

405992

P.- 51.844

B 229 23
Case NY-3574-F ICE(SDG)



Memoria descriptiva

Int. Cl.² C01G

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY OF CANADA,
LIMITED

entidad / de nacionalidad canadiense

con domicilio en Copper Cliff, Ontario, Canadá

por: UN PROCEDIMIENTO PARA REFINAR SULFURO DE NIQUEL
(Clase Internacional C01g)

405992



5

El presente invento se refiere a la refinación de sulfuro de níquel y, más particularmente, a la refinación de sulfuro de níquel por técnicas de extracción líquido-líquido.

10 La recuperación de níquel a partir de minerales de sulfuro que contienen tanto níquel como cobre a menudo se complica por la presencia de cobre. El tratamiento de dichos minerales implica, con la mayor frecuencia, operaciones pirometalúrgicas en las cuales los sulfuros de níquel y de cobre son puestos en estado fundido. Cuando el mineral tratado con-

15 tiene principalmente níquel, v.gr.: una proporción entre el níquel y el cobre superior a 5:1, es sumamente conveniente refinar el sulfuro de níquel fundido, pero hasta hace poco no había ningún procedimiento de esa índole. Con excepción de

20 dos procedimientos que se describirán más adelante, el tratamiento de fusiones de sulfuro ricas en níquel incluye invariablemente una etapa de solidificación antes de intentar cualquier tratamiento para separar el cobre. Por ejemplo, el sulfuro de níquel fundido se funde en ánodos y los ánodos de sulfuro de níquel se tratan electrolíticamente para recuperar

25 níquel purificado y azufre elemental. O bien, el sulfuro de

405992

19



níquel fundido se solidifica, se desmenuza y, posteriormente, se trata para dar lugar a un producto de níquel refinado. Con más frecuencia, el sulfuro de níquel solidificado se cal-
cina para producir óxido de níquel, el cual se reduce para
5 purificarse ulteriormente ya sea por electrorefinación o por carbonilación. Recientemente se ha sugerido la cloración selectiva del sulfuro de níquel sólido para clorar las impurezas, como el cobre, y las impurezas selectivamente cloradas pueden ser separadas del sulfuro de níquel sólido por filtra-
10 ción. Todos estos procedimientos tienen el inconveniente de que requieren una etapa intermedia de solidificación, y de que son relativamente lentos cuando se comparan con la cinética que se logra al tratar el sulfuro de níquel fundido.

Ultimamente se han propuesto dos procedimientos pa-
15 ra eliminar el sulfuro de cobre del sulfuro de níquel fundido. Queneau y Renzoni, en la patente norteamericana número 3.069,254, describen una variación del bien conocido procedi-
miento de partes altas y fondos. El procedimiento que se des-
cribe en la patente aludida implica el poner en contacto una
20 solución fundida de sulfuro de níquel y de cobre con una solución fundida de sulfuro de sodio y de cloruro de sodio, o de otros cloruros alcalinos o alcalinotérreos, para disolver selectivamente el sulfuro de cobre y deparar un sulfuro de níquel purificado. Si bien el procedimiento que describen
25 Queneau y Renzoni representa una mejora considerable con

405992 19 AGO. 1972



5 respecto a la técnica anterior, el procedimiento sólo es ca-
paz de separar el sulfuro de cobre del sulfuro de níquel y
otros sulfuros quedan sin ser afectados materialmente por el
tratamiento. También se ha sugerido que el sulfuro de níquel
10 impuro sea puesto en contacto con una escoria que contenga
cloruro de níquel y cloruros alcalinos o alcalinotérreos, pa-
ra purificar el sulfuro de níquel. Las escorias, que son pro-
ductos de reacción entre unas bases y sílice, se caracteri-
zan por tener temperaturas de fusión relativamente altas. En
15 la metalurgia extractiva del níquel, se emplean temperaturas
que generalmente exceden de 1200°C., con el fin de lograr
que permanezcan flúidas las escorias que se han empleado.
Cualquier procedimiento que requiera la incorporación de clo-
ruro de níquel en una escoria es del todo ineficaz, ya que
20 el cloruro de níquel se sublima a temperaturas ligeramente
superiores a 1000°C., muy inferiores a las temperaturas que
requieren las escorias. En cualquier caso, la mayoría de las
escorias, aun en presencia de cloruros alcalinos y/o alcali-
notérreos, pueden disolverse y retener sólo cantidades muy
25 pequeñas de cloruro de níquel, de modo que el exceso de clo-
ruro de níquel se evapora. El cloruro de níquel que se vola-
tiliza de dichas escorias se oxida, volviendo al procedimien-
to más ineficaz. Otro inconveniente del empleo de las esco-
rias como vehículos de cloruro de níquel estriba en que es
sumamente difícil la recuperación de níquel y de las impure-

405992

19 AGO



zas incorporadas en la escoria. La presencia de sílice y de bases en la escoria aumenta la resistividad a tal grado que el cloruro de níquel y los cloruros que constituyen las impurezas no pueden precipitar de ella electrolíticamente.

