

432943

Int. Cl.: C22B/C25C

MEMORIA DESCRIPTIVA  
DE LA  
PATENTE DE INVENCION

Que se solicita por 20 años para España

A favor de Empresa Auxiliar de la Industria, S.A. AUXINI  
entidad española domiciliada en  
M a d r i d, Plaza de Salamanca número 8

"PROCEDIMIENTO PARA PRECIPITAR OXIHIDROXIDO DE CINC, AP-  
TO PARA ELECTROLISIS, A PARTIR DE SOLUCIONES DE CLORURO  
DE CINC"

del que son inventores: Prof. Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ  
Lcdo. Antonio DIEZ VILCHES  
Lcdo. Vicente MARTIN MUNICIO

Madrid, 14 DIC. 1974



## MEMORIA DESCRIPTIVA

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

"PROCEDIMIENTO PARA PRECIPITAR OXIHIDROXIDO DE CINC, APTO  
PARA ELECTROLISIS, A PARTIR DE SOLUCIONES DE CLORURO DE  
CINC"

del que son inventores: Prof. Dr. Segundo JIMENEZ GOMEZ  
Lcdo. Antonio DIEZ VILCHES  
Lcdo. Vicente MARTIN MUNICIO

-----

La creciente demanda de metales no férreos, junto  
con el agotamiento paulatino de las fuentes tradicionales  
de materias primas, ha determinado que la investigación de  
desarrollo se oriente hacia nuevos procedimientos que per-  
mitan el beneficio de menas no utilizables como materia  
5. prima en los métodos convencionales.

Por otra parte, la demanda no es sólo cuantitativa,  
sino cualitativa en cuanto a los productos intermedios se  
refiere, con el fin de conjuntar dos elementos decisivos  
10. en la rentabilidad: máxima calidad del metal, sin necesidad  
de costosos procedimientos de purificación, y elevados ren-  
dimientos de recuperación.

Por esta causa, se viene dando progresivamente la  
consideración de menas de metales no férreos a los minera-  
les piríticos, en toda su variedad de piritas, minerales  
15. piríticos complejos, concentrados de flotación, etc. El con



tenido de cobre, cinc, plomo, plata, cadmio, etc., es, en general, pequeño, aunque en algunos casos, como en el de los concentrados globales o diferenciales, puede ser superior al de algunas blendas, galenas, etc. No obstante, unos y otros, suelen tener una composición tan compleja que su beneficio sólo es posible por procedimientos muy específicos.

20. Muchos de estos procedimientos son hidrometalúrgicos y están basados en la previa conversión de los metales en formas salinas solubles, tales como sulfatos o cloruros. Otros, de carácter térmico, también están basados en la volatilidad de los cloruros, de manera que es frecuente tener que recuperarlos de sus disoluciones como cloruros. Recuperado el cobre por procedimientos bien conocidos -cementación, extracción por disolventes, etc.- se han centrado los esfuerzos en los últimos años en la recuperación de otros elementos, entre los que el cinc juega un papel de primera importancia en la economía global del beneficio. De esta manera, la tecnología actual se enfrenta con el problema de precipitar el cinc de disoluciones que proceden de tratamiento por cambio iónico de leñas de lixiviación, o de procesos térmicos de volatilización con diferentes variantes, pero con el denominador común de la coexistencia, estequiométrica o no, de iones cloruros.

25. La precipitación industrial del óxido de cinc, a partir de soluciones de cloruro de cinc, para ser disuelto después en el anolito de las cubas electrolíticas de la electrometalurgia de cinc, puede realizarse de modo continuo y sin aparentes dificultades, mediante la adición de lechada de cal, o cualquier otro álcali, en la cantidad estequiométrica precisa, sobre la solución de cinc, precipitando el hidróxido correspondiente.

30. La realidad demuestra que este procedimiento no permite llegar a la obtención de ZnO de la pureza necesaria, por simple calcinación del hidróxido, pues, por su naturaleza adsorbente, retiene una elevada proporción de CaO,

35. 40. 45. 50.



55. además de que la precipitación es lenta por la propia insolubilidad del CaO precipitante. Otros agentes alcalinos de precipitación encarecen el procedimiento por el precio de los reactivos o por los costos de proceso, como es en el caso de realizar la precipitación con disolución saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , en donde se requiere manejar y calentar volúmenes de solución considerables.

60. Es evidente, y así está registrado, bajo patente de invención, que la precipitación del óxido de cinc puede, realizarse, también, mediante la adición de amoníaco, gaseoso o en disolución acuosa, que precipita primeramente el cinc en forma de hidróxido y después transforma éste hidróxi

65. do en complejo amoniacal de cinc, soluble. El complejo amoniacal se descompone posteriormente, por calefacción, liberando parcialmente el amoníaco del complejo, así como el precedente de la descomposición con CaO de las sales amónicas formadas, de manera que la totalidad del amoníaco se

70. mantiene en recirculación en el proceso continuo.

