

1435480 ABR. 1975

P.- 60.096

B.7754L-

ED/JF

COIG

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de SOCIÉTÉ DES MINES ET Fonderies DE ZINC DE
LA VIEILLE MONTAGNE, SOCIÉTÉ ANONYME

entidad belga

establecida en B. 4900 Angleur, Bélgica.

por: "UN PROCEDIMIENTO DE ELIMINACION DEL CLORO EN UNA
SOLUCION DE SULFATO DE ZINC"

(Clase Internacional C22B, C01G)

6-4-75

- 1 -

La presente invención se refiere a un procedimiento de eliminación del cloro de una solución de sulfato de zinc.

5 Se sabe que ciertas materias primas que contienen zinc contienen igualmente cloro.

La presencia, en las materias primas, de cloro soluble, impide tratarlas por los procedimientos hidrometalúrgicos porque las soluciones circulan en circuito cerrado, de tal manera que se produce acumulación del cloro. Este
10 constituye un elemento químico muy perjudicial, debido a que acelera la corrosión de los aparatos utilizados si éstos están contruidos en acero inoxidable como sucede particularmente en el caso de los aparatos empleados en los procedimientos de lixiviación de los ferritos de zinc, a alta temperatura, en medio ácido.
15

Además, si el contenido de cloro sobrepasa ciertos límites en los baños sometidos a la electrolisis, se produce un desprendimiento parcial de cloro en el ánodo. Esto tiene como consecuencia una contaminación de la atmósfera que, no sólo resulta desagradable para el personal, sino
20 que también es corrosiva para las estructuras.

Por otra parte, dicho desprendimiento acelera la corrosión de los ánodos de plomo, la cual produce como efecto un aumento del contenido de plomo en el zinc depositado en el cátodo, a veces hasta un valor que puede ser su-
25

perior al de las normas de pureza.

Se ha previsto ya, por tanto, la eliminación del cloro por ciertos procedimientos entre los que se conoce particularmente un procedimiento que se basa en la insolubilidad del cloruro de plata: en este caso, a la solución a desclorurar, se añade nitrato de plata de tal forma que por intercambio de los aniones nitrato y cloro se forma un precipitado de cloruro de plata que se separa de la solución. Este último se trata de nuevo en medio acuoso con polvo de zinc, lo que da cloruro de zinc en solución y plata que se separa.

La plata metálica se ataca luego por medio de ácido nítrico y se transforma así en nitrato de plata que puede utilizarse de nuevo para desclorurar la solución. La solución de cloruro de zinc, o bien se desecha, lo que provoca una pérdida de zinc, o bien se trata por medio de un producto básico tal como cal apagada, sosa cáustica, o carbonato de sosa, con el fin de precipitar el zinc en forma de hidróxido y obtener el cloruro de la base utilizada.

Si este procedimiento es interesante en su principio, es sin embargo muy costoso de aplicar, puesto que, como en todo procedimiento industrial, se producen siempre pérdidas en las manipulaciones, aun cuando se tomen grandes precauciones en la ejecución, y en particular, pérdidas de plata, la cual constituye un elemento de valor elevado; de

ello resulta que, por este procedimiento, la eliminación del cloro es costosa.

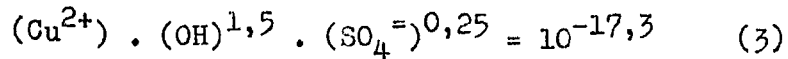
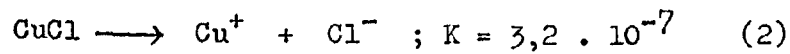
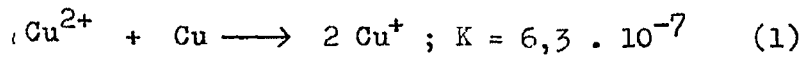
5 El problema que constituye la base de la invención consiste en encontrar un procedimiento de eliminación del cloro, simple, fácil de llevar a cabo, y económico.

