

Int. Cl.ª C 01 G

402050

402050

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE _____
SUBCLASE _____



MEMORIA DESCRIPTIVA
DE LA
PATENTE DE INVENCION

Que se solicita por 20 años para España

A favor de Empresa Auxiliar de la Industria, S.A.
entidad española domiciliada en
Madrid, Plaza de Salamanca número 8

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER, OXIDO DE CINC APTO PARA
ELECTROLISIS A PARTIR DE LEJIAS DE CINC QUE CONTIENEN
TAMBIEN COBALTO, NIQUEL, CALCIO Y OTROS IONES METALI-
COS"

del que son inventores: Prof. Dr. Angel VIAN ORTUÑO
Prof. Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ
Dr. Federico FERNANDEZ TORNERO
Lcdo. Antonio DIEZ VILCHES

Madrid, 24 ABR. 1972

402050



MEMORIA DESCRIPTIVA

de la PATENTE DE INVENCION que se solicita por 20 años para España, a favor de EMPRESA AUXILIAR DE LA INDUSTRIA, S.A. entidad española domiciliada en Madrid, Plaza de Salamanca, 8, por:

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER OXIDO DE CINCO APTO PARA ELECTROLISIS, A PARTIR DE LEJIAS DE CINCO QUE CONTIENEN TAMBIEN COBALTO, NIQUEL, CALCIO Y OTROS IONES METALICOS"

del que son inventores: Prof. Dr. Angel VIAN ORTUÑO
Prof. Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ
Dr. Federico FERNANDEZ TORNERO
Lcdo. Antonio DIEZ VILCHES

5. La creciente demanda mundial de cinc y, en general, de metales, junto con la progresiva disminución de los minerales tradicionales para su beneficio -blendas-, ha dado origen a que los sulfuros complejos y las cenizas de pirita adquieran especial significado como materias primas para obtener óxido de cinc y, a partir de éste, cinc metálico por electrolisis.

10. El empleo de estas nuevas materias primas sólo ha sido posible mediante profundas modificaciones en los métodos convencionales de tratamiento, piro e hidrometalúrgicos, de los sulfuros piríticos y complejos, con diversas variantes, según las características concretas de éstos. Así, por ejemplo, se podría disponer en la actualidad de lejías procedentes de lixiviación sulfúrica, nítrico-clorurada o acuosa de
15. cenizas obtenidas en tostación a muerte o dirigida en hornos de pisos y de lecho fluidizado, en tostación en etapas

402050



- 2 -

En lecho fluidizado, en tostación sulfatante, en tostación clorurante, etc. Igualmente, son destacables los métodos de cloruración volatilizante de las cenizas procedentes de una
20. previa tostación, o directa de los minerales sulfuros, con condensación y disolución posterior de los cloruros volatilizables.

En todos los casos se obtienen unas lejías que contienen los compuestos solubilizados y volatilizables, cuya
25. composición cualitativa y cuantitativa puede ser sustancialmente distinta según el procedimiento seguido para separar los metales de los sulfuros iniciales o de sus productos de tostación.

La separación del cobre se suele hacer sin dificultad por cementación con hierro o bajo la forma de oxiclورو. El problema de separar el cinc sin la previa separación de hierro -en las lejías con elevado contenido en este elemento como suelen ser las descubrizadas por cementación-
30. se ha resuelto por extracción con disolventes y, preferiblemente, por cambio aniónico, lo que, a su vez, permite separar el cinc de la casi totalidad del resto de los iones metálicos. Pero en los modernos métodos de tostación sulfatante y de cloruración volatilizante se pueden obtener lejías casi carentes de hierro, circunstancia que permitiría soslayar la separación selectiva del cinc por cambio iónico y precipitarlo directamente como oxihidróxido, si no existieran otros iones -como cobalto y níquel- que precipitan conjuntamente con el cinc en forma de óxido o hidróxido, ya que son bien conocidas las limitaciones que se imponen al
40. óxido de cinc destinado a la electrometalurgia del cinc. Incluso en el caso de haber separado el cinc por cambio aniónico, y aunque el cobalto no se retiene, si la lejía de partida contienen cobalto y níquel en cantidades medianamente elevadas (del orden de 0,2 gr/l) puede quedarse algo por
45. simple imbibición mecánica en la resina cambiadora, de tal forma que el contenido de ambos elementos en el óxido de cinc es superior a las 10 a 15 p.p.m. que se toleran en el óxido destinado a la electrometalurgia del cinc.