Hemos podido observar que, a la temperatura de 95-100°C, a la que se realiza la precipitación por descomposición del complejo amoniacal, hay pérdidas en el rendimiento de precipitación del oxihidróxido de cinc por solubilización

75. del precipitado en las sales amónicas presentes que proceden no sólo de la descomposición del complejo amoniacal sino, también, de la neutralización de la acidez libre que pueden tener las lejías, como consecuencia del tratamiento de que proceden. Esta solubilidad aumenta con la temperatura de

80. forma notable, por lo que, al tratar de recuperar el calor de la disolución residual final -circunstancia necesaria en la economía térmica del proceso- en los cambiadores de calor se produce el depósito, por enfriamiento, de sales básicas de cinc, con la consiguiente pérdida de eficacia de

85. los mismos, pudiendo llegar, incluso, a la obstrucción total.

El fenómeno de formación de sales básicas, y sus variaciones de solubilidad en función de la temperatura, también ocurre en la suspensión del oxihidróxido de cinc du



90. rante la fase de decantación, previa a la filtración del producto que se pretende, con lo que éste queda impurificado con cloruros básicos de cinc en proporción superior a las tolerancias de cloruros admitidas para el óxido de cinc que se utiliza en la electrometalurgia.
95. Cuando se realiza la precipitación con la cantidad estequiométrica de amoníaco para formar únicamente hidróxido de cinc, es decir, sin llegar a la formación del complejo amoniacal se coprecipita también, el oxiclórico de cinc, pues aunque su solubilidad es mayor que la del oxihidróxido de cinc, no es suficiente para impedir que coprecipite parcialmente con aquél, impurificándole en cloruros, con la desventaja de que, también en parte, puede quedar solubilizado, con lo que el rendimiento de precipitación disminuye, aún realizando la operación a
100. temperatura ambiente. Al mismo tiempo, también se pierde rendimiento al realizar la precipitación a temperatura ambiente, porque, aunque la concentración global de amoníaco no es suficiente para que se produzca la reacción de formación del complejo amoniacal de cinc, en algunos puntos localizados, como puede ser la entrada de amoníaco al reactor, se puede verificar la reacción de formación del complejo amoniacal de cinc, favorecida por la presencia de iones amonio, sin que, por otra parte, haya calor suficiente para descomponer el complejo amoniacal parcialmente formado.
105. Se trata, por lo tanto, de una situación de compromiso, en la que es necesario realizar la precipitación a una temperatura y en unas condiciones de agitación tales que se favorezca la formación de  $Zn(OH)_2$  sin que se produzca su solubilización ni por formación de complejo amoniacal ni de oxiclórico de cinc.
110. El procedimiento objeto de esta patente conduce a la obtención, con el máximo rendimiento, de precipitados de oxihidróxido de cinc, cuyo contenido en cloruros satisface las especificaciones mínimas necesarias para el apro
- 115.
- 120.
- 125.



vechamiento del óxido de cinc, sin necesidad de un tratamiento posterior de purificación para la eliminación de los mismos. Al propio tiempo, se soslayan las dificultades derivadas de la presencia en solución, a alta temperatura, de los oxiclорuros de cinc, que dan lugar a la aparición de incrustaciones en los cambiadores de calor, al tratar de recuperar el calor de las soluciones.

135. En esencia, el procedimiento que se propugna, consiste en evitar la formación inicial de sales amónicas procedentes de la neutralización de la acidez primaria de las lejías mediante la adición de una base distinta del amoníaco, como puede ser el carbonato sódico o potásico, hidróxido sódico, lechada de cal, etc., en cantidad que puede alcanzar hasta el 50 % de la alcalinidad necesaria para la neutralización de la acidez más la precipitación de los iones cinc como hidróxido de cinc, preferentemente, el 40 % de la misma.

145. Es especialmente ventajoso realizar esta fase inicial de neutralización con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  porque se ponen en competencia los iones  $\text{CO}_3^{=}$  con los iones  $\text{Cl}^-$  de tal forma que, como consecuencia del mayor radio iónico del primero y su menor diferencia con el radio iónico del ion cinc, de producirse alguna impurificación en el precipitado, por coprecipitación de una sal básica, ésta sería de carbonato y no de cloruro.