5 Además, la elevadas temperaturas que se emplean para formar la escoria, junto con la naturaleza amorfa de la escoria solidificada, vuelven a ésta químicamente inactiva para otros procedimientos de recuperación, v.gr.: procedimientos hidrometalúrgicos. Además, la aplicación de temperaturas elevadas
10 impuestas por el uso de escorias como vehículos del cloruro de níquel, origina condiciones particularmente corrosivas debido a la presencia de cloro. Aunque se han hecho intentos por superar los dificultades anteriores y otros inconvenientes, ninguno de ellos parece haber resultado del todo
15 satisfactorio al llevarse a la práctica a escala comercial o industrial.

Ahora se ha descubierto que el sulfuro de níquel puede refinarse utilizando un cloruro extractante, a temperaturas únicamente moderadas, pudiendo regenerarse directamente el extractante fundido para volver a usarse.
20

De acuerdo con el invento, se proporciona un procedimiento para refinar sulfuro de níquel, según el cual a un baño fundido de sulfuro de níquel se suministra una capa líquida, extractante y flotante de un cloruro, cuando menos,
25 de un metal del Grupo IA o IIA; el sulfuro de níquel se pone

405992

19



en contacto con cloro o con cloruro de níquel, las impurezas cloradas se extraen en la capa extractante que se separa, se regenera y recicla.

5 Muchos materiales que contienen sulfuro de níquel, independientemente de la manera en la cual se obtengan, pueden ser tratados por el procedimiento a que se refiere el presente invento. Sin embargo, en bien de una operación eficaz y global, conviene tratar un material de sulfuro de níquel o de mata de níquel que contenga, cuando menos, alrededor de 60% de níquel, v.gr.: alrededor de 70% o más de níquel y no más del 26% de azufre, v.gr.: de 18% a 24% de azufre, y un contenido total en impurezas clorables no mayor de 15%. De manera conveniente, el contenido en impurezas clorables no debe exceder del 12%. Como se mostrará en lo sucesivo, se separan mayores cantidades de impurezas cuando la mata es deficiente en azufre, es decir, cuando el sulfuro contiene menos del 21% de azufre, o menos azufre que el que se necesita para satisfacer la estequiometría del Ni_3S_2 . Sin embargo, la deficiencia en azufre no debe ser tan grande que aumente el punto de fusión de la mata a más de 900°C., o sea, que el contenido en azufre no debe ser menor del 18%, de manera que la extracción líquido-líquido pueda desarrollarse a una temperatura de 750°C. a 900°C. Las impurezas clorables que pueden eliminarse de la mata de níquel mediante el procedimiento del presente invento incluyen, aunque

10

15

20

25

405992

19



72

el invento no se limita a ellas: cadmio, cobalto, cobre, hierro, plomo, manganeso, estaño y zinc. Como se indica antes, de modo conveniente, dichas impurezas no se encuentran individual o colectivamente en cantidades superiores al 12%,
5 pues si se presentan en cantidades mayores, deben emplearse cantidades más grandes y antieconómicas del cloruro extractante. Ciertas impurezas pueden disminuir a menos del 1% por un tratamiento anterior, v.gr.: el hierro puede eliminarse soplando y escorificando. Cuando se presentan en las cantidades
10 aludidas, las impurezas clorables, en la mayoría de los casos, pueden disminuir en una o más etapas a una cantidad menor del 0.05%, v.gr.: el contenido en hierro puede rebajarse del 1% inicial a menos del 0.02%, el cobalto del 5% inicial a menos del 0.02%, el sulfuro de cobre, mejor dicho,
15 el cobre que se encuentra en el sulfuro de níquel del 10% inicial a menos del 0.02%, el plomo del 0.25% inicial a menos del 0.002%, el cadmio del 0.2% inicial a menos del 0.005%, el zinc del 2.0% inicial a menos del 0.5% y el estaño del 0.2% inicial al 0.01%. Debe observarse que todas las
20 composiciones que se mencionan en la presente se basan en el peso, a menos que se exprese de otro modo.

Como se observa con anterioridad, la mata de níquel se refina por el procedimiento del presente invento a una temperatura de 750°C. a 900°C. Aunque pueden emplearse temperaturas superiores a 900°C., se tropieza con grandes pérdidas
25

405992 19



de níquel por el aumento en la presión parcial del cloruro de níquel, debiendo utilizarse recipientes de presión o cerrados para reducir al mínimo las pérdidas que se asocian a dichas presiones parciales elevadas del cloruro de níquel.

5 Las temperaturas altas también fomentan pérdidas de calor. Así pues, en función de las proporciones de la reacción, el hecho de considerar las pérdidas de cloruro y de calor conviene para efectuar el tratamiento de cloración, a una temperatura de 750°C. a 900°C.

