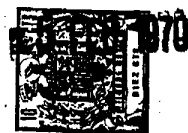


376238

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>601</u>	PATENTE DE INVENCIÓN
SUBCLASE <u>9</u>	

Ref: Le A 11 932-Sp.

Memoria Descriptiva



sobre:

Procedimiento para la eliminación de impurezas metálicas disueltas a partir de soluciones de sales de zinc.

=====

Solicitante: FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania y DUISBURGER KUPFERHUTTE, entidad alemana, residente en Duisburg, Alemania.

=====

En el tratamiento metalúrgico por vía húmeda de minerales y concentrados de zinc, residuos de pirritas y residuos que contienen zinc, se obtienen soluciones que contienen no solamente zinc sino otros metales pesados, a veces solo en pequeñas cantidades.

5.

- 2 -
376238



Estos metales deberán ser eliminados antes de que pueda recuperarse el zinc, por ejemplo, cuando se procesan residuos de piritas. Similármemente, las impurezas metálicas; por ejemplo de cobre, plata, níquel e indio que están presentes en soluciones de sulfatos, deberán eliminarse antes de que estas soluciones puedan electrolizarse para obtener zinc puro.

5. Con anterioridad, estas impurezas metálicas interferentes se han eliminado mediante los procedimientos conocidos de cementación y/o precipitación. En la cementación, se necesita una gran exceso de polvo de zinc para estabilizar el precipitado y para evitar su redisolución antes de que hayan sido eliminados los sólidos. Se forman subproductos sólidos que a su vez contienen una elevada concentración de zinc.

10. El objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para la purificación de soluciones de zinc, en el que las impurezas metálicas son eliminadas mediante un intercambiador de cationes que contiene grupos de ácido aminocarboxílico y/o de ácido iminocarboxílico como radicales intercambiadores de iones y el cual liga estas impurezas catiónicamente más fuertemente que el zinc. Estos intercambiadores serán denominados de aquí en adelante como "resinas formadoras de complejos".

15. Sorprendentemente, se ha encontrado que estas "resinas formadoras de complejos" absorben los cationes de las impurezas metálicas, por ejemplo de cobre, hierro, níquel, indio y plata, preferiblemente incluso cuando se cantidad total presente es de 0,2 % o menos, aproximadamente, basado en el zinc. El procedimiento puede reali-



zarse sin el empleo de soluciones tampón.

5. Por "soluciones de zinc" de acuerdo con la invención, se quiere dar a entender las soluciones acuosas de sales de zinc, particularmente de sales inorgánicas de zinc, tales como cloruro de zinc o sulfato de zinc, cuyas soluciones contengan otros metales (en la forma de sal).

10. El procedimiento según la presente invención proporciona soluciones de zinc de elevada pureza sin producir subproductos sólidos. Las impurezas metálicas que son absorbidas en la "resina formadora de complejos" pueden recuperarse mediante paso de un ácido fuerte, tal como ácido clorhídrico o sulfúrico, sobre el intercambiador. El efluente así obtenido contiene los iones extra-
15. ctados en una concentración mucho más elevada que la solución original. Después de la regeneración, la resina intercambiadora de iones puede usarse de nuevo en el procedimiento.

El método para llevar a cabo la presente invención puede ser como sigue:

20. El intercambiador de cationes que contiene grupos de ácido aminocarboxílico y/o de ácido iminocarboxílico, se convierte priméramente en la forma de metal alcalino-terreo, de metal alcalino o de amonio, por ejemplo poniendo en contacto aquél con una lechada de hidróxido cálcico
25. o mediante el paso de una solución de hidróxido sódico o amoniaco a través del intercambiador de iones.

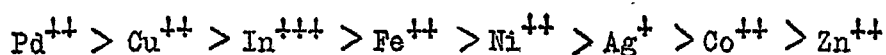
Las soluciones de sales de zinc, por ejemplo licor-
30. es de cloruro de zinc que han sido obtenidos por elaboración química por vía húmeda de piritas tostadas o soluciones de sulfato de zinc para electrólisis de zinc, se ajustan

376238



- tan a un pH ligeramente ácido, preferiblemente a un pH de 2 a 4, y a continuación se tratan con la forma de metal alcalinoterreo, de metal alcalino o de amonio de la "resina formadora de complejos" a temperaturas comprendidas entre 10 y 80°C. Por ejemplo, aquellas se filtran con preferencia a través de una columna intercambiadora de tipo conocido. La carga específica puede ser de 2 a 20 y preferiblemente de 4 a 6 partes en volumen por hora. La temperatura de las soluciones que han de ser procesadas, se ajusta con preferencia en valores comprendidos entre 60 y 70°.

