

24



memoria descriptiva

Int. Cl. C 22, B

4225951

PATENTE DE INTRODUCCION

=====

Que se solicita en España por diez años,
a favor de SOCIEDAD ESPAÑOLA DE METALES PRE
CIOSOS, S.A., de nacionalidad española, re
sidente en MADRID, San Marcos, nº 3, por:

"METODO DE RECUPERACION DE METALES PRE -
CIOSOS".

... oOo ...



El método que se propone resulta des-
conocido en España, pero no en Estados
Unidos de América, donde viene explotán-
dose por la firma HIGHLAND PROCESSING -
5.- INC., domiciliada en North White Plains,
N.Y., bajo patente número 3.660.079.

Esta introducción se refiere a un -
nuevo proceso para la recuperación de -
metales preciosos tales como plata metá-
10.- lica de los materiales de desecho y es-
pecialmente de los materiales de dese-
cho en los que, importantes proporció-
nes de metal están en combinación como
15.- sales halógenas, por ejemplo, en los -
materiales de desecho de emulsiones fo-
tográficas.

Los materiales de desecho de emulsión
fotográfica procedentes de la industria
20.- fotográfica se presentan en diversas for-

- mas incluyendo partidas de emulsión fotográfica que se separan de la película o papel base o que nunca han estado combinadas con éstos, emulsión sin exponer en
- 5.- película base y emulsión expuesta en película base. Los componentes más valiosos - de estos materiales de desecho son generalmente la plata y el material base de la película.
- 10.- El método más común para recuperación de la plata consiste simplemente en quemar la emulsión de desecho en un horno. - En el caso de que haya que recuperar la película, se separa la emulsión mediante
- 15.- un agente líquido antes de la combustión. La ceniza que queda después de la combustión contiene plata que puede finalmente recuperarse en un horno de fundición de - plata. La operación de fundido implica el
- 20.- caldeo con un fundente químico para redu-



- cir las sales de plata a metal de plata y para quitar las impurezas inservibles en forma de escoria. Este proceso supone una serie de graves problemas y desventajas.
- 5.- Por ejemplo, la combustión de los materiales de emulsión produce una grave contaminación atmosférica puesto que la plata está presente en la emulsión en una proporción de solo el uno al siete por ciento, aproximadamente, en peso y el resto en casi su totalidad, excepto el contenido de humedad, consiste en materias orgánicas tales como grasa animal, gelatina de proteínas, hueso natural fino y pulpa de madera. Además, casi del 10 al 20 por ciento de la plata se pierde con el humo emitido durante la operación de combustión y por lo tanto no puede recuperarse posteriormente en el horno de fundición. En razón de que el proceso de combus
- 10.-
- 15.-
- 20.-

- ción ha sido considerado como esencialmente el único método mediante el cual puede recuperarse la plata, se han hecho grandes inversiones en instalaciones para que
- 5.- mar grandes cantidades de desechos de emulsión fotográfica al propio tiempo que se tomaban especiales precauciones para intentar minimizar la contaminación atmosférica resultante y la pérdida de plata
- 10.- en forma de polvo con los gases de combustión.
- Otro problema más del método técnico anterior es que después de que la emulsión ha sido separada de la película y a
- 15.- fin de conseguir mayor eficiencia en la operación de combustión, es deseable separar los constituyentes sólidos de la emulsión de haluros de plata de los constituyentes líquidos de la combinación de material
- 20.- separador y emulsión secando ésta has



ta obtener una masa coalescida que pueda quemarse con mayor efectividad.

5.- Es uno de los fines de la presente patente proporcionar un método mejorado para aprovechar materiales de desecho fotográficos mediante el cual la operación de quemar los materiales de emulsión sea suprimida completamente.

10.- Otro fin de la presente invención es proporcionar un método mejorado para la recuperación de la plata y otros metales preciosos de los materiales fotográficos de desecho al propio tiempo que se evitan los problemas de contaminación atmosférica.

15.- Otro fin de la presente patente es proporcionar un método mejorado para recuperar la plata de los materiales de emulsión fotográfica de desecho que proporcione un mayor rendimiento de plata que -

20.-

21-ENE-1974



-7-

los métodos anteriores conocidos.

Otro fin de la presente invención es proporcionar un método mejorado para la recuperación de materiales fotográficos

- 5.- de desecho incluyendo materiales de película base así como metales, mediante el cual la emulsión puede ser separada de la película base y el agente separador - activo se utiliza eficazmente en operaciones posteriores en un proceso combinado para separar la emulsión y recuperar la plata de dicha emulsión.
- 10.-

- 15.- Otro problema de los procesos técnicos anteriores para recuperación de plata de los desechos fotográficos ha sido los diferentes procesos que eran necesarios por los diferentes tipos de desechos. Por ejemplo, el contenido de plata de la película expuesta de desecho se encuentra principalmente en forma de pla-
- 20.-

- ta metálica, mientras que el contenido de plata de la película de desecho no expuesta se encuentra en forma de plata combinada en haluros tales como el bromuro de plata. Además, si la emulsión está en la película habrá que separarla pero si existe en masa esta, operación no es necesaria. Todas estas diferentes formas de desechos requería diferentes operaciones de proceso con la técnica anterior.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- Es un fin de la presente patente proporcionar un proceso que sea capaz de recuperar la plata de cualquiera de las citadas formas de desechos fotográficos y que, además, sea capaz de recuperar la plata de partidas de desechos fotográficos que contengan una cualquiera o todas las formas citadas de desechos fotográficos en combinación.



5.- Es otro fin de la presente invención proporcionar un proceso mejorado para la recuperación de la plata de desechos de emulsión fotográfica en el cual la operación de separar los líquidos de los sólidos y semisólidos de los desechos sea eliminada.

