

PATENTE DE INVENCION

=====

S.G. 272.

436.540

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES MEDIANTE INTER-
CAMBIADORAS DE IONES.

=====

Solicitante: SHERRITT GORDON MINES LIMITED, entidad canadiense,
residente en Suite 2800, Commerce Court West,
Toronto, Ontario, Canadá.

=====

Esta invención se relaciona con la recuperación
de metales a partir de soluciones acuosas, por medio de
técnicas intercambiadoras de iones. Más particularmente,
la invención se relaciona con un procedimiento de inter-
cambio iónico para la recuperación de metales, tales como



niquel, cobalto, cobre, zinc y cadmio que están presentes en solución como iones amínicos complejos.

Se conocen diversos procedimientos útiles para la recuperación de contenidos metálicos a partir de soluciones, en las cuales aquellos están presentes como aminas complejas solubles. La mayoría de estos procedimientos, implican la precipitación química de los contenidos metálicos, bien selectivamente o bien como una precipitación en masa seguido por un ulterior tratamiento de la solución y/o precipitados, para recuperar por separado reactivos valiosos y el metal o metales deseados. Con frecuencia, dichos procesos son técnicamente complicados y la pureza de los productos es inferior a la satisfactoria, particularmente cuando las soluciones tratadas contienen muchas impurezas diferentes, tal y como es el caso con la mayoría de las soluciones derivadas de la lixiviación de minerales complejos y concentrados. Por otra parte, la mayor parte de estos procesos de precipitación requiere grandes cantidades de energía y/o grandes cantidades de reactivos químicos, muchos de los cuales no son regenerativos. Además de los costos, estos procesos crean frecuentemente problemas de distribución de residuos que pueden ser particularmente graves a la vista de las regulaciones gubernamentales cada día más exigentes en relación a la contaminación industrial del ambiente.

Se sabe que los contenidos metálicos pueden ser extractados selectivamente de las soluciones de diversos tipos, por absorción sobre una resina intercambiadora de diversos tipos, por absorción sobre una resina intercambiadora de iones. Los contenidos metálicos pueden separarse entonces de la resina y recuperarse en una solución relati-



vamente libre de las impurezas asociadas con los contenidos metálicos de la solución inicial. Aunque se han realizado diversas propuestas para utilizar tales métodos de intercambio iónico, como una alternativa a los métodos de precipitación química de recuperación de metales, se han encontrado problemas en la utilización de la técnica a escala comercial para la recuperación de metales que están presentes en soluciones de sal de amonio como aminas complejas. El inconveniente principal de la mayoría de las técnicas de recuperación de metales por intercambio iónico, conocidas, es que a menos que se efectúe una separación de los contenidos metálicos de la resina con una solución ácida, la separación de la resina es incompleta y/o el volumen de solución requerido para la separación prácticamente completa de la resina es tan grande que la concentración de metal en la solución separada final es demasiado baja para permitir una recuperación económica del metal directamente a partir de la misma, por métodos conocidos. El uso de una solución ácida para separar la resina, se traduce en otros problemas en el caso en donde el metal ha sido cargado sobre la resina desde una solución amoniaca de metal-amina. En primer lugar, debido a que tanto el metal como el amoniaco complejado con el mismo están absorbidos por la resina intercambiadora de iones, la separación con el ácido se traduce en la generación de grandes cantidades de calor y en la producción de una gran cantidad de sal amónica, particularmente cuando la co-ordinación de amoniaco de la amina metálica es de 4 ó más. El resultado es que se consumen grandes cantidades de amoniaco y ácido en el proceso de preparación.

Otra ventaja de la separación con ácido reside en



que con algunas de las resinas que han sido cargadas a partir de un sistema amoniacal de amina, el cambio desde el sistema amoniacal para la carga de metal al sistema ácido para la separación de metales, se traduce en sustanciales cambios de volumen en la resina intercambiadora de iones, con el resultado de que la resina tiende a disgregarse y llega a ser inutilizable después de un número relativamente corto de ciclos de absorción-regeneración.