10 Una característica importante del presente invento consiste en utilizar un cloruro extractante fundido y flotante para coleccionar las impurezas cloradas. Como se mostrará más adelante, el uso de dicho extractante vuelve al procedimiento más eficiente, en particular cuando se emplea cloro

15 gaseoso como reactivo de cloración. El extractante es cuando menos un cloruro de un metal de los Grupos IA o IIA de la Tabla Periódica, es decir, cloruros de metales alcalinometálicos y alcalinotérreos. El extractante debe tener un punto de fusión menor de 800°C. y una presión de vapor que no exceda de 0.25 atmósferas a 800°C. Por supuesto, es posible emplear una combinación de cloruros para preparar un extractante

20 que tenga un punto de fusión aún menor. Debe observarse que para los fines del presente invento, el término "metal alcalinotérreo" incluye al magnesio que forma un cloruro que funde a 708°C., y que tiene un punto de ebullición de 1412°C.

25

405992

19



5

Desde el punto de vista físico, los cloruros de sodio, potasio, rubidio, magnesio y calcio pueden emplearse individualmente, en tanto que los cloruros de estroncio y bario pueden emplearse sólo en combinación cuando menos con uno de los cloruros antes citados.

10

Otra característica importante que el cloruro extractante debe desplegar estriba en que debe ser capaz de disolver el cloruro de níquel así como las impurezas cloradas. El cloruro extractante debe ser capaz de disolver hasta el 1% de cloruro de níquel y más, convenientemente, hasta el 20% de cloruro de níquel. Para obtener una eficiencia global, a la vez que para reducir al mínimo las pérdidas de níquel ocasionadas por la volatilización del cloruro de níquel, el cloruro extractante contiene del 15% al 5% de cloruro de níquel.

15

Si el cloruro extractante no disuelve el cloruro de níquel, éste, que tiene presiones de vapor considerables aun a temperaturas tan bajas como la de 850°C ., se pierde a la atmósfera ambiente al evaporarse del sistema. Y lo que es todavía más importante, la ausencia de cloruro de níquel en el sistema extractante vuelve inoperante al procedimiento, ya que no se dispone de cloruro de níquel para que reaccione con las impurezas contenidas en el baño de sulfuro. Para lograr una eficiencia global al eliminar una parte preponderante de las impurezas que se asocian más comúnmente al sulfuro de níquel,

20

conviene emplear un cloruro extractante fundido que contenga

25

405992 19 58



cantidades iguales de cloruros de sodio y de potasio.

La cloruración de las impurezas pueden efectuarse de manera que asegura un buen contacto líquido-líquido o gas-líquido, según el estado del reactivo de cloruración. Cuando se emplea cloro gaseoso como reactivo de cloruración, 5
pase convenientemente a través de la mata de níquel en forma de burbujas menudas y bien dispersas. Por ejemplo, un recipiente apropiado puede estar equipado con uno o más tapones porosos a través de los cuales pasa el cloro, el cual se introduce así en la mata de níquel en forma de pequeñas burbujas bien dispersas. Sin embargo, cuando el cloruro de níquel 10
se emplea como reactivo de cloruración, convenientemente se disuelve en el extractante fundido, lográndose un buen contacto líquido-líquido entre la capa inferior de la mata y el cloruro extractante flotante, mezclando con una agitación 15
que puede ser mecánica, electromecánica o neumática.

Quando se cloruran impurezas en la mata de níquel empleando cloruro de níquel disuelto en el cloruro extractante, el procedimiento puede desarrollarse por tandas o en una base continua. Si se efectúa en una base de tandas, pueden 20
emplearse una o más operaciones de contacto. Cuando convenga llevar a cabo el procedimiento en una base continua, de manera conveniente se aplican los principios de la contracorriente. Rápidamente se logra el equilibrio entre el extractante fundido y la mata de níquel fundido. Esta rápida proporción 25
de la reacción constituye una característica importante del

405992



procedimiento, ya que permite el uso de varias etapas sin que se requiera mucho calor adicional en cada etapa. De manera conveniente, el procedimiento se desarrolla a contracorriente en un dispositivo de torre. Por ejemplo, la mata de níquel impuro y fundido puede introducirse por la parte superior de una torre provista de tabiques divisorios, mientras que el cloruro extractante fundido puede introducirse por el fondo de la torre, de modo que la circulación de la mata de níquel en dirección descendente y la circulación del extractante fundido en dirección ascendente deparen el conveniente contacto líquido-líquido a contracorriente. Ya sea que el sulfuro de níquel fundido sea tratado en una base de tandas o en una base continua, se emplean proporciones entre la mata y el extractante comprendidas, aproximadamente, entre 2:1 y 1:3, con el fin de lograr que la mata de níquel se refine al grado que se desee. Pueden emplearse proporciones menores entre el sulfuro y el extractante, pero originan problemas en el manejo de los materiales. Pueden emplearse proporciones mayores entre la mata y el extractante, pero la mata no se refina entonces al grado que conviene. El sulfuro de níquel purificado puede ser tratado por métodos convencionales para producir níquel u óxido de níquel. En virtud de que la mata de níquel fundido se refina considerablemente por el método del presente invento, es sumamente conveniente soplar superficialmente la mata fundida turbulente con un



405992

gas que contenga oxígeno libre directamente al metal níquel (níquel de oxígeno). Después de desulfurar, desoxidar y desgasificar al vacío el baño de níquel, el níquel puede fundirse, inclusive en una base continua, para deparar un producto metálico de níquel que es adecuado para muchos usos.