- Al principio del tratamiento con el intercambiador de iones, se absorben los cationes de todos los metales presentes en la solución, lo cual significa que la "resina formadora de complejos" se convierte esencialmente a su forma de zinc. A medida que el proceso continúa, los iones zinc son desplazados por los cationes de los metales más fuertemente enlazados que están presentes como impurezas. Se ha encontrado que la resistencia de enlace de los iones metálicos decrece generalmente en el orden siguiente:



- Sin embargo, en una solución de ácido sulfúrico, el zinc y el cobalto intercambian su posición en el orden anterior.
- La solución de sal de zinc que deja la columna de "resina formadora de complejos" contiene las impurezas metálicas en concentraciones inferiores a 1 mg/l. El tratamiento se detiene cuando una impureza metálica que

forma un complejo moderadamente fuerte tal como níquel, puede detectarse en el efluente del filtro en una concentración de unos pocos mg/l. En este estado, el intercambiador saturado contiene, además de zinc, una gran cantidad de las impurezas metálicas que han sido eliminadas de la solución. La relación de distribución de los iones metálicos absorbidos depende de su concentración en las soluciones de sales de zinc, del pH y de los aniones presentes.

- 5.
10. Por ejemplo, si se han de eliminar el níquel y cobre según la invención, el níquel es el primero en aparecer en el efluente de la columna puesto que el cobre se encuentra mucho más fuertemente enlazado. Cuando se disponen dos columnas en serie, el cobre puede fijarse cuantitativamente en la primera columna junto con níquel y zinc mientras que la segunda, la columna mas grande de resina, contiene la mayor parte del níquel junto con zinc y está libre de cobre.
- 15.

20. La elución del intercambiador de iones se realiza con ácido diluido a una carga específica de 2-5 partes en volúmen por hora. Cuando, por ejemplo, se emplea ácido clorhídrico al 10 %, se utilizan alrededor de 2-2,5 partes en volúmen. El eluado puede recogerse en fracciones y subdividirse de forma que cada metal individual esté contenido casi cuantitativamente en solamente una fracción. Las primeras fracciones eluadas contienen solamente zinc y las últimas fracciones efluentes contienen zinc y ácido libre y pueden usarse de nuevo en la etapa de elución que sigue a la carga próxima.
- 25.

30. Los intercambiadores de cationes formadores de com

376238



- plejos usados en el procedimiento según la invención, pueden llevar grupos activos de ácido aminocarboxílico y/o de ácido iminocarboxílico intercambiadores de iones, cuyos ácidos carboxílicos pueden tener de 1 a 5 átomos
5. de carbono. En particular, pueden utilizarse resinas basadas en polímeros reticulados obtenidos por copolimerización de monómeros que poseen uno o más dobles enlaces olefínicos. Por ejemplo, pueden obtenerse por copolimerización de estireno y divinilbenceno, con introducción de
10. grupos de ácido aminocarboxílico y/o iminodicarboxílico. Es muy conveniente emplear intercambiadores de cationes del tipo descrito anteriormente que llevan grupos de ácido aminoacético. Si las resinas mencionadas tienen una estructura similar a una esponja que ha sido producida
15. en el curso de la obtención de las resinas, entonces estas resinas poseen igualmente una excelente resistencia, al cambio constante de medio ácido a alcalino que causa cambios en volumen, así como contra las altas temperaturas.
20. EJEMPLO 1
- En el procesado de residuos de piritas, la lixiviación del mineral con soluciones acuosas ácidas da lugar a una solución que después de la eliminación de cobre, plata, cobalto y cadmio, contiene principalmente cloruro
25. de zinc. La concentración de zinc es de 50 g de Zn por litro. También se encuentran presentes 125 mg de Ni por litro en adición a $ClNa$ y Cl_2Ca . La solución reacciona ligeramente ácida y tiene un pH de 3,9.
30. Para la eliminación y concentración simultánea de níquel, se filtran a 60-65°C, 500 l de esta solución con



376238

- una carga específica de 5 partes en volúmen por hora sobre 10 l de la forma cálcica de un intercambiador de cationes que tiene grupos de ácido iminodiacético. El efluente de la columna está libre de níquel y la resina en la parte superior de la columna toma un color verde pálido debido al níquel absorbido, moviéndose el color gradualmente hacia abajo. Después de un caudal de 400 litros, la solución contiene unos cuantos mg de níquel por litro. Al final del experimento, se encuentran presentes en el efluente de 10 a 12 mg de níquel por litro. La solución de zinc preparada contiene una media de 2 mg de níquel por litro y por consiguiente la cantidad de níquel eliminado asciende a 98 %.
- 5.
- 10.

- Una vez que la columna intercambiadora ha sido lavada, la resina saturada se extracta con 25 l de ácido clorhídrico al 10 % y el eluado se divide en 3 fracciones. 6 litros de los primeros efluentes contenían 6,2 g de Zn por litro t trazas de níquel. Los siguientes 10 litros de eluado constituían la fracción principal en la cual el níquel había sido concentrado a 5,84 g/l en adición a 54,8 g de zinc/litro correspondiente a una eliminación de 93,3 % de níquel y 2,2 % de zinc. La fracción restante de eluado contiene ácido libre, 5 a 6 g de Zn por litro y trazas de níquel se volvieron a emplear como el primer licor de arrastre para la extracción que sigue al ciclo próximo.
- 15.
- 20.
- 25.

