

416477



PATENTE DE INVENCION
BLOO/ES/291.

FC. 24-6-75

Int. Cl. ² <u>C25C</u>

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION CONTINUA
DE UNA SOLUCION CINCIFERA.

=====

Solicitante: SOCIETA MINERARIA E METALLURGICA DI PERTUSOLA, entidad italiana, residente en Piazzale Flaminio 9, 00196 ROMA, Italia.

=====

Es conocido desde hace largo tiempo utilizar metales reductores para provocar la precipitación de los metales disueltos, y ello con vistas en especial de purificar soluciones industriales o agua residuales y así de

5. recuperar los metales disueltos. Se trata de una reacción

416477



- de desplazamiento metálico, conocida bajo el nombre de "Cementación", en la que el metal reductor experimenta una oxidación y pasa en solución, mientras que los iones de los metales disueltos experimentan una reducción hasta el estado metálico y precipitan en la superficie del metal reductor. El procedimiento de difusión en la intercara líquido-sólido juega así una misión importante y a menudo determinante en cuanto a la velocidad de la citada precipitación resultante del desplazamiento metálico. La cantidad de metal precipitado depende por tanto de la concentración del metal disuelto a precipitar, de la superficie disponible o superficie activa del metal reductor, de la duración de contacto líquido-sólido, así como de diversos parámetros que influyen en la velocidad de difusión, en especial el grado de agitación o de movimiento relativo líquido-sólido.
- 5.
- 10.
- 15.

- La presente invención tiene por objeto un procedimiento de purificación de una solución cincífera, destinada en especial a la elaboración electrolítica del cinc, por adición de partículas de cinc a fin de efectuar una cementación que provoca la precipitación de impurezas metálicas a partir de la solución.
- 20.

- Para efectuar dicha cementación, ha sido necesario hasta ahora utilizar instalaciones complicadas y muy voluminosas, que comprenden varias cubetas provistas de mezcladores mecánicos para asegurar una puesta en contacto íntimo y prolongada de la solución a purificar con una carga de partículas de cinc muy finas. Los mezcladores convencionales utilizados a este efecto producen sin embargo una agitación del conjunto de la solución y de partículas. Además, estos mezcladores convencionales no permiten tener en cuenta un pro-
- 25.
- 30.

416477

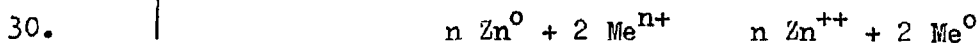


5. blema importante, a saber la pasivación progresiva de la superficie de las partículas de polvo de cinc por depósitos formados durante la reacción. En efecto, dicha precipitación con ayuda de un mezclador mecánico no permite obtener un rendimiento verdaderamente satisfactorio que corresponde a una utilización eficaz del cinc.

10. Igualmente se ha propuesto un procedimiento de cementación destinado a la precipitación del cobre y del cadmio por etapas sucesivas efectuadas en varios tanques convencionales provistos de agitadores mecánicos, así como en una columna de cementación recorrida por una suspensión de polvo de cinc en la solución cincifera, que proviene de un primer tanque mezclador. Se consigue así una cierta reducción del consumo global del cinc de la instalación de purificación. Sin embargo, esta columna no permite por sí sola, realizar la precipitación completa del cobre y del cadmio y esto es por lo que se asocia a, entre otros, varios tanques mezcladores convencionales a fin de asegurar la depuración completa de estas impurezas. Por lo demás, la instalación que comprende esta columna no realiza la precipitación del cobalto o de otras impurezas y por consiguiente, no permite, por sí sola, obtener una solución purificada tal como se necesita, por ejemplo, para la electrólisis.

25. Los problemas complejos que presenta el procedimiento de cementación sobre cinc son explicados a continuación con más detalle.

El procedimiento que constituye el objeto de la invención sirve para efectuar la cementación sobre cinc por una reacción del tipo:





donde Me es el metal precipitado y n su valencia.

Esta reacción electroquímica, que tiene lugar en la superficie de los granos de cinc, está influenciada por diversos parámetros físicos y químicos.

5. A fin de poder alcanzar un grado de purificación elevado, es sin embargo necesario que éstos parámetros estén ajustados de manera que se establezca un equilibrio entre la precipitación en la superficie del cinc y la escamadura de los precipitados que resultan de la cementación, ello a fin de
10. asegurar una renovación constante de la superficie activa del cinc para que la reacción pueda producirse sin trabas.
- Ahora bien, se ha podido comprobar que una buena escamadura puede obtenerse por una agitación apropiada que permite asegurar un movimiento relativo importante de la solución con respecto a las partículas de cinc. Sin embargo,
15. existe un límite inferior del tamaño de las partículas, límite por debajo del cual no hay posibilidad de realizar la escamadura.
- Además, según la naturaleza de los metales a precipitar, la velocidad de transferencia de materia puede ser
20. regida ya sea por la difusión o bien por la cinética de la reacción electroquímica propiamente dicha. Así pues, por ejemplo, la cinética del depósito del cadmio y del cobre es regida por la difusión, mientras que la del cobalto es regida esencialmente por la reacción electroquímica.
25. Entre los parámetros que intervienen en la reacción electroquímica durante la cementación, se ha encontrado que las interacciones entre las diferentes impurezas, así como la presencia de diversos activadores que favorecen la cementación
30. pueden jugar una misión muy importante, incluso crítica. En