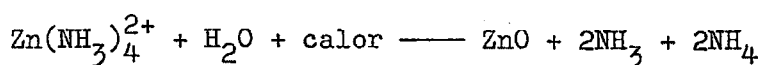
Por otra parte, la propia precipitación del hidróxido

402050

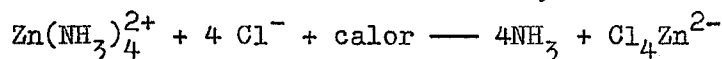


- 3 -

55. u óxido de cinc no se puede hacer con CaO, pues las características adsorbentes del hidróxido son tales que, al ser precipitado, retiene una cantidad de CaO superior al 2 %, aún, realizando la precipitación en caliente. Este problema se resolvió hace pocos años mediante un procedimiento basado en
60. formar el complejo amoniacal de cinc que después se descompone por calefacción, según:



- de esta forma, el 50 % del amoníaco utilizado en el proceso
65. se recupera en la formación del óxido o hidróxido, y el otro 50 %, en forma de sal amónica, se recupera por descomposición con CaO. Sin embargo, en el caso de que las lejías lleven cobalto o níquel el procedimiento no es válido, pues los complejos amoniacales de cobalto y níquel siguen, en parte,
70. la misma evolución que el de cinc. Así, por ejemplo, partiendo de una lejía de 100 gr de cinc por litro, con un contenido de 900 p.p.m. de cobalto e igual de níquel, se llega a un óxido de cinc con unas 200 p.p.m. de cobalto y 60 p.p.m. de níquel. Ocorre también que, como el Cl_2Ca es uno de los agentes
75. de cloruración empleados, el ion calcio, que se encuentra en mínimas cantidades en los minerales de partida, aparece, sin embargo, en las lejías de cinc en concentraciones próximas o incluso superiores a las de cinc, por lo que el precipitado de oxihidróxido de cinc queda impurificado con calcio,
80. a pesar de haberse obtenido por el método de descomposición del complejo amoniacal. Finalmente, al aplicar este método a las lejías de cinc que, por razón de su origen y composición, no han sido sometidas al tratamiento de cambio iónico, aparece una nueva dificultad derivada de la fuerte concentración
85. de cloruros. Hemos podido comprobar que en concentraciones de cloruros del orden de 150 gr por litro y superiores, estos aniones actúan de inhibidores en la precipitación del oxihidróxido de cinc, ya que las reacciones de descomposición del complejo amoniacal de cinc pueden solaparse con la siguiente:
90. siguiente:

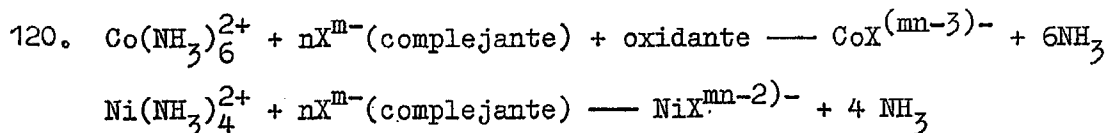


lo que lleva implícito el que parte del cinc queda sin precipitar.

95. El invento objeto de esta patente soslaya los problemas anteriores, amplía el tipo de lejías a las que es aplicable el método amoniacal de precipitación de cinc y proporciona un óxido de cinc de gran pureza y utilizable para fines electrolíticos.

100. El procedimiento consiste, en primer lugar, en acondicionar la concentración de la lejía inicial para que la concentración de cloruros no sea superior a 80 gr/l y preferiblemente a 50 gr/l. Mediante este acondicionamiento no sólo se hace desaparecer la acción inhibitoria de los cloruros en la precipitación del óxido de cinc, sino que también se disminuye, hasta términos aceptables, la coprecipitación de 105. iones calcio, siempre que su contenido en la lejía acondicionada sea inferior a 50 gr/l y preferiblemente a 25 gr/l.

Posteriormente, y después de formar los complejos amoniacales de cinc, cobalto, níquel, etc. y de filtrar los productos insolubles, si es que aparece alguno, se transforman 110. los complejos amoniacales de cobalto y níquel en otros complejos iónicos de menor grado de disociación iónica y de mayor estabilidad térmica que el complejo amoniacal de cinc, añadiendo para ello agente complejante en cantidad estequiométrica a los contenidos de cobalto y de níquel. Para asegurar 115. la estabilidad del nuevo complejo de cobalto, se incorpora también un oxidante, a fin de que el ion cobaltoso pase a forma cobáltica y complejada. Las reacciones que tienen lugar son:



Como agentes complejantes hemos experimentado numerosas sustancias orgánicas o inorgánicas que forman complejos estables con el cobalto y níquel de mayor estabilidad que con el cinc, 125. o bien que no forman complejos de cinc, tales como el ácido etilendiamino tetra-acético, el etilentriamino penta-acético, el nitrilo triacético, las sales sódicas de éstos, y en gene