10 Una solución a este problema se obtiene por un procedimiento de eliminación del cloro de una solución de sulfato de zinc de acuerdo con la invención, en el cual se rebaja el pH de la solución por debajo de 2,6 por adición de ácido sulfúrico, se lleva el contenido de la solución en iones cúpricos a un valor tal que después de la eliminación del cloro por precipitación en forma de cloruro cuproso subsiste en la solución un exceso de cobre cúprico en un contenido que sobrepase siempre 0,5 g/l.

15 El procedimiento está basado en que la sociedad solicitante ha comprobado que era posible utilizar cobre en estado cuproso para provocar en ciertas condiciones la formación de CuCl que precipita y permite eliminar el cloro de una solución de sulfato de zinc, hasta que aquél desciende por debajo de un contenido residual poco perjudicial para la electrolisis.

20 Este contenido residual de cloro está regido por los equilibrios de las reacciones siguientes:

25



5 Las reacciones (1) y (2) permiten deducir que el contenido de Cl está ligado al contenido de cobre cúprico de la solución; por cálculo, se obtiene la fórmula:

$$C_{\text{Cl}} = \sqrt{\frac{1,1405}{C_{\text{Cu}^{2+}}}} \quad (4)$$

10

donde C_{Cl} es la concentración residual de cloro en la solución, expresada en g/l, y

$C_{\text{Cu}^{2+}}$ es la concentración de la solución en cobre cúprico expresada en g/l.

15

Esta fórmula (4) permite calcular los valores de equilibrio siguientes a 25°C:

	<u>Cu²⁺</u>	<u>Cl</u>
	1 g/l	0,114 g/l
20	0,5 g/l	0,163 g/l
	0,25 g/l	0,228 g/l
	0,05 g/l	0,510 g/l

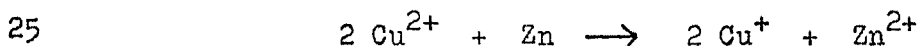
25 A partir de la ecuación (3) se establece, para las concentraciones habituales de aproximadamente 200 a 250 g/l

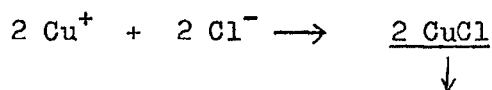
de iones sulfato de las soluciones, que el pH no debe sobrepasar 2,618 si se quiere mantener al menos 1 g/l de cobre cúprico para hacer caer el cloro a un contenido inferior a 0,114 g/l.

5 De lo que antecede se deduce que, si el pH es inferior a 2,6 y el contenido final de cobre cúprico es superior a 0,5 g/l, el contenido residual de cloro de la solución se puede rebajar a un valor inferior a 0,163 g/l con la condición de que, en la solución, haya una cantidad
10 de cobre cuproso introducida o producida equivalente estequiométricamente a la cantidad de cloro a eliminar.

De acuerdo con una realización particular de la invención, para obtener cobre cuproso en la solución, está previsto añadir a dicha solución a desclorurar una sal
15 cúprica tal como sulfato cúprico en una cantidad tal que el cobre contenido corresponda estequiométricamente a la cantidad de cloro a eliminar y deje, después de esta eliminación de cloro, un contenido residual de cobre de al menos 0,5 g/l, y añadir después zinc metálico en polvo en una cantidad
20 suficiente para transformar el cobre cúprico que no está en exceso en cobre cuproso que, con el cloro, forma un precipitado de cloruro cuproso.

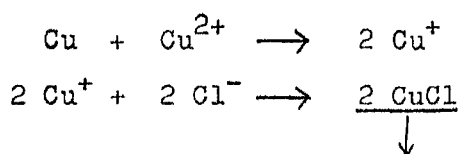
En el curso de esta operación, se producen las reacciones siguientes:





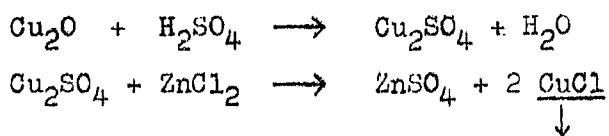
De acuerdo con otra realización de la invención, está previsto añadir a la solución a desclorurar una mezcla de una sal cúprica y de cobre metálico en polvo en cantidades tales que, al final de la transformación del cobre cúprico en cobre cuproso y de la formación de un precipitado de CuCl, queda en la solución un exceso de cobre cúprico de aproximadamente 0,5 g/l.