10.- Otro fin más de esta invención es proporcionar un método mejorado para recuperar la plata de los desechos fotográficos con el cual la operación final de fundido sea eliminada.

15.- Otros fines y ventajas resultarán evidentes en la siguiente descripción de la patente.

20.- Realizando el presente procedimiento en una forma normal del mismo se obtiene un método para recuperación de plata de desechos de emulsión fotográfica incluyendo las operaciones de caldear una can



- tividad de desecho de emulsión en ácido a por lo menos 150° F, mientras se aplica agitación mecánica para formar una dispersión líquida de la emulsión en el ácido;
- 5.- este ácido debe pertenecer al grupo que comprende el clorhídrico y el sulfúrico, y añadiendo polvo metálico finamente triturado a la dispersión líquida mientras se continúa la agitación mecánica; -
- 10.- el polvo metálico se seleccionará del grupo de metales que comprende zinc, cadmio, aluminio, hierro y magnesio. Dicho polvo es efectivo para desplazar la plata combinada en las sales alógenas de plata de los desechos de emulsión fotográfica ocasionando así la precipitación de la plata en forma de metal sólido y luego separando el líquido del precipitado sólido de plata para obtener plata metálica.
- 15.-
- 20.-



- Una forma normal del proceso de la in ven ción se describe con más detalle como sigue: el desecho de emulsión fotográfica se calienta en presencia de ácido clorhídrico, preferiblemente en concentraciones de por lo menos el 5 por ciento, a una temperatura de por lo menos 150° F, y preferiblemente a 170° F, o más. A dicha temperatura, la combinación de calor y ácido clorhídrico hace que la emulsión - se convierta en una dispersión líquida.- Los haluros de plata de la emulsión permanecen en suspensión en el líquido pues son insolubles en el ácido clorhídrico.
- 5.- La siguiente operación es añadir una cantidad de polvo de cinc, preferiblemente espolvoreándolo en la partida mientras - está siendo agitada y mientras está a la elevada temperatura antes indicada. El -
- 10.- calor de la reacción resultante aumenta
- 15.-
- 20.-



la temperatura de la dispersión líquida. El resultado de la reacción es que partículas esponjosas de plata metálica se precipitan de la dispersión y se depositan en el fondo del recipiente. El resto de los ingredientes permanece en solución y puede decantarse o quitarse de otra forma de la parte superior del recipiente.

5.-

10.-

15.-

20.-

El precipitado esponjoso de plata metálica se lava preferiblemente con agua clara y se filtra, por ejemplo, con un filtro de vacío de cinta, y la masa esponjosa resultante se funde en un horno para hacer lingotes o granalla de plata. Puesto que la temperatura de vaporización del zinc (a 907°C) está por debajo de la temperatura de fusión de la plata (960°C), cualquier pequeño indicio de cinc metálico que pueda estar incluido en el precipitado de plata se disipa eficazmente du



rante la operación de fundido. La plata producida por este procedimiento es de un grado de pureza comercial y puede utilizarse directamente para muchos usos.

- 5.- El problema del zinc metálico residual del precipitado se minimiza, en la forma normal del proceso, añadiendo suficiente ácido a la dispersión para asegurarse de que ésta permanece ácida hasta el final mismo del proceso. Si se mantiene esta condición, todo el exceso de zinc que haya sido añadido se combina con el ácido para formar sales de cloruro de zinc que son solubles y por lo tanto no permanecen en el precipitado. Otro requisito para obtener plata pura por el presente proceso es que debe añadirse suficiente polvo de zinc para desplazar completamente toda la plata de las sales de plata de la dispersión. Puesto que el átomo
- 10.-
- 15.-
- 20.-

24 JUL 1974
BUREAU OF PHOTOGRAPHY

-14-

- mo de zinc tiene una valencia de dos y el átomo de plata tiene una valencia de uno habrá que añadir suficiente polvo de zinc para proporcionar por lo menos un átomo
- 5.- de zinc por cada dos átomos de plata presente en la dispersión. En la práctica se añade preferiblemente un 10 por ciento más de zinc para asegurarse de que toda la plata es desplazada, y el exceso
- 10.- de zinc metálico se elimina de la solución líquida final por reacción con el exceso de ácido presente formando sales de cloruro de zinc como se ha dicho antes.
- 15.- La cantidad de zinc necesaria para realizar la reacción completa con los haluros de plata se determina preferiblemente antes de llevar a cabo el proceso determinando las proporciones de plata presentes en la partida de materiales de
- 20.- desecho fotográficos que se van a tratar.



- Esto puede hacerse analizando una muestra representativa de la partida de desechos. Un procedimiento alternativo consiste en añadir una cantidad estimada de polvo de
- 5.- zinc para analizar luego una muestra de los materiales precipitados en el fondo del recipiente. Si el precipitado incluye cualquier proporción de haluros de plata habrá que añadir más zinc y repetir el
- 10.- proceso hasta que todas las sales halógenas de plata hayan sido eliminadas. Es absolutamente esencial que la mezcla líquida permanezca ácida de forma que el exceso de zinc desaparezca en forma de
- 15.- cloruro de zinc. A este fin se puede añadir más ácido. Una sencilla prueba para determinar la presencia de sales halógenas de plata en el precipitado se realiza colocando una muestra del precipitado
- 20.- en ácido nítrico. La plata se disuelve -



24-ENE-1974

-16-

mientras que los haluros de plata no.