5

El cloruro extractante cargado, que contiene cantidades considerables de cloruro de níquel y cloruros de las impurezas, es tratado convenientemente en el estado fundido para regenerar el cloruro extractante y recuperar níquel e impurezas valiosas. Por ejemplo, el cloruro extractante impregnante se traslada a una celda electrolítica, la cual comprende un recipiente de grafito que actúa como cátodo y un ánodo de grafito. El níquel y las impurezas se recuperan como polvos de aleación metálica electrolizando el cloruro extractante fundido a una temperatura de 700°C a 900°C., y a un potencial eléctrico de 1.5 a 10 voltios. Pueden emplearse densidades de corriente de 107.63 amperios por decímetro cuadrado, o aun mayores, pero a medida que aumenta la cantidad producida de polvos metálicos, hay una disminución perceptible en la eficiencia de la corriente. Gas cloro se desprende en el ánodo, y es reciclado directamente a la operación de cloruración, o se utiliza para producir cloruro de níquel, disuelto en el extractante. Al consumarse la reacción de electrólisis, el extractante regenerado puede reciclar directamente para un uso ulterior, o puede ser tratado para que

10

15

20

25

405992

19 A



tenga adherido a él un cloruro de níquel antes de volver a usarse como extractante.

De modo conveniente, el extractante fundido y cargado es tratado con magnesio o con una aleación a base de
5 magnesio para que precipiten, mediante una reacción de reposición, el níquel y las impurezas cloradas como una aleación de magnesio fundida. El magnesio o sus aleaciones se incorporan al extractante cargado en cantidades equivalente a una proporción de 1 y 2 equivalentes molares de magnesio por cada
10 equivalente molar de los metales base en el extractante cargado. En virtud de que el magnesio es menos denso que el cloruro extractante, es sumamente conveniente emplear una aleación a base de magnesio que contenga cuando menos 6% de níquel o de cobre. Los mejores resultados se obtienen incorporando una aleación a base de magnesio que contenga del 5%
15 al 30%, v.gr.: del 6% al 15% de níquel o de cobre. De manera conveniente, la aleación de magnesio se incorpora al extractante cargado en forma desmenuzada en partículas, mientras el extractante se mantiene a una temperatura de 750°C. a
20 900°C. Aunque no es absolutamente necesario, es muy conveniente mantener el extractante cloruro cargado en estado turbulento, por un dispositivo mecánico, electromecánico o neumático, para facilitar la reacción entre el magnesio y el cloruro extractante. El extractante purificado puede reciclar al tratamiento de cloruración, en tanto que la aleación,
25



405992

que contiene níquel, cobalto, cobre, hierro y otras impurezas, puede ser tratada para recuperar estos elementos. Como el contenido en magnesio del cloruro extractante aumenta continuamente, se hace conveniente tratar electrolíticamente el extractante cargado de magnesio para recuperar el magnesio para un uso ulterior. El magnesio puede ser recuperado del extractante en celdas electrolíticas que se emplean comúnmente para recuperar magnesio a partir del cloruro de magnesio. El tratamiento electrolítico produce magnesio para purificar el extractante cargado, una sal pobre en magnesio y cloro que puede reciclar a la refinación por cloruración de la mata de níquel.

El extractante que contiene cloruro de magnesio puede regenerarse haciendo pasar cloro, que se obtiene como producto secundario de la electrólisis, a través de una parte de la mata refinada provista de una capa del cloruro extractante flotante y fundido, o bien, el procedimiento de extracción se lleva a cabo directamente haciendo pasar cloro a través de la mata impura puesta en contacto con el cloruro extractante flotante y fundido. Para lograr una regeneración rápida y eficaz del extractante fundido que contiene cloruro de níquel, la regeneración se desarrolla a una temperatura de 750°C. a 800°C., introduciéndose pequeñas burbujas de cloro a través de 25.4 cm, cuando menos, del sulfuro de níquel fundido.



405992

Con el fin de impartir a los expertos en la técnica un mejor conocimiento del invento, se ofrecen los siguientes ejemplos ilustrativos.

