

16 ENE 1955

P - 26.999

K 3199.54



301129

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 HANSON-VAN WINKLE-MUNNING COMPANY, entidad norteamericana, establecida en Matawan, Monmouth, Nueva Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR CARBONATO DE NIQUEL"

5 Este invento se refiere a carbonatos de níquel y está dirigido en particular a un compuesto de carbonato de níquel de partículas cristalinas finas de hidratos de carbono de níquel de bajo contenido en impurezas y al procedimiento para producir las mismas.

Figuran registrados en la bibliografía el carbonato de níquel anhidro (NiCO_3) y sus hidratos que contienen tres moléculas de agua ($\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) y seis moléculas de agua ($\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). De acuerdo con los métodos descritos en



la citada bibliografía, la forma anhidra del carbonato de níquel puede producirse haciendo reaccionar una sal de níquel acuosa con un carbonato alcalino en un tubo cerrado a una temperatura de 140°C a 150°C, o bien haciendo reaccionar una sal de níquel acuosa con un carbonato ácido alcalino en una solución ácida en ebullición. El carbonato de níquel así producido está en la forma de un precipitado coloidal o floculento que conserva vestigios de sales y de otras impurezas con gran intensidad. La recuperación de este precipitado mediante las técnicas convencionales de filtrado y lavado no puede ser llevada a cabo de un modo eficaz y el carbonato de níquel resultante recuperado contiene una elevada concentración de impurezas por lo que es de escaso valor comercial. De un modo similar, figuran consignados el trihidrato y el hexahidrato de carbonato de níquel como productos de sales de níquel y de carbonato ácido alcalino en diferentes condiciones de reacción. Los precipitados resultantes son igualmente difíciles de manipular y rara vez se obtienen los hidratos puros a escala comercial.

Los carbonatos de níquel existentes comercialmente están generalmente en una forma básica conteniendo NiCO_3 y Ni(OH)_2 en diversas proporciones, por ejemplo $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ó $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los compuestos secos se caracterizan por sus propiedades básicas y por el tamaño relativamente grueso de partícula, que contribuye a que la reactividad química de los mismos sea escasa. Cuando están sólidos, tales compuestos tienen la forma de un polvo amorfo de diversos aspectos y composiciones, el cual se aglomera o se aglutina fácilmente. Es pues evidente que la molienda no aumenta eficazmente la reactividad química de estos carbona-

301120



tos de níquel existentes comercialmente.

5 El presente invento proporciona un compuesto de
carbonato de níquel de partículas cristalinas finas sustan-
cialmente no fracturadas de hidratos de carbonato de níquel
que tienen de aproximadamente el 38% a aproximadamente el
43% de níquel y de acuerdo con una al menos de las fórmulas
 $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se pretende en particular proporci-
onar un compuesto que tenga un contenido de impurezas sumamen-
te bajo y una parte importante de las partículas de tamaño
10 menor que el que corresponde a una abertura de tamiz de 44
micras. Esta dosificación por tamaños de partículas finas
y su ausencia inherente de características básicas aumenta
considerablemente su reactividad química, la cual no era po-
sible obtener hasta el presente partiendo del carbonato de
15 níquel existente en el comercio.

Expresado en términos generales, el compuesto de
carbonato de níquel de este invento se produce haciendo re-
accionar una sal de níquel soluble en agua, que en lo suce-
sivo se designará como una sal de níquel acuosa, con un car-
bonato ácido alcalino en un medio acuoso con agitación a una
20 temperatura comprendida entre aproximadamente 27°C y apro-
ximadamente 49°C. El carbonato de níquel resultante, que tie-
ne características de filtrado y lavado rápidos, se recupera
luego del medio acuoso.

25 Hemos comprobado que en esa gama óptima de tempe-
raturas desde aproximadamente 27°C hasta aproximadamente
49°C el precipitado de carbonato de níquel puede ser separa-
do fácil y expeditivamente de la solución en que está sus-
pendido. Este carbonato de níquel de filtrado rápido puede
30 ser lavado eficazmente para eliminar las impurezas unidas a
él, y, por consiguiente, puede obtenerse un compuesto de
carbonato de níquel con una concentración de impurezas suma-