- La cantidad de ácido empleada en la práctica de este proceso no puede determinarse exactamente como en el caso de
- 5.- la cantidad de polvo de zinc. Esto es debido a que una parte del ácido se consume descomponiendo algunos de los materiales orgánicos contenido en la emulsión en el curso de reducir los constituyentes gelatínicos de la emulsión a un líquido en dispersión. Asimismo, cierta cantidad de ácido se disipa como vapor en la operación preliminar de calentamiento. No obstante, se ha encontrado que generalmente
- 10.- es satisfactorio proporcionar suficiente ácido a una concentración suficiente de forma que se proporcionen, por lo menos, una y dos décimas moléculas de cloruro de hidrógeno por cada átomo de plata que se recupere de la emulsión.
- 15.-
- 20.-



-17-

La concentración de la solución de ácido clorhídrico no se ha visto que sea muy decisiva. No obstante, se cree que es preferible tener una concentración básica de por lo menos 5 por ciento en peso de cloruro de hidrógeno. Puesto que el ácido clorhídrico "concentrado" que existe en el comercio es aproximadamente un tercio cloruro de hidrógeno, una solución del 15 por ciento de ácido clorhídrico concentrado proporciona una concentración neta del 5 por ciento de cloruro de hidrógeno en la solución final. Las concentraciones de ácido inferiores a las citadas antes resultan en una lentitud poco deseable del ácido con las materias orgánicas de la emulsión y en consecuencia en un retraso en convertir la emulsión en una dispersión líquida. Pueden emplearse también concentraciones más al

- tas de ácido. No obstante, si la concentración de ácido se aumenta demasiado, - la cantidad de líquido que está presente en la solución se restringe en relación
- 5.- a la cantidad de emulsión y se cree que son consumidas innecesariamente mayores proporciones de ácido por los constituyentes orgánicos de la emulsión al ser - el ácido más reactivo con los elementos
- 10.- orgánicos en la concentración más alta. Asimismo, una concentración más alta de ácido es más corrosiva para las paredes del vaso de reacción. Se ha obtenido excelentes resultados con soluciones del 20
- 15.- por ciento de ácido clorhídrico concentrado (solución de 7% HCl). Cuando los desechos de emulsión tienen un gran contenido de agua, con frecuencia hasta un 80%, puede utilizarse ácido concentrado
- 20.- siendo suficiente la dilución por el con



- tenido de agua de los desechos. Aunque no estamos completamente seguros de las reacciones que tienen lugar en el presente proceso, se cree que pueden representarse por la siguiente fórmula de reacción:
- 5.- $24 \text{ HCl} + 20 \text{ AgBr} + 11 \text{ Zn} + (\text{H}_2\text{O} + \text{mat. orgánicas}) \text{ ---- } 20 \text{ Ag} + 10 \text{ ZnBr}_2 + \text{ZnCl}_2 + (\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{N} + \text{CO}_2 + \text{mat. orgánicas}).$
- 10.- Además de los constituyentes anteriores, se cree que el bromuro de hidrógeno (HBr) y el cloruro de plata (AgCl) existen indudablemente como productos intermedios de reacción por lo menos en cantidades -
- 15.- muy pequeñas. En la reacción antes indicada, las cantidades de los constituyentes que se muestran en ambos lados de la fórmula de reacción entre paréntesis no son conocidas con precisión. Se cree que una
- 20.- proporción importante del ácido clorhídri

24 FEB 1974

-20-

- co inicialmente añadido se combina con -
el oxígeno de las materias orgánicas pa-
ra formar agua. En consecuencia, los ele-
mentos orgánicos del producto final no -
5.- son los mismos que existían en los cons-
tituyentes originales y, además, hay más
agua presente en el producto final que -
la que había originalmente. En realidad,
cuando el ácido clorhídrico y el zinc se
10.- emplean en el proceso de la presente in-
vención, solamente parecen permanecer can-
tidades muy pequeñas de los compuestos -
orgánicos complejos originales. Parece -
que las materias orgánicas son sustancial-
15.- mente descompuestas en elementos básicos y
constituyentes compuestos sencillos tales
como nitrógeno, hidrógeno, agua y bióxido
de carbono. La presencia tanto de ácido -
clorhídrico como de zinc parece fomentar
20.- esta descomposición de las materias orgá-



nicas. Como se muestra por los ejemplos ilustrativos que se dan más adelante, esta descomposición no aparece ser tan efectiva con diferentes ácidos o diferentes polvos metálicos.

5.-

Las cantidades totales de ácido y polvo de cinc no son decisivas siempre que estén presentes en, por lo menos, las proporciones que se sugieren más arriba. Como

10.-

cuestión práctica, un exceso sustancial de polvo de zinc y ácido es preferible porque proporciona una seguridad más completa de que las reacciones se desarrollan totalmente con la importante eliminación

15.-

de cualquier cantidad pequeña de haluros de plata en la solución. En consecuencia, los principales requisitos son que debe añadirse suficiente polvo de

20.-

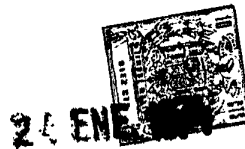
zinc para desplazar toda la plata y que debe haber suficiente ácido presente para



24 ENE. 1974

- combinar todo el cinz residual en sales de cloruro de zinc solubles. Es muy práctico llevar a cabo el presente proceso - mediante adiciones escalonadas de ácido para mantener la acidez de la dispersión líquida, mientras se añade polvo de zinc a intervalos hasta que todas las sales - halógenas de plata se pueda apreciar que han sido eliminadas. No obstante, la forma normal del proceso es tener una determinación preliminar de la cantidad de plata presente en los desechos y añadir ácido y polvo de zinc para llevar el proceso hasta su terminación sin comprobaciones - intermedias para determinar la presencia de haluros de plata.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-

