

209420

P - 10.940.-

Nº. 66.606 - Case 12.733.-

209420



21 MAY. 1953

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de CHEMICAL CONSTRUCTION CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 488, Madison Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

" UN METODO DE RECUPERAR METAL POR PRECIPITACION DESDE SOLUCIONES ".-

El invento se refiere a la producción de metales no ferrosos a partir de sus sales. En general trata de los metales no ferrosos entre el cadmio y la plata inclusive en la serie de las fuerzas electromotrices, capaces de formar con amoniaco un ión complejo. Más

5

209420

21 MAY 1953



5 particularmente, el invento se refiere a un nuevo método hidrometalúrgico de llevar a cabo una reducción química por el cual puede obtenerse tal metal en forma de polvo metálico a partir de una solución que contenga una sal del mismo, más fácil y rápidamente, con mayores rendimientos y más pureza.

10 Las sales de los ácidos minerales de los metales arriba descritos se disuelven en agua para producir soluciones algo ácidas. Tales sales de cobalto y de níquel, por ejemplo, forman soluciones que tienen condiciones ácidas que se aproximan a 2,5 - 5 pH. La reducción directa por gas de tales soluciones para precipitar los iones de cobalto o níquel metálicos como polvo puede ser iniciada, pero, desde el punto de vista práctico, el
15 proceso es inútil. Las condiciones de la solución cambian rápidamente a otras en las cuales cesa la precipitación del metal. Por consiguiente, se ha dirigido la atención hacia la precipitación de tales metales en forma de polvo metálico desde soluciones en las cuales se crean medios
20 para impedir un aumento en el contenido ácido o en las cuales el metal está en la forma de algún ión de un complejo metálico susceptible a la reducción por gas.

25 En el pasado, la comercialización de operaciones similares no era completamente satisfactoria por varias razones. Entre ellas figuraba el hecho de que el producto precipitado no era uniforme y en el tamaño de sus partículas. Además, en algunas condiciones, el polvo fino o esponjoso tenía tendencia a adherirse al revesti-

209420



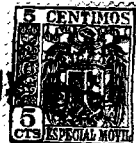
miento interior del recipiente de reducción. Otras condiciones daban como resultado la formación de una hoja del producto precipitado. Cuando se evitaron estas dificultades, el polvo producido era de forma irregular y de baja densidad, haciendo difícil el lavado o el empleo como polvo, o su función. El tratamiento de reducción, además, requería extensos periodos de tiempo para obtener rendimientos adeptables.

Por consiguiente, sigue existiendo demanda para un proceso niurometalúrgico comercialmente factible, para recuperar un metal no ferroso, particularmente cobre, cobalto y níquel, en forma de polvo por reducción con gas de su solución salina, con tal de que el procedimiento pueda hacerse más rápido y que produzca polvos de tamaño más uniforme, satisfactoriamente puros, de fácil recogida.

Un objeto de este invento, por consiguiente, es crear un método de esta clase. Otro objeto es el de crear un procedimiento por el cual los metales arriba descritos pueden ser recuperados en forma separada, de contextura satisfactoriamente uniforme y con tamaño de partículas satisfactorio. Tal polvo debe ser capaz de una fácil recogida, de lavarse y de secarse. Otro objeto es el de crear un método de recuperar metales por reducción con gas de soluciones que contienen sus sales, en el cual la reducción es más rápida o se realiza a temperaturas o presiones manores que las que hasta ahora se creyó que eran practicables. Todavía otro, e importante, objeto del invento es el de evitar la formación de hoja

209420

21 MAY



metálica e impedir la adherencia del polvo metálico a las paredes del recipiente de reducción.

5 Sorprendentemente, en vista de la falta anterior de éxito, la consecución de los objetos de este invento se ha logrado de un modo sencillo y eficaz. En general, el procedimiento consiste en añadir a una solución acuosa de una sal metálica, un material capaz de formar un ión metálico complejo, que puede ser reducido por gas en las condiciones de funcionamiento, y luego en llevar a cabo esta reducción en presencia de polvo metálico previamente formado. Aunque el procedimiento del invento es esencialmente sencillo, consiste en una serie de operaciones. Cada una de ellas debe hacerse en condiciones especificadas para producir resultados óptimos.