EJEMPLO 2

- Una solución de cloruro de zinc obtenida en el procesamiento de licores de extracción de residuos de piritas y que contiene pequeñas cantidades de níquel y re-
- 30.



5. síduos de cobre además de cobalto, se filtra sobre la forma sódica de un intercambiador de cationes que porta grupos de ácido iminodiacético. El contenido de la solución es: 38,3 g de Zn/l, 1,06 g de Co/l, 0,26 g de Ni/l, 0,07 g de Cu/l y cloruro cálcico y cloruro sódico correspondientes a una concentración de 128 g de Cl/l. La solución se ajusta a un pH de 3,0 a 3,5: El intercambiador se carga a 65°C a una carga específica de 4 partes en volúmen por hora.

10. Al comienzo del tratamiento, el efluente del filtro está libre de níquel y cobre y después de un caudal de 15 partes en volúmen el níquel comienza a aparecer. Después de 23 partes en volúmen, los residuos de Ni ascienden a 15-29 mg/l y los de Cu a 1 mg/l.

15. La resina intercambiadora de iones se lava con agua y luego se extracta con 2,5 partes en volúmen de ácido clorhídrico al 10 %. Después del primer ensayo con 0,6 partes en volúmen, se eliminan como fracción principal, 1,25 partes en volúmen de eluado. En esta fracción, 20. el Cu y el Ni están presentes en concentraciones de 1,32 g de Cu/l y 4,6 g de Ni/l, de forma que se ha eliminado un 99 % y 96 % respectivamente.

25. Convenientemente, el Cu puede precipitarse de la solución preparada en forma del hidróxido que se libera del Cu y Ni por métodos conocidos y eliminándose por lo tanto.

EJEMPLO 3

30. Una solución que contiene 53 g de Zn/l y 0,2 g de Cu/l en la forma de sus cloruros y en adición 60 g de NaCl/l, se filtra a 60°C sobre la forma sódica de un in-



tercambiador de cationes que lleva grupos de ácido iminodiacético en una carga específica de 10 partes en volumen por hora.

5. Después de un caudal de 140 partes en volumen de solución, la solución de cloruro de Zn contiene menos de 1 mg de Cu/l. El intercambiador contiene 27,9 g de Cu y 34 g de Zn/l de resina. La columna de resina posee un color azul que disminuye en intensidad desde la parte superior hacia abajo.

10. Cuando la resina se extracta con 2,5 partes en volumen de HCl 3N, el Cu está altamente concentrado en 1 parte en volumen (fracción media de eluado). Esta fracción contiene mas de 99,5 % del Cu absorbido. La proporción en peso de Zn y Cu es de 0,9:1.

15. EJEMPLO 4

Una solución que contiene 60 g de Zn, 0,3 g de Cu y 0,02 g de Ag por litro en forma de los sulfatos y que tiene un pH de 3 se filtra sobre la forma sódica de un intercambiador de cationes que posee grupos de ácido iminodiacético en una carga específica de 5 partes en volumen por hora.

20. Después de un caudal de 20 partes en volumen, en el efluente del filtro puede detectarse menos de 1 mg de Cu/l y 6 mg de Ag/l.

25. Tras la extracción con 2,5 partes en volumen de ácido sulfúrico 2N, la fracción media contiene 1,8 % de Zn, 99,9 % de Cu y 70 % de Ag del licor de entrada.

- N O T A -

30. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe

376238

5 FEB 1970



- hacerse constar que las disposiciones anteriormente indi
cas, son susceptibles de modificaciones de detalle en
cuanto no alteren su principio fundamental. También se
hace constar que el invento corresponde a una Solicitud
de Patente, presentada en Alemania, con fecha 6 de febre
ro de 1969, bajo el número P 19 05 822.1, acogiéndose
por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios
Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
esencia del referido invento y por lo que se solicita Pa
tente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDI
MIENTO PARA LA ELIMINACION DE IMPUREZAS METALICAS DISUEL
TAS A PARTIR DE SOLUCIONES DE SALES DE ZINC; caracteri-
zándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para la eliminación de impure-
zas metálicas disueltas a partir de soluciones de sales
de zinc, caracterizado porque comprende poner en contac-
to la solución de sal de zinc con un intercambiador de
cationes sólido que lleva grupos de ácido aminocarboxíli-
co o iminocarboxílico.
10. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el intercambiador de iones se utiliza
en forma de una sal de metal alcalino, amonio o metal al-
calinoterreo.
15. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el intercambiador de cationes que se
encuentra cargado de impurezas metálicas se convierte
con ácido en la forma hidrógeno y se convierte luego en
la forma de metal alcalino, amonio o metal alcalinoterreo,
usándose de nuevo en el procedimiento.
20. 4ª.- Procedimiento para la eliminación de impure-
- 25.
- 30.

376238



zas metálicas disueltas a partir de soluciones de sales de zinc, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

5. Esta Memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid

25 FEB. 1970

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, y
DUISBURGER KUPFERHUTTE. A. GOMEZ ACEBO Y MODELA
Firmado: F. Hernández Ruiz