Se ha encontrado que es esencial para la práctica de este proceso que la suspensión líquida de la emulsión en la solución de ácido esté a una temperatura de, por -



- lo menos, 150°F y preferiblemente por encima de 170°F, antes de añadir el polvo de zinc porque se ha observado que los líquidos de reacción "hierven por encima" si la reacción se lleva a cabo a temperaturas más bajas. Esto se cree que está ocasionado por los gases que se generan en las reacciones entre el ácido clorhídrico y las materias orgánicas. A temperaturas más bajas estos gases no pueden escapar fácilmente a través de las partes gelatinosas de la suspensión. El resultado es que se forman espumas. No obstante, a mayores temperaturas se descompone la gelatina y los gases pueden escapar fácilmente sin formar espumas.
- 5.-
- 10.-
- 15.-

En una de las realizaciones de ésta patente, la solución de ácido puede emplearse para separar la emulsión de la película base antes de añadir el zinc. En esta

20.-



1974

-24-

- versión del proceso, la solución de ácido clorhídrico se calienta previamente a unos 170°F o más y luego la película cubierta de emulsión se echa en el ácido -
- 5.- caliente, preferiblemente en trozos, a un ritmo constante. Esta operación es - preferible hacerla mientras el ácido está siendo mecánicamente agitado. En pocos -
- 10.- minutos la emulsión se desprende de la película y forma una suspensión en la solución de ácido clorhídrico. La película base se retira luego de la suspensión filtrándola a través de una malla fina. Puesto que el volumen inicial de la emulsión
- 15.- combinado con la película base es bastante grande en relación con el volumen de la solución de ácido, un procedimiento - aceptable es realizar la operación de separación repetidamente con una sola partida de solución ácida, repitiendo la se
- 20.-

24 FEB. 1974

- paración de emulsión con una pequeña tan-
da de película y filtrando y así hasta -
que el ácido esté efectivamente "cargado"
de emulsión. El resto del proceso es lue-
go el mismo que antes añadiendo polvo de
5.- zinc y precipitando la plata metálica.

A continuación se dan ejemplos especí-
ficos de la práctica del presente método.

EJEMPLO II.-

- 10.- Una emulsión fotográfica que contiene
el 3 por ciento de su peso en plata, 80
por ciento de agua y que está libre de -
película, se procesa como sigue: Cien par-
tes de emulsión se calientan con cuatro -
15.- partes en peso de ácido clorhídrico con-
centrado (una solución de 33% HCl). Se -
continúa el caldeo hasta una temperatura
de 150°F con agitación mecánica hasta que
la combinación del calor y el ácido clor-
20.- hídrico hacen que la emulsión quede total

- mente dispersa en el líquido, con el agua de la emulsión diluyendo el ácido. Se añade luego gradualmente una parte y media en peso de polvo de zinc espolvoreándolo en la mezcla mientras continúa la agitación mecánica. Se observa que el calor de la reacción resultante aumenta la temperatura de la dispersión líquida, se precipitan partículas de plata metálica que van a posarse en el fondo del recipiente. El líquido restante es, por lo demás, una solución sustancialmente clara que se decanta o se quita de otra forma del recipiente. Se lava el precipitado de plata metálica que queda en el recipiente, se filtra y se verá que es esencialmente plata pura.

EJEMPLO II.-

- El precipitado de plata del ejemplo I se seca y luego se funde. La fundición se



- 5.- lleva a cabo en una atmósfera protegida contra el oxígeno para impedir la porosidad de la plata y su oxidación debida a la absorción de oxígeno. La operación de fundido sirve para quitar las pequeñas cantidades de zinc metálico residual puesto que éste tiene una temperatura de vaporización que está por debajo de la temperatura de fusión de la plata. La plata licuada se funde luego en forma de lingotes o granalla para almacenamiento y uso posterior.
- 10.-

EJEMPLO III.-

- 15.- Una muestra de una partida de película de rayos X no expuesta se analiza por procedimientos conocidos de laboratorio para determinar el porcentaje del contenido de plata. Dicho contenido resulta ser de aproximadamente el 3 por ciento del peso total de la película no procesada. La
- 20.- película se corta luego en trozos con una



dimensión máxima de aproximadamente un -
cuarto de pulgada.

- 5.- Se preparan luego ochocientas partes en peso de solución de ácido clorhídrico con un contenido del 20 por ciento del ácido clorhídrico concentrado (7% HCl). Esta solución ácida se calienta a 180 F y 100 partes de la película troceada se añaden mientras la solución es mecánicamente agitada. A los pocos minutos la emulsión se desprende de la película. Los trozos de película sin emulsión se filtran de la dispersión pasando toda ésta a través de un tamiz. Otras 100 partes de película troceada se añaden luego a la solución-dispersión ácida y la emulsión se desprende de la segunda partida de película troceada. Se procede luego a quitar ésta colando la dispersión por un tamiz. Esta operación se repite continuamente hasta
- 10.-
- 15.-
- 20.-



que 25 partidas de 100 partes de película troceada hayan sido procesadas y desprovistas de su emulsión.

5.- Se añaden luego a la dispersión treinta y ocho partes en peso de polvo de zinc y se produce la precipitación de partículas - esencialmente de plata pura de la dispersión.