15 La solución a tratar puede ser cualquier solución de una sal soluble, no refiriéndose el presente invento a su origen. Sin embargo, en la práctica comercial la solución será generalmente de naturaleza acuosa y habrá resultado de alguna lixiviación anterior de un mineral, un concentrado de mineral, un subproducto de una fábrica, chatarra o algún otro origen. En tales casos, la solución será generalmente una solución con sal amoniacal o una solución en ácido sulfúrico. En soluciones básicas, el metal no ferroso se encontrará comercialmente como sulfato o carbonato. En soluciones ácidas, pueden encontrarse iones de sulfato, fluosilicato o de acetato.

25 Son conocidos los métodos para obtener so-

209420



luciones de estas sales, comercialmente libres de metales diluyentes. Como se ha hecho observar, sin embargo, el presente invento no se refiere al origen de la solución. Estos hechos se hacen notar simplemente como indicadores del tipo más probable de soluciones que precisan ser tratadas, cualquiera que sea su origen.

5
10
15
20
Considerando primero el caso de las soluciones básicas ha de observarse que en soluciones que tienen un pH por encima del neutro, los metales en cuestión forman con una amina adecuada, iones complejos o "aminas" del tipo $Me(AM)_x^{++}$ en el cual "me" representa el metal "Am" la amina, y el valor del entero "x" puede variarse ampliamente. Además, estas aminas, en los casos de los metales ilustrativos, pueden tratarse con un gas reductor adecuado para dar polvo metálico cuando el valor de x está por encima de 1,5 aproximadamente. Por consiguiente, cuando se tratan soluciones amoniacaes, la primera operación es añadir a la solución una cantidad suficiente de una amina para asegurar la formación de la ammina o ión complejo.

25
Después de la formación del ión complejo, la solución resultante se lleva a la forma de una papilla por la introducción de un polvo del metal a precipitar. Es satisfactorio polvo de cualquier origen, con tal de que tenga las características que luego se exponen. El procedimiento puede llevarse a cabo por tandas o de un modo continuo. En cualquier caso, una vez que ha comenzado la operación, el polvo metálico precipitado puede

209420



emplearse él mismo para los fines del presente procedimiento, es decir, reteniendo o devolviendo al ciclo polvo procedente de operaciones anteriores.

5 La experiencia ha mostrado que algunos
5 polvos metálicos son más adecuados y eficaces que otros. Las características que hay que tener en cuenta son el tamaño, la densidad a granel y la actividad. La densidad a granel es una medida de la irregularidad. El polvo consistente en granos esféricos tiene una densidad a granel
10 de unos 4 grs. por c.c. mientras que el polvo que es dendrítico o que consiste en agregados aglomerados de modo suelto, de partículas más finas, puede tener una densidad tan pequeña como de 0,4. Durante la reacción de reducción, el polvo metálico llevado a la forma de papilla
15 crece por precipitación sobre sus superficies. Por consiguiente, son de la máxima eficacia los polvos con gran superficie por unidad de peso. Como quiera que tales polvos son también de pequeña densidad, la cantidad necesaria de polvo se mide mejor como volumen de polvo más bien que
20 como peso de polvo, la eficacia del polvo depende no solo de su área superficial, sino también de la naturaleza de esta superficie. Por ejemplo, las películas de óxido y otras retardarán la reacción hasta que sean eliminadas por reducción o lixiviación.

25 El polvo empleado debe ser más fino de 20 mallas y con preferencia más fino de 150 mallas. Es de la

209420



máxima importancia la mayor finura cuando las partículas
iniciales son esféricas y tienen una gran densidad a
granel. Deben manejarse también de modo que se reduzca
al mínimo la contaminación de su superficie. Aún cuando
5 tan poco como aproximadamente 0,5 a 5 mls./l de polvo,
dependiendo de su finura, y regularidad y actividad, ten-
drán un efecto perceptible en la reducción, pueden em-
plearse cantidades mayores hasta aproximadamente 15 a 150
mls./l sin efecto adverso que no sea un ligero aumento
10 en el polvo requerido para la agitación y una ligera dis-
minución en la capacidad del aparato.

