



PATENTE DE INVENCION

Int. Cl.²: B01D//C01G

Le A 14 023-Sp.

407392

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION CUANTITATIVA DE NIQUEL
Y/O COBALTO DEL MANGANESO.

Solicitante DUISBURGER KUPFERHUTTE y BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
ambas entidades alemanas, residente la 1^a en: Duis-
burg, y la 2^a en Leverkusen-Bayerwerk, República
Federal Alemana, respectivamente.

La presente invención se refiere a un proce-
dimiento para la separación cuantitativa de níquel y/o
cobalto del manganeso, mediante intercambio de iones.

Ya se conoce el separar el níquel del manga-
5. neso separando en forma oxidante el manganeso de la so-

407392



lución acuosa de estos metales. También se conoce el separar el cobalto del manganeso mediante escorificación preferente del manganeso de la fusión de estos metales.

5. Se ha descubierto ahora que el níquel y/o el cobalto se pueden separar del manganeso, mediante intercambio de iones, introduciendo una solución acuosa que contiene iones níquel y/o cobalto e iones manganeso, con un pH de 1,5 a 3,5, preferentemente 2,0 - 2,5, a una temperatura de 30 - 80° C., preferentemente 50 - 70° C., a
10. través de una o varias columnas dispuestas en serie, que se han llenado con un intercambiador de iones formador de complejos, que, como grupos funcionales, contiene grupos ácido aminocarboxílico y/o grupos ácido iminocarboxílico y la carga de la columna dispuesta en primer
15. lugar se termina cuando por la salida de la columna dispuesta en último lugar salgan iones níquel y/o cobalto. Trabajando de esta manera, la primera de las columnas estará entonces totalmente cargada de níquel y/o cobalto.
20. El procedimiento de la presente invención se puede efectuar en presencia de, por ejemplo, iones cloruro, sulfato, nitrato o acetato. Se deberá evitar la presencia de aniones fuertemente oxidantes, tales como, por ejemplo, iones perclorados.
25. La concentración de cobalto y/o níquel y manganeso en la solución inicial puede oscilar entre amplios márgenes y no tiene influencia alguna sobre el procedimiento de la presente invención. Se efectúa también una separación cuantitativa del cobalto y/o níquel del manganeso bajo concentraciones muy reducidas de cobalto y/o
- 30.



407392

- niquel en comparación con la concentración del manganeso en la dilución de partida. El número de las columnas dispuestas en serie será mayor cuanto menor sea la concentración del cobalto y/o níquel en proporción con la concentración del manganeso en la solución de partida.
5. Si se disponen, por ejemplo, tres columnas conectadas en serie se desconectará la columna dispuesta en primer lugar, para el lavado y eluado del intercambiador de iones cargado, tan pronto como de la columna conectada en último lugar salgan iones cobalto y/o níquel. La solución a preparar se conduce entonces, a través de las hasta ahora segunda y tercera columnas, así como de una nueva (cuarta) columna conectada a continuación, hasta que salga iones níquel y/o cobalto de esta última columna conectada. Procediendo de esta manera, conectando siempre una ulterior columna, se obtiene una solución de manganeso que está libre de iones cobalto y/o níquel, mientras las columnas de resina se cargan de iones níquel y cobalto. La columna, en cada caso fluida en primer lugar, se eluye después de lavarla con ácidos minerales acuosos diluidos no oxidantes, tales como, por ejemplo, con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico. Se obtienen así soluciones de níquel y/o de cobalto que están prácticamente libres de manganeso. Después de la elución, el intercambiador de iones se encuentra en forma hidrógeno. El empleo del intercambiador de iones se efectúa en la forma hidrógeno o en la forma de sal, por ejemplo, en la forma NH_4 , alcalino, alcalino-térreo ó manganeso. La transformación en estas formas de sal se efectúa, por ejemplo, mediante tratamiento con las solu-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