10.- En este ejemplo, a medida que la película troceada desprovista de emulsión va siendo retirada de la dispersión-solución ácida arrastra necesariamente parte del líquido con ella y dicho líquido contiene algunos haluros de plata de los cuales se desea recuperar la plata. Consecuentemente,

15.- a fin de mejorar la eficiencia del proceso, es preferible separar tanto líquido como sea posible de la película sin emulsión utilizando un tamiz vibratorio -
20.- convencional y aclarando cada partida de



-30-

- 100 partes de película troceada por lo me
nos una vez y mejor dos, con unas 20 par
tes de agua cada vez, siguiendo a cada -
aclarado el tratamiento en el tamiz vibra
torio para separar tanto líquido como sea
posible de la película troceada. El efluen
te líquido del primer aclarado se conserva
y parte de él se utiliza como líquido para
rellenar la solución de ácido clorhídrico;
5.- con este efluente se mezcla ácido clorhí
drico concentrado para formar la concen
tración del 20 por ciento. El resto de es
te líquido de aclarado se conserva y se -
usa preferiblemente para preparar la solu
ción de ácido para la siguiente partida.
10.- El efluente del segundo aclarado se filtra
en una prensa de filtro para sacar los ha
luros de plata residuales que pudiera te
ner y luego se tira. El filtrado de la -
15.- prensa puede añadirse luego a una partida
20.-



posterior de emulsión bajo tratamiento por este proceso para recuperar la plata que contenga. Al hacer estas operaciones de aclarado es suficiente una cantidad inicial

5.- de 500 partes de solución de ácido clorhídrico puesto que el volumen es suplementado por el líquido del primer aclarado.

Uno de los aspectos más interesantes e importantes de la presente invención es que

10.- puede utilizarse para recuperación de plata de muchos materiales diferentes fotográficos de desecho sin necesidad de ningún cambio o modificación importante para acomodarse a las diferencias de dichos mate-

15.- riales. Así, por ejemplo, el desecho de emulsión puede ser película sin exponer o expuesta, o emulsión en masa que no esté en combinación con la película. La emul-

20.- sión que cubra una película debe separarse de la misma, y la película expuesta -



1974

-32-

- contiene la plata en forma metálica en lugar de en combinación en sales halógenas. No siempre es conveniente separar las diferentes clases de desechos fotográficos ya que llegan a mezclarse en algunos casos. Consecuentemente, con el proceso de la presente invención, todos los desechos pueden procesarse juntos en la misma solución ácida. Aunque el contenido
- 5.- de plata de la película expuesta exista como plata metálica, está íntimamente asociada con la emulsión y el problema es separarla de ésta de una manera eficiente. Con este tipo de desechos se cree que la
- 10.- acción del ácido clorhídrico consiste simplemente en convertir la plata en cloruro de plata y que el zinc desplaza a la plata de este haluro causando la precipitación de plata pura, lo mismo que en el
- 15.- proceso que se ha descrito previamente. -
- 20.-



Así se obtiene plata pura eficientemente y completamente separada del resto de la emulsión.

EJEMPLO IV.-

- 5.- Se repite el Ejemplo III con la variante de que 30 partes de las 100 de cada partida de película han sido expuestas y las otras 70 no. El proceso se lleva a cabo exactamente de la misma forma y esencialmente con los mismos resultados. Cualquiera diferencias en los productos químicos intermediarios y en las reacciones no resultan aparentes siendo el resultado final fundamentalmente el mismo.
- 10.-
- 15.- Como se deduce de lo que antecede, la presente invención sirve para la recuperación eficaz de la plata de productos de desecho aunque ésta esté mecánica o químicamente combinada o mecánica o químicamente combinada íntimamente con otros mate-
- 20.-



- riales. Es particularmente efectivo para la recuperación de plata de los haluros, en, virtualmente, cualquier forma.
- Algunas de las formas de los desechos de haluros de plata pueden ser fangos, sedimentos, barreduras, polvo deshidratado y barro de haluro fotográficos. Muchas de estas formas de desechos existen como productos intermedios o subproductos de los anteriores métodos técnicos de recuperación de materiales de desecho fotográficos. En consecuencia, una vez que la presente invención sea ampliamente utilizada, en todos sus aspectos, estas formas de desechos de haluros de plata dejarán de existir. No obstante, sirven para ilustrar la versatilidad de las posibilidades de la presente patente. Por ejemplo, se utilizan en la actualidad varios procesos para separar la emulsión fotográfica de -
- 5.-
 - 10.-
 - 15.-
 - 20.-



- las películas. Algunos de ellos utilizan sosa cáustica para descomponer la emul - sión y otros utilizan un material de enzi - mas descomponiendo éstas los materiales -
- 5.- orgánicos de la emulsión para separarla - de la película. En lugar de quemarlo, el material de emulsión separado puede dejar - se en forma líquida y procesarlo para re - cuperación de la plata por el presente -
- 10.- procedimiento, o puede secarse primero. En uno y otro caso el presente procedimiento es muy efectivo para recuperar la plata - de los haluros de plata de una manera muy eficaz. Otra fuente importante actualmen -
- 15.- te de materiales de desecho de haluros de plata es el subproducto del método conven - cional de quemar los desechos de emulsión fotográfica para recuperar su plata. Impor - tantes cantidades de haluros de plata se -
- 20.- pierden con los vapores expulsados por la

24 ENE 1974



-36-

combustión. A fin de minimizar esta pérdida es una práctica convencional emplear precipitadores para recuperar parte de los haluros de plata de los gases de combustión en forma de polvo fino. Este polvo fino puede tratarse muy eficazmente por medio del presente proceso para recuperar su plata.

EJEMPLO V.-

10.- El ejemplo I se repite empleando como materia prima fangos residuales de emulsión fotográfica con un contenido de plata de aproximadamente el 5% en peso procedentes de la operación de separar la emulsión de la película con una hiposolución. Se hacen los siguientes cambios en el proceso: Se utilizan 6,5 partes en peso de ácido clorhídrico concentrado y el caldeo se continúa hasta la temperatura de 180°F antes de añadir el polvo de cinc.