EJEMPLO I

5 Una mata impura de níquel que contiene 26.4% de azufre, 0.65% de cobre, 0.78% de cobalto y siendo el resto esencialmente níquel, se calienta a una temperatura de 780°C y se pone en contacto con cloruro de sodio fundido que contiene 10% de cloruro de níquel. La reacción entre el cloruro
10 extractante fundido y la mata de níquel se efectúa en una base de tandas, y la proporción entre la mata de níquel y el extractante cloruro es de alrededor de 1:1. La mata final tiene una composición de: 0.2% de cobre, 0.1% de cobalto y 72.6% de níquel. El cloruro extractante líquido tiene una
15 composición final de: 0.4% de cobre, 0.46% de cobalto y 1.90% de níquel. El níquel, el cobalto y el cobre contenidos en el extractante cargado se recuperan del extractante como una aleación en polvo mediante electrólisis, de una manera análoga a la que se describe en el Ejemplo VIII.

20 EJEMPLO II

Este ejemplo confirma que las matas más deficiente en azufre se refinan en mayor grado que las matas que contienen cantidades más grandes de azufre. Las composiciones de las matas de níquel se ofrecen en la Tabla I. Unas matas de
25 níquel fundido se ponen en contacto con cloruro de sodio

405992 19



5 líquido que contiene 10% de cloruro de níquel a 780°C., en una base de tandas. Se emplean proporciones de 2:1 entre la mata de níquel y el cloruro extractante. Las composiciones finales de las matas de níquel y de los cloruros extractantes también se ofrecen en la Tabla I, en la cual se observa que los contenidos finales en cobre y cobalto son inferiores en la mata B, que es la mata más deficiente en azufre. Los extractantes cargados se tratan de una manera semejante a la que se muestra en el Ejemplo VIII, para precipitar eléctricamente un polvo de aleación que contiene níquel, cobalto y cobre.

10

TABLA I

		<u>Composición</u>			
<u>Prueba A</u>		<u>% de Cu</u>	<u>% de Co</u>	<u>% de S</u>	<u>% de Ni</u>
15	Sulfuro inicial	0.74	0.68	23.2	-
	Sulfuro final	0.28	0.16	-	-
	Extractante cargado	0.71	0.90	-	2.3
<u>Prueba B</u>		<u>% de Cu</u>	<u>% de Co</u>	<u>% de S</u>	<u>% de Ni</u>
	Sulfuro inicial	0.64	0.58	19.6	-
20	Sulfuro final	0.22	0.10	-	-
	Extractante cargado	0.64	0.77	-	2.76

EJEMPLO III

Este ejemplo confirma la efectividad de la extracción a contracorriente. Una mata de níquel que contiene 26.6% de azufre, 0.87% de cobre, 1.01% de cobalto y 0.22% de hierro,

25

405992



consistiendo el resto en níquel esencialmente, se pone en contacto con un cloruro extractante que consiste en cloruro de sodio con el 10% de cloruro de níquel, a 780°C., con una proporción de 2:1 entre la mata y el cloruro extractante.

5 Después de la primera etapa de extracción la mata contiene 0.5% de cobre, 0.3% de cobalto, 0.026% de hierro y 72.1% de níquel, y después de la segunda etapa de extracción la mata contiene 0.25% de cobre, 0.08% de cobalto, 0.01% de hierro y 72.8% de níquel. El cloruro extractante de la primera etapa

10 contiene 0.83% de cobre, 0.01% de cobalto, 0.22% de hierro y 2.7% de níquel, mientras que el extractante de la segunda etapa contiene 0.48% de cobre, 0.37% de cobalto, 0.045% de hierro y 3.19% de níquel. Así pues, entre la primera y la segunda etapas de extracciones, la proporción entre el níquel

15 y el cobre en la mata aumenta, aproximadamente, de 144:1 a 290:1. La proporción entre el níquel y el cobalto en la mata aumenta, aproximadamente, de 180:1 a 900:1 y la proporción entre el níquel y el hierro en la mata aumenta, aproximadamente, de 2800:1 a 7300:1. Un polvo de aleación de níquel, cobre,

20 cobalto y hierro precipita del extractante cargado, de un modo semejante al que se describe en el Ejemplo VIII, y el extractante se regenera para un nuevo uso subsiguiente.

EJEMPLO IV

Este ejemplo confirma los resultados mejorados que se obtienen empleando una mata de níquel deficiente en azufre,

25

405992



principios de contracorriente y bajas proporciones entre la
mata de níquel y el extractante. Un sulfuro de níquel que
contiene 20% de azufre, 0.8% de cobre, 0.78% de cobalto,
0.38% de hierro, consistiendo el resto en níquel esencialmen
5 te, se pone en contacto, en tres etapas a contracorriente,
con un cloruro extractante que consiste en cloruro de sodio
y 10% de cloruro de níquel, a 780°C. La cantidad total del
cloruro extractante que se emplea es de tal índole que se em
plea una proporción general entre la mata y el cloruro ex-
10 tractante de 1:1. Las composiciones finales de la mata y del
cloruro extractante se indican en la Tabla II. De estos re-
sultados se observa que entre la mata inicial y el sulfuro
de níquel final, la proporción entre el níquel y el cobre
aumenta de 100:1 a alrededor de 5000:1, la proporción entre
15 el níquel y el cobalto aumenta, aproximadamente, de 100:1 a
20,000:1 y la proporción entre el níquel y el hierro aumenta,
aproximadamente, de 50:1 a 9000:1. El extractante cargado se
electroliza, como se describe en el Ejemplo VIII, para que
precípitate un polvo de aleación y para regenerar el extrac-
20 tante.