Las reacciones tienen lugar como sigue:



De acuerdo con otra realización más de la invención, está previsto añadir una sal cuprosa como, por ejemplo, Cu₂O, a la solución a desclorurar previamente adicionada de cobre cúprico en una cantidad tal que el contenido después de la eliminación del cloro sea superior a 0,5 g/l.

Las reacciones se producen como sigue:

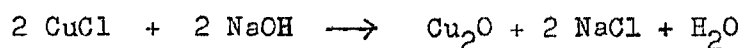


Con ayuda de una u otra de estas modalidades de operación, se puede rebajar el contenido de cloro de una solución de sulfato de zinc hasta alcanzar un contenido no perjudicial para la electrolisis, eliminando este elemento siempre en forma de cloruro cuproso.

El método que hace uso de una sal cuprosa como Cu_2O , presenta la ventaja de no consumir polvo de zinc ni cobre para la cantidad de cobre transformada en CuCl .

De acuerdo con otra característica de la invención, está previsto transformar el cloruro cuproso en óxido cuproso. Con este objeto, se pone de nuevo el CuCl en suspensión en agua y se añade después una cantidad suficiente de una base cuyo cloruro sea soluble, tal como NaOH , por ejemplo.

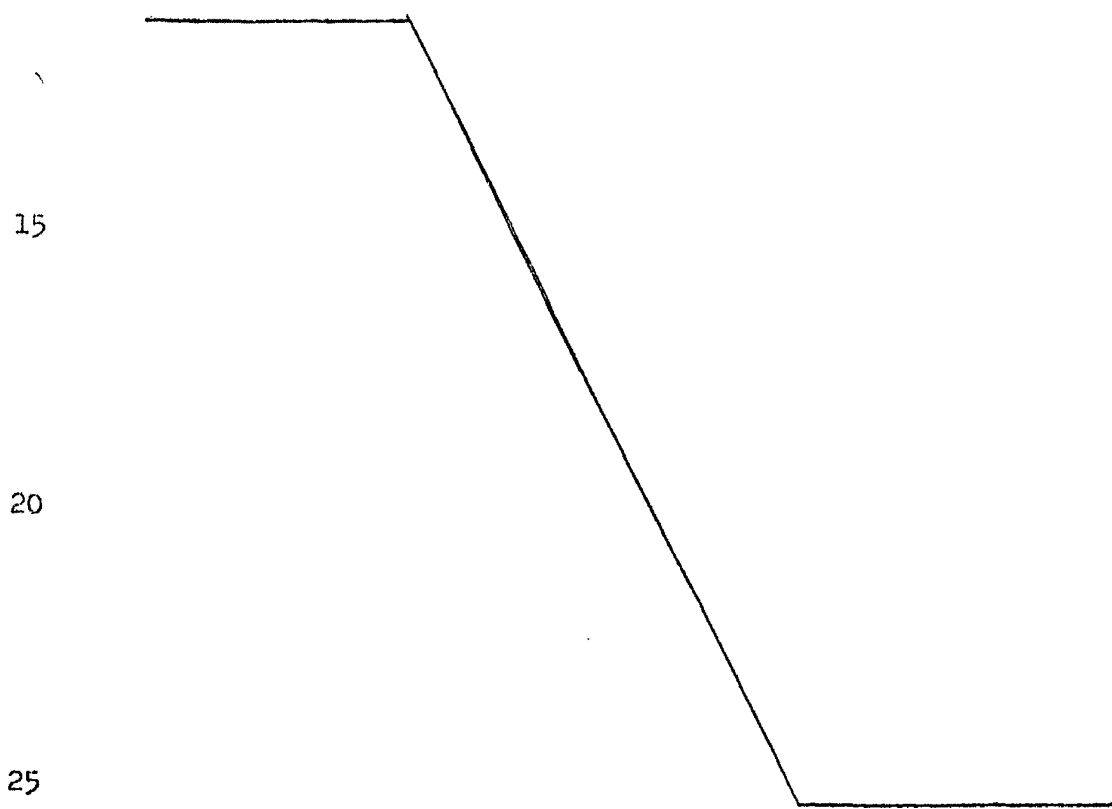
La reacción es la siguiente:

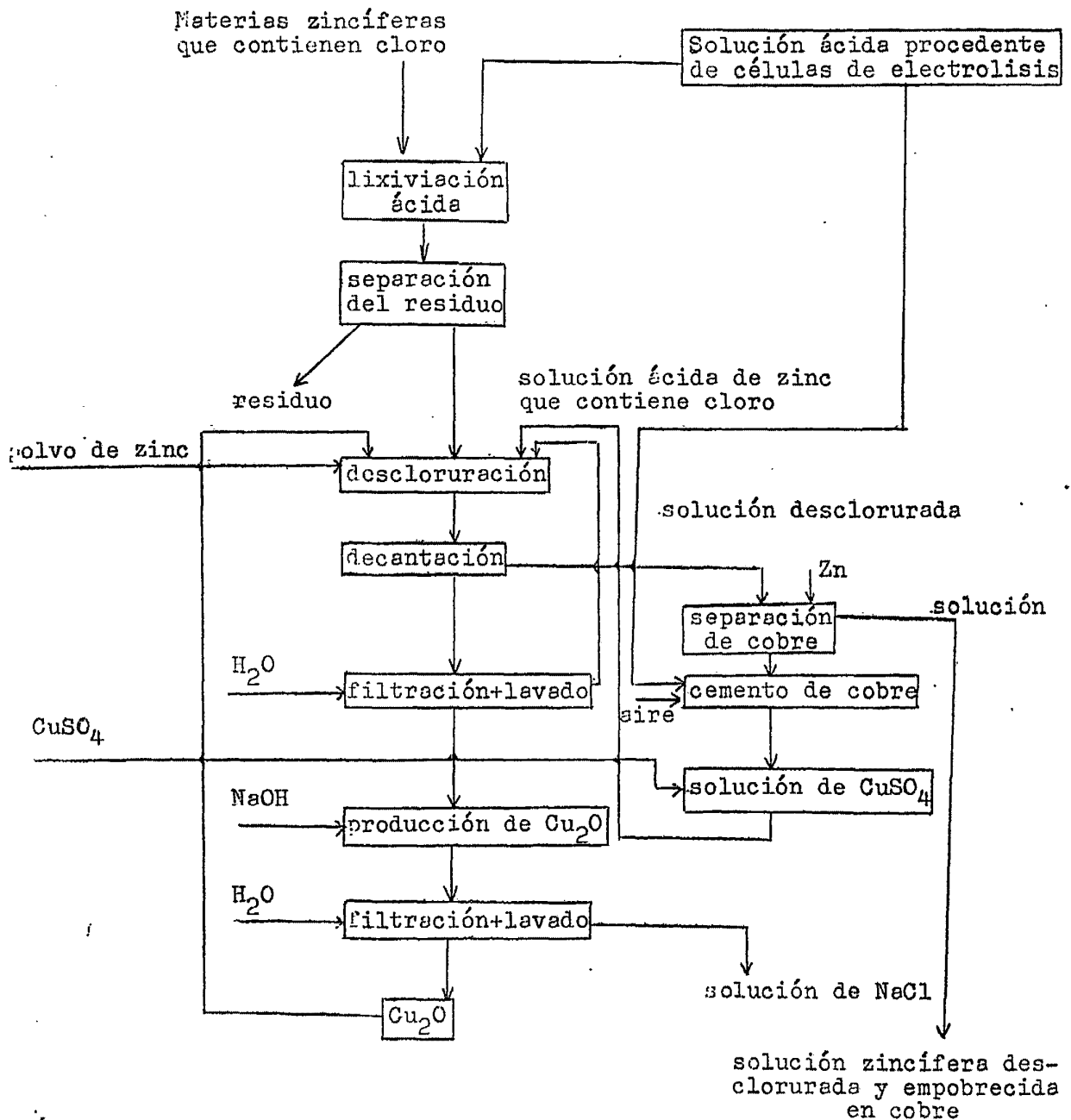


Por una parte, se obtiene un precipitado de Cu_2O que se recoge y se lava a continuación y que puede volver a ser utilizado para otra operación de descloruración. Y por otra parte, se obtiene una solución de NaCl que contiene por tanto el cloro eliminado de la solución de sulfato; esta solución de cloruro puede tener una aplicación cualquiera.

En cuanto al cobre cúprico dejado en exceso durante la descloruración, el mismo es cementado por medio del polvo de zinc, y el cemento obtenido se pone luego de nuevo en suspensión en una solución ácida que procede de las soluciones de electrolisis del zinc y que se lleva a 80°C y en la que se inyecta aire; en estas condiciones, el cobre metálico se oxida y se transforma en sulfato de cobre.

El esquema de flujos se puede realizar industrialmente de la manera siguiente:





En el esquema de flujos anterior, se añade sulfato de cobre en el circuito con el fin de compensar las pérdidas de cobre y de polvo de zinc en la descloruración, con objeto de poder poner en marcha el procedimiento cuando no ha habido todavía producción alguna de Cu_2O , y para compensar una eventual reoxidación posible del Cu_2O .

Ejemplo 1

Como materia de partida, se utilizan cenizas de galvanización que contienen zinc metálico, zinc oxidado y zinc clorurado.

Se toman 10 kg de estas materias, que contienen: Cl, 6,13% y Zn, 76,30% y, en un trómel, se someten a lixiviación por medio de 50 litros de una solución ácida que proviene de las células de electrolisis y que contiene H_2SO_4 en una concentración de aproximadamente 162 g/l.

Después de la lixiviación, se separan 2 kg de metal cuyo contenido en Zn es de aproximadamente 96% y se recoge una solución ácida que contiene aproximadamente 11,50 g/l de Cl y 7 g/l de H_2SO_4 .