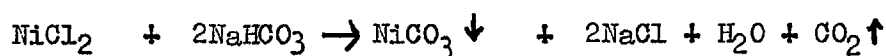
mente baja. Cuando la temperatura es inferior a las de la
gama crítica se observa que el precipitado de carbonato de
níquel resultante tiene características totalmente diferen-
tes. Apreciablemente, el color del precipitado de carbonato
de níquel cambia de ser un color normalmente verde a una co-
loración azul y el precipitado de carbonato de níquel are-
noso es sustituido por una suspensión coloidal cremosa. La
recuperación del carbonato de níquel a partir de la suspen-
sión coloidal resulta una labor extremadamente difícil en
que no puede usarse de un modo eficaz el filtrado convencio-
nal. De un modo similar, a una temperatura superior a 49°C
el precipitado de carbonato de níquel resultante es igual-
mente difícil de manipular. La masa aglutinada filtrada asu-
me en algunos casos propiedades tixotrópicas por lo que seca
en una masa dura que requiere una molienda adicional para pro-
ducir un producto en forma de polvo.

No obstante, resulta complicado mantener la reac-
ción en esa gama de temperaturas debido a la naturaleza in-
herente de la reacción química. La reacción entre la sal de
níquel acuosa y el carbonato de hidrógeno alcalino es una
reacción química endotérmica que hará disminuir la tempera-
tura del medio de reacción. Puesto que no es deseable usar
la solución a una temperatura superior a 49°C, por razones
que se analizarán más adelante esa reacción es suficiente
en algunos casos para hacer disminuir la temperatura por de-
bajo de 27°C lo que origina la formación del precipitado
no deseable. Si bien es posible mantener la temperatura den-
tro de la gama crítica durante la reacción controlada para
ello las variables de la reacción tales como la concentra-
ción de los reactivos, sus velocidades de adición y la fuen-
te externa de calor es más deseable un método más sencillo



para la producción económica del carbonato de níquel a es-
cala comercial, que garantice además la formación completa
de un producto deseable. Hemos comprobado que es posible
transformar el precipitado coloidal no deseable que se for-
ma fuera de la gama crítica de temperaturas, en el producto
del invento manteniendo la suspensión en una gama de tempe-
ratura comprendida entre aproximadamente 27°C y aproximada-
mente 49°C, una vez completada la reacción inicial. A esa
temperatura hemos comprobado que la suspensión cremosa azul
se transformará gradualmente en el tipo de carbonato de ní-
quel de filtrado rápido. Para garantizar la transformación
completa deberán dejarse transcurrir al menos diez minutos.
En general, parece ser bastante adecuado un tiempo compren-
dido entre quince y veinticinco minutos.

Para ilustrar el invento de un modo más claro, se
describe a continuación una realización actualmente prefe-
rida de este invento con referencia a los dibujos que se
acompañan. En esta realización se usan cloruro de níquel
y carbonato ácido de sodio para producir el compuesto de
carbonato de níquel de este invento. La reacción completa
de estos dos compuestos puede ilustrarse mediante la ecua-
ción química.



Es importante usar al menos una cantidad estequiométrica
de carbonato ácido de sodio en la reacción para eliminar
la formación de cloruro de hidrógeno. Hemos comprobado que
la presencia de cloruro de hidrógeno en la solución dificul-
ta la recuperación del producto deseado.



En este procedimiento se precalientan en primer lugar aproximadamente 132,5 litros de agua a una temperatura comprendida entre aproximadamente 44°C y 49°C. A esta temperatura la reacción tendrá lugar a una velocidad adecuadamente rápida y puede producirse la precipitación dentro de la gama crítica de temperaturas. No es deseable usar temperaturas por encima de esa gama, pues el bicarbonato sódico se descompondría con la posible formación de bicarbonato sódico normal Na_2CO_3 . En presencia de Na_2CO_3 se formarán ciertos carbonatos de níquel básicos que alterarán proporcionalmente la composición química y las características físicas del precipitado de carbonato de níquel. El carbonato de níquel resultante no puede ser separado y lavado fácilmente y la masa aglutinada filtrada y seca de carbonato de níquel es dura y requiere ser molida para producir un polvo.

Esa agua precalentada se introduce en un reactor 10 a través del tubo 11. En el reactor se ha provisto un agitador 12 accionado por una transmisión de velocidad variable 13. En el reactor 10 se alimentan lentamente 67,1 kilogramos de carbonato ácido de sodio a través del alimentador de tornillo 14 con el agitador 12 marchando continuamente para proporcionar una mezcla uniforme. Una vez terminada la adición de carbonato ácido de sodio al agua, se añaden lentamente a la mezcla, a través del tubo 15, 132,5 litros de solución de cloruro de níquel que tiene una concentración de níquel de 177 gramos por litro. El cloruro de níquel reacciona con el carbonato ácido de sodio vigorosamente con el desprendimiento de un gran volumen de dióxido de carbono o de ácido carbónico gaseoso. Esta reacción quí-