Luego se emplean dos partes en peso de -
polvo de cinc. Se obtienen resultados muy
buenos:

EJEMPLO VI.-

- 5.- El proceso se lleva a cabo empleando -
materia prima que consiste en sedimentos
centrifugados fotográficos con un conteni
do aproximado del 50 por ciento de agua y
un 25 por ciento de plata, en peso. La ma
- 10.- teria prima incluye también aproximadamen
te un uno por ciento de paladio presente
en combinación en uno de sus compuestos.
Se calientan cien partes de sedimentos -
con 200 partes de solución de ácido clor-
- 15.- hídrico con un contenido del 20 por cien
to de ácido clorhídrico concentrado. El
fango se calienta con el ácido, con agita
ción mecánica, a una temperatura de 180°F
a cuya temperatura el fango forma una dis
- 20.- persión esencialmente uniforme en la solu



- ción de ácido. Se añaden gradualmente espolvoreándolo en la mezcla mientras continúa la agitación mecánica, diez partes de polvo de cinc. Esto produce una reacción en la cual se forma un precipitado, El precipitado se encuentra en forma esponjosa que puede filtrarse y secarse y al que podemos denominar "cemento". Este cemento contiene aproximadamente 85 por ciento de plata y 3,5 por ciento de paladio. El resto del cemento se cree que lo forman residuos de película, sílice, compuestos de sodio y cantidades muy pequeñas de materiales orgánicos.
- 5.-
- 10.-
- 15.- El cemento se funde luego en un horno con un fundente adecuado para excluir el oxígeno atmosférico y el metal resultante es una composición de 95 por ciento de plata, casi 4 por ciento de paladio y un
- 20.- uno por ciento más o menos de impurezas.



El resto de los residuos del cemento sale en combinación con el fundente como escoria de la operación de fundido. La plata y el paladio pueden separarse y refinarse por métodos convencionales electrolíticos.

5.-

Este ejemplo ilustra que otros metales preciosos distintos de la plata pueden recuperarse por el procedimiento de la presente invención. De esta forma las peque-

10.-

ñas cantidades de compuestos de otros metales preciosos que pueden estar presentes en los desechos de emulsión fotográfica o en otros materiales de desecho de haluros metálicos, pueden recuperarse junto con

15.-

la plata y concentrarse económicamente para su provechosa recuperación. Esta afirmación se aplica virtualmente a todos los metales preciosos que están en el lado negativo de la serie de desplazamiento de

20.-

elementos. Además de la plata y el pala-

24 ENE 1958

-40-

dio se aplica al bismuto, antimonio, ru-
te-
nio, tántalo, iridio, platino, osmio y -
oro.

EJEMPLO VII.-

- 5.- Un fango de emulsión fotográfica obte-
nido mediante la separación por enzimas de
la emulsión de la película y que contiene
aproximadamente un 30 por ciento de plata
en peso fué tratado añadiendo 100 partes
10.- del fango a 250 partes de una solución de
ácido clorhídrico al 20 por ciento mien-
tras se calentaba y mezclaba. Después de
que la temperatura alcanza los 180°F se -
añaden gradualmente espolvoreándolo en la
15.- mezcla mientras continúa la agitación me-
cánica, 20 partes de zinc en polvo. El re-
sultado es la precipitación de plata esen-
cialmente pura, como anteriormente. Por -
20.- medio de otras pruebas ha sido determina-
do que estos fangos de enzimas deben calen



tarse por lo menos a unos 170°F a fin de obtener una operación satisfactoria del método y la precipitación de la plata. Esta temperatura es más alta que para el caso de otros materiales. Como se ha afirmado previamente, otros materiales reaccionan adecuadamente a temperaturas por encima de 150°F. Se cree que esta temperatura más alta se requiere a fin de descomponer las enzimas del fango. También parece que las mayores proporciones de ácido y zinc son necesarias para ayudar a la descomposición de las enzimas.

EJEMPLO VIII.-

Un polvo deshidratado por aspersion, - producto de la separación de emulsión con sosa cáustica de película no expuesta y - que contiene 20 por ciento en peso de plata, se procesa poniendo 100 partes en peso de dicho polvo con 400 partes de solu-



-42-

- ción de ácido clorhídrico conteniendo 20 por ciento de ácido clorhídrico concentrado. La mezcla se calienta a 180°F con agitación mecánica después de lo cual se añaden gradualmente 10 partes de polvo de cinc con el resultado de que la plata se precipita como antes. En este ejemplo se emplea un considerable exceso de ácido - porque es necesario para neutralizar la sosa cáustica (hidróxido de sodio) en residuos del polvo y para hacer la solución ácida.

EJEMPLO IX.-

- Cien partes de haluro de plata conteniendo un polvo precipitador se procesan por adición de 200 partes de una solución de ácido clorhídrico concentrado al 20 por ciento. La combinación se calienta con agitación mecánica hasta una temperatura de 180°F y luego se añaden gradualmente diez



partes de polvo de zinc mientras se con -
tinúa la agitación mecánica. La plata se
precipita como en los ejemplos anteriores.

5.- El análisis preliminar mostró que el -
polvo precipitador contenía 20 por ciento
en peso de plata combinada en forma de ha
luos, incluyéndose entre el resto hierro,
materias orgánicas, compuestos de sodio y
sílice.