405992

19 AGO. 1972



TABLA II

Composición

<u>Etapa</u>	<u>Sulfuro de Níquel</u>			<u>Extractante</u>			
	<u>% Cu</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>	<u>% Cu</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>	<u>% Ni</u>
Sulfuro inicial	0.8	0.78	0.38	-	-	-	-
1a.	0.24	0.067	0.016	0.75	0.57	0.13	3.58
2a.	0.087	0.008	0.028	0.19	0.068	0.04	2.0
3a.	0.016	0.004	0.009	0.047	0.013	0.032	4.4

EJEMPLO V

Este ejemplo confirma la importancia de mantener un cloruro extractante flotante sobre la superficie de la mata fundida durante el tratamiento de cloruración. Se suministra a una muestra de mata de níquel, que tiene la composición indicada en la Tabla III, una capa flotante de un cloruro extractante que contienen proporciones iguales de cloruro de sodio y cloruro de potasio. La proporción entre la mata y el extractante es de 5:4. La mata y la muestra se mantienen a una temperatura de 800°C., y cloro gaseoso, a razón de 0.4 de litro por minuto por kilogramo de mata, se hace pasar por la mata de níquel durante dos horas. La mata final y el extractante cargado tienen las composiciones que se indican en la Tabla III. Otra mata de níquel que tiene la composición que se anota en la Tabla IV se mantiene a 930°C., mientras se hace pasar por ella cloro gaseoso a razón de

19 AGO 1972

405992



0.4 de litro por minuto por kilogramo de mata durante dos horas. La mata refinada tiene la composición que se ofrece en la Tabla IV. Al comparar las composiciones de matas refinadas, que se anotan en las Tablas III y IV, resulta evidente que la mata de níquel se refina más completamente empleando una capa flotante de un cloruro extractante. Por lo tanto, para alcanzar totalmente los beneficios que derivan del tratamiento de cloruración, es esencial suministrar un cloruro extractante fundido efectivo, así como un dispositivo para regenerar en forma económica dicho extractante. El cloruro extractante cargado se trata de una manera análoga a la que se describe en el Ejemplo VIII, para precipitar un polvo de aleación de cobre, níquel, cobalto y hierro, y para regenerar el cloruro extractante.

15

TABLA III

	<u>Composición</u>				
	<u>% Cu</u>	<u>% Ni</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>	<u>% S</u>
Mata inicial	0.86	76	0.59	0.14	21.1
Mata final	0.16	--	0.03	0.04	23.9
Sal final	0.72	10.8	0.55	0.15	--

20

TABLA IV

	<u>Composición</u>				
	<u>% Cu</u>	<u>% Ni</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>	<u>% S</u>
Mata inicial	0.58	75.8	0.30	0.22	18.4
Mata final	0.31	74.3	0.20	0.13	20.5

25

405992



EJEMPLO VI

Un procedimiento de refinación de mata en dos etapas se muestra mediante este ejemplo. A una mata de níquel que tiene la composición que se anota en la Tabla V se suministra una capa flotante de un cloruro extractante que contiene cantidades iguales de cloruro de sodio y cloruro de potasio. La proporción entre la mata y el extractante es de 3:5. La mata y la capa extractante flotante se mantienen a una tempera de 815^o C. y cloro gaseoso, a razón de 0.4 de litro por minuto por kilogramo de mata, pasa a través de la mata de níquel durante dos horas. La mata final y el extractante cargado final de esta primera etapa de refinación tienen las composiciones que se muestran en la Tabla V. Después de que el extractante cargado de la primera etapa de refinación se separa de la mata de níquel, se suministra a ésta una cantidad igual de un cloruro extractante flotante en una capa que contiene cantidades iguales de cloruro de sodio y cloruro de potasio. Mientras la mata y el extractante se mantienen a una temperatura de 815^o C., cloro gaseoso, a razón de 0.4 de litro por minuto por kilogramo de mata, se hace pasar de nuevo a través de la mata de níquel por dos horas. Las composiciones del extractante cargado y de la mata refinada se indican en la Tabla VI, de la cual resulta evidente que los tratamientos de etapas múltiples son sumamente efectivos para producir matas de níquel considerablemente refinadas.

405992



El cloruro extractante cargado de cada etapa de refinación se regenera de un modo semejante al que se describe en el Ejemplo VIII, recuperándose un polvo de aleación de níquel, cobre, cobalto y hierro por el tratamiento electrolítico.