Según la presente invención, se evitan estos problemas y se utilizan con particular ventaja las técnicas de intercambio iónico para proporcionar un método comercialmente practicable y económico para la recuperación de contenidos metálicos de soluciones acuosas, amoniacales, de sales amónicas, en las cuales los metales están presentes como aminas complejas que tienen una co-ordinación de amoniaco de por lo menos 2, mediante: contacto de dicha solución acuosa con una resina intercambiadora de iones catiónicos en la forma amonio, para llevar a cabo la carga de dicha resina con los iones complejos de metal-amina de dicha solución; separación de la solución resultante agotada en iones complejos metal-amina de la resina cargada resultante; y contacto de dicha resina cargada con un volumen controlado de solución acuosa de separación de sal amónica que tiene una concentración en iones amonio de como mínimo 2 molar, para separar amoniaco y metales de dicha resina; control y co-relación de las concentraciones de amoniaco ("amoniaco libre" o " NH_3^{F} " significa amoniaco sin combinar y amoniaco combinado como iones metal-amina) y de sal de amonio en dicha solución de separación de modo que el citado volumen controlado de solución de separación sea eficaz para



separar de un modo practicamente completo el amoniaco libre y los metales de la resina.

5 El proceso está basado en el descubrimiento de que es posible tratar soluciones de sales amónicas que portan metal-amina en un circuito de absorción de metales por intercambio iónico y efectuar también la separación practicamente completa del metal absorbido con un volumen predeterminado de solución de sal amónica mediante un control cuidadoso de las concentraciones de ión amonio, amoniaco libre y metal en la
10 solución de separación, de modo que la carga de equilibrio de metal sobre la resina intercambiadora de iones, de la solución de separación de metal, sea inferior a la concentración de metal existente ya en la resina. Esto tiene el efecto de disminuir la afinidad de la resina con respecto
15 al metal en la solución de separación de sal amónica, en comparación a la solución de sal amónica a partir de la cual el metal se carga sobre la resina, desplazando así el equilibrio de las reacciones de absorción-regeneración en la dirección de la desorción de metal. La forma exacta en
20 la cual las concentraciones de amoniaco libre, ión amonio y metales son controladas y co-relacionadas en un caso determinado, para producir el resultado deseado, depende de diversos factores incluyendo la relación molar de amoniaco libre a metal de los iones amínicos complejos cargados en
25 la resina y de la concentración de metales deseada en el licor producto producido en la operación de separación de la resina. En general, cuanto mayor sea la relación molar NH_3/metal de los iones amínicos complejos sobre la resina, menor será la concentración del NH_3 que se requiere en
30 la solución de separación para conseguir una determinada



concentración de metales en el licor producto de la etapa de separación. Asimismo, mientras que las concentraciones de NH_4^+ , metales y NH_3F en la solución de separación, afectan de un modo interdependiente a la eficacia separadora de la solución, la concentración de NH_3F posee en mucho el efecto más pronunciado sobre la capacidad separadora de una solución que contiene todos estos componentes. De este modo, y como una materia practicable en la realización de la invención, se obtiene una separación eficaz de resina con volúmenes controlados de solución de separación, en la mayoría de los casos, a través del control de la concentración de NH_3F en la solución de separación. Este control se consigue normalmente por destilación de amoníaco libre y/o por una combinación de destilación y neutralización ácida. La concentración de ión amonio se controla mediante un ajuste ascendente o descendente del contenido en sal amónica de la solución de separación fresca suministrada a la operación de separación, controlándose la concentración de metales mediante control del volumen de solución de separación fresca con respecto a la cantidad de metal que ha de ser separada de una cierta cantidad de resina.

La operación de separación con resina puede realizarse como una operación "de una sola vez" en una sola etapa o como una operación de etapas múltiples. Se prefiere la operación de etapas múltiples ya que, como será explicado más detalladamente a continuación, la misma permite una separación prácticamente completa del metal de la resina intercambiadora de iones con un volumen predeterminado de solución de separación. Esto, a su vez, permite la máxima utilización de la capacidad de absorción de metal de la re-



sina y, al mismo tiempo, permite la recuperación de los contenidos metálicos en una solución a cualquier concentración predeterminada que pueda ser elegida para facilitar la recuperación ulterior, de la misma, del metal.