5 mica violenta puede ser controlada ajustando la velocidad de adición de la solución de cloruro de níquel. Una vez terminada la adición de solución de cloruro de níquel al reactor, la mezcla resultante se diluye con agua hasta un volumen total de aproximadamente 378,5 litros para facilitar la manipulación de la suspensión de carbonato de níquel. Para garantizar que se completa la reacción, se extrae una pequeña muestra de carbonato de níquel del reactor y se filtra. Puede juzgarse del grado en que está completa por el color del filtrado procedente de la muestra de mezcla. En caso de que la reacción está incompleta se obtiene un filtrado coloreado de verde que requiere carbonato ácido de sodio adicional.

15 Hemos comprobado que una cantidad traza de iones de Ba^{++} o de Ca^{++} en el sistema de reacción mejora la naturaleza física de los cristales de carbonato de níquel. Cuando tales iones están presente, los cristales de carbonato de níquel pueden ser filtrados y lavados más fácilmente. Estos iones pueden introducirse en la reacción convenientemente añadiendo aproximadamente un gramo por litro de Ba^{++} ó de Ca^{++} , en forma de sus sales solubles, a la solución de cloruro de níquel. Es importante observar que el carbonato de níquel resultante de la mezcla sembrada de Ba^{++} ó de Ca^{++} puede usarse para sembrar otros lotes de carbonato de níquel incluso aunque están ausentes los compuestos solubles de Ba^{++} y de Ca^{++} . En general, cuando se usa el reactor únicamente para la producción de carbonato de níquel, el residuo sobre las paredes y el fondo del depósito es suficiente para esta finalidad de sembrado.

30 Si se lleva a cabo la reacción dentro de la gama



crítica de temperatura, el carbonato de níquel precipitado
estará en la forma apropiada. La mezcla que contiene ese
precipitado es luego trasladada a la centrifugadora 18
abriendo la válvula 16 y con ayuda de la bomba 17. Es im-
5 portante hacer funcionar continuamente al agitador durante
toda la reacción y durante el traslado para evitar la sedi-
mentación del precipitado que es difícil volver a suspender
una vez sedimentado. La mezcla que se alimenta a la centri-
fugadora 18 es distribuída por igual sobre la superficie ex-
10 terior del cesto 19 con ayuda de un disco giratorio 21 si-
tuado en el centro de la centrifugadora. El cesto que gira
de 400 a 500 RPM debido a la acción del motor 20, recoge rá-
pidamente una capa de carbonato de níquel.

Una vez que esta masa aglutinada ha alcanzado un
15 espesor comprendido entre aproximadamente 88,9 y aproxima-
damente 101,6 milímetros sobre la pared del cesto, se interrump-
pe la alimentación de mezcla a la centrifugadora. El agua pro-
cedente del tubo 22 se usa para lavar la masa aglutinada a
fin de eliminar los productos solubles, tales como el cloruro.
20 La duración del periodo de lavado viene determinada en par-
te por la cantidad y la naturaleza de las impurezas solubles
en la masa aglutinada, pero principalmente por sus propieda-
des de drenaje.

Por otra parte, si la temperatura de la reacción
25 ha disminuido por debajo de la gama crítica, lo cual puede
producirse por el tiempo frío, por ser la reacción rápida o
por otros factores, es importante que la suspensión azul cre-
mosa sea recalentada a una temperatura comprendida entre apro-
ximadamente 27°C y aproximadamente 49°C. A esa temperatura el
30 precipitado es suspendido durante al menos diez minutos para



dar lugar a la transformación completa del producto. Solo después de esas operaciones puede ser trasladada la mezcla a la centrifugadora para la separación.

5 El ciclo de lavado va seguido de centrifugación adicional en la centrifugadora, para eliminar el agua en exceso. Subsiguientemente a la eliminación del agua se usa la paleta 23 para rascar la masa aglutinada y desprenderla del cesto 19. El carbonato de níquel húmedo y suelto pasa a través del embudo 24 al recipiente 25.