5

TABLA V

	<u>Composición</u>				
	<u>% Cu</u>	<u>% Ni</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>	<u>% S</u>
Mata inicial	0.47	75.5	5.0	0.17	20.7
Mata final	0.10	75.5	0.26	0.03	22.0
Sal final	0.41	5.50	4.60	0.18	--

10

TABLA VI

	<u>Composición</u>				
	<u>% Cu</u>	<u>% Ni</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>	<u>% S</u>
Mata final	0.02	74.0	0.017	0.025	24.7
Sal final	0.10	11.9	0.035	0.075	--

15

EJEMPLO VII

Este ejemplo confirma la efectividad de un tratamiento de cloruración para eliminar impurezas distintas del cobalto, el cobre y el hierro. Una mata de níquel que contiene cadmio, plomo, estaño y zinc, en las cantidades que se muestran en la Tabla VII, es tratada a 810^o C. con un cloruro extractante que contiene cantidades iguales de cloruro de sodio y de cloruro de potasio y 12% de cloruro de níquel, siendo de 1:1.5 la proporción entre la mata y el extractante.

Las composiciones de la mata refinada y del extractante

20

25

405992



5 cargado se asientan en la Tabla VII. El extractante cargado, después de separarse de la mata refinada, se electroliza de una manera similar a la que se describe en el Ejemplo VIII para producir un polvo de aleación que contiene níquel, plomo, estaño, cadmio y zinc.

TABLA VII

		<u>Composición</u>			
		<u>% Pb</u>	<u>% Sn</u>	<u>% Cd</u>	<u>% Zn</u>
	Mata inicial	0.23	0.2	0.2	0.15
10	Mata final	0.002	0.01	0.005	0.001
	Sal final	0.11	0.15	0.15	0.10

EJEMPLO VIII

15 Este ejemplo confirma que el cloruro extractante cargado puede electrolizarse para producir polvos de aleación, y para regenerar el cloruro extracto para volver a utilizarlo. Se establece un baño electrolítico que contiene 40 gramos de cloruro de sodio y 40 gramos de cloruro de potasio, y que contiene cobre, níquel, cobalto y hierro en las cantidades que se muestran en la Tabla VIII, y se mantiene a una

20 temperatura de 800°C. Una diferencia potencial de dos voltios se imprime sobre electrodos de grafito sumergidos en el extractante cargado, y una densidad de corriente de ánodo de 83 amperios por decímetro cuadrado se mantiene. Después de 32 minutos, cuando menos alrededor del 95% de cobre, níquel,

25 cobalto y hierro precipita del extractante cargado, en el

405992 19



cátodo, mientras se desprende cloro en el ánodo; y el extractante regenerado, cuya composición se da en la Tabla VIII, es adecuado para volver a usarse en el tratamiento de cloruración. En estas condiciones se logra una eficiencia general del 51%.

5

TABLA VIII

	<u>Composición</u>			
	<u>% Cu</u>	<u>% Ni</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>
Sal inicial, 80 gm.	0.58	2.5	0.64	0.18
Sal final	0.002	0.066	0.002	0.002

10

EJEMPLO IX

Este ejemplo muestra la electrólisis de un extractante cargado en una escala más grande, un baño electrolítico que contiene 5000 gramos de cloruro de sodio y 5000 gramos de cloruro de potasio y que contiene, cobre, níquel, cobalto y hierro, en las cantidades que se muestran en la Tabla IX, se establece y mantiene a una temperatura de 780°C. Un cátodo de acero inoxidable y un ánodo de grafito se sumergen en el baño electrolítico, y una diferencia de potencial de dos voltios se imprime sobre los electrodos. La densidad de corriente en el ánodo es de 60 amperios por decímetro cuadrado, mientras que la densidad de corriente en el cátodo es de 93 amperios por decímetro cuadrado. Después de un período de 6 horas, cuando menos el 95% del cobre, el níquel y el cobalto precipita del extractante cargado, a una eficiencia

15

20

25



405992

5 general del 53%. El extractante regenerado, que tiene la composición que se indica en la Tabla IX, es adecuado para reciclar al tratamiento de cloruración, y el cloro que se desprende en el ánodo recicla al tratamiento de cloruración para clorurar otras impurezas de la mata de níquel.

TABLA IX

	<u>Composición</u>			
	<u>% Cu</u>	<u>% Ni</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>
Sal Inicial, 10,000 gm.	2.95	1.45	0.14	0.40
10 Sal Final	0.02	0.01	0.013	0.05

EJEMPLO X

15 Este ejemplo demuestra que un cloruro extractante cargado puede ser regenerado por la incorporación de una aleación basada en magnesio. Una aleación desmenuzada en partículas y basada en magnesio, que tiene la composición que se anota en la Tabla X, se introduce en la cantidad de un equivalente molar de magnesio por cada equivalente molar del metal base en el extractante cargado, que comprende partes iguales de los cloruros de sodio y potasio y que contiene valores metálicos clorurados en las cantidades que aparecen en la Tabla X. 20 El extractante cargado se encuentra a una temperatura de 750° C., cuando se le incorpora la aleación de magnesio, y se mantiene en estado agitado para deparar un buen contacto líquido-líquido entre la aleación líquida de magnesio y el 25 extractante cargado flotante. El extractante regenerado tiene

405992



la composición que se ofrece en la Tabla X.