416477

- 5 -



- efecto, el coeficiente de transferencia (K) de algunas impurezas puede variar de un modo considerable en función de las concentraciones de las demás impurezas contenidas en la solución. Así pues, por ejemplo, el coeficiente de transferencia (K_{Co}) del cobalto es aproximadamente de $1,17 \cdot 10^{-3}$ cm/sg en presencia de una cantidad inicial de antimonio igual a la del cobalto, mientras que este coeficiente resulta casi nulo en ausencia de antimonio o de otro activador. Ello quiere decir que el antimonio presenta un poder activador importante para la cementación del cobalto. Conviene por tanto vigilar que la cementación de dichas impurezas que pueden cumplir la misión de activadores no sea demasiado rápida y, en caso necesario, corregir la disminución de su concentración por inyecciones durante la purificación.
5. Se puede por tanto favorecer la cementación deseada por adición de algunos agentes activadores a la solución a purificar. Así pues, por ejemplo, se puede favorecer notablemente la cementación del cobalto por una adición de sales de antimonio, tales como el tartrato doble de antimonio y de potasio. Asimismo, otros agentes pueden ser utilizados para activar la cementación de algunas impurezas, por ejemplo el arsénico que activa igualmente la cementación del cobalto entre otros. El sulfato de cobre puede ser añadido, además, como agente activador.
10. Ahora bien, es necesario efectuar la adición de dichos agentes activadores en cantidades bien dosificadas y a unos estadios determinados de la purificación, lo que representa un problema importante en los procedimientos e instalaciones clásicas, donde el tiempo de estancia necesario para la depuración es importante.
15. Se puede por tanto favorecer la cementación deseada por adición de algunos agentes activadores a la solución a purificar. Así pues, por ejemplo, se puede favorecer notablemente la cementación del cobalto por una adición de sales de antimonio, tales como el tartrato doble de antimonio y de potasio. Asimismo, otros agentes pueden ser utilizados para activar la cementación de algunas impurezas, por ejemplo el arsénico que activa igualmente la cementación del cobalto entre otros. El sulfato de cobre puede ser añadido, además, como agente activador.
20. Ahora bien, es necesario efectuar la adición de dichos agentes activadores en cantidades bien dosificadas y a unos estadios determinados de la purificación, lo que representa un problema importante en los procedimientos e instalaciones clásicas, donde el tiempo de estancia necesario para la depuración es importante.
25. Se puede por tanto favorecer la cementación deseada por adición de algunos agentes activadores a la solución a purificar. Así pues, por ejemplo, se puede favorecer notablemente la cementación del cobalto por una adición de sales de antimonio, tales como el tartrato doble de antimonio y de potasio. Asimismo, otros agentes pueden ser utilizados para activar la cementación de algunas impurezas, por ejemplo el arsénico que activa igualmente la cementación del cobalto entre otros. El sulfato de cobre puede ser añadido, además, como agente activador.
30. Ahora bien, es necesario efectuar la adición de dichos agentes activadores en cantidades bien dosificadas y a unos estadios determinados de la purificación, lo que representa un problema importante en los procedimientos e instalaciones clásicas, donde el tiempo de estancia necesario para la depuración es importante.



La presente invención tiene por objeto permitir una purificación continua y eficaz de las soluciones cincíferas y ello de manera a obviar los diversos inconvenientes y a tener en cuenta los problemas mencionados mas arriba.

5. A este efecto, el procedimiento que constituye el objeto de la invención se caracteriza porque: - se efectúa la cementación necesaria a la purificación deseada en el seno de al menos un lecho fluidizado formado de gránulos de cinc que se mantiene en suspensión en una corriente ascendente
10. de la solución a purificar y que se somete simultáneamente a un movimiento transversal que le confiere una componente de velocidad transversal con respecto a esta corriente ascendente, de modo que los gránulos suspendidos en el seno del lecho fluidizado experimenten colisiones repetidas durante la cementación, que las impurezas precipitadas sobre los gránulos experimenten una escamadura continua resultante de estas colisiones y que la superficie de los gránulos sea así liberada continuamente de los precipitados allí formados durante la cementación;
15. - se alimenta el lecho fluidizado continuamente de gránulos de cinc que tienen un tamaño medio predeterminado:
20. - y se regula la alimentación en gránulos y la velocidad de la citada corriente ascendente en función una de la otra y del tamaño de los gránulos, de modo a mantener la porosidad media del lecho fluidizado a un valor que corresponde a una velocidad de cementación óptima en el seno del lecho,
25. a hacer disolver los gránulos de cinc suspendidos y a consumirles en su mayor parte hasta que alcancen un tamaño notablemente reducido, al que son arrastrados, al mismo tiempo que
30. las impurezas precipitadas, por la corriente de solución que

416477

- 7 -



sale del lecho fluidizado.

5. En este procedimiento, se efectúa toda la cementación únicamente en un lecho fluidizado formado de gránulos de suspensión y simultáneamente sometidos a una agitación que provoca una turbulencia transversal de estos gránulos. Ahora bien, esta combinación de la fluidización con la agitación permite asegurar la cementación completa de modo continuo en condiciones óptimas, merced a las cuales se puede conseguir una utilización muy eficaz de los gránulos de cinc y una evacuación continua de la solución que contiene las partículas de metal precipitado y las partículas finas de cinc, partículas que pueden ser eliminadas fácilmente por filtración para obtener la solución purificada.

10. En efecto, el empleo de dicho lecho fluidizado sometido a una turbulencia transversal importante por agitación mecánica permite asegurar una difusión óptima en la intercara líquido-sólido, así como una escamadura muy eficaz en la superficie de los gránulos de cinc. Ahora bien, la experiencia ha demostrado que la porosidad del lecho fluidizado, es decir el volumen de líquido por unidad de volumen total del lecho, ejerce una influencia notable sobre la cinética de la reacción de desplazamiento, y existe de hecho, una porosidad óptima de 0,6 aproximadamente que dá un grado de purificación máximo. Una simple regulación de la alimentación del lecho fluidizado de gránulos de cinc y de solución permite mantener la porosidad media del lecho cerca de este valor óptimo.