La cantidad de polvo requerida depende
también de la cantidad de metal a precipitar. Las canti-
dades dadas son para soluciones normales que contienen
15 desde aproximadamente 50 a 100 grs. de metal por litro.
Para soluciones diluidas la cantidad de polvo precisa
será algo menor. Por ejemplo, solamente aproximadamente
la mitad de polvo se precisa para una solución con 10
grs. por litro que para una con 50 grs. por litro.

20 Debe controlarse la pureza del polvo pre-
viamente formado. " fin de hacer un polvo metálico acep-
table, el polvo previamente formado no debe contener tan-
to de cualquier impureza que cuando se diluya con el me-
tal recién depositado la mezcla resultante exceda del lí-
mite, para esa impureza, impuesto por las especificacio-
25 nes del mercado. Así, cuanto mayor sea la proporción de
polvo preformado usada por unidad de nuevo metal obteni-
do, mayores serán los requisitos en cuanto a la pureza

209420



planteados al polvo preformado.

5 El tamaño, la densidad a granel y la actividad del polvo metálico empleado al preparar la papilla influyen, en cierta medida, sobre las temperaturas y presiones operativas. En general, cuanto más fino, más ligero y más activo sea el polvo, tanto menor puede ser la temperatura y la presión parcial del gas reductor. La temperatura y la presión específicas empleadas serán controladas por el metal a precipitar. En la mayoría de los
10 casos, sin embargo, la temperatura oscilará desde unos 93° C. a unos 260° C., requiriendo los metales más activos mayores temperaturas. La presión parcial del gas reductor oscilará desde aproximadamente una atmósfera a tanto como 70 kgs./cm² o más. Aún cuando pueden emplearse
15 mayores temperaturas y presiones, no son ni necesarias ni deseables, ya que se requerirán aparatos especiales lo cual, a su vez, aumentará el coste del equipo. Su empleo además, elimina una de las ventajas del presente invento, es decir, el uso admisible de menores temperaturas.

20 Pueden emplearse en el proceso muchos gases reductores comunes. Sin embargo, es esencial evitar los gases reductores que contienen elementos, tales como el azufre, que reaccionan con el metal de interés para formar compuestos indeseables. Comercialmente, por consi-
25 guiente, esto limita la elección principalmente al hidrógeno, al monóxido de carbono y a mezclas de los mismos. Los gases diluyentes inertes no afectan de modo adverso a la reducción, pero si reducen la capacidad del aparato.



Siempre que se disponga de él es preferible el hidrógeno. Particularmente es esto cierto en el caso de níquel, por ejemplo, el cual, con monóxido de carbono forma compuestos de carbonilo que solo con dificultad pueden ser convertidos a metal y que son de naturaleza muy nociva.

5

La introducción de hidrógeno u otro gas reductor en la papilla de polvo metálico puede realizarse de varios modos. Puede añadirse directamente a la autoclave u otro recipiente de presión, agitado, a presión adecuada para asegurar una absorción adecuada. Por el contrario, puede ser recogido por absorción sobre el polvo directamente añadiendo luego la solución que contiene el metal. Esto último es una característica adicional del presente invento. Es un procedimiento excelente porque permite controlar de modo exacto la cantidad de hidrógeno presente. De este modo, si por alguna razón es indeseable precipitar todo el metal contenido en la solución, la cantidad de gas disponible para la precipitación del metal puede controlarse de modocuidadoso.

10

15

20

El procedimiento del invento da una forma muy útil de recuperar metales del grupo antes descrito a partir de sus soluciones salinas individuales. La recuperación de, sustancialmente, todo el metal en solución puede obtenerse en un polvo uniforme muy fino y con gran rendimiento. La presencia del polvo, además, permite la precipitación completa del metal con ausencia sustancial de formación de hoja y chapeado sobre las paredes del recipiente de reducción. Las temperaturas y las presiones,

25

209420



así como los tiempos de reacción, son menores que las usadas en cualquier tentativa de reducción anterior, y la eficacia general es superior a todo lo realizado hasta ahora.

5 Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la eficacia del procedimiento.

EJEMPLO 1.