10.- Todos los ejemplos anteriores se refie
ren al uso de ácido clorhídrico y polvo -
de zinc con diversos materiales de dese -
cho en el proceso de esta invención. Aun-
que se ha encontrado que el ácido clorhf-

15.- drico y el polvo de zinc son los materia-
les más eficaces para la práctica del pro
ceso y, por lo tanto, los materiales favo
recidos, se ha encontrado que se pueden -
obtener resultados similares empleando -

20.- otros ácidos y otros polvos metálicos pa-

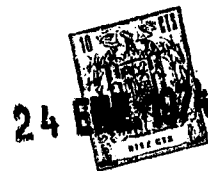


24 ENE. 1974

ra desplazamiento de la plata de los haluros. Los siguientes ejemplos ilustran el uso de esos otros materiales.

EJEMPLO X.-

- 5.- Se repite el Ejemplo I sustituyendo el ácido clorhídrico concentrado por ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). Cien partes en peso de emulsión fotográfica se calientan con cinco partes en peso de ácido sulfúrico concentrado. El caldeo se continúa hasta la temperatura de $180^{\circ}F$ con agitación mecánica. La combinación del ácido y el calor hace que la emulsión quede totalmente dispersa en el líquido. No obstante, se ha observado que la descomposición y dispersión de la emulsión no ocurría tan rápidamente como cuando se utiliza ácido clorhídrico para el mismo fin. Se añaden luego tres partes de polvo de zinc a la dispersión con agitación vigorosa. El
- 10.-
- 15.-
- 20.-



- resultado es que la plata se precipita -
de la dispersión como antes. No obstante,
los materiales orgánicos de la emulsión -
no parecen descomponerse tan eficazmente
5.- como lo hacen en presencia del ácido clor
hídrico. La consecuencia es que con la pla
ta metálica se precipita un material simi
lar a la goma que debe ser separado al hor
no, lo cual tiene lugar en conexión con -
10.- la última operación de fundido de la pla
ta. Además, el precipitado es una mezcla
ligera y blanda que es mucho más difícil
de filtrar que el precipitado obtenido -
cuando se emplea ácido clorhídrico.
- 15.- EJEMPLO XI.-
- El proceso del Ejemplo I se repite con
los siguientes cambios: el caldeo se con
tinúa hasta una temperatura de 180° antes
de añadir el polvo metálico. En lugar de
20.- polvo de zinc se emplean dos partes en pe

24 ENE 1944



-46-

so de recortes de esponja de cadmio que puede adquirirse en el mercado. Los resultados son esencialmente los mismos - que eran con el polvo de cinc con la - excepción de que los recortes de cadmio no eran tan rápidos en reaccionar en el proceso debido a la forma física del material.

EJEMPLO XII.-

El Ejemplo I se repite de nuevo con - los siguientes cambios: el caldeo se continúa hasta una temperatura de 180°F antes de añadir el polvo metálico y luego se añaden 1½ partes de polvo de hierro - en lugar de polvo de cinc. Los resultados eran muy parecidos a los anteriores excepto que la reacción con el polvo metálico era mucho más lenta aún con agitación vigorosa y era necesario emplear un periodo más largo para que el exceso de -

ácido consumiera el exceso de polvo de -
hierro:

EJEMPLO XIII.-

- 5.- El Ejemplo I se repite de nuevo con -
los siguientes cambios: se emplean 5 par-
tes en lugar de 4, de ácido. El caldeo -
se continúa hasta 180°F antes de añadir
el polvo metálico y se utiliza media par-
te de polvo de aluminio en lugar de zinc.
- 10.- Usando este material la reacción no se -
desarrollaba tan bien como con otros pol-
vos metálicos. En particular, se producía
una gran formación de espuma lo que indí-
ca que las materias orgánicas no son redu-
cidas como ocurre en el caso del zinc.
- 15.-

EJEMPLO XIV.-

- 20.- El Ejemplo I se repite con los siguien-
tes cambios: el caldeo se continúa hasta
180°F antes de añadir el polvo metálico y
se utiliza media parte de polvo de magne-



sio en lugar de zinc. Los resultados eran esencialmente los mismos que con el aluminio en el Ejemplo XIII. Además, el polvo de magnesio se observó que flotaba en el líquido en lugar de mojarse completamente y descender dentro del mismo donde podría reaccionar:

5.-

EJEMPLO XV.-

Se repite el proceso del Ejemplo I. Luego el líquido claro que se quita del recipiente después de la precipitación del metal plata, se trata ulteriormente como sigue para recuperar el zinc: se añade al líquido hidróxido de sodio para convertir las sales de zinc presentes en el líquido en sales de sodio y producir la formación de hidróxido de zinc como un precipitado. Se separa luego el líquido del precipitado de hidróxido de zinc y éste se funde para recuperar el metal.

10.-

15.-

20.-



Aunque esta invención ha sido demostrada y descrita en relación con ejemplos particulares, es evidente que se pueden hacer varios cambios y modificaciones, además

5.-

de los ya descritos antes, por quienes estén especializados en esta técnica sin apartarse de las características fundamentales de la invención. En consecuencia, es intención del solicitante que queden

10.-

protegidas todas las variaciones y modificaciones dentro del verdadero espíritu y alcance válido de la invención, que se resumen en las siguientes:

REIVINDICACIONES

15.-

1ª.-"METODO DE RECUPERACION DE METALES PRECIOSOS", un método para la recuperación de metales preciosos de los desechos de emulsión fotográfica que comprende las operaciones de calentar una cantidad de los desechos de emulsión en ácido hasta -

20.

