfato de manganeso y zinc obtenido en la etapa de filtración (etapa b) tiene una razón de manganeso con respecto a zinc (razón Mn:Zn) de entre 10:1 y 3,6:1.

En otra realización, el filtrado de sulfato de manganeso y zinc obtenido en la etapa de filtración (etapa b) tiene una razón de manganeso con respecto a zinc (razón Mn:Zn) de entre 7:1 y 5:1.

Según la presente invención, puede añadirse sulfato de manganeso en una fase precedente al intercambio iónico quelante para ajustar la razón de manganeso con respecto a zinc.

Si los materiales de manganeso de la alimentación contienen impurezas que precipitan a pH neutro, el pH de la mezcla que va a filtrarse en la etapa de filtración (etapa b) se ajusta para que esté entre 1,5 y 7. El pH puede ajustarse hacia arriba con una disolución de hidróxido tal como NH₄OH, NaOH o KOH, o hacia abajo con ácido sulfúrico que precede a la etapa de filtración mencionada (etapa b).

Según otra realización, el ajuste de pH puede realizarse en cualquier fase precedente al intercambio iónico quelante en etapa (e). Por tanto, la disolución de sulfato, a partir de la cual se separan el manganeso y el zinc mediante un intercambio iónico quelante, tiene un pH de entre 1,5 y 7 antes de entrar en la fase de intercambio iónico. El pH puede ajustarse hacia arriba con una disolución de hidróxido tal como NH₄OH, NaOH o KOH, o hacia abajo con ácido sulfúrico.

El negro alcalino puede lavarse antes de la etapa de lixiviación selectiva (etapa a) mezclando el negro alcalino con agua a una temperatura de entre 5 °C y 100 °C durante al menos 30 min.

5 Según una realización, el negro alcalino se mezcla con agua a una temperatura de entre 20 °C y 25 °C. En una realización, el negro alcalino se lava mezclándolo con agua durante 1-2 horas.

En el método para recuperar según la presente invención, el filtrado empobrecido en manganeso obtenido de la filtración de los cristales de sulfato (etapa d) puede devolverse a la etapa de lixiviación (etapa a).

10 Según una realización de la presente invención, se usa una resina de BPA en forma de sulfato en la etapa de intercambio iónico quelante. La resina de BPA puede precondicionarse con hidróxido de amonio, sodio o potasio.

Breve descripción de los dibujos

15 Figura 1. Un diagrama de flujo esquemático de un método según la presente invención para recuperar componentes de baterías alcalinas

Figura 2. Un diagrama de flujo esquemático de un ciclo de intercambio iónico según la presente invención

20 Definiciones

AKB significa negro alcalino, es decir, baterías alcalinas trituradas.

25 AM significa lodo de ánodo que se genera como desecho en electrólisis de zinc.

BPA es bis-picolilamina que se usa, por ejemplo, como resina de intercambio iónico.

DC significa contenido seco.

30 ICP-MS significa espectrómetro de masas de plasma acoplado inductivamente.

Ciclo IEX significa el proceso de intercambio iónico completo, que incluye precondicionamiento, carga, elución y regeneración.

35 Material que contiene Mn_xO_y , es decir, material que contiene óxido de manganeso, que puede ser, por ejemplo, lodo de ánodo o trióxido de manganeso.

MP-AES significa espectrómetro de emisión atómica por plasma de microondas.

40 Temperatura ambiente (TA) significa temperatura, que está en el intervalo de 20 °C y 25 °C.

Descripción detallada de la invención

45 Normalmente, se espera que el negro alcalino (AKB) contenga el 20-40 % en peso de grafito y compuestos orgánicos que se eliminan por quemado cuando se calcinan a una temperatura mayor de 600 °C. Se espera que el AKB calcinado contenga el 30-45 % en peso de óxido de zinc, el 25-30 % en peso de óxido de manganeso y el 7-12 % en peso de hidróxido de potasio. También contiene menos del 1 % en peso de otras impurezas tales como hierro, calcio y magnesio también en forma de óxidos. Puede suponerse que el resto es oxígeno en forma de óxidos de metal, así como humedad. El lodo alcalino (AM) contiene manganeso, zinc y plomo en forma de óxidos y calcio en forma de sulfato. Se espera que el AM contenga entre el 25-40 % en peso de agua. En forma seca, se espera que el AM contenga el 30-40 % en peso de manganeso, el 3-6 % en peso de plomo, el 2-4 % en peso de calcio y el 0,5-1 % en peso de zinc en forma de óxidos. También contiene menos del 0,2 % en peso de otros elementos tales como hierro y magnesio. Puede suponerse que el resto es oxígeno en forma de óxidos, así como humedad.

55 El procedimiento se describe ahora en detalle en referencia a los diagramas de flujo esquemáticos de las figuras 1 y 2.

60 Según la presente invención, puede lavarse negro alcalino con agua (lavado de AKB) como etapa previa opcional del proceso de recuperación. El lavado se realiza si el sulfato de manganeso obtenido como producto final en el proceso no puede contener potasio. Durante esta etapa de lavado opcional, se solubiliza hidróxido de potasio (KOH) del negro alcalino cuando se mezcla AKB con agua a una temperatura de entre 5 °C y 100 °C, preferiblemente a una temperatura de entre 20 °C y 25 °C durante al menos 30 min, preferiblemente 1-2 horas. El AKB lavado se separa entonces del agua de lavado mediante filtración, y el agua de lavado (disolución de hidróxido de potasio) puede reutilizarse para otro lote de AKB. Es posible hacer circular esta agua de lavado al siguiente lote para aumentar la concentración de KOH dependiendo del uso final de la disolución de hidróxido de potasio, tal

como cristalización.