Se toman 10 litros de esta solución ácida, de la cual se lleva el contenido de H_2SO_4 a 20 g/l, siendo entonces el contenido de Cl de 10,79 g/l. Se lleva esta solución a una temperatura de aproximadamente 30°C y se añaden

a la misma 830 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que contiene 25% de cobre.

Después de la disolución del $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se añaden 108,5 g de polvo de zinc metálico, con 90% de zinc, previamente humedecido. Se deja reaccionar durante aproximadamente 30 minutos, y se dosifican luego el cloro y el cobre en la solución, encontrándose Cl: 1,384 g/l, y Cu: aproximadamente 4 g/l.

En este momento, se hace una adición suplementaria de 15,1 g de polvo de zinc y se deja reaccionar aproximadamente 1 hora, dosificándose luego de nuevo el cloro y el cobre y encontrándose Cl: 0,248 g/l, y Cu: 0,900 g/l.

Se interrumpe la reacción, se decanta y se filtra, recogiendo 10,55 l. de filtrado cuyos contenidos de Cl y Cu son, respectivamente, de 0,23 g/l y 0,910 g/l. El precipitado de CuCl recogido no se analiza sino que se transforma en Cu_2O de la manera que se explica más adelante.

Se pueden entonces hacer los cálculos siguientes:

Cantidad de Cl eliminada:

10 litros x 10,79 g/l - 10,55 litros x 0,23 g/l = 105,49 g
Cobre unido teóricamente al Cl eliminado en forma de CuCl :

$$105,49 \text{ g} \times \frac{63,54}{35,45} = 189,0848 \text{ g}$$

Cobre dejado en solución: $0,91 \text{ g/l} \times 10,55 = 9,6005 \text{ g}$

La cantidad total de Cu presente es, por tanto, $189,0848 \text{ g} + 9,6005 \text{ g} = 198,6853 \text{ g}$.