10 Una solución amoniacaal acuosa que contiene unos 80 grs. de níquel como sulfato de níquel, unos 200 grs. por litro de sulfato amónico y unos 35 grs. de NH_3 por litro de solución se carga en un auto-clave con polvo de níquel de -150 mallas, este último en cantidad de
15 150 mls. por litro de solución. La papilla se agita continuamente y se calienta a unos 204°C . Se admite luego hidrógeno a presión hasta que la presión total sea de unos 63 kgs./cm^2 , siendo la presión parcial de hidrógeno de unos 28 kgs./cm^2 . Cuando se condujo una serie de ensayos en los cuales la presión y la temperatura, según se
20 han definido, se mantienen durante periodos de tiempo diferentes, que varían desde 10 minutos hasta 60 minutos, acompañadas por agitación constante, se comprueba que en aproximadamente 10 - 30 minutos, la recuperación del níquel es muy aceptable. Se obtiene hasta 99% de níquel
25 purísimo de tamaño uniforme y rino de partículas.

EJEMPLO 2.

Se repite el ejemplo 1, omitiendo el uso

209420



1955

de polvo de níquel. En 30 minutos se obtiene una recuperación de aproximadamente 50 - 70% de níquel, del cual más del 50% se adhiere a las paredes del recipiente.

5

EJEMPLO 3.

Se repite el ejemplo 1 sustituyendo el sulfato de níquel por unos 80 grs. de sulfato de cobalto, el polvo de níquel por el polvo de cobalto y usando temperaturas ligeramente superiores. Se obtiene recuperación de hasta 99% de cobalto purísimo de tamaño uniforme de partículas en desde aproximadamente 15 - 30 minutos a unos 232° C.

10

EJEMPLO 4.-

Una solución obtenida de una operación anterior de lixiviación y que contiene unos 70 grs. de cobre como sulfato de cobre y unos 75 grs. de NH_3 por litro de solución de lixiviación, se introduce en un autoclave. Luego se añade polvo de cobre de -150 mallas en cantidad de 75 mls. por litro para formar una papilla de la solución después de lo cual se agita y calienta a 103° C. Luego se introduce hidrógeno gaseoso hasta que la presión total sea de 42 kgs./cm² de los cuales la presión parcial de hidrógeno es de unos 21 Kgs./cm². Estas condiciones se mantienen durante un periodo de unos 30 minutos con agitación constante después de lo cual se interrumpe el calentamiento y se alivia la presión. El conte-

20

25

209420

21



nido se enfría y el cobre precipitado producido se separa del líquido. Se obtiene una recuperación de hasta 99% de cobre de un tamaño de partículas fino y uniforme.

5

EJEMPLO 5.

Una solución de sulfato cobaltoso que contiene 50 grs. por litro de cobalto 0,8 moles de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 3 moles de NH_3 por mol de cobalto se calentó a 218°C . y se sometió a una presión parcial de hidrógeno de 28 kgs./cm^2 . Después de dos horas de tratamiento una muestra que se tomó mostró menos de 10% de reducción del cobalto. El tratamiento se continuó durante otra hora y se obtuvo una reducción de más del 95% pero el polvo de cobalto producido era finísimo y en su mayor parte se halló sobre las paredes del auto-clave en forma de depósito esponjoso blando.

10

15

EJEMPLO 6.

A la solución del ejemplo 5 se le añadieron 4 moles del producto del ejemplo anterior por litro de solución. La papilla se trató como en el ejemplo 5. Sin embargo, una muestra tomada después de 30 minutos mostró una reducción del 95% y cuando se interrumpió el tratamiento después de una hora de reducción, esta era completa en más del 99%. El polvo metálico era fino y ligero. No se adhirió a las paredes del auto-clave. El

25

209420



tratamiento de soluciones ácidas es similar al de soluciones básicas. Sin embargo, los iones complejos metálicos son probablemente del tipo $Me(ac)_x^-$ en el cual Me representa de nuevo el metal, Ac el anión ácido y x de nuevo un entero pequeño. Las cargas negativas dependen tanto de Me como de Ac. La formación de las mismas es influida por la concentración del anión ácido que se controla por adición o formación del ácido o sus sales con amoníaco o metales alcalinos. El presente invento es también útil en este tipo de reducción. El producto es más uniforme en su tamaño y calidad y en general puede recuperarse con mayor rendimiento, en tiempo más corto y a temperaturas menores. Esto queda ilustrado en los ejemplos siguientes:

EJEMPLO 7.