La etapa de lavado de AKB es opcional y el negro alcalino puede usarse también tal cual.

5 En la primera etapa (etapa a) del proceso de recuperación según la invención, se lixivian selectivamente
 manganoso y zinc (lixiviación reductora) a partir de AKB mezclando AKB y material que contiene óxido de
 manganoso (material que contiene Mn_xO_y), por ejemplo, lodo de ánodo o trióxido de manganoso (Mn_2O_3) y/o sulfato
 10 de manganoso, con disolución de ácido sulfúrico. La concentración de manganoso del filtrado resultante es de 100-
 180 g/l, preferiblemente 140-150 g/l y la concentración de zinc es de 10-50 g/l, preferiblemente 20-30 g/l. El filtrado
 tiene una densidad de 1,38-1,47 g/l, preferiblemente 1,4-1,45 g/l. Por tanto, la razón de manganoso con respecto
 a zinc (razón Mn:Zn) es de 10:1-3,6:1, preferiblemente 7:1-5:1. Se añade un agente reductor tal como peróxido de
 hidrógeno o dióxido de azufre durante el mezclado hasta que se disuelven el manganoso y el zinc. Esto puede
 15 determinarse midiendo el potencial redox de la disolución. La mezcla se mantiene a 15-40 °C, preferiblemente a
 20-30 °C, durante el mezclado y el mezclado se continúa durante 1-5 horas, preferiblemente 2-3 horas.

20 Entonces, en la segunda etapa (etapa b), la mezcla se filtra obteniendo una disolución de sulfato de manganoso y
 zinc como filtrado (filtrado de sulfato de Mn/Zn) con un pH de 1,5-7, preferiblemente 2-6, y Pb/Ca/compuestos
 orgánicos como torta de filtro. La torta de filtro de Pb/Ca/compuestos orgánicos puede usarse en la producción de
 grafito como materia prima, o usarse en una fundición de plomo para recuperar plomo.

25 Si el pH no está en el área correcta, puede ajustarse, opcionalmente, hacia arriba con una disolución de hidróxido
 tal como NH_4OH , NaOH o KOH, o hacia abajo con ácido sulfúrico. El ajuste del pH se realiza para garantizar que
 el pH es correcto para el intercambio iónico, así como para precipitar las impurezas presentes en el material de
 alimentación. El ajuste del pH puede realizarse en cualquier etapa antes del intercambio iónico. En una realización,
 el ajuste de pH puede realizarse antes de la filtración del residuo de Pb/Ca/compuestos orgánicos, es decir, antes
 30 de la etapa (b). Esto puede ser ventajoso, cuando los materiales de manganoso de la alimentación contienen
 impurezas que precipitan a pH neutro.

35 En la siguiente etapa del proceso de recuperación según la invención (etapa c), el filtrado de sulfato de manganoso
 y zinc se calienta en un método denominado cristalización en caliente y lavando, lo que precipita el manganoso en
 forma de cristales de sulfato (cristales de $MnSO_4 \cdot H_2O$ en bruto). Durante esta etapa, la mezcla se calienta hasta
 70-100 °C, preferiblemente hasta 80-100 °C, y se mantiene a la temperatura requerida durante al menos 30
 minutos, preferiblemente 1-2 horas, bajo enfriamiento a reflujo para evitar la vaporización del agua, lo que podría
 conducir a que precipiten impurezas en los cristales.

40 Los cristales se separan entonces del líquido de proceso mediante filtración (etapa d), obteniendo cristales de
 $MnSO_4 \cdot H_2O$ en bruto como torta de filtro y disolución empobrecida en Mn como filtrado, que puede recircularse a
 la etapa de lixiviación reductora etapa.

45 En la siguiente etapa del proceso de recuperación según la invención (etapa e), los cristales de $MnSO_4 \cdot H_2O$ se
 solubilizan en agua hasta una concentración de manganoso deseada, preferiblemente de 80-100 g/l. Entonces, se
 separa el zinc de la disolución de sulfato de manganoso mediante intercambio iónico quelante (véase la figura 2).
 La resina de bis-picolilamina (resina de BPA; forma de sulfato) se preacondiciona en primer lugar con hidróxido de
 amonio, sodio o potasio (disolución de hidróxido) y se recibe una disolución de sulfato de amonio, sodio o potasio
 50 (disolución de sulfato) como producto y la resina se transforma en una forma de amina libre (resina de BPA; forma
 de amina libre). Entonces, el sulfato de manganoso que contiene zinc (disolución de sulfato de Mn/Zn) se hace
 pasar a través de la resina (resina de BPA; cargada con Zn). Se recibe un refinado de sulfato de manganoso como
 producto. El zinc se eluye de la resina (resina de BPA; forma de sulfato) usando una disolución de ácido sulfúrico
 al 10-30 % en peso, preferiblemente el 15-25 %, (elución con ácido sulfúrico), y se recibe un eluato de sulfato de
 zinc como producto. Después de la elución del zinc, la resina está lista para otro ciclo que comienza con el
 preacondicionamiento.

55 Según una realización de la invención, se usa otro dióxido de manganoso en lugar de lodo de ánodo en la etapa
 de lixiviación, es decir, en la primera etapa del proceso de recuperación.

En otra realización de la invención, se añade sulfato de manganoso para aumentar la concentración de sulfato de
 manganoso en el licor de proceso en cualquier etapa antes del intercambio iónico.