15. Una elección apropiada de la velocidad ascensional de la corriente de la solución, en función del tamaño de los gránulos de cinc, permite sin embargo mantener los gránulos de cinc en suspensión en el seno del lecho fluidizado, y ello



- durante una duración que permite efectuar toda la cementación deseada, y evacuar a continuación continuamente las partículas de cinc de tamaño reducido, cuando este tamaño resulta tal que las partículas son arrastradas fuera del lecho. Sin embargo, dado que el tamaño de los gránulos de cinc puede estar comprendido en una gama de granulometría relativamente amplia, puede ser ventajoso agenciar el recinto de reacción de manera que comprenda una serie de cámaras elementales superpuestas cuyo diámetro aumenta y que la velocidad ascensional sea reducida en consecuencia, de una cámara a otra. Esta subdivisión en cámaras elementales permitirá asegurar un grado de utilización suficiente de los gránulos y una porosidad próxima de la óptima en cada cámara elemental. Se elegirá entonces en diámetro de la última cámara elemental de modo que los gránulos finos de cinc cuyo tamaño es demasiado pequeño para permitir la escamadura, sean arrastrados fuera de la última cámara elemental.

- La experiencia práctica ha demostrado que la agitación mecánica del lecho de modo a imprimir a los gránulos fluidizados un movimiento transversal importante con respecto a la corriente ascendente de solución y a provocar así colisiones repetidas de los gránulos, permite asegurar efectivamente la escamadura continua de los precipitados y asegurar así una cementación completa, de forma óptima, en el seno del lecho fluidizado. Ahora bien, conviene utilizar a este efecto, gránulos relativamente gruesos, de un tamaño inicial medio del orden de 1 mm o incluso más y hacerles arrastrar fuera del lecho fluidizado cuando alcancen un tamaño reducido de 0,2 mm aproximadamente.

- El empleo de un lecho fluidizado agitado mecánica-

416477

- 9 -



5. mente permite una puesta en contacto continua y muy eficaz de una gran superficie de cinc con la solución. Además, permite realizar de un modo simple y preciso la inyección de activadores que permiten promover la cementación deseada en el seno del lecho fluidizado y ello a niveles predeterminados de este lecho. En efecto, es necesario que esta inyección sea efectuada de una manera precisa, debido a que su presencia en exceso puede provocar una hiperactivación que se traduce por una redisolución rápida de los metales precipitados, y ello en el momento en que estos últimos no se encuentran ya en contacto de una cantidad suficiente de cinc, es decir, justo después de la evacuación del lecho fluidizado.
- 10.

15. Un precalentamiento de la solución a purificar puede ser efectuado para favorecer la precipitación, en especial del cobalto. Sin embargo, temperaturas demasiado elevadas deben ser evitadas ya que pueden ocasionar un aumento de velocidad de redisolución de los metales precipitados y del desprendimiento gaseoso que acompaña a la cementación. En efecto, existe, según el caso, una temperatura óptima y se elegirá la temperatura en consecuencia según la composición de la solución a purificar.
- 20.

La invención se lleva a cabo en un aparato que se caracteriza porque comprende:

25. - una columna de cementación provista de una entrada inferior para la solución a purificar y de una salida superior para la solución purificada;
- un dispositivo de alimentación en solución, conectado a esta entrada y agenciado de modo a procurarle continuamente la solución a purificar y a formar así la citada corriente ascendente que recorre la columna con una velocidad deter-
- 30.



minada;

- un dispositivo de alimentación continua de esta columna en gránulos de cinc de tamaño medio determinado, destinados a formar el citado lecho fluidizado en la columna;

5. - medios de agitación mecánica agenciados en la citada columna de modo a imprimir a los gránulos de cinc el citado movimiento transversal en el seno del lecho fluidizado, con respecto a la citada corriente ascendente;

10. - y medios de regulación asociados a estos dos dispositivos de alimentación de modo a mantener en esta columna el lecho fluidizado que tiene la porosidad determinada.

El dibujo anexo representa, a título de ejemplo, una forma de ejecución de un aparato para la puesta en práctica del procedimiento conforme a la invención.

15. Este aparato, representado en sección vertical, esquemática en la figura única del dibujo, permite obtener en continuo una solución cincífera purificada, presta para la elaboración electrolítica del cinc. Puede servir por ejemplo, para la purificación de una solución cincífera obtenida por lixiviación de blenda calcinada y que contiene 140 g/l de cinc, 240 mg/l de cobre, 200 mg/l de cadmio y 10 mg/l de cobalto.

20. El aparato está constituido esencialmente por una columna de cementación tubular 1, 2 provista de un agitador 14, 15. En este caso, esta columna comprende una cámara primaria, inferior 1 y una cámara secundaria, superior 2, de sección mayor, estando unidas estas dos cámaras entre sí por una cámara de acoplamiento abocardada 3.

25. Esta columna de cementación es alimentada continuamente de solución cincífera a purificar, con un caudal regulable predeterminado, a partir de un depósito 4 que contiene

30.

416477

- 11 -



5. esta solución. Una bomba 5 montada en un primer conducto de llegada 6 provisto de una válvula 7 sirve para conducir esta solución del depósito 4 a la porción extrema inferior de la cámara 1. Esta última presenta un fondo inclinado 8 sobre el que el conducto de llegada 6 desemboca por una entrada axial de modo a formar una corriente de solución que circula con una velocidad regulable predeterminada en la cámara 1.