155. De todas formas, el precipitado de oxihidróxido que pueda aparecer en esta primera fase de neutralización y, como consecuencia de ello, pudiera impurificarse por coprecipitación u oclusión del anión básico precipitante, no supone una gran cantidad frente al precipitado total y, en ningún caso, es superior al 0,9 % del oxihidróxido de cinc obtenido. Su presencia, pues, es compatible con las especificaciones requeridas por el producto destinado a electrometallurgia del cinc.

160. Realizada esta primera neutralización, se completa seguidamente la precipitación de los iones cinc con una cantidad de amoníaco gaseoso, o en solución acuosa, próxima



165. a la alcalinidad estequiométrica que aún falta para la precipitación total del cinc en forma de hidróxido, con límites de variación entre el 0,9 y el 1,15 de dicha estequiometría.

170. Se ha observado también, y se considera como una ventaja de este método de precipitación, que el precipitado obtenido en las condiciones que aquí se indican, presenta cualidades de filtrabilidad superiores a las del obtenido por precipitación directa con amoníaco o por descomposición del complejo amoniacal de cinc.

175. Tanto la fase de neutralización como la de precipitación total se realizan a temperatura comprendida entre los 40 y 80°C, preferentemente, entre los 50 y 60°C. Ambas pueden efectuarse en reactores separados o en un sólo reactor y, en uno y otro caso, con agitación y manteniendo las soluciones a la temperatura indicada por aporte de calor, tanto por serpentines de calefacción como por inyección de vapor vivo, o por cualquier otro método de calefacción directo o indirecto, tales como camisas exteriores o resistencias eléctricas de inmersión, al igual que también puede realizarse la calefacción previa de los reactantes fuera de los reactores.

185. Otra forma de operar puede consistir en precipitar el oxihidróxido inyectando la solución neutralizadora y el amoníaco a la corriente de la solución de cinc en la propia conducción de esta corriente, de forma que, mediante dicha inyección, se produzca la agitación y el arrastre del precipitado formado hasta la zona de separación de sólidos y líquidos.

190. También en este caso puede realizarse la calefacción previa de las soluciones o el calentamiento en la propia tubería en la que se realiza la precipitación.

195. Como anteriormente se indica, a pesar de realizarse la precipitación de los iones cinc con cantidades de amoníaco próximas a la estequiométrica para la formación del hidróxido de cinc, puede producirse la solubilización par-



200. cial por formación del complejo amoniacal, debido a aumentos locales de concentración de amoníaco. Ante la posibilidad de este evento, se propugna desamoniacar la solución final, después de separado por filtración el precipitado de oxihidróxido de cinc, por calentamiento a 100°C para descomponer el complejo amoniacal, y/o disminuyendo la presión exterior sobre la solución final.
- 205.

Puede realizarse, también, esta eliminación de amoníaco, calentando la suspensión previamente a separar el precipitado, con lo que se favorece la evolución del mismo, facilitando su filtración posterior.

210. El tiempo total de operación, o tiempo de residencia, viene marcado por: el tiempo invertido en la primera fase de neutralización, el tiempo necesario para la difusión y disolución del amoníaco gaseoso en la solución de cinc y, finalmente, el tiempo de precipitación del oxihidróxido de cinc a partir de los iones cinc por unión con los iones  $\text{OH}^-$  procedentes de la ionización del  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La suma de todos estos tiempos es inferior a la que se considera como necesaria para lograr una evolución suficiente del precipitado hasta adquirir las condiciones de filtrabilidad más adecuadas. Por otra parte, el tiempo de envejecimiento del precipitado no debe prolongarse de forma que se dé lugar a la solubilización parcial del mismo en las sales amónicas presentes. A las temperaturas que se consideran más adecuadas para realizar la precipitación y desamoniación, es suficiente un tiempo total de residencia de 10 a 30 minutos, preferentemente, 15 minutos.
- 215.
- 220.
- 225.

230. A continuación se incluye un ejemplo aclaratorio, pero no limitativo, de este procedimiento, en el que se toma como base de cálculo 100 litros de solución de cloruro de cinc, de la siguiente composición:

Cinc .....	18,8 g/l
Cloruros .....	24,9 "
Acidez libre .....	0,13 g de $\text{H}^+$ /l



Los 100 l de solución, tomados como base de cálculo, 235. calentados a 55°C se neutralizan con 3,628 kg de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ , equivalentes al 40 % de la alcalinidad total necesaria para neutralizar la acidez libre y precipitar todo el cinc al estado de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Seguidamente se adicionan 0,647 kg de  $\text{NH}_3$  obtenién- 240. dose 2,740 kg de precipitado cuyo contenido en cinc y cloruro es