60 A continuación, la invención se describe con referencia a los siguientes ejemplos, que no pretenden limitar el
 alcance de la invención.

Ejemplos

65 Las composiciones de metal de negro alcalino, lodo de ánodo, óxido de manganoso y sulfato de manganoso
 usadas en los ejemplos dados a conocer se presentan en la tabla 1. Las composiciones de metal de AKB (antes y
 después del lavado), lodo de ánodo (AM), trióxido de manganoso (Mn_2O_3) y sulfato de manganoso ($MnSO_4 \cdot H_2O$)

ES 2 969 729 T3

se analizan con MP-AES y los valores se dan en mg/kg.

5 Se suspendieron 150,76 g de negro alcalino en 100 ml de agua y luego se dejaron en agitación a temperatura ambiente durante una hora y media. Después de la lixiviación, los sólidos se separaron del líquido mediante filtración. El agua de lavado se analizó con MP-AES (espectrómetro de emisión atómica por plasma de microondas, Agilent Technologies) y se presenta en la tabla 2. Es posible hacer circular esta agua de lavado al siguiente lote para aumentar la concentración de KOH.

10 Tabla 1. Composiciones de metal de AKB (antes y después del lavado), lodo de ánodo (AM), trióxido de manganeso (Mn_2O_3) y sulfato de manganeso ($MnSO_4 \cdot H_2O$) analizadas con MP-AES y valores dados en mg/kg.

Elemento	AKB	AKB, lavado	AM	Mn_2O_3	$MnSO_4H_2O$
Ca	< 5000	< 5000	20996	< 5000	1837
K	38800	8940	4669	< 5000	620
Mn	311300	328600	214020	652000	320000
Pb	< 200	< 200	28188	< 200	< 200
Zn	174100	150700	6032	< 5000	< 500

Tabla 2. Composición del lavado con agua de AKB

Elemento	mg/l
K	21500
Mn	< 5
Pb	23
Zn	< 250

15 Ejemplo 1

20 Se mezclaron 51,79 g de AM y 18,85 g de AKB lavado y secado con 50 ml de agua y 40 ml de ácido sulfúrico al 95 % en peso. Se añadieron gradualmente 30 ml de H_2O_2 al 30 % en peso durante 2 horas, tras lo cual la mezcla se dejó disolver a temperatura ambiente durante media hora. Se filtró la mezcla, y se recuperaron 130 ml de filtrado y 9,9 g de residuo y se analizaron con MP-AES. Puesto que el plomo es difícil de medir con MP-AES cuando está presente manganeso en grandes cantidades debido a señales solapantes, se midió el plomo con ICP-MS para garantizar que no se disuelve en el lixiviado. En los siguientes experimentos, se supone que el plomo no se disuelve en esta etapa. Los resultados se presentan en las tablas 3a y 3b.

25 Tabla 3a. Composición del filtrado de sulfato de Mn/Zn

Elemento	mg/l
Ca	< 500
K	3090
Mn	97100
Pb	< 30
Zn	22900

30 Tabla 3b. Composición del residuo, es decir, torta de filtro de Pb/Ca/compuestos orgánicos.

Elemento	mg/kg
Ca	32100
K	612
Mn	8480
Pb	43400
Zn	4040

Se calentaron 120 ml del filtrado de la etapa anterior hasta ebullición bajo mezclado continuo y enfriamiento a reflujo. Después de 1 hora de ebullición, se filtró la mezcla. Los cristales resultantes se dejaron secar a temperatura

ambiente y se analizaron con MP-AES. Los resultados se presentan en la tabla 4.

Tabla 4. Composición de los cristales de sulfato de manganeso

Elemento	mg/kg
Ca	< 5000
K	< 500
Mn	235000
Zn	19100

5

Se disolvieron 13 g de cristales de sulfato de manganeso en 40 ml agua y el pH se aumentó hasta 2,5 con NH₄OH al 24 % en peso. Se lavaron 10 ml de Lanxess MonoPlus TP220 (grupo funcional bis-picolilamina) con 20 ml de NH₄OH al 24 % en peso y 20 ml de agua. La disolución de sulfato de manganeso se hizo pasar a través de la resina. Se usaron 20 ml de H₂SO₄ al 20 % en peso para extraer el zinc de la resina. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 5.

10

Tabla 5. Composición del licor, refinado y eluato de sulfato de manganeso disuelto.

Elemento	Licor	Refinado	Eluato
Ca	< 500	< 500	< 60
K	1040	530	< 60
Mn	39710	27320	30
Zn	4900	< 50	6150

15 **Ejemplo 2**

Se suspendieron 23,02 de AKB lavado (DC 88,62 %) y 13,03 g de un trióxido de manganeso (Mn₂O₃) en 55 ml de agua y 20 ml de H₂SO₄ al 95 % en peso. Se añadió gradualmente H₂O₂ al 30 % en peso durante tres horas y media sin calentamiento adicional. Se ajustó el pH de la mezcla desde 4,74 hasta 5,50 con 2,11 g de Ca(OH)₂ suspendido en agua, tras lo cual se filtró la mezcla. Se recuperaron 90 ml de filtrado, se analizó con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 6.

20

Tabla 6. Composición del filtrado de la lixiviación de AKB y óxido de manganeso después del ajuste del pH.

Elemento	mg/l
Ca	< 500
K	2990
Mn	123000
Zn	29100

25

El filtrado de la etapa anterior se calentó hasta el punto de ebullición. Después de que la mezcla comenzara a formar cristales, la reacción continuó bajo enfriamiento a reflujo durante una hora. Se recuperaron 15,24 g de cristales (DC 83,75 %) mediante filtración usando equipo de filtración calentado. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 7.