24 ENE 1974

- por lo menos 150°F mientras que se aplica agitación mecánica para así formar una dispersión líquida de la emulsión en el ácido que es un miembro del grupo que comprende el ácido clorhídrico y el sulfúrico, añadiéndose polvo metálico finamente triturado a la dispersión líquida mientras sigue la agitación mecánica y seleccionándose un polvo de metal del grupo de metales que comprende zinc, cadmio, aluminio, hierro y magnesio, el polvo es efectivo para desplazar los metales preciosos combinados en sales halógenas de los desechos de emulsión fotográfica haciendo así que se precipiten los metales preciosos en forma de metal sólido y, separándose, luego, del líquido de los metales sólidos.
- 5.-
- 10.-
- 15.-

2ª.-"METODO...", según se reivindica en la reivindicación 1ª en que dicho ácido es ácido clorhídrico y dicho polvo metáli

20.-



-51-

es polvo de zinc.

5.- 3ª.-"METODO...", según se reivindica en la reivindicación 2ª en que los metales - preciosos contenidos en la emulsión fotográfica consisten principalmente en plata y paladio.

10.- 4ª.-"METODO...", según se reivindica en la reivindicación 2ª en que los metales - preciosos contenidos en los desechos de - emulsión fotográfica consisten principalmente en plata en combinación en haluros de plata.

15.- 5ª.-"METODO...", según se reivindica en la reivindicación 4ª en que la adición de dicho polvo de zinc se hace mientras se - mantiene la acidez de la dispersión líquida añadiendo ácido clorhídrico cuando sea necesario hasta que no queden haluros de - plata en la dispersión para obtener así - una conversión virtualmente completa de -

20.-

24 ENE 1974

los haluros de plata en haluros de zinc y un máximo rendimiento de plata metálica.

- 5.- 6ª.- "METODO...", según se reivindica en la reivindicación 4ª en que una cantidad de polvo de cinc es añadida en exceso de la cantidad necesaria para proporcionar un átomo de zinc por cada dos átomos de plata presentes para asegurar un completo desplazamiento de toda la plata de los haluros por el zinc, y empleando suficiente ácido clorhídrico para proporcionar una dispersión final que sea ácida para asegurar esencialmente una combinación completa de todo el zinc restante presente en sales halógenas de zinc solubles.
- 10.- 7ª.- "METODO...", según se reivindica en la reivindicación 4ª en que dichos desechos de emulsión comprenden material de película revestido de emulsión y en el que la operación de caldeo inicial se lleva a
- 15.-

28 -



-53-

- cabo hasta por lo menos 170°F mientras se aplica agitación mecánica para así separar la emulsión de la película como una operación combinada con la formación de una dispersión líquida de la emulsión en el ácido, y en que se prevé una operación adicional para colar la dispersión y retirar la película sin emulsión de dicha dispersión antes de la operación de añadir el polvo metálico finamente triturado.
- 5.-
- 10.-
- 8ª.-"METODO...", según se reivindica en la reivindicación 7ª en que la película con emulsión se trocea antes de tratarla.
- 9ª.-"METODO...", según se reivindica en la reivindicación 7ª en que la película incluye película no expuesta.
- 15.-
- 10ª.-"METODO...", según se reivindica en la reivindicación 7ª en que la película comprende película expuesta.
- 11ª.-"METODO...", según se reivindica -
- 20.



en la reivindicación 7ª en que un número de partidas sucesivas de material de película revestida con emulsión se añaden a la solución de ácido para separar la emulsión y luego se filtran de la dispersión antes de la operación de añadir el polvo metálico.

5.-

12ª.-"METODO...", según se reivindica -

10.-

en la reivindicación 7ª en que la película sin emulsión que se quita de la dispersión líquida se aclara por lo menos una vez y el líquido resultante del aclarado se utiliza como agua de relleno para mantener el volumen de la solución y el exceso se reserva para uso como parte de la -

15.-

solución ácida para partidas subsiguientes.

13ª.-"METODO...", según se reivindica -

en la reivindicación 12ª en que el material de película sin emulsión se aclara una segunda vez y el líquido resultante -

[Handwritten signature]
20-



del segundo aclarado es filtrado para retirar los haluros residuales de plata que contenga para subsiguiente recuperación de la plata:

5.- 14ª.-"METODO...", según se reivindica -

en la reivindicación 4ª en que el precipitado sólido de plata se lava y drena por

lo menos una vez después de la separación inicial del líquido del precipitado sólido

10.- para quitar así las cantidades residuales

de impurezas que permanezcan en el precipitado húmedo.

15.- 15ª.-"METODO...", según se reivindica -

en la reivindicación 4ª que comprende la

operación adicional de fundir el precipitado sólido de plata mientras se protege

el material licuado del oxígeno atmosférico, y luego se moldea el metal líquido en

piezas de metal sólido utilizables.

20 -

16ª.-"METODO...", según se reivindica -



en la reivindicación 15ª en que el precipitado sólido de plata es secado antes de la operación de fundido.

- 5.- 17ª.-"METODO...", según se reivindica -
en la reivindicación 4ª que comprende la
operación adicional de añadir hidróxido -
sódico al líquido que ha sido separado del
precipitado sólido de plata para así con-
vertir las sales de zinc presentes en el
10.- líquido en sales de sodio para ocasionar
la formación de hidróxido de zinc como -
precipitado y luego separar el líquido -
del precipitado de hidróxido de zinc y -
fundir éste para recuperar el zinc que -
15.- contenga.

18ª.-"METODO DE RECUPERACION DE META -
LES PRECIOSOS".

Según se describe y reivindica en la
presente memoria descriptiva que consta
de cincuenta y siete hojas mecanografiadas

20.-

24 ENE 1974



por una sola de sus caras:

MADRID, 24 ENE. 1974

EL AGENTE OFICIAL
A. L. DE LA HERRAN
A.P.