10. La columna es además alimentada continuamente de gránulos de cinc, por mediación de un tubo de llegada inclinado 10 que desemboca en el fondo inclinado 8 y unido a una tolva 11 de almacenamiento provista de un dispositivo de alimentación 12 de caudal regulable. Este tubo de llegada 10 está inclinado un ángulo de 30° aproximadamente con respecto a la vertical a fin de favorecer el paso de los gránulos de cinc en la cámara 1, donde son puestos en suspensión y arrastrados por la corriente ascendente para formar lechos fluidizados en las cámaras 1 y 2. Los gránulos más gruesos de cinc pueden sin embargo decantarse en el fondo 8 para formar un lecho parcialmente agitado por la corriente ascendente de solución. A fin de evitar toda obturación de la entrada de la solución, un dispositivo de desentaponamiento 9 está además previsto en la entrada donde el conducto 6 desemboca sobre el fondo inclinado 8.

25. Un deflector transversal 13 dispuesto en la cámara intermedia 3 sirve para desviar lateralmente la corriente de solución que sale de la cámara inferior 1 a fin de asegurar una distribución uniforme de la corriente de solución a la entrada de la cámara superior 2.

30. El agitador comprende, en este caso, dos jaulas de barras 14 y 15 dispuestas respectivamente en las cámaras infe-



- rior 1 y superior 2. Este agitador 14, 15 es accionado por un árbol 16 movido por un motoro M y sirve para someter los gránulos de cinc en suspensión en los lechos fluidizados a una remoción transversal importante. Esta remoción permite, por
5. una parte, evitar un arrastre prematuro de los gránulos de cinc y ello liberando las partículas del hidrógeno que se forma en su superficie durante la cementación y les hace así más ligeros. Por otra parte, permite tener limpia la superficie activa de estas partículas evitando su incrustación
10. por sales de saturación y separando las películas de metal precipitado que allí se adhieren. Además, esta remoción permite la disgregación de las partículas de metales precipitados y favorece así el arrastre y la evacuación de éstos por la solución.
15. La solución que llega a la porción extrema superior de la cámara 2, se vierte en un canal anular 17 que es mantenido, en este caso, bajo atmósfera inerte (nitrógeno). Pasa a continuación a un conducto de evacuación 18 provisto de una bomba 19 que la impulsa a través de un filtro 20 que sirve para separar todas las partículas finas allí contenidas y en
20. especial los metales precipitados, habiendo alcanzado las partículas de cinc el tamaño límite al que son arrastradas fuera del lecho fluidizado de la cámara superior 2, los coloides, etc.
25. Un conducto 21 y un conducto 22 provisto de una válvula 23 son unidos a la salida del filtro 20 a fin de evacuar continuamente la solución purificada filtrada, por ejemplo, hacia un depósito de almacenamiento no representado.
30. El depósito 4 es alimentado de solución a purificar a partir de una fuente exterior (no representada) por media-

416477

- 13 -



5. ción de un conducto de alimentación 24. El depósito 4 está, además, unido a un conducto de reciclado 25 conectado sobre el conducto 21 a la salida del filtro 20 y provisto de una válvula 26 gobernada por un regulador de nivel 27. Así pues, variaciones eventuales del caudal de alimentación en solución, que proviene de la fuente exterior por mediación del conducto 24, pueden ser compensadas por una aportación de solución reciclada al depósito 4, de modo a asegurar en todos los casos el suministro de líquido necesario para un funcionamiento óptimo de la columna de cementación.

10. La válvula de entrada 7 es gobernada por un medidor de caudal regulador 37. La alimentación en gránulos es regulada por un manómetro diferencial 29, que actúa sobre el dispositivo 12 de manera a mantener el lecho fluidizado a una porosidad media constante en la cámara 1.

15. El depósito 4 está provisto, además, de un dispositivo de calentamiento, representado esquemáticamente por el elemento 28 cuya potencia de calentamiento es gobernada termostáticamente por medios convencionales no representados, de modo a precalentar la solución contenida en el depósito a una temperatura constante, de 70°C, por ejemplo.

20. El aparato está, además, provisto de una serie de inyectores 30, 31, 32 que sirven para inyectar continuamente agentes activadores, a diferentes niveles de la columna. Estos inyectores son asociados a un dispositivo de dosificación (no representado) de la cantidad de agentes activadores a inyectar. Están representados muy esquemáticamente y pueden ser agenciados de modo a efectuar una inyección reguladora, al nivel deseado, sobre toda la sección de la columna.

25. La cámara superior 2 está además provista de dos tu-
30.



berias de toma 33 y 34 provistas cada una de una válvula 35 y 36, respectivamente.

El aparato descrito anteriormente funciona de la manera siguiente:

5. Los gránulos de cinc llevados continuamente el aparato forman primeramente un lecho fluidizado primario de gránulos de cinc en suspensión en la solución que circula hacia arriba en la cámara 1. Una elección apropiada de la velocidad de ascensión de la solución, en función del tamaño medio de los gránulos, permite mantener estos últimos al estado fluidizado en este lecho primario, siendo mantenida la porosidad de este lecho a un valor próximo al óptimo, como se describe a continuación.

10. La porosidad media entre dos niveles de un lecho fluidizado puede ser determinada fácilmente a partir de una medida de la presión diferencial que reina entre estos dos niveles. Ahora bien, se ha encontrado que, para una solución dada, existe una porosidad óptima que permite alcanzar un grado de purificación máximo en el lecho fluidizado. Así
15. pues, en este caso, la porosidad del lecho fluidizado primario es mantenida a un valor óptimo medido próximo de 0,6, merced a la regulación de la alimentación de gránulos, gobernada por el manómetro diferencial 29. Este manómetro diferencial es colocado de modo que mida la diferencia de presión
20. entre dos niveles de la parte superior del lecho, es decir en la zona donde la porosidad es la mayor.

25. Este lecho fluidizado sirve para efectuar la precipitación de las impurezas en solución, sobre los gránulos de cinc, una parte de los cuales se oxida y pasa en solución, como ya se ha mencionado. Esta fluidización permite la puesta en
- 30.