30

Tabla 7. Composición de cristales de sulfato de manganeso secados de la cristalización.

Elemento	mg/l
Ca	< 5000
K	1640
Mn	290000
Zn	27000

Los cristales de la etapa anterior se disolvieron en 50 ml de agua formando un licor con pH de 6,46 y volumen de 52 ml. Antes del intercambio iónico, se preconditionó la resina con 40 ml de NH₄OH al 10 % en peso. La disolución se hizo circular a través de 30 ml de resina de intercambio iónico de bis-picolilamina durante cuatro horas. Después del intercambio iónico, se recogieron 60 ml de refinado de la columna. Se usaron 40 ml de H₂SO₄ al 20 % en peso

35

para extraer el zinc de la resina. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 8.

Tabla 8. Composición de los cristales de sulfato de manganeso disuelto, el refinado y el eluato.

Elemento	Licor	Refinado	Eluato
Ca	< 500	< 500	< 500
K	392	210	< 50
Mn	48900	31000	445
Zn	3490	< 50	3600

Ejemplo 3

Se suspendieron 22,72 de AKB lavado (DC 93,56 %) y 13,31 g de un trióxido de manganeso (Mn_2O_3) en 55 ml de agua y 20 ml de H_2SO_4 al 95 % en peso. Se añadieron gradualmente 25 ml de H_2O_2 al 30 % en peso durante tres horas. Después de la lixiviación reductora, el pH de la mezcla era de 2,27. Se retiraron los sólidos residuales de 92 ml de la disolución mediante filtración. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Composición de AKB y lixiviación de óxido de manganeso.

Elemento	mg/l
Ca	<500
K	3100
Mn	126000
Zn	28200

El filtrado de la etapa previa se calentó hasta el punto de ebullición y el agua en exceso se eliminó por medio de evaporación. Después de que la mezcla comenzara a formar cristales, la reacción continuó bajo enfriamiento a reflujo durante una hora. Se retiraron 29,97 g de cristales (DC 75,90 %) de 30 ml de licor madre mediante filtración con equipo de filtración calentado. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Composición de cristales de sulfato de manganeso secados de la cristalización.

Elemento	mg/l
Ca	< 5000
K	2730
Mn	284000
Zn	45600

Los cristales de la etapa previa se disolvieron en 40 ml de agua formando un licor con pH de 3,28 y volumen de 45 ml. Antes del intercambio iónico, se trató la resina con 40 ml de NH_4OH al 10 % en peso. La disolución se hizo circular a través 30 ml de Lanxess MonoPlus TP220 durante cuatro horas. Después del intercambio iónico, se recogieron 52 ml de refinado de la columna. Se usaron 40 ml de H_2SO_4 al 20 % en peso para extraer zinc de la resina y se recogió una serie de muestras de elución con volúmenes de 17 ml, 38 ml, 40 ml y 23 ml respectivamente. Las muestras se analizan con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Composición del licor de sulfato de manganeso disuelto, el refinado y los eluatos.

Elemento	Licor	Refinado	Eluato 1	Eluato 2	Eluato 3	Eluato 4
Ca	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500
K	655	469	< 50	< 50	< 50	< 50
Mn	72400	49000	25	68	14	< 5
Zn	10300	< 50	3570	8350	1540	<250

Ejemplo 4

Se suspendieron 23,01 g de AKB lavado (DC 88,62 %) y 30,03 g de sulfato de manganeso hidratado técnico en 80 ml de agua y 10 ml de H₂SO₄ al 95 % en peso. Se añadieron gradualmente 12 ml de H₂O₂ al 30 % en peso durante una hora. Después de la lixiviación reductora, se ajustó el pH de la mezcla desde 2,61 hasta 5,58 con 2,18 g de Ca(OH)₂ suspendido en agua. Se retiraron los sólidos residuales de 100 ml de disolución mediante filtración. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Composición del lixiviado de la lixiviación de AKB en presencia de sulfato de manganeso de calidad técnica.

Elemento	mg/l
Ca	< 500
K	2810
Mn	120000
Zn	26100

El filtrado de la etapa anterior se calentó hasta el punto de ebullición, y después de que la mezcla comenzara a formar cristales, la reacción continuó bajo enfriamiento a reflujo durante una hora. Se retiraron 19,09 g de cristales (DC 81,88 %) de 49 ml de licor madre mediante filtración con equipo de filtración calentado. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 13.

Tabla 13. Composición de cristales de sulfato de manganeso secados de la cristalización.

Elemento	mg/l
Ca	< 5000
K	1480
Mn	287000
Zn	24800

Los cristales de la etapa anterior se disolvieron en 50 ml de agua formando una disolución con pH de 6,30 y volumen de 55 ml. La disolución se hizo circular entonces a través de 30 ml de Lanxess MonoPlus TP220 durante cuatro horas. Antes del intercambio iónico, se preconditionó la resina con 40 ml de NH₄OH al 10 % en peso. Después del intercambio iónico, se recogieron 63 ml de refinado de la columna. Se usaron 40 ml de H₂SO₄ al 20 % en peso para extraer el zinc de la resina y se recogió una serie de muestras de elución con volúmenes de 16 ml, 40 ml, 40 ml y 45 ml respectivamente. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 14.

Tabla 14. Composición del licor de sulfato de manganeso disuelto, el refinado y los eluatos.