10 La masa aglutinada resultante de carbonato de níquel lavado y humedecido formada en una centrifugadora de 1.016 milímetros hecha girar durante doce minutos a 1.100 RPM tendrá un contenido de níquel de aproximadamente el 27,5%. Este producto húmedo se seca en aire caliente hasta
15 dar un polvo fino y suave que contiene aproximadamente el 38% de níquel, correspondiente a la fórmula $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Un calentamiento moderado de este polvo de níquel seco produce un cambio de color desde un verde pálido hasta un verde ligeramente amarillento. El contenido en níquel de este producto
20 calentado moderadamente es de aproximadamente el 43% lo que indica que la fórmula es $\text{NiCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. El carbonato de níquel anhidro NiCO_3 que contiene aproximadamente el 49,3% de níquel puede producirse calentando el monohidrato a una temperatura más alta. Cuando se realiza apropiadamente el calentamiento, el carbonato de níquel seco conserva durante esas
25 transformaciones sus características de finura y de fluir librement e.

En la forma seca, con o sin agua de cristalización, el carbonato de níquel producido de acuerdo con el procedimiento de este invento consiste en partículas cristalinas finas,
30 de las que una gran parte pasan por el tamiz de 44 micras de

301129



abertura de malla. Más del 90% de estos cristales de carbonato de níquel que no han sido fracturados por medios mecánicos, como por molienda, pasan por el tamiz de 44 micras de abertura de malla. Para fines de comparación, la Tabla I ilustra un análisis granulométrico de un carbonato de níquel típico de este invento, comparado con el análisis granulométrico de un carbonato de níquel típico existente comercialmente.

TABLA I

10

	Carbonato de níquel de este invento		Carbonato de níquel comercial	
	Tamiz (por aberturas de malla en micras) %		Tamiz (por aberturas de malla en micras) %	
15	En el de 250	0,1 %	En el de 250	48,5 % Acumulada
	177	0,0 0,1	177	17,0 65,6
	149	0,1 0,2	149	5,5 71,0
	104	0,8 1,0	104	7,5 78,5
	74	1,3 2,3	74	4,0 82,5
20	44	2,8 5,1	44	7,5 90,0
	A través del 44	94,9 100,0	A través del 44	10,0 100,0

25

La distribución granulométrica de nuestro carbonato de níquel varía de acuerdo con las condiciones del procedimiento. En general está comprendida dentro de las gamas que se ilustran en la Tabla I.

301129

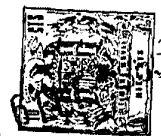


TABLA II

	<u>Abertura en micras de la malla del tamiz</u>	<u>Peso en %</u>
	250	Menos del 0,3
5	177	Menos del 0,3
	149	Menos del 0,3
	104	1 a 3
	74	1 a 3
	44	1 a 3
10	A través del 44	El resto

Este carbonato de níquel contiene bajas concentraciones de impurezas. En la Tabla III se han ilustrado análisis típicos de los carbonatos de níquel de este invento.

15

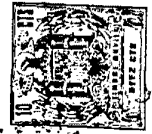
TABLA III

	<u>Porcentaje de Ni</u>	<u>38,0 - 38,5</u>
	Impurezas	%
20	Hierro	0,005 - 0,01
	Cobre	0,005 - 0,01
	Cinc	0,0005 - 0,005
	Plomo	0,0005 - 0,001
	Sulfato	Exento
25	Cloruro	0,01 - 0,02

Los productos químicos usados para producir el carbonato de níquel de este invento no quedan limitados al cloruro de níquel y al carbonato ácido de sodio. Son igualmente aplicables otras sales de níquel solubles en agua tales como el