Cinc = 67,76 %

Cloruro = 0,25 %

La solución procedente de la filtración del precipi- 245. tado anterior tiene un contenido de cinc de 0,23 g/l y de ella se obtiene, por eliminación parcial del amoníaco, un precipitado de 25 g de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Si la eliminación parcial de amoníaco se hace sin 250. separar el precipitado, la solución filtrada tiene un contenido final de 0,07 g/l de Zn y se obtienen 2,736 kg de precipitado cuyo contenido en cinc y cloruro es:

Cinc = 68,44

Cloruro = 0,15

Descritas suficientemente la naturaleza del invento 255. y 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, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente 260. de Invención por veinte años en España, las siguientes

#### REIVINDICACIONES

1ª) Procedimiento para precipitar oxihidróxido de 265. cinc apto para electrolisis a partir de soluciones de cloruro de cinc, en especial, de las obtenidas por elución en el proceso de cambio iónico de lejías procedentes de tratamiento por vía húmeda de diferentes minerales y de productos piríticos, tales como las cenizas de tostación de minerales piríticos sulfatadas o cloruradas, y de las soluciones obtenidas en la retención de cloruros volátiles en los 270. tratamientos de volatilización clorurante, caracterizado



275. porque a la solución ácida de cloruro de cinc se le añade, a la temperatura de 50-60°C, un álcali para neutralizar la acidez libre, adicionándose seguidamente amoníaco, gaseoso o en solución acuosa, para precipitar el cinc en forma de hidróxido de cinc, después de lo cual la suspensión se calienta a 95-100°C para optimizar los rendimientos de precipitación, separando, finalmente, el precipitado de oxihidróxido de cinc, apto para la obtención de cinc electrolítico.
280. 2ª) Procedimiento según la reivindicación 1ª) por el que las fases de neutralización y precipitación pueden hacerse en reactores separados o en un reactor único.
- 3ª) Procedimiento según las reivindicaciones 1ª) y 2ª) por el que los reactores de neutralización y de precipitación, pueden ser sustituidos, total o parcialmente, de forma que la reacción se realice en la propia tubería de conducción de las soluciones.
285. 4ª) Procedimiento según las reivindicaciones 1ª), 2ª) y 3ª), por el que los productos reaccionantes se mantienen a una temperatura comprendida entre los 40 y 80°C, preferentemente, entre los 50 y 60°C.
290. 5ª) Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4) por el que la temperatura deseada se consigue por calefacción previa de las soluciones y/o durante el transcurso de la propia reacción.
295. 6ª) Procedimiento según la reivindicación 5ª), por el que la calefacción pretendida se consigue mediante intercambiadores, aprovechando el calor de las soluciones salientes o bien mediante serpentines, camisas exteriores, vapor vivo o resistencias eléctricas de inmersión.
300. 7ª) Procedimiento según la reivindicación 1ª), por el que el álcali, distinto del amoníaco, empleado para neutralizar la acidez inicial de la solución de cloruro de cinc, puede ser carbonato sódico, carbonato potásico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, hidróxido cálcico u óxido de cal, en cantidad tal que puede llegar a la equivalente al 50 %, preferentemente, el 40 %, de la alcalinidad necesaria para la neutralización de la acidez libre más la de

precipitación del cinc como hidróxido.

310. 8a) Procedimiento según las reivindicaciones 1a) y 7a) por el que a la solución neutralizada se le añade amoníaco en cantidad comprendida entre el 90 % y el 115 % de la alcalinidad no neutralizada en la primera fase, preferentemente, entre el 95 % y el 105 %.
315. 9a) Procedimiento según las reivindicaciones 1a) y 8a) por el que la adición de amoníaco puede hacerse en forma gaseosa o en disolución acuosa de hidróxido amónico.
- 10a) Procedimiento según las reivindicaciones 1a), 7a) y 8a), por el cual la solución, en la que se ha realizado la neutralización y la precipitación, se libera de restos de amoníaco molecular, por calentamiento a 95-100°C, o por disminución de la presión sobre la disolución, de forma que se completa la precipitación del hidróxido de cinc.
320. 10a) Procedimiento según las reivindicaciones 1a) a 10a) por el cual el tiempo total de reacción está comprendido entre 10 y 30 minutos, preferentemente, 15 minutos.
- 11a) Procedimiento según las reivindicaciones 1a), 7a), 8a) y 10a), por el cual la desamonización puede hacerse antes o después de separar el precipitado de oxihidróxido de cinc en suspensión.
330. 12a) Procedimiento para precipitar oxihidróxido de cinc, apto para electrolisis, a partir de soluciones de cloruro de cinc.
- 13a) Procedimiento para precipitar oxihidróxido de cinc, apto para electrolisis, a partir de soluciones de cloruro de cinc.
335. Tal y como se reivindica y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de diez hojas mecanografiadas por una sola cara.

Madrid, 14 DIC. 1974



LACERIZ  
P.P.

75