Elemento	Licor	Refinado	Eluato 1	Eluato 2	Eluato 3	Eluato 4
Ca	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500
K	517	360	< 50	< 50	< 50	< 50
Mn	60700	42600	14	144	42	5
Zn	4160	< 50	<250	3 970	1130	<250

Ejemplo 5

Se suspendieron 22,05 de AKB lavado (DC 93,56 %) en 80 ml de agua y 10 ml de H₂SO₄ al 95 % en peso. Se añadieron gradualmente 12 ml de H₂O₂ al 30 % en peso durante dos horas. Después de la lixiviación reductora, se ajustó el pH de la mezcla desde 5,65 hasta 6,59 con 4,35 g de Ca(OH)₂ suspendido en agua. Se retiraron los sólidos residuales de 90 ml de disolución mediante filtración. Se añadieron 30,89 g de sulfato de manganeso hidratado técnico al filtrado y se obtuvo una disolución con volumen de 100 ml. Se calentó la disolución resultante hasta ebullición. Después de que la mezcla comenzara a formar cristales, la reacción continuó bajo enfriamiento a reflujo durante una hora. Se retiraron 19,97 g de cristales (DC 83,89 %) de 37 ml de licor madre mediante filtración con equipo de filtración calentado. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 15.

ES 2 969 729 T3

Tabla 15. Composición del lixiviado antes de la adición de sulfato de manganeso, y los cristales de sulfato de manganeso secados de la cristalización.

Elemento	Lixiviado	Cristales
Ca	692	<5000
K	620	1560
Mn	35800	326000
Zn	3880	4960

Los cristales de la etapa anterior se disolvieron en 40 ml de agua formando una disolución con pH de 7,01 y volumen de 40 ml. La disolución se hizo circular entonces a través de 30 ml de Lanxess MonoPlus TP220 durante cuatro horas. Antes del intercambio iónico, se preacondicionó la resina con 40 ml de NH₄OH al 10 % en peso. Después del intercambio iónico, se recogieron 52 ml de refinado de la columna. Se usaron 40 ml de H₂SO₄ al 20 % en peso para extraer el zinc de la resina y se recogió una serie de muestras de elución con volúmenes de 17 ml, 40 ml, 45 ml y 20 ml respectivamente. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 16.

Tabla 16. Composición del licor de sulfato de manganeso disuelto, el refinado y los eluatos.

Elemento	Licor	Refinado	Eluato 1	Eluato 2	Eluato 3	Eluato 4
Ca	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500
K	606	330	< 50	< 50	< 50	< 50
Mn	92000	49500	< 50	100	< 50	< 50
Zn	1 140	< 50	< 250	900	365	< 250

Ejemplo 6

Se suspendieron 41,05 g de AKB lavado (DC 95 %) en 80 ml de agua y 20 ml de H₂SO₄ al 95 % en peso. Se añadieron gradualmente 25 ml de H₂O₂ al 30 % en peso durante dos horas. Después de la lixiviación reductora, el pH de la mezcla era de 4,76. Se retiraron los sólidos residuales de 90 ml de disolución mediante filtración. Se calentó el filtrado hasta el punto de ebullición y se eliminó el agua en exceso por medio de evaporación. Después de que la mezcla comenzara a formar cristales, la reacción continuó bajo enfriamiento a reflujo durante una hora. Se retiraron 26,24 g de cristales (DC 81,22 %) de 30 ml de licor madre mediante filtración con equipo de filtración calentado. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 17.

Tabla 17. Composición del lixiviado de AKB y los cristales resultantes de la cristalización.

Elemento	Lixiviado	Cristales
Ca	< 500	< 5000
K	4670	8030
Mn	81000	225000
Zn	47500	93800

Se disolvieron 6,30 g de cristales de la etapa anterior y 10,01 g de sulfato de manganeso hidratado técnico en 40 ml de agua formando una disolución con pH de 6,37 y volumen de 44 ml. Entonces se hizo circular la disolución a través de 30 ml de Lanxess MonoPlus TP220 durante cuatro horas. Antes del intercambio iónico, se preacondicionó la resina con 40 ml de NH₄OH al 10 % en peso. Después del intercambio iónico, se recogieron 52 ml de refinado de la columna. Se usaron 40 ml de H₂SO₄ al 20 % en peso para extraer el zinc de la resina y se recogió una serie de muestras de elución con volúmenes de 12 ml, 43 ml, 45 ml y 26 ml respectivamente. Las muestras se analizan con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 18.

Tabla 18. Composición del licor de sulfato de manganeso disuelto, el refinado y los eluatos.

Elemento	Licor	Refinado	Eluato 1	Eluato 2	Eluato 3	Eluato 4
Ca	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500
K	430	420	< 50	< 50	< 50	< 50
Mn	81300	59000	10	110	50	< 5
Zn	8890	< 50	< 250	8410	1780	< 250

Ejemplo 7

Se suspendieron 40,50 g de AKB lavado (DC 95 %) en 80 ml de agua y 20 ml de H₂SO₄ al 95 % en peso. Se añadieron gradualmente 25 ml de H₂O₂ al 30 % en peso durante de tres a cuatro horas. Después de la lixiviación reductora, se ajustó el pH de la mezcla desde 4,91 hasta 5,54 con 4,14 g de Ca(OH)₂ suspendido en agua. Se retiraron los sólidos residuales de 95 ml de disolución mediante filtración. Se calentó el filtrado hasta el punto de ebullición y se eliminó el agua en exceso por medio de evaporación. Después de que la mezcla comenzara a formar cristales, la reacción continuó bajo enfriamiento a reflujo durante una hora. Se retiraron 17,68 g de cristales (DC 79,36 %) de 27 ml de licor madre mediante filtración con equipo de filtración calentado. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 19.