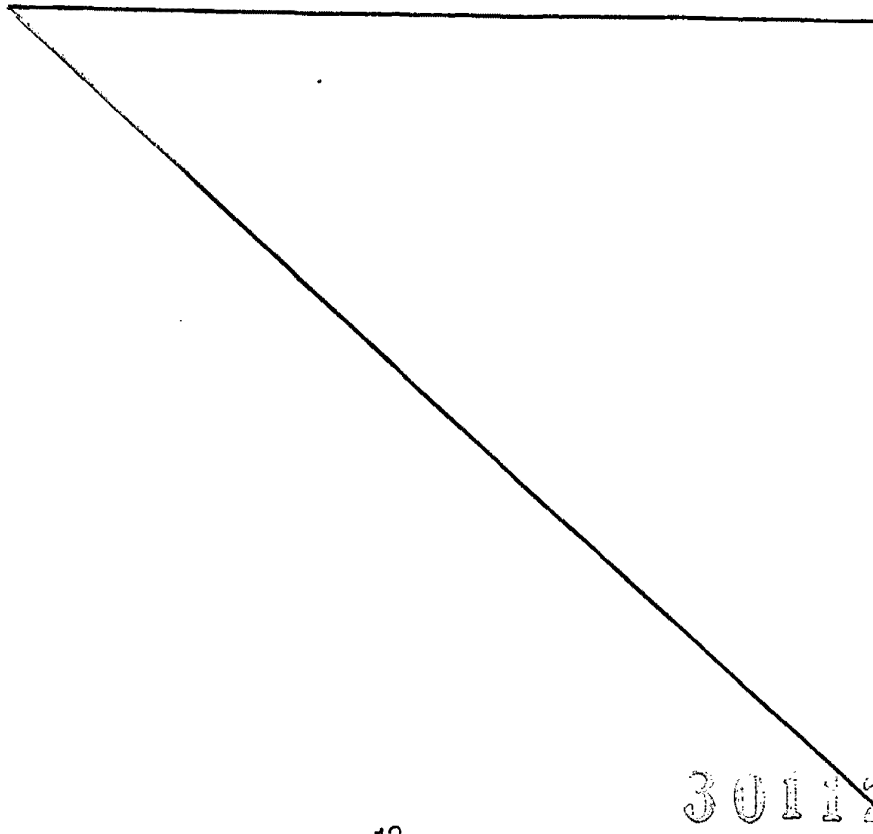
30

301420



sulfato de níquel y el nitrato de níquel. También pueden ser usados otros carbonatos ácidos alcalinos tales como el de potasio y el de litio.

5 Para ilustrar el importante efecto de la temperatura sobre las velocidades de precipitación, de filtración y de lavado, y sobre la naturaleza del carbonato de níquel secc, se describen a continuación cinco ejemplos específicos. Los resultados se han tabulado en la Tabla IV. En todos estos ejemplos se mezclaron 138 gramos de NaHCO_3 industrial con 250 mililitros de agua desionizada a una temperatura fijada. Se añadieron luego a la mezcla 250 mililitros de solución de NiCl_2 a la misma temperatura conteniendo 48,2 gramos de níquel. Una vez terminada la adición, se agitó la mezcla hasta el punto de mínima temperatura y se anotó su temperatura. Luego se
10 filtró el precipitado a través de un embudo Büchner y se lavó una vez con 250 mililitros de agua.
15





El carbonato de níquel de este invento tiene una diversidad de aplicaciones industriales. Su elevada reactividad química y su baja concentración de impurezas lo hacen especialmente atrayente como aditivo para las soluciones de niquelado para aumentar el pH sin introducir iones metálicos extraños en la solución. Por ejemplo, para elevar el pH de un baño de níquel de Vatts de 250 mililitros, partiendo de un pH de 3,5 a 60°C, con cinco gramos de nuestro carbonato de níquel el pH era de 4,8 en 30 segundos. Con una calidad comercial corriente de carbonato de níquel se requirieron 300 segundos para obtener este mismo valor del pH. La velocidad del cambio del pH con ambos carbonatos disminuye rápidamente con el carbonato de níquel de este invento llegándose a un pH de 4,92 en 180 segundos, mientras que el carbonato de níquel comercial proporcionaba un valor de 4,86 después de transcurridos 600 segundos. Las dos soluciones de niquelado de Vatts anteriormente usadas fueron filtradas en condiciones idénticas. La solución a la cual fué añadido nuestro carbonato de níquel filtró en un minuto diez segundos mientras se requirieron 18 minutos para filtrar la solución con la calidad corriente de carbonato de níquel básico.

Además de las anteriores cualidades de nuestro compuesto de carbonato de níquel en su aplicación a las soluciones de niquelado galvánico, hemos comprobado que acorta el tiempo requerido para la fabricación de compuestos químicos de níquel tales como el sulfamato de níquel y el fluorborato de níquel. Además, se obtienen productos más puros debido al bajo contenido en impure-

301129



Tabla IV

EFECHO DE LA TEMPERATURA EN LAS VELOCIDADES DE FILTRADO
Y DE LAVADO Y EN LA NATURALEZA DE LA MASA AGLUTINADA DE

CARBONAS DE NIQUEL SECO

Temp. de los Resólvi- vos	Temp. mínima después de mezclar	Color de la masa	Tempo de fil- trado	Tempo para un lavado	A + B Minutos	Naturaleza de las ma- sas Agluti- nadas húme- das	Naturaleza de la Masa Aglutinada con aire seco
			A	B			
10	3	Azul	32	25	57	—	dura
26	11	Azul-verde	9	5	14	—	pulverulenta
35	17	verde	2	2	4	—	pulverulenta
50	28	verde	3	5	8	fixotrópica	dura
70	45	verde	4	4	8	—	dura