5. contacto de una gran cantidad de cinc con la solución a purificar. La turbulencia transversal de este lecho, obtenida por agitación 14; permite sin embargo obtener un movimiento relativo particularmente elevado entre los gránulos y la solución lo que favorece fuertemente el transporte iónico necesario para la precipitación. Además, este movimiento relativo provoca al mismo tiempo colisiones repetidas de los gránulos y asegura así la retirada continua de los depósitos precipitados sobre su superficie. En efecto, como ya se ha mencionado estos depósitos corren el peligro de ocasionar una pasivación progresiva y, por consiguiente, una utilización incompleta del cinc. En este caso, la jaula de barras 14 del agitador, dispuesta en el seno del lecho fluidizado primario, permite por tanto asegurar una escamadura satisfactoria de las partículas de cinc, es decir la retirada continua del depósito precipitado en su superficie y, por consiguiente, una renovación continua de su superficie activa. Este agitador 14 permite, además, la retirada de las burbujas de hidrógeno que son formadas en la superficie de los gránulos de cinc y que se adhieren sobre esta superficie de modo a ejercer un empuje vertical sobre los gránulos. Se evita por tanto así al mismo tiempo una ascensión prematura de los gránulos de cinc fuera del lecho fluidizado. En efecto, sin esta agitación, la formación de las citadas burbujas ocasiona una pérdida notable de los gránulos de cinc antes de que puedan participar completamente en la cementación.

La puesta en solución del cinc lleva sin embargo a una reducción progresiva del tamaño de los gránulos y ocasiona así un aumento de la porosidad en la parte superior de la cámara 1.



- Estas partículas de tamaño reducido pasan entonces de la cámara 1 a la cámara 2, cuya sección transversal es mayor y permite así obtener una velocidad de ascensión reducida. Estas partículas son fluidizadas, en el lecho secundario a una porosidad próxima a la óptima, para completar la precipitación en la cámara superior 2. El consumo de cinc es sin embargo más reducido en esta cámara 2 de modo que las variaciones de porosidad serán relativamente pequeñas en el lecho secundario.
- 5.
10. Como se verá más tarde, dicho aparato permite obtener una buena utilización del cinc alimentando el aparato descrito de gránulos de cinc que tienen un tamaño próximo de 0,6 mm y con un caudal de solución de $1,84 \text{ m}^3$ por hora y por dm^2 de sección transversal de la cámara inferior 1, con una adición continua de 0,8 g aproximadamente de gránulos de cinc por litro de solución tratada.
- 15.
20. La relación de las secciones de las cámaras inferior y superior es así determinada por la relación deseada de las velocidades de deslizamiento en estas cámaras. Esta relación, que estará generalmente comprendida entre 2 y 10, es de 4,25 en este caso.
25. El volumen del lecho fluidizado primario debe ser suficiente para asegurar la precipitación de la mayor parte de las impurezas; en este caso la solución es purificada en la cámara inferior hasta una proporción de menos de 1 mg/l de cobre y al menos de 10 mg/l de cadmio.
30. El caudal de alimentación del aparato de gránulos de cinc es ajustado por medio del dispositivo 12 y es regulado con ayuda del manómetro diferencial 29, de modo que la porosidad media del lecho primario sea mantenida lo más constante posi-



ble en la mayor parte de este lecho y ello a un valor próximo al óptimo, o sea 0,6 en este caso, correspondiendo la cantidad de cinc añadida continuamente a 0,8 g/litro aproximadamente de solución purificada.

5. Como resulta de lo que antecede, el aparato descrito permite asegurar una regulación simple y muy precisa de modo a obtener las condiciones óptimas necesarias para la cementación en el seno del lecho fluidizado.

10. Además, esta regulación puede efectuarse muy rápidamente de modo a tener en cuenta continuamente toda variación de la composición de la solución a depurar. En efecto, la duración de paso de la solución sometida a la depuración en la columna es evidentemente muy breve (por ejemplo del orden de 2 minutos) lo que permite un control continuo y una corrección inmediata de las condiciones de funcionamiento de la columna.

15. Los ejemplos siguientes ilustran las condiciones de puesta en práctica del procedimiento según la invención:

Ejemplo 1

20. Se realiza, en un solo lecho fluidizado formado en una columna de reacción de sección transversal constante de 4 cm de diámetro y 2 m de altura la depuración pulsada de la solución cincífera que tiene aproximadamente la composición siguiente:

25.	Zn	140	g/l
	Cu	200	mg/l
	Cd	215	mg/l
	Sb	0,08	mg/l
	Co	9	mg/l
30.	Ni	1	mg/l



416477

Fe	6	mg/l
Ge	0,15	mg/l
As	0,13	mg/l

5. El caudal de solución es de 100 l/hora, siendo la cantidad de cinc contenido en la columna de 4,5 kg.

Se añade, previamente, a esta solución 3 mg/l de antimonio y, cada 50 cm de altura del lecho fluidizado (sobre una altura total de 1,5 m), se procede a la adición en continuo de sulfato de cobre en solución a razón de 100 mg/l de solución inicial, se añade igualmente tartrato de antimonio a

10. razón de 1 mg/litro de solución cada 50 cm (sobre una altura de 1 m). La cementación es efectuada bajo una agitación por medio de un agitador a barras que gira a 500 r.p.m. La temperatura de la solución es mantenida constante a 70°C y la porosidad media del lecho fluidizado es mantenida fija al valor óptimo de 0,6 por regulación del caudal de solución y por adición continua de los gránulos de cinc a razón de 80 a

15. 100 g/hora. La granulometría media de estas partículas es próxima a 0,6 mm. La velocidad lineal de la solución es constante e igual a 2,46 cm/sg, en este caso.