Tabla 19. Composición del lixiviado de la lixiviación de AKB y los cristales resultantes de la cristalización.

Elemento	Lixiviado	Cristales
Ca	< 500	< 5000
K	3710	4830
Mn	65400	246000
Zn	34100	98500

Se disolvieron 8,53 g de cristales de la etapa anterior y 8,26 g de sulfato de manganeso hidratado técnico en 40 ml de agua formando una disolución con pH de 6,02 y volumen de 40 ml. Entonces se hizo circular la disolución a través de 30 ml de Lanxess MonoPlus TP220 durante cuatro horas. Antes del intercambio iónico, se preacondicionó la resina con 40 ml de NH₄OH al 10 % en peso. Después del intercambio iónico, se recogieron 42 ml de refinado de la columna. Se usaron 40 ml de H₂SO₄ al 20 % en peso para extraer el zinc de la resina y se recogió una serie de muestras de elución con volúmenes de 15 ml, 41 ml, 38 ml y 18 ml respectivamente. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 20.

Tabla 20. Composición del licor de sulfato de manganeso disuelto, el refinado y los eluatos.

Elemento	Licor	Refinado	Eluato 1	Eluato 2	Eluato 3	Eluato 4
Ca	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500
K	920	680	< 50	< 50	< 50	< 50
Mn	93800	64800	10	110	40	< 5
Zn	11500	< 50	500	8550	1980	< 250

Ejemplo 8

Se suspendieron 24,56 g de AKB y 20,36 g de AM en 55 ml de agua y 20 ml de H₂SO₄ al 95 %. Se añadieron gradualmente 25 ml de H₂O₂ al 30 % en peso durante de tres a cuatro horas. Después de la lixiviación reductora, se ajustó el pH de la mezcla desde 0,17 hasta 5,77 con 8,71 g de Ca(OH)₂ suspendido en agua. Se retiraron los sólidos residuales de 70 ml de disolución mediante filtración. Se calentó el filtrado hasta el punto de ebullición y se eliminó el agua en exceso por medio de evaporación. Después de que la mezcla comenzara a formar cristales, la reacción continuó bajo enfriamiento a reflujo durante una hora. Se retiraron 9,39 g de cristales (DC 84,35 %) de 33 ml de licor madre mediante filtración con equipo de filtración calentado. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 21.

Tabla 21. Composición del lixiviado de la lixiviación de AKB y los cristales resultantes de la cristalización.

Elemento	Lixiviado	Cristales
Ca	< 500	< 5000
K	10700	30800
Mn	104000	262000
Zn	25100	22400

Los cristales de la etapa anterior se disolvieron en 20 ml de agua formando una disolución con pH de 6,46 y volumen de 24 ml. Entonces se hizo circular la disolución a través de 30 ml de Lanxess MonoPlus TP220 durante cuatro horas. Antes del intercambio iónico, se preacondicionó la resina con 40 ml de NH₄OH al 10 % en peso. Después del intercambio iónico, se recogieron 47 ml de refinado de la columna. Se usaron 40 ml de H₂SO₄ al 20 % en peso para extraer el zinc de la resina y se recogió una serie de muestras de elución con volúmenes de 14 ml,

ES 2 969 729 T3

30 ml, 40 ml y 40 ml respectivamente. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se presentan en la tabla 22.

Tabla 22. Composición del licor de sulfato de manganeso disuelto, el refinado y los eluatos.

Elemento	Licor	Refinado	Eluato 1	Eluato 2	Eluato 3	Eluato 4
Ca	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500	< 500
K	6870	3050	< 50	< 50	< 50	< 50
Mn	54300	20900	50	440	230	100
Zn	4560	< 50	< 250	2850	1310	< 250

Ejemplo 9

Se hicieron pasar 70 ml de un licor mixto de AKB y AM a través de 40 ml de resina de intercambio iónico de bis-picolilamina sin precondicionar, tras lo cual se recuperaron 78 ml de disolución de la columna. La resina se enjuagó en primer lugar con agua y luego se eluyó con 50 ml de H₂SO₄ al 20 % en peso y se recogió una serie de muestras en alícuotas de aproximadamente 13 ml. Se analizaron las muestras con MP-AES y los resultados se encuentran en la tabla 23.

Tabla 23. Composición del licor de sulfato de manganeso disuelto, el refinado y los eluatos.

Elemento	Licor	Refinado	Eluato 1	Eluato 2	Eluato 3	Eluato 4
Ca	380	240	< 60	< 60	< 60	< 60
K	1040	500	< 60	< 50	< 50	< 50
Mn	39710	23870	< 5	10	8	< 5
Zn	4900	120	60	3200	2390	220

En la tabla 24 puede encontrarse un resumen de las diferencias de parámetros relevantes de los ejemplos 1 a 8.

Tabla 24. Resumen de parámetros usados en los ejemplos dados a conocer.