300000



zas del carbonato de níquel de éste invento.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, con fecha 26 de Septiembre de 1.963, bajo el nº 311.681, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

10

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15

1º. - Un procedimiento para producir carbonato de níquel que tiene características de filtrado y lavado rápidos, y otras características de acuerdo con lo descrito en la Memoria, que implica hacer reaccionar una sal de níquel soluble en agua con un carbonato ácido alcalino en un medio acuoso y recuperar del medio acuoso el precipitado de carbonato de níquel resultante, caracterizado porque el medio acuoso se mantiene a una temperatura comprendida entre 27°C y 39°C durante un periodo sustancial de tiempo con anterioridad a la recuperación del precipitado.

20

25

2º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque el medio acuoso es agitado continuamente y mantenido a una temperatura comprendida entre 27°C y 49°C durante la reacción.

30

3º. - Un procedimiento de acuerdo con el punto 1, caracterizado porque el precipitado de carbonato de

301129



níquel es mantenido en suspensión y a una temperatura comprendida entre 27°C y 49°C durante al menos diez minutos antes de separar el precipitado del medio acuoso.

5

4º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 3, caracterizado porque el medio acuoso es sembrado con una cantidad traza de una sal soluble en agua de bario o calcio o con carbonato de níquel procedente de una precipitación anterior.

10

5º. - Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de los puntos 1 a 4, caracterizado porque los reactivos son cloruro de níquel y carbonato ácido de sodio.

6º. - Un procedimiento para producir carbonato de níquel.