20. Después de haber pasado 30 cm el lecho fluidizado, la proporción en cobalto ha caído ya a 1,5 mg/l y no es más que de 0,6 mg/l después de 60 cm.

25. Tras la filtración, la composición de la solución purificada es la siguiente:

Zn	140,5	g/l
Cu	0,2	mg/l
Cd	0,5	mg/l
Sb	≤	0,01 mg/l
Co	0,4	mg/l

30.



Ni	0,05 mg/l
Fe	6 mg/l
Ge	0,001 mg/l
As	0,001 mg/l

5.

La cantidad de cinc consumida es inferior a 1 g/litro lo que corresponde a aproximadamente un cuarto del consumo en los procedimientos convencionales. Las partículas retenidas por el filtro comprenden una cantidad relativamente grande de cobre y de cadmio.

10.

Ejemplo 2

15.

Se realiza la purificación de una solución que tiene la composición inicial indicada en el ejemplo 1, y ello en dos etapas de las cuales una primera etapa sirve para hacer precipitar el cadmio y el cobre exentos de cobalto. Para ello, se trabaja en esta primera etapa sin añadir activadores y a una temperatura de 50°C.

20.

Operando como en el ejemplo 1, en una columna de dos metros con gránulos de cinc de granulometría media igual a 0,6 mm, a una porosidad media de 0,6 del lecho fluidizado, la velocidad lineal de la solución es entonces como en el primer ejemplo igual a 2,45 cm/sg. Al final de esta primera etapa, la proporción de la solución en antimonio y en cobalto disueltos no es prácticamente modificada. Por el contrario, se obtiene una precipitación de prácticamente todo el cobre, así como el cadmio, siendo las proporciones al final de la primera etapa de:

25.

Cd : 2 mg/l

Cu : 1 mg/l

30.

Después de una filtración, se procede a la segunda etapa donde se efectúa una depuración pulsada en una segun-



416477

da columna, con ayuda de activadores.

5. Se opera en la segunda etapa como en la primera etapa, con una columna de 2 metros aproximadamente pero a una temperatura más elevada del orden de 70°C; en efecto, la temperatura podrá variar entre 65 y 90°C. La adición continua de los activadores es hecha cada 50 cm a partir de la base de la columna, pero en este caso la eficacia sería disminuida. Cualquiera que sea la forma de adición de los activadores cobre y antimonio, las cantidades añadidas por litro de solución son las siguientes:
- 10.

Cu 100 mg/l

Sb ≤ 6 mg/l

15. Igualmente se puede añadir cadmio en solución para evitar la redisolución de los cementos en el filtro, en especial antimonio. Si no se toma esta precaución, se puede prevenir en la alimentación de gránulos de cinc de la columna la adición de finos de cinc. La composición de la solución filtrada a la salida de esta segunda columna es aproximadamente la misma que la de la solución obtenida después del tratamiento que constituye el objeto del ejemplo 1.
- 20.

El consumo global de cinc en las dos etapas es un poco más elevado que en el ejemplo 1, o sea ligeramente superior a 1 g/l.

25. Se efectúa la purificación de una solución cincífera de pH 5 y 70°C en una columna de 4 cm de diámetro y 2 m de altura, formando un lecho fluidizado que tiene una porosidad del orden de 0,6, compuesto de gránulos de cinc de una granulometría media de 0,8 mm y de un peso total de 4,5 kg.

30. La proporción inicial en impurezas de la solución,



que se proporciona a la columna con un caudal constante de 1,5 l/mm, es la siguiente:

5.

	Cu	Cd	Co	Sb	Ge	Fe
mg/l	196	470	7,4	1,5	0,010	20

10.

Durante la cementación, se procede a la inyección de agentes activadores en solución, cada 30 cm y sobre una altura total de 120 cm, y ello como sigue:

15.

Nivel de inyección		30	60	90	120
Proporción en activador en mg/l de la solución inyectada.	Cu	100	100	50	50
	Sb	0,25	0,25	-	-

20.

Sin embargo, no se ha tratado de regular la forma de inyección de los activadores de modo a obtener la mejor purificación.

En efecto, en los ensayos de purificación efectuados, en este caso, se hace variar un solo parámetro, a saber, la agitación del lecho fluidizado.

25.

Así pues, las condiciones químicas de la cementación en lecho fluidizado son mantenidas constantes durante los ensayos y se examinan las variaciones en curso del tiempo de la composición de la solución depurada que sale de la columna, con y sin agitación.

30.

Cuando se efectúa la cementación en lecho fluidizado, en las condiciones mencionadas más arriba y con ayuda de un agitador de barras que se extiende sobre toda la altura



(2 m) de la columna y gira a 400 r.p.m., se obtiene rápidamente un régimen estacionario de depuración.

Después de la eliminación de los cementos Cu, Cd, Co..., en un filtro-prensa, la proporción en Co y Sb de la solución depurada es entonces la siguiente:

5.

Proporción	Co	Sb
mg/l	0,8	0,03

10.

Por el contrario, cuando el agitador es detenido, la composición de la solución depurada varía en curso del tiempo, y ello de la siguiente manera:

15.

Tiempo (h)	Proporción	
	Co	Sb
1	0,9	0,03
2	1,2	0,04
3	2,8	0,12

20.

Además, ha sido preciso detener la purificación al cabo de estas tres horas ya que, como consecuencia de la presencia de burbujas de hidrógeno sobre los granos del lecho fluidizado no agitado mecánicamente, se produce un arrastre importante de estos gránulos fuera del lecho por la corriente ascendente de solución.

25.

Así pues, en ausencia de agitación mecánica, no se llega a mantener un régimen de depuración constante con el tiempo, y ello tanto desde el punto de vista físico como des-

30.