Etapas del proceso	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. 8	Ej. 9
Lavado de AKB (opcional)	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No	No
Material que contiene Mn	AM	Mn ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	MnSO ₄ · H ₂ O	MnSO ₄ · H ₂ O	MnSO ₄ · H ₂ O	MnSO ₄ · H ₂ O	AM	AM
Material de Mn añadido antes de la etapa	Lixiviación	Lixiviación	Lixiviación	Lixiviación	Cristalización	Intercambio iónico	Intercambio iónico	Lixiviación	Lixiviación
Lixiviación									
Tiempo de adición de H ₂ O ₂	2 h	3,5 h	3 h	1 h	2 h	2 h	3,5 h	3,5 h	3,5 h
Tiempo de disolución después de la adición de H ₂ O ₂	0,5 h	-	-	-	-	-	-	-	-
Temperatura	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA	TA
Ajuste del pH (opcional)	No	Sí	No	Sí	Sí	No	Sí	Sí	Sí
Cristalización									
Tiempo	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h	1 h
Intercambio iónico									
Ajuste del pH	Sí	No	No	No	No	No	No	No	No

ES 2 969 729 T3

(opcional)									
pH	2,5	6,5	3,3	6,3	7	6,4	6,02	6,46	3
Separación de Zn	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	90 %

Basándose en los experimentos anteriores, puede concluirse que el proceso funciona con o sin lavado de AKB, en varias áreas de pH y mejor con precondicionamiento de la resina al comparar los ejemplos 1-8 con el ejemplo 9, que no tenía precondicionamiento de la resina. De manera similar, el proceso funciona con diferentes fuentes de manganeso.

5

REIVINDICACIONES

1. Método para recuperar metales de baterías alcalinas trituradas que comprende las etapas de
 - 5 a. lixiviar selectivamente en condiciones reductoras manganeso y zinc de negro alcalino mezclando el negro alcalino y un material que contiene óxido de manganeso y/o sulfato de manganeso con una disolución de ácido sulfúrico a una temperatura de lixiviación de 15-40 °C, durante 1-5 horas para obtener una mezcla
 - 10 b. filtrar la mezcla para obtener un filtrado de sulfato de manganeso y zinc y Pb/Ca/compuestos orgánicos como torta de filtro
 - c. calentar el filtrado de sulfato de manganeso y zinc hasta una temperatura de cristalización de 70-100 °C y mantener la temperatura de cristalización bajo enfriamiento a reflujo durante al menos 30 minutos para precipitar manganeso en forma de cristales de sulfato
 - 15 d. filtrar los cristales de sulfato y obtener un filtrado empobrecido en manganeso
 - e. solubilizar los cristales de sulfato en agua para obtener una disolución de sulfato y separar manganeso y zinc mediante un intercambio iónico quelante.
2. Método para recuperar según la reivindicación 1, en donde el material que contiene óxido de manganeso es MnO₂ tal como lodo de ánodo.
- 25 3. Método para recuperar según la reivindicación 1, en donde el material que contiene óxido de manganeso es trióxido de manganeso.
4. Método para recuperar según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el filtrado de sulfato de manganeso y zinc obtenido en la etapa de filtración (etapa b) tiene una razón de manganeso con respecto a zinc de entre 10:1 y 3,6:1.
- 30 5. Método para recuperar según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el filtrado de sulfato de manganeso y zinc obtenido en la etapa de filtración (etapa b) tiene una razón de manganeso con respecto a zinc de entre 7:1 y 5:1.
- 35 6. Método para recuperar según la reivindicación 4 o 5, en donde se añade sulfato de manganeso en una fase precedente al intercambio iónico quelante para ajustar la razón de manganeso con respecto a zinc.
7. Método para recuperar según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la mezcla que va a filtrarse en la etapa de filtración (etapa b) tiene un pH de entre 1,5 y 7.
- 40 8. Método para recuperar según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde la disolución de sulfato, de la cual se separan manganeso y zinc, tiene un pH de entre 1,5 y 7 antes de entrar en el intercambio iónico quelante en la etapa (e).
- 45 9. Método para recuperar según la reivindicación 7, en donde el pH se ajusta hacia arriba con una disolución de hidróxido tal como NH₄OH, NaOH o KOH, o hacia abajo con ácido sulfúrico que precede a la etapa de filtración (etapa b).
- 50 10. Método para recuperar según la reivindicación 8, en donde el pH se ajusta hacia arriba con una disolución de hidróxido tal como NH₄OH, NaOH o KOH, o hacia abajo con ácido sulfúrico en una fase que precede al intercambio iónico quelante (etapa e).
- 55 11. Método para recuperar según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde el negro alcalino se lava antes de la etapa de lixiviación selectiva (etapa a) mezclando el negro alcalino con agua a una temperatura de entre 5 °C y 100 °C durante al menos 30 min.
- 60 12. Método para recuperar según la reivindicación 11, en donde el negro alcalino se mezcla con agua a una temperatura de entre 20 °C y 25 °C.
13. Método para recuperar según la reivindicación 11 o 12, en donde el negro alcalino se mezcla con agua durante 1-2 horas.
- 65 14. Método para recuperar según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el filtrado empobrecido en manganeso de la filtración de los cristales de sulfato (etapa d) se devuelve a la etapa de lixiviación (etapa a).

ES 2 969 729 T3

15. Método para recuperar según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, en la etapa de intercambio iónico quelante, se usa una resina de BPA en forma de sulfato.
- 5 16. Método para recuperar según la reivindicación 15, en donde la resina de BPA en forma de sulfato se preacondiciona con hidróxido de amonio, sodio o potasio.
- 10 17. Método para recuperar según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde, en la etapa de lixiviación selectiva (etapa a), se añade un agente reductor tal como peróxido de hidrógeno o dióxido de azufre durante el mezclado hasta que se disuelven el manganeso y el zinc.