15

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

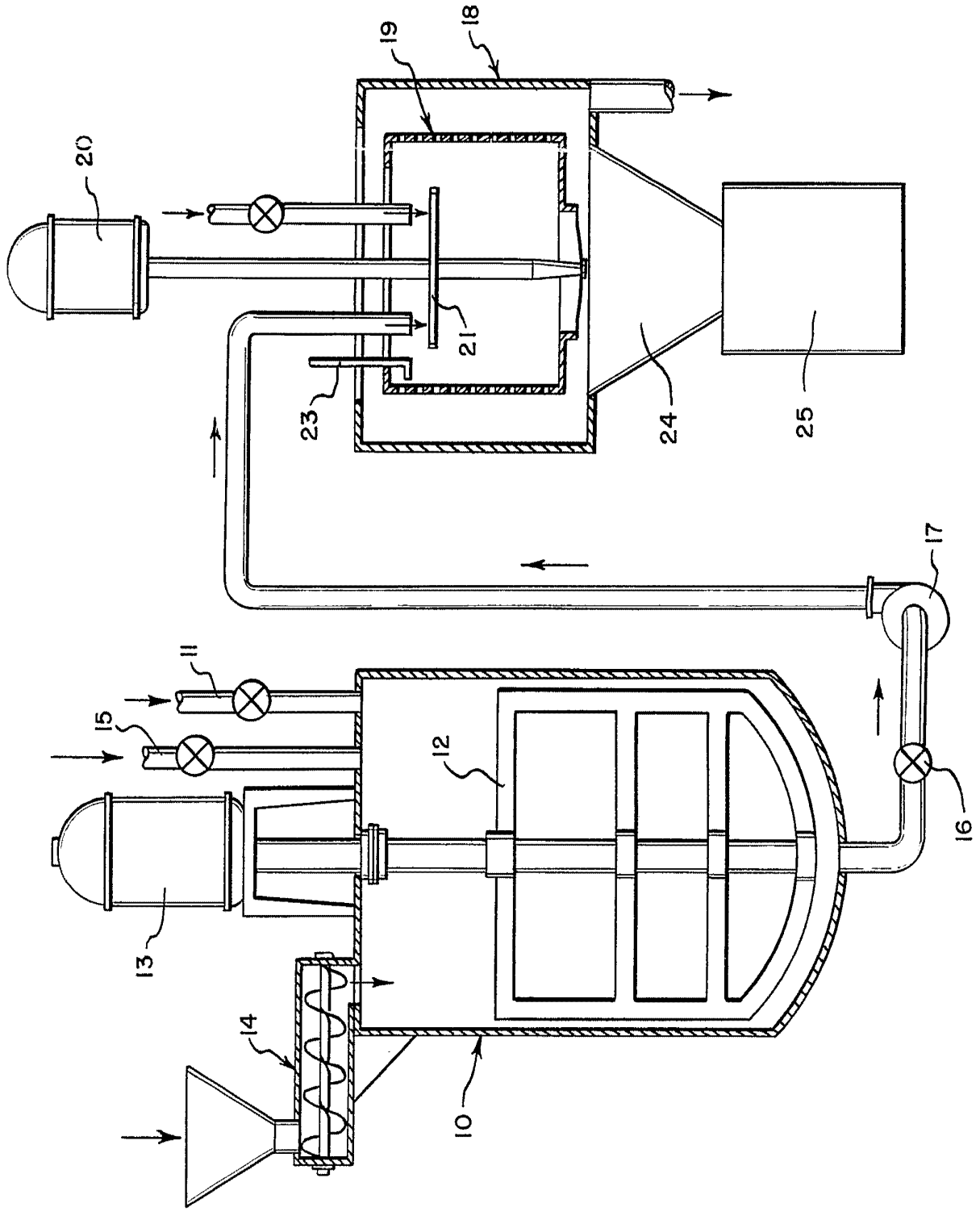
Madrid,

P. A.

16 ENE 1965

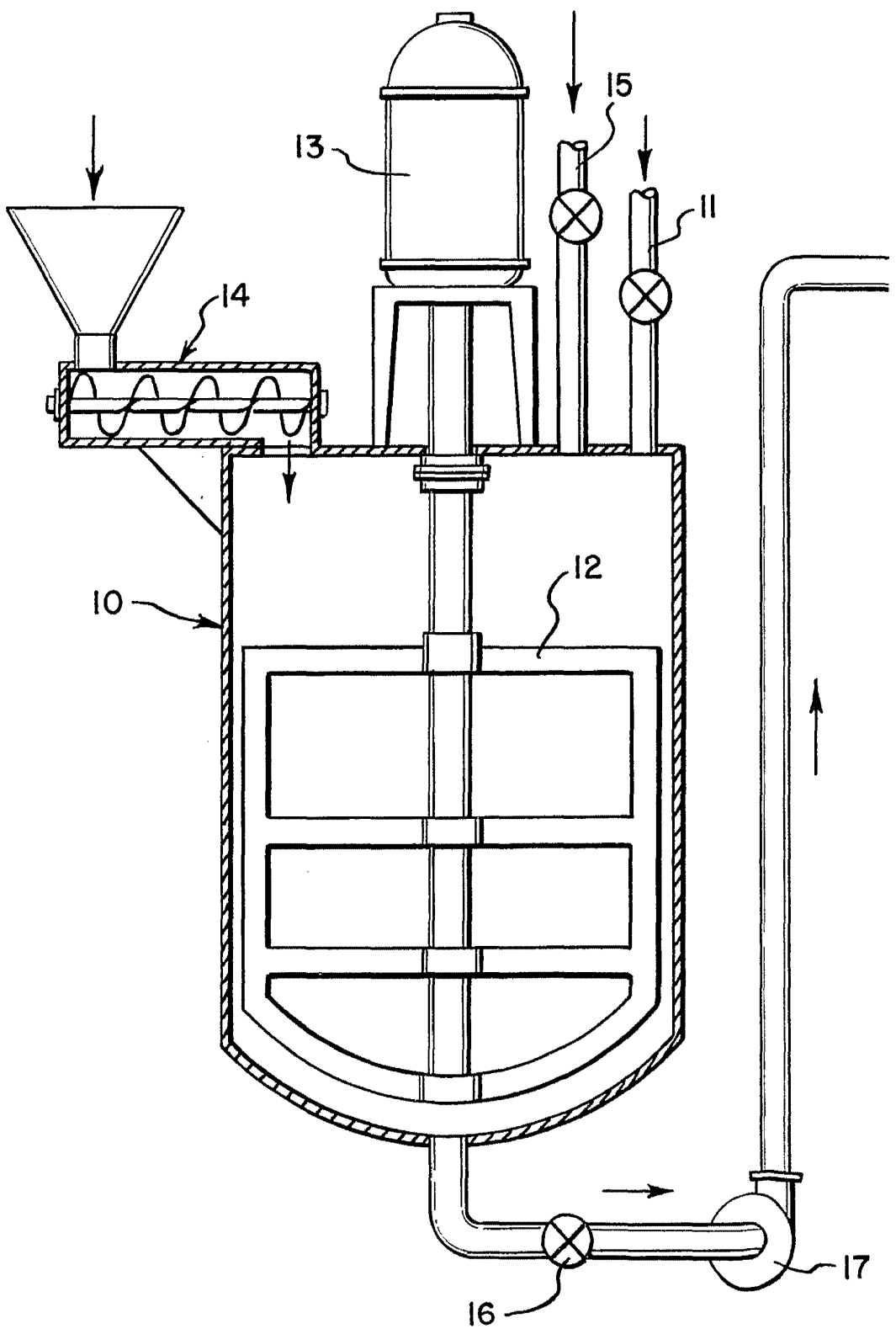
Alberto de Eizaburu
Por P. A.