407392



5. ciones acuosas de los hidróxidos alcalinos o alcalinoté-
reos, o bien con solución de amoniaco. La transformación
en la forma manganeso se puede efectuar mediante trata-
miento de la forma hidrógeno del intercambiador de iones
10. con una solución de sal de manganeso y una solución de
hidróxido alcalino. Los intercambiadores de iones forma-
dores de complejos, empleados dentro del marco del pro-
cedimiento de la presente invención, son en sí conocidos
y se pueden obtener, por ejemplo, según el método de la
patente británica 767.821. Se componen de una matriz
que se obtuvo por copolimerización de compuestos aromá-
ticos de monovinilo y polivinilo y los grupos de ácido
aminocarboxílico e iminocarboxílico formadores de com-
15. plexos. Como compuestos aromáticos de vinilo entran por
ejemplo en consideración los compuestos tales como esti-
reno, metilestireno, vinilanisol y vinilnaftaleno. Como
compuestos polivinílicos sean mencionados: divinilbence-
no, trivinilbenceno, etilenglicol, dimetacrilato y divi-
nilcetona. Con preferencia se emplean para el procedi-
20. miento de la presente invención aquellos intercambia-
dores de iones formadores de complejos cuya matriz se
compone de copolímeros macroporosos. La obtención de
tales copolímeros macroporosos es asimismo conocida y se
puede efectuar, por ejemplo, según las instrucciones de
25. la patente alemana 1.045.102. La introducción de los
grupos ácido aminocarboxílico e iminocarboxílico en ta-
les copolímeros macroporosos se efectua asimismo según
procedimientos conocidos.

30. Los intercambiadores de iones formadores de
complejos, a base de los copolímeros macroporosos, tie-

407392



nen la ventaja de que tienen una excelente estabilidad con relación a continuas variaciones de volumen, tal y como se presentan al cambiar de medio ácido a alcalino. Además son estables a las temperaturas elevadas.

5. Ejemplo 1

Una solución de sulfato de manganeso, que contiene 19,1 g/l de Mn, 1,8 g/l de Co y 2,0 g/l de Ni se ajusta a un pH de 2,5 y a una temperatura de 50 - 60° C. se pasa a través de dos columnas en serie cargadas, en cada caso, con 0,5 l de un intercambiador de iones formador de complejos. La carga específica de la resina asciende a 7 - 8 l de solución/l por cada litro de intercambiador de iones. Se empleó un intercambiador de iones formador de complejos a base de un copolímero macroporoso de estireno-divinilbenceno en forma de sodio. El copolímero se obtuvo, en forma en sí conocida, según el procedimiento de la patente alemana 1.045.102. Los grupos ácido aminocarboxílico e iminodicarboxílico se introdujeron asimismo en forma en sí conocida.

10. Después de fluir 8 litros de solución a través de ambas columnas comienza a pasar cobalto por la salida de la segunda columna. Los iones níquel no se pueden detectar en la salida. Después de esto se desconecta la primera de las columnas y se pasan otros 7 litros de solución a través de la segunda y una nueva tercera columna conectada a continuación hasta que se pueda detectar cobalto en la salida de la tercera columna. La solución de manganeso así obtenida contiene 2 - 3 mg de Co/l y menos de 1 mg de Ni/l. La primera y segunda columna de resina está ampliamente cargadas con

15.

20.

25.

30.

407392



niquel y cobalto, mientras la tercera columna contiene principalmente manganeso, además de cobalto, y poco níquel y se puede emplear de nuevo para la carga completa con níquel y cobalto.