Una solución acuosa en ácidos sulfúrico que contiene unos 55 grs. por litro de níquel como sulfato de níquel, unos 5 grs. por litro de H_2SO_4 y unos 40 grs. por litro de $(NH)_2SO_4$ se carga a un auto-clave y se calienta a $204^\circ C$. Se introduce luego hidrógeno hasta que la presión total sea de 53 kgs./cm^2 , siendo la presión parcial de hidrógeno de unos 28 kgs./cm^2 . Se introduce NH_3 en cantidad suficiente para mantener la acidez a aproximadamente 0,5% de ácido, conservando una concentración apreciable de iones de sulfato para impedir su conversión a bisulfatos. Después de 30 minutos, la presión es aliviada y se recoge el precipitado. Cuando se seca en

209420

21



una atmosfera reductora, se obtiene un rendimiento de a
aproximadamente 90% de niquel. El niquel producido tie-
ne un aspecto rojo y esponjoso y se adhiere en parte a
las paredes del recipiente.

E J E M P L O 8.

10 Se repite el ejemplo 6 salvo que se cargan
aproximadamente 50 mls. por litro de polvo de niquel de
-150 mallas junto con la solución en el autoclave. Se
obtiene un rendimiento de aproximadamente 99% de niquel
sin chapeado sobre las paredes del recipiente. El pro-
ducto es de tamaño de partículas más uniformes y no es-
ponjoso como en el ejemplo 7:

15 La presente solicitud, que corresponde a
la presentada en los Estados Unidos de América con fecha
28 de Mayo de 1.952, bajo el número 290.557, se acoge a
los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto-Ley
sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20

Los puntos de invención propia y nueva que

209420

21 MA



se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1º.- Un método de recuperar metal por
tratamiento con un gas reductor no sulfurante a tempera-
tura y presión elevadas para precipitar metal desde ella,
de una solución que contiene una sal de por lo menos un
metal no ferroso, teniendo dicho metal un potencial de
oxidación-reducción entre el cadmio y la plata en la serie
10 de las fuerzas electromotrices, y siendo capaz de formar
con amoníaco en solución un ión complejo que puede ser
reducido por gas, caracterizado porque antes de la reduc-
ción con gas se añade a la solución una cantidad de mate-
rial capaz de formar con el metal disuelto un ión comple-
15 jo reducible por gas y, también, metal en polvo, y el pol-
vo añadido y el precipitado se separan y recogen de la
papilla resultante.

20 2º.- Un método según se reivindica en el
punto 1º, caracterizado porque se añade a la solución des-
de aproximadamente 0,5 - 15 mls./litro del metal en polvo
por cada 10 grs./litro de metal disuelto.

25 3º.- Un método según se reivindica en los
puntos 1º ó 2º, caracterizado porque el material añadido
para formar un ión complejo reducible por gas del metal
disuelto valioso es amoníaco, sulfato amónico, ácido sul-
fúrico o una mezcla de los mismos y la solución contiene
una sal amónica del anión.

4º.- Un método según se reivindica en cual-

209420



1953

quiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el metal en polvo es sustancialmente todo el de -20 mallas, y con preferencia, de -150 mallas.

5 52.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque el polvo añadido es el mismo metal que el metal valioso dispuesto que ha de precipitarse.

10 62.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la papilla resultante se trata con preferencia con agitación suficiente para mantener sustancialmente todo el polvo en suspensión y el polvo añadido y el precipitado se separan y recogen como producto de dicha papilla.

15 72.- Un método según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque se recupera níquel o cobalto desde una solución amoniacal en la cual el metal está presente como compuesto soluble disuelto, haciéndose reaccionar dicha solución con un gas reductor, con preferencia hidrógeno, en un recipiente de reacción mantenido a temperatura y presión elevadas y estando presentes en la solución, durante el curso de la reacción, partículas de níquel o cobalto finamente divididas.

20 82.- Un método de recuperar metal por precipitación desde soluciones.

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

209420 21



La anterior Memoria consta de dieciseis
hojas y la presente escritas a máquina por una sola de
sus caras.

21 MAY. 1953
Madrid,

P. A.

Alberto de Elzaburu

Por Poder,