- ral todos los denominados "complexonas", así como cianuros, sulfocianuros, etc. y mezclas de estas sustancias entre sí.
130. Pueden incluso emplearse sales de nitrito cuando, por no existir níquel, sólo se requiere complejar el cobalto.
- Como oxidantes se pueden emplear muy variadas sustancias tales como aire, oxígeno, ozono, cloro, cloratos, hipocloritos, percloratos, persulfatos, peróxidos, etc. Simplemente por razones de comodidad de adición, los gaseosos son los más aconsejables. Asimismo, deben utilizarse los de mayor potencial redox en aquellos casos en que, por ser la concentración de cobalto relativamente importante, se precisa garantizar el desplazamiento total de los complejos de
135. cobalto hacia la forma de máxima oxidación para inhibir su precipitación con el óxido de cinc hasta los contenidos deseados. Así, por ejemplo, si la lejía de partida contiene sólo 80 p.p.m. de cobalto, basta incorporar aire para que el precipitado final de óxido de cinc contenga sólo 5 p.p.m.
140. de Co y de Ni. Cuando el contenido de estos elementos en las lejías iniciales es inferior a 10 p.p.m. puede incluso suprimirse toda adición de oxidante, pues al ser tan pequeña la concentración de estos iones la estabilidad de los complejos cobaltosos y níquelosos es suficiente para proporcionar un oxihidróxido de cinc con proporciones de cobalto y
145. de níquel inferiores a 10-15 p.p.m.
- Garantizada, pues, la formación de los complejos de EDTA, ADTP, ANT, sulfocianuros, cianuro, etc. -en forma cobáltica, cobaltosa y níquelosa- la disolución amoniacal se
150. somete a la descomposición térmica ya conocida, para precipitar el óxido e hidróxido de cinc.
- Aunque las especificaciones en hierro, cobre y plomo, del óxido de cinc con destino a electrometalurgia no son tan exigentes como las de níquel y cobalto, pues incluso se llega a añadir hierro si el óxido inicial no lo contiene para
155. facilitar ulteriores tratamientos de purificación, es evidente que el cobre y el plomo se comportarán de forma análoga al cobalto y níquel, si se hace una adecuada elección del complejante.
160. A continuación se incluye un ejemplo aclarativo, no limitativo, que ilustra el procedimiento objeto de esta inven-
- 165.



ción. Se dispone de una lejías procedentes de un tratamiento de cenizas de sulfuros pirífticos cuya composición es la siguiente:

170.	Cloruros	260	gr/l
	Cinc	100	"
	Calcio	86	"
	Sulfatos	0,5	"
	Cobre	50	p.p.m.
175	Cobalto	400	"
	Níquel	300	"
	Plomo	40	"

Se acondiciona añadiéndole agua en la proporción de 5 metros cúbicos de agua por cada metro cúbico de lejía inicial,

180. obteniendo una lejía acondicionada cuya composición es:

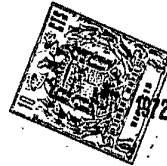
	Cloruros	43,33	gr/l
	Cinc	16,66	"
	Calcio	14,33	"
	Sulfatos	0,083	"
185.	Cobre	8,3	p.p.m.
	Cobalto	66,6	"
	Níquel	50	"
	Plomo	6,66	"

190. La lejía acondicionada se hace entrar por la parte superior de una columna de relleno o de platillos donde se forman los complejos amoniacales, e inmediatamente después se incorporan 5,5 litros de una disolución de cianuro sódico al 10 % y 40 gr de cloro por cada metro cúbico de lejía acondicionada. Seguidamente se realiza la descomposición térmica del complejo amoniacal de cinc, obteniendo un producto que, después de seco y calcinado, tiene la composición siguiente:

	Cinc	79,3	%
	CaO	0,2	"
	Cloruros	0,1	"
200.	Cobalto	0,5	p.p.m.
	Níquel	0,3	"
	Plomo	150	"

Estos excelentes resultados se han conseguido gracias

402050



- 7 -

205. la que los pK de disociación de los cobaltocianuros y de los níquelocianuros valen, respectivamente 64 y 22. Si en lugar de cianuro se utiliza como complejante EDTA, se obtiene un óxido de cinc de calidad análoga, ya que el complejo cobáltico de EDTA tiene un pK de 41 y el del níquel es de 19.

210. Si la lejía de partida tiene sólo 40 p.p.m. de cobalto y cantidad análoga de níquel, manteniendo la misma composición en cuanto a los restantes iones, se puede sustituir el cloro simplemente por aire, llegándose a un óxido de cinc de composición semejante a la anterior.

215. Por último, en el caso de una lejía con sólo 4 p.p.m. de cobalto y 100 gr. de cinc por litro, puede incluso suprimirse la adición de todo tipo de oxidante, pues la simple estabilidad del complejo cobaltoso permite obtener un óxido de cinc con unas 5 p.p.m. de cobalto. Es de notar que la precipitación del óxido de cinc en esta lejía, aún sometida al
220. acondicionamiento de dilución previa, pero sin adición de los complejantes, hubiera conducido a un óxido de cinc de más de 15 p.p.m. de cobalto y, por tanto, inaceptable para la electrolisis del cinc.