5. La primera y la segunda columna se lavan con agua ligeramente ácida y después se eluye con H_2SO_4 2-n. Al emplear 1 litro de H_2SO_4 al 10 % por cada columna de resina se obtienen 2 l de eluado. Este eluado contiene 14,8 g/l de Ni, 9,2 g/l de Co y menos de 2,5 g/l de Mn.
10. La carga de metal de la resina de la primera y de la segunda columna asciende a 53 g/l de resina intercambiadora.
15. Si se efectúa la elaboración de la solución de manganeso, desde un principio, a través de tres columnas intercambiadoras conectadas en serie y la columna conectada en primer lugar se desconecta para el lavado y eluado cuando de la tercera columna sale cobalto, entonces muestra el eluado de la primera y de la segunda columna un contenido en manganeso inferior a 1 g/l.
20. Después de eluir se encuentra el intercambiador de iones en la forma ácida; su transformación a la forma de sodio se efectúa mediante tratamiento con lejía sódica diluida.
- Ejemplo 2
25. Una solución que contiene 19,6 g/l de Ni, y 13,6 g/l de Mn, como cloruros, se ajusta a un pH de 2. La solución se pasa con una carga específica de 6 - 7 l/h/l de resina intercambiadora a 60 - 65° C. a través de tres columnas intercambiadoras de iones conectadas en serie que están cargadas, en cada caso, con 1 litro de
- 30.



5. intercambiador de iones formador de complejos. Se empleó una resina intercambiadora de iones formadora de complejos a base de un copolímero macroporoso de estireno-divinilbenceno en el que se habían introducido, en forma en sí conocida, grupos ácido aminocarboxílico y ácido iminodicarboxílico.


10. Después de filtrar 8,4 l de solución comienza a aparecer Ni en la salida de la tercera columna. Se desconecta entonces la primera columna y se pasan otros 3,2 l de solución a través de la segunda y tercera así como de una nueva cuarta columna conectada a continuación. En la salida de esta cuarta columna aumenta el contenido en Ni hacia el final de la filtración a 10 - 12 mg/l. Los 11,6 litros tratados así en total contienen menos de 6 mg/l de níquel.

15. Las columnas 1 y 2 se lavan con agua de lavado de pH 2; la solución de lavado contiene Mn y Ni y se puede reciclar. Después se eluye con ácido clorhídrico 2-n . Al emplear 2,5 l de ácido por cada columna de resina, se obtienen 5 l de eluado que contienen 24,1 g/l de Ni y 0,4 a 0,55 g/l de Mn.

20. La tercera, y en especial la cuarta columna de resina, no están aún totalmente cargadas con níquel. Por esta razón se pueden volver a emplear para su carga total.

25. NOTA
Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de

30.

407392 

- 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 19 de octubre de 1971, bajo el número P 21 51 893.4; acogándose 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 Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
5. PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION CUANTITATIVA DE NIQUEL
10. Y/O COBALTO DEL MANGANESO; caracterizándose por lo siguientes:
15. 1.- Procedimiento para la separación cuantitativa de níquel y/o cobalto del manganeso, mediante intercambio de iones, caracterizado porque una solución acuosa, que contiene iones níquel y/o cobalto y manganeso, con un pH de 1,5 - 3,5 y una temperatura de 30 - 80° C., se pasa a través de dos o más columnas conectadas en serie que se han cargado con un intercambiador de iones formador de complejos, que como grupos funcionales
20. contiene grupos ácidos aminocarboxílico y/o ácido iminodicarboxílico y la carga de la columna conectada en primer lugar se termina cuando por la salida de la columna conectada en último lugar salgan iones níquel y/o cobalto.
25. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se trabaja a un pH de 2,0 a 2,5.
30. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque se trabaja a temperatura elevada, preferentemente a 50 - 70° C.
- 4.- Procedimiento según las reivindicaciones



407392



1 a 3, caracterizado porque se emplea un intercambiador de iones macroporoso.

5. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se emplean intercambiadores de iones macroporosos a base de copolímeros de estireno-divinilbenceno.

10. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque los grupos ácido aminocarboxílico y/o ácido iminodicarboxílico del intercambiador de iones se emplean en la forma H^+ , NH_4^+ , en forma alcalina, alcalino-térrea o manganeso.

15. 7.- Procedimiento para la separación cuantitativa de níquel y/o cobalto del manganeso, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 OCT. 1972

DUISBURGER KUPFERHUTTE y BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.

I. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Gasta Fernández