La cantidad de cobre añadida por los 830 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ con 25% de Cu es de 207,5 g.

Zn metálico teóricamente necesario:

$$\frac{189,0848 \times 65,38}{2 \times 63,54} = 97,28 \text{ g}$$

Zn metálico añadido realmente:

$$(108,5 \text{ g} + 15,1 \text{ g}) \times 0,92 = 113,71 \text{ g}$$

Cantidad de cobre metálico que se forma:

$$207,5 - 198,6853 = 8,0147$$

Cantidad de zinc necesaria para reducir este cobre a forma metálica:

$$8,0147 \times \frac{65,38}{63,54} = 9,07 \text{ g}$$

Cantidad total de zinc necesaria:

para formar el Cu^+ 97,28 g

para formar el Cu 9,07 g

total 106,35 g

Zn en exceso: $113,71 - 106,35 \text{ g} = 7,36 \text{ g}$

Esto permite suponer que una parte del Zn se ha hidrolizado directamente con desprendimiento de hidrógeno.

El precipitado de CuCl recogido arriba se trata luego para transformar CuCl en Cu₂O de la manera siguiente. Este precipitado se lava de nuevo y se añade después lentamente a 600 cm³ de una solución acuosa que contiene 118,9 g de NaOH. Después de una hora de reacción, el pH se eleva a 11 y se forma un precipitado de Cu₂O que se recupera y se lava tres veces por medio de 300 cm³ de agua.

En el filtrado y en las aguas de lavado se dosifican Cl, Cu y Na; y se obtienen los resultados que se indican a continuación:

	<u>volumen</u>	<u>Cl</u>	<u>Cu</u>	<u>Na</u>
filtrado	510 cm ³	115,73 g/l	0,5 mg/l	82 g/l
primera agua de lavado	270 cm ³	115,02 g/l	8 mg/l	84,5 g/l
segunda agua de lavado	295 cm ³	29,82 g/l	0,5 mg/l	12,7 g/l
tercera agua de lavado	410 cm ³	1,77 g/l	0,5 mg/l	1,2 g/l

Se pueden hacer entonces los cálculos siguientes:

Cantidad total de cloro contenida en el filtrado y en las aguas de lavado:

$$0,51 \times 115,73 + 0,27 \times 115,02 + 0,295 \times 29,82 + 0,410 \times 1,77 = 99,60 \text{ g}$$

Cantidad total de Na contenida en los filtrados:

$$0,51 \times 82 + 0,27 \times 84,5 + 0,295 \times 12,7 + 0,41 \times 1,2 = 68,8735 \text{ g}$$

Cantidad de Na contenida en la NaOH añadida:

5 $118,9 \times \frac{22,99}{39,99} = 68,35 \text{ g}$

Como por la adición de CuCl se han añadido 105,49 g de Cl, se tiene, por tanto:

10 $105,49 \text{ g} - 99,6 \text{ g} = 5,89 \text{ g}$ de Cl en el Cu_2O ; así pues, aproximadamente el 5% del Cl se reintroduce hacia la descloruración.

De ello se deduce igualmente que no se reintroduce sodio alguno hacia la etapa de descloruración.

15 Ejemplo 2

Se toman 10 litros de la solución ácida del ejemplo 1 anterior, recogida después de la lixiviación de las cenizas de galvanización. Se lleva el contenido de H_2SO_4 de esta solución a 20 g/l y se lleva la temperatura a 40°C; se añade sulfato cúprico para llevar el contenido de cobre de la solución a aproximadamente 0,480 g/l. Se añade a continuación todo el Cu_2O húmedo recuperado en el ejemplo 1 anterior, es decir, aproximadamente 350 g.