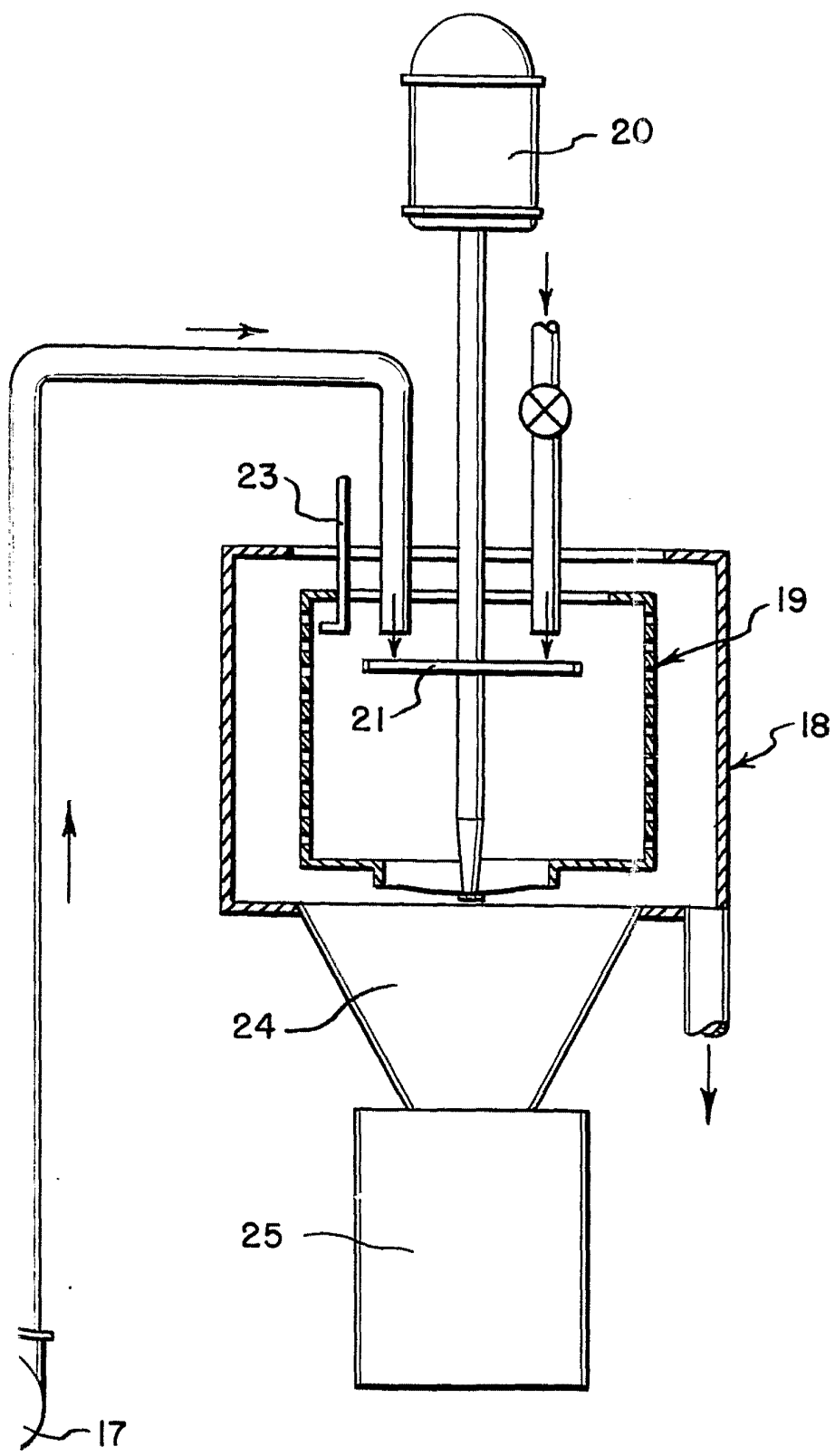
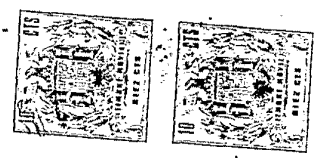
301129



301129

6/16





301129

W. L. ...