TABLA X

		<u>Composición. %</u>				
		<u>% Cu</u>	<u>% Ni</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>	<u>% Mg</u>
5	Extractante cargado	2.73	10.9	4.40	2.65	0.88
	Aleación de magnesio	2.70	8.35	2.85	0.095	Resto*
	Extractante regenerado	0.007	0.015	0.007	0.045	9.28

*El resto es magnesio más cantidades limitadas de oxígeno combinadas con el magnesio.

10


EJEMPLO XI

Este ejemplo demuestra la naturaleza cíclica del procedimiento a que se refiere el presente invento. Un extractante cargado, que tiene la composición que se muestra en la Tabla XI, y a una temperatura de 750° C., reacciona con una aleación basada en magnesio que tiene la composición que se indica en la Tabla XI, en la cantidad de una parte de la aleación basada en magnesio por cada 17 partes del extractante cargado, de una manera semejante a la que se describe en el Ejemplo X. El extractante regenerado tiene la composición que se asienta en la Tabla XI.

20

Una mata de níquel fundido, que tiene la composición que se da en la Tabla XII y a una temperatura de 750° C., es tratada con cloro gaseoso de la manera que se describe en el Ejemplo II, para producir una mata refinada que muestra la composición que se ofrece en la Tabla XII. Durante el trata-

25

40599219 

5 miento de cloración, la mata de níquel está provista de una capa flotante del extractante regenerado, en una cantidad equivalente a tres partes del extractante por cada cinco partes de la mata, para coleccionar las impurezas cloradas. Las composiciones de los extractantes regenerado y cargado también se ofrecen en la Tabla XII. Este ejemplo confirma que el procedimiento puede efectuarse en una base cíclica, reduciéndose así al mínimo los costos del reactivo y del combustible.

TABLA XI

10

	<u>Composición</u>				
	<u>% Cu</u>	<u>% Ni</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>	<u>% Mg</u>
Extractante cargado	3.05	7.75	0.65	0.56	--
Aleación de magnesio	2.7	8.35	2.85	0.09	74.8
Extractante regenerado	0.003	0.005	0.005	0.032	4.2

TABLA XII

Cloración de la Mata con Sal Purificada

15

20

	<u>Composición</u>				
	<u>% Cu</u>	<u>% Ni</u>	<u>% Co</u>	<u>% Fe</u>	<u>% Mg</u>
Mata inicial	3.88	72.5	0.72	0.22	--
Extractante regenerado	0.003	0.005	0.005	0.032	4.2
Mata refinada	0.96	76.0	0.12	0.085	--
Extractante cargado	4.05	6.0	1.5	1.65	5.0

25



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Canadá, el 20 de Agosto de 1.971, bajo el Nº 121.041 se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

REIVINDICACIONES

10

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

15

1. Un procedimiento para refinar sulfuro de níquel, según el cual se extraen impurezas de un baño fundido de sulfuro de níquel mediante una extracción líquido-líquido, que se caracteriza en que el baño está provisto de una capa líquida de extractante flotante formada cuando menos por un cloruro de un metal del Grupo IA o del Grupo IIA, el sulfuro de níquel se pone en contacto con cloro o con cloruro de níquel, las impurezas cloradas se extraen en la capa extractante que se esepara, se regenera y recicla.

20

25

2. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, caracterizado en que el extrac-

18.8.72

MM

405992,9



- 28 -

tante contiene del 0,1% al 20% por peso de cloruro de níquel.

5 3. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 1, caracterizado en que se burbujea cloro en el sulfuro de níquel fundido.

4. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado en que la temperatura es de 750 a 900°C.

10 5. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que la regeneración se efectúa por electrólisis para precipitar una aleación de níquel y producir cloro gaseoso.

15 6. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 5, caracterizado en que la electrólisis se realiza a una temperatura de 750 a 900°C.

20 7. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado en que el extractante se regenera por la incorporación de magnesio o de una aleación a base de magnesio.

25 8. Un procedimiento como el que se describe en la reivindicación 7, caracterizado en que la aleación basada en magnesio que se incorpora contiene, cuando menos 6% de níquel o de cobre, por lo cual la

18.8.72



aleación se sumerge en el extractante.

5 9. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, caracterizado en que una porción del extractante cargado con magnesio es tratada electrolíticamente para recuperar el magnesio.

10 10. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que se incorpora cloruro de níquel al cloruro extractante purificado antes de introducirse en el baño.

15 11. Un procedimiento como el que se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el sulfuro de níquel refinado es soplado superficialmente con un gas que contiene oxígeno libre, en un baño turbulento, al níquel metálico.

12. Un procedimiento para refinar sulfuro de níquel.

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

Esta Memoria consta de veinte y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

19 AGO. 1972


Alberto de la Torre