225. Un tipo de lejías a las que es especialmente aplicable el procedimiento son, precisamente, las de purga de las células de depósito electrolítico del cinc. Como se sabe, las disoluciones de sulfato de cinc y ácido sulfúrico que salen de la zona anódica de las células electrolíticas, han de ser purgadas en la cantidad suficiente para mantener las concentraciones de cobalto y de níquel, en las disoluciones electro
230. líticas, dentro del citado límite máximo de tolerancia. El aprovechamiento de la importante cantidad de cinc contenido en las lejías purgadas puede hacerse mediante el procedimiento que aquí se propugna, de tal forma que el óxido de cinc
235. obtenido, prácticamente exento de cobalto y de níquel, puede volverse al ciclo electrolítico. Por otra parte, de las lejías descincadas se cristaliza sulfato amónico, útil como fertilizante, con lo que se aprovecha no sólo el cinc y el ácido sulfúrico purgados, sino también el amoníaco que se utiliza
240. para precipitar el cinc. Como es natural, en este caso, en el que no existen cloruros ni calcio, se puede omitir la fase inicial de acondicionamiento por dilución.



Descrita suficientemente la naturaleza del invento y la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar
245. que las especificaciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por veinte años en España las siguientes

250.

REIVINDICACIONES

1ª) Procedimiento para obtener óxido de cinc apto para electrolisis a partir de lejías de cinc que contienen también cobalto, níquel, calcio y otros iones metálicos, caracterizado porque la lejía inicial se acondiciona, hasta
255. conseguir que la concentración de cloruros y de calcio no sean superiores, respectivamente, a 80 y 50 gramos por litro, para después formar los complejos amoniacales de cinc, cobalto, níquel y cobre, de los cuales, por adición de agentes complejantes y oxidantes, los de cobalto, níquel y cobre se
260. convierten en otros complejos de mayor estabilidad que los amoniacales, de forma tal que se elimina la acción inhibidora de los cloruros sobre la descomposición térmica del complejo amoniacal de cinc, se disminuye la coprecipitación de calcio y el óxido de cinc resultante queda prácticamente
265. exento de cobalto, níquel y cobre al mantenerse éstos disueltos en forma de complejo.

2ª) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque cuando la lejía inicial contiene cloruros y calcio debe acondicionarse su concentración hasta que el contenido de cloruros y de calcio sean inferiores, respectivamente, a 80 y 50 gr por litro, y preferiblemente inferiores a 50 gr de cloruro por litro y 25 gr de calcio por litro.
270.

3ª) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque después de formar los complejos amoniacales de cinc, cobalto, níquel y cobre, se adiciona un nuevo agente complejante, en cantidad estequiométrica para formar complejos de los tres últimos a partir de sus complejos amoniacales.
275.

4ª) Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como agentes complejantes puede emplearse

402050

- 9 -

280. cianuros, sulfocianuros, ácido etilendiamino tetra-acético, ácido etilentriamino penta-acético, ácido nitrilotriacético, las sales sódicas de éstos, compuestos análogos de los denominados "complexonas" y mezclas de estas sustancias entre sí.
5a) Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3 y 4,
285. caracterizado porque como agente complejante pueden emplearse iones nitrito cuando, por no existir níquel, sólo interese complejar el cobalto.
6a) Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3, 4 y 5, caracterizado porque se incorpora un oxidante para que
290. los complejos cobaltosos pasen a la forma cobáltica, garantizando la estabilidad térmica de los mismos.
7a) Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3, 4, 5 y 6, caracterizado porque como oxidantes se pueden utilizar persulfatos, peróxidos, hipocloritos, cloratos, percloratos,
295. aire, oxígeno, ozono, cloro, vapores nitrosos y mezclas de estas sustancias entre sí, siendo preferibles los gaseosos por razones de comodidad de adición.
8a) Procedimiento según las reivindicaciones 1, 3, 5, 6 y 7, caracterizado porque el oxidante a emplear es aire
300. cuando el cobalto contenido en las disoluciones de partida es inferior a 80 p.p.m.
9a) Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 3, caracterizado porque se suprime la adición de oxidante cuando el cobalto contenido en las disoluciones de partida es inferior a 10 p.p.m.
305. 10a) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores para obtener óxido de cinc apto para electrolisis a partir de lejías de cinc que contienen también cobalto, níquel, calcio y otros iones metálicos, tal y como se reivindica y como queda
310. sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de nueve hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 24 ABR. 1972



LACRUZ
P.P.