- de el punto de vista químico. En efecto, se comprueba que no resulta entonces posible mantener el lecho fluidizado sobre toda la altura de la columna. Ello es debido a una evacuación prematura de los gránulos de cinc, antes de la reacción completa, como consecuencia de las burbujas de hidrógeno formadas y que se adhieren a la superficie de los gránulos de modo a crear un empuje adicional que provoca el arrastre prematura de los gránulos fuera del lecho fluidizado.
- 5.
- Se señala, por lo demás, una disminución progresiva de la eficacia de la columna y del grado de depuración, a consecuencia de la pasivación progresiva de la superficie de los gránulos de cinc, pasivación que es debida a la formación de las citadas burbujas de gas por una parte, y al recubrimiento de la superficie por cementos precipitados, por otra parte. En efecto, se ha descubierto que la agitación natural obtenida por la fluidización de los gránulos es insuficiente para obtener la escamadura de los cementos que es necesaria para la obtención de una purificación continua, satisfactoria al seno del lecho fluidizado.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- Por el contrario, la cementación efectuada, como se ha descrito, con ayuda de un lecho fluidizado en el que los gránulos fluidizados son sometidos a una agitación transversal permite, merced a la escamadura así obtenida, asegurar la purificación continua y completa, y en condiciones físicas y químicas cuya regulación es relativamente fácil y permite así obtener las condiciones óptimas para la purificación deseada en cada caso.
- Como resulta de lo que antecede, el procedimiento conforme a la invención permite la precipitación en continuo con un rendimiento muy satisfactorio y ello por medios simples



5. que comprenden esencialmente una columna que está provista de un agitador y presenta un volumen mínimo. Basta entonces, efectuar en cada caso una elección apropiada de las velocidades de la solución y de la alimentación de partículas y dar a los lechos primarios y secundario el volumen que permita asegurar la precipitación deseada.

10. Conviene hacer notar que el procedimiento conforme a la invención se presta igualmente a otros fines diferentes de la obtención de soluciones purificadas destinadas a la elaboración electrolítica del cinc. Así pues, este procedimiento puede servir, por ejemplo, para la obtención de la esponja de cadmio.

15. Aunque la tendencia actual en el campo de la purificación de las soluciones consiste en efectuar una recuperación global de las impurezas, se puede considerar efectuar, por el procedimiento según la invención, una purificación con una recuperación selectiva de las impurezas, en especial del cobalto, y ello a fin de simplificar el tratamiento ulterior de los precipitados.

20. N O T A

25. 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 detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Suiza, con fecha 30 de junio de 1.972, bajo el número 9827/72; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye

30. la esencia del referido invento y por lo que se solicita Paten-

416477



te de Invención por 20 años en España, sobre: " PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION CONTINUA DE UNA SOLUCION CINCI-FERA";caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la purificación continua de una solución cincífera, destinada en especial a la elaboración electrolítica del cinc, por adición de partículas de cinc a fin de efectuar una cementación que provoca la precipitación de impurezas metálicas a partir de la solución, caracterizado el procedimiento porque: se efectúa la cementación necesaria
10. para la purificación deseada en el seno de al menos un lecho fluidizado formado de gránulos de cinc que se mantiene en suspensión en una corriente ascendente de la solución a purificar y que se somete simultáneamente a un movimiento transversal que le confiere una componente de velocidad transversal con
15. respecto a esta corriente ascendente, de modo que los gránulos suspendidos en el seno del lecho fluidizado experimenten colisiones repetidas durante la cementación, que las impurezas precipitadas sobre los gránulos experimenten una escamadura continua que resulta de estas colisiones y que la superficie de los gránulos sea así liberada continuamente de los
20. precipitados allí formados durante la cementación; se alimenta el lecho fluidizado continuamente de gránulos de cinc que tienen un tamaño medio predeterminado; y se regula la alimentación de gránulos y la velocidad de la citada corriente ascendente en función una de la otra y del tamaño de los gránulos,
25. de modo a mantener la porosidad media del lecho fluidizado a un valor que corresponde a una velocidad de cementación óptima en el seno del lecho, a hacer disolver los gránulos de cinc suspendidos y a consumirles en su mayor parte
30. hasta que alcancen un tamaño notablemente reducido, al que



son arrastrados, al mismo tiempo que las impurezas precipitadas, por la corriente de solución que sale del lecho fluidizado.

5. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se alimenta el citado lecho fluidizado de gránulos que tienen un tamaño medio del orden de 1 mm.

10. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se efectúa la cementación en dos cámaras comunicantes, superpuestas recorridas sucesivamente por dicha corriente de solución, provistas respectivamente de medios de agitación que permiten obtener dicho movimiento transversal, presentando la cámara inferior una sección transversal mas pequeña que la cámara superior, a fin de reducir la velocidad de ascensión de la citada corriente durante su paso

15. por la cámara superior, porque se alimenta la cámara inferior continuamente de solución a purificar y de gránulos de cinc que tienen el citado tamaño predeterminado de modo a formar un lecho fluidizado primario que tiene la citada porosidad media y que permite efectuar una mayor parte de la cementación deseada con ayuda de los citados gránulos que son mantenidos en un estado fluidizado y son al mismo tiempo sometidos al citado movimiento transversal en la cámara inferior, hasta que estos gránulos alcancen un tamaño reducido predeterminado al que son arrastrados por la citada corriente ascendente

20. hacia la cámara superior, donde la velocidad de esta corriente se reduce de modo a formar un lecho fluidizado secundario que permite completar la cementación con ayuda de estos gránulos de tamaño reducido que son mantenidos en un estado fluidizado y son sometidos al mismo tiempo al citado movimiento transversal en la cámara superior, hasta que los gránulos

25.