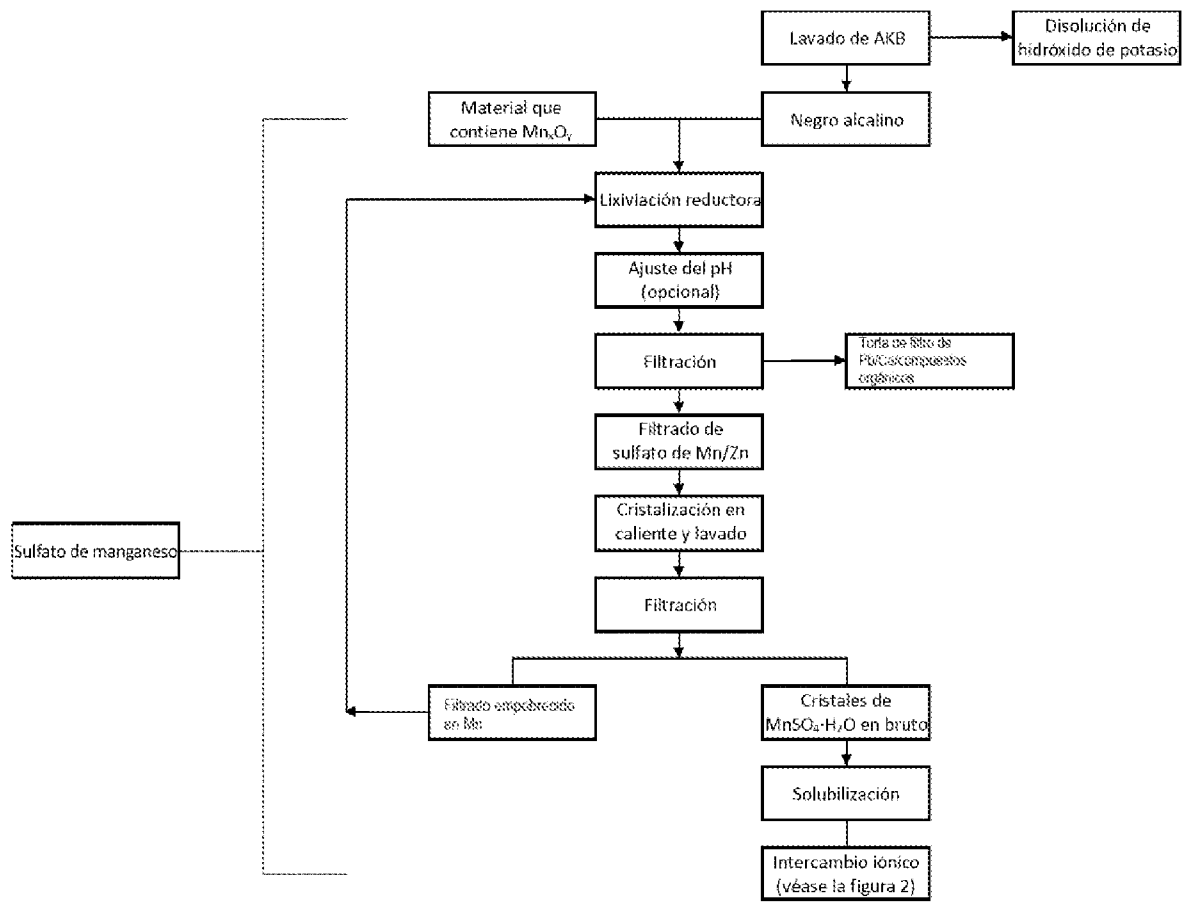


Figura 1.

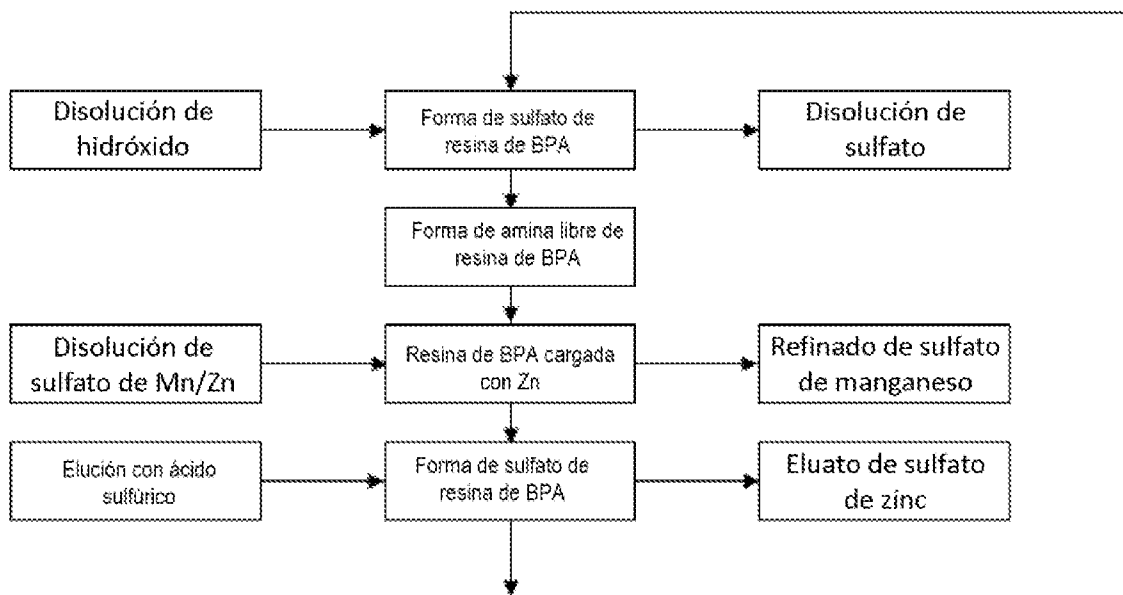


Figura 2.