25 Se deja reaccionar durante aproximadamente 30 mi-

minutos y se dosifica luego el cloro en la solución; se encuentran aproximadamente 390 mg/l. Se deja decantar, y se filtra; después de haber recogido el precipitado de CuCl_2 , se pone de nuevo en suspensión en 0,6 litros de agua y se añaden 124,1 g de NaOH . Se deja reaccionar durante 1 hora; en este momento, el pH es 11. Se forma un precipitado de Cu_2O , que se recupera por filtración y que se lava tres veces por medio de 300 cm^3 de agua. Se recoge el filtrado y las aguas de lavado y se dosifica en el total Cl, Cu y Na. Los resultados se consignan a continuación:

	<u>Volumen</u>	<u>Cl</u>	<u>Cu</u>	<u>Na</u>
Filtrado	0,555 l	110,76 g/l	0,7 mg/l	78 g/l
Primera agua de lavado	0,275 l	113,60 g/l	1,1 mg/l	81,5 g/l
Segunda agua de lavado	0,295 l	24,85 g/l	0,5 mg/l	17,25 g/l
Tercera agua de lavado	0,410 l	1,63 g/l	0,5 mg/l	1,01 g/l

Se pueden hacer ahora los cálculos siguientes:
 Cantidad total de Na contenida en el filtrado y en las aguas de lavado:

$$0,555 \times 78 + 0,275 \times 81,5 + 0,295 \times 17,25 + 0,41 \times 1,01 = 71,21 \text{ g}$$

Cantidad de sodio contenida en la NaOH añadida:

$$124,1 \text{ g} \times \frac{22,99}{39,99} = 71,34 \text{ g}$$

Se puede llegar a la conclusión de que no se recircula sodio alguno hacia la fase de descloruración.

Cantidad total de Cl contenida en el filtrado y en las aguas de lavado:

5 $0,555 \times 110,76 + 0,275 \times 113,60 + 0,295 \times 24,85 + 0,410 \times 1,63 = 100,71 \text{ g}$

10 Cantidad de cloro contenida en el $\text{CuCl} = \text{Cl}$ contenido en la solución de partida + Cl contenido en el Cu_2O añadido - Cl en la solución final = $10 \times 10,792 \text{ g/l} + 5,89 \text{ g} - 10,570 \times 0,337 \text{ g/l} = 110,25 \text{ g}$.

Cantidad de cloro que se recircula hacia la descloruración:
 $110,25 - 100,71 = 9,54 \text{ g}$.

15 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, el 17 de Junio de 1.974, bajo el número 6/44643 (Lieja), se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

- REIVINDICACIONES -

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente

6-4-75

- 17 -

de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento de eliminación del cloro de una solución de sulfato de zinc en la que se rebaja el pH de la solución por debajo de 2,6 por adición de ácido sulfúrico, se lleva el contenido de la solución en iones cúpricos a un valor tal que, después de la eliminación del cloro por precipitación en forma de cloruro cuproso subsiste en la solución un exceso de cobre cúprico en un contenido que excede siempre de 0,5 g/l.

10 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se añade a la solución una sal cúprica tal como sulfato cúprico y zinc metálico en polvo para transformar cobre cúprico en cobre cuproso, el cual, con el cloro, forma un precipitado de CuCl.

20 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se añade a la solución una mezcla de una sal cúprica y de cobre metálico finamente dividido para transformar cobre cúprico en cobre cuproso que, con el cloro, forma un precipitado de CuCl.

25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que se añade a la solución cobre cúprico y luego una sal cuprosa tal como

Cu₂O que seguidamente se transforma en un precipitado de CuCl.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado por el hecho de que se recoge el precipitado de CuCl que se lava y se trata a continuación con una base cuyo cloruro es soluble y tal como NaOH, en una cantidad tal que el pH sea superior a 7, lo que proporciona un precipitado de Cu₂O que se separa por filtración.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado por el hecho de que a la solución a desclorurar se añade Cu₂O en una cantidad estequiométrica necesaria para la formación del CuCl.

7ª.- Un procedimiento de eliminación del cloro en una solución de sulfato de zinc.

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

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

10 ABR. 1975

Madrid,

P.A.

Fernando de Eizaburu
Por Poder.

6-4-75
IGF.