30.



416477

5. sean consumidos casi totalmente y hayan alcanzado un tamaño notablemente reducido al que son evacuados de la cámara superior por la corriente de solución que contiene las impurezas precipitadas por cementación en los citados lechos fluidizados primario y secundario.

10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se regula la citada alimentación de gránulos de cinc, de modo a mantener, entre dos niveles determinados de la citada cámara inferior, una diferencia de presión determinada que corresponde la citada porosidad media del lecho fluidizado.

15. 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque se produce el citado movimiento transversal con ayuda de medios de agitación que comprenden una jaula de barras que gira alrededor de un eje vertical.

20. 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se inyecta continuamente en la citada corriente ascendente de solución, una cantidad determinada de al menos un agente activador, capaz de favorecer la cementación deseada en el seno del citado lecho fluidizado.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque el citado agente activador comprende al menos uno de los elementos: cobre, antimonio y arsénico.

25. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se inyectan continuamente unos agentes a niveles diferentes del citado lecho fluidizado.

30. 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se efectúa la cementación en al menos dos etapas consecutivas, de las cuales una primera etapa permite hacer precipitar notablemente el cobre y el cadmio



y la segunda etapa, en la que se inyecta al menos el antimonio en la citada corriente de solución, permite hacer precipitar el cobalto.

5. 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se calienta dicha solución a una temperatura determinada que favorece la cementación en el seno del lecho fluidizado.

10. 11.- Procedimiento para la purificación continua de una solución cincífera, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 28 hojas escritas a máquina por una sola cara.

10 ABR. 1974

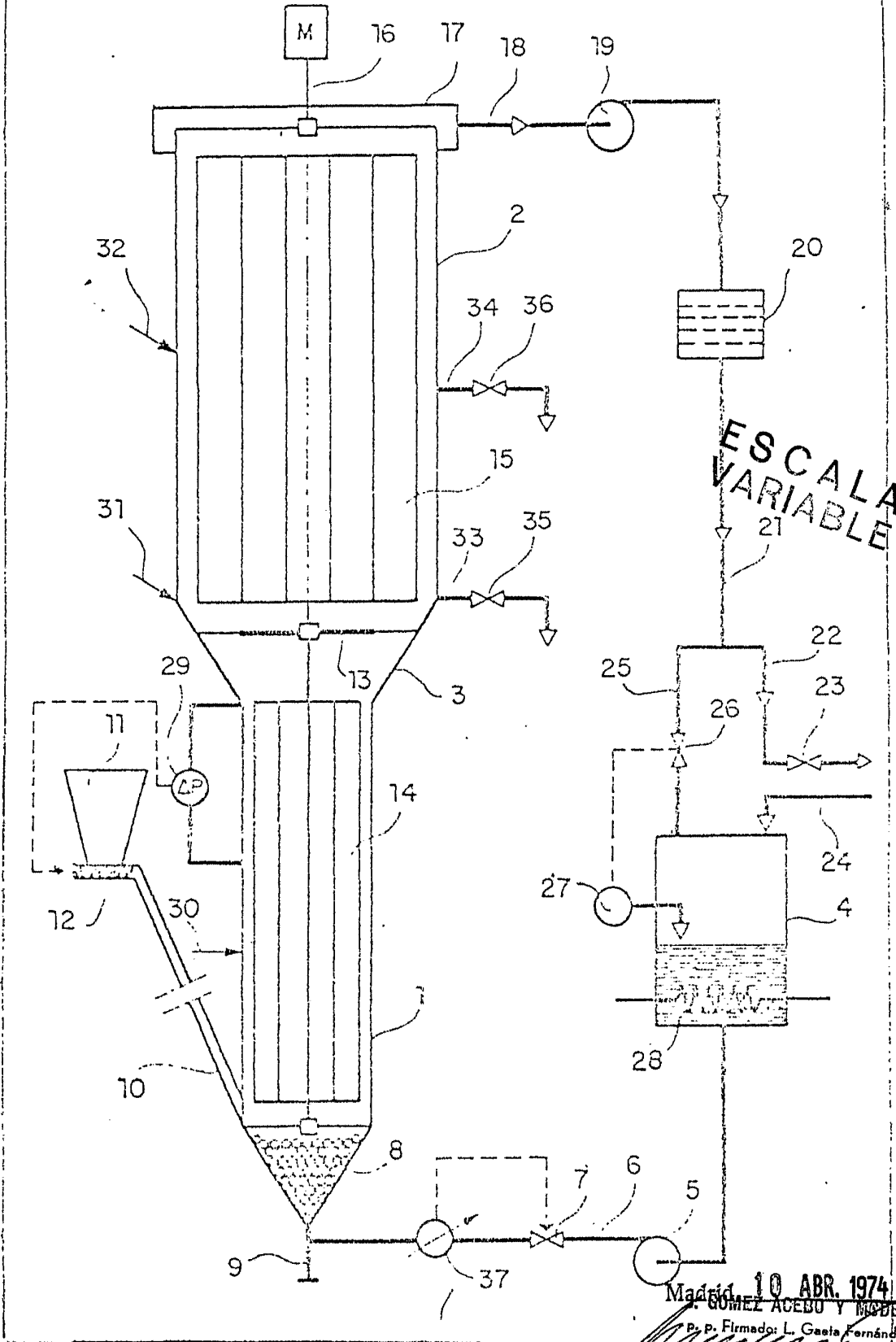
Madrid,

SOCIETA MINERARIA E METALLURGICA
DI PERTUSOLA.

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



416477



Madrid, 10 ABR. 1974

GÓMEZ ACEBU Y MOJER

P. P. Firmado: L. Gaeta Fernández

[Handwritten signature]

POOR
QUALITY