5 El proceso de la invención permite una extracción eficaz de los contenidos metálicos de cualquier solución de alimentación, amoniacal, de sal amónica, que contenga los contenidos metálicos como aminas complejas de fórmula $Me(NH_3)_x$, en donde Me representa cualquier metal capaz de
10 formar un ión complejo, soluble en agua, con amoníaco, y x tiene un valor de 2 o más. La sal amónica puede ser, por ejemplo, sulfato amónico, carbonato amónico, cloruro amónico, nitrato amónico o acetato amónico. El componente de sal amónica de la solución de separación puede ser idéntico al de
15 la solución de alimentación, o bien puede ser distinto. Por ejemplo, tanto la solución de alimentación como la solución de separación pueden ser soluciones de sulfato amónico, o bien la solución de alimentación puede ser carbonato amónico y la solución de separación puede ser sulfato amónico.
20 La elección de la solución de separación dependerá principalmente del tipo de metal a recuperar y del tipo de solución que se desea para las ulteriores etapas de procesamiento. Por ejemplo, cuando los contenidos metálicos a recuperar son níquel, cobalto, cobre o cadmio, un procedimiento preferido
25 consiste en utilizar una solución de sulfato amónico y producir una solución de separación que contenga aproximadamente 40-80 g/l de metal disuelto. Dicha solución es adecuada idealmente para el tratamiento por reducción directa con hidrógeno para la producción de polvo elemental
30 de níquel, cobalto, cobre o cadmio, de alta pureza, y pro-



ducción simultánea de una solución final de reducción de sulfato amónico que puede ser reciclada y utilizada para la operación de separación. En la mayoría de los casos, el procedimiento será puesto en práctica para proporcionar simultáneamente un enriquecimiento de concentración de metales desde la solución de alimentación a la solución de separación y separar el metal extractado de toda o prácticamente toda la porción de las impurezas asociadas por ejemplo en la solución de alimentación.

10 Las etapas de carga y separación de resina de la operación de intercambio iónico se llevan a cabo convenientemente de un modo discontinuo en sistemas de lecho fijo. La resina está contenida en columnas verticales, cilíndricas, alargadas, en las cuales permanece estacionaria durante las operaciones de carga y separación. Se proporciona las adecuadas tubuladuras y valvulería para permitir el flujo controlado de soluciones a través de los lechos de resina bien en un modo de flujo ascendente o descendente.

20 La resina empleada en el proceso es cualquier resina catiónica de intercambio iónico que sea capaz de absorber iones complejos de metal-amina de soluciones amoniacaes de sales amónicas. Las resinas particularmente adecuadas son las resinas de copolímeros de estireno-divinilbenceno sulfonado, fuertemente catiónicas en forma de sal amónica. Se prefieren las perlas esféricas de resina de un tamaño comprendido entre malla 50-100 y malla 20-50 aproximadamente, debido a su estabilidad y fácil manejo. Los grados de resina altamente reticulados, se prefieren a causa de su estabilidad mecánica superior. Las resinas adecuadas están disponibles en el comercio bajo diversos nombres comerciales tales como

25

30



DOWEX 50WX8, un producto de Dow Chemical Company; AMBERLITE 124, un producto de Rohm & Haas Co, LEWATIT SP 120, un producto de Farbenfabriken Bayer AG e IONAC CFZ, un producto de Ionac Chemical Company.

5 El proceso de la invención se ilustra adicionalmente a continuación con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

La figura 1 es un diagrama de flujos, en bloque esquemático, simplificado, que ilustra una versión preferida del proceso de la invención; y

10 Las figuras 2 y 3 son diagramas esquemáticos que ilustran un modo preferido de efectuar la carga y separación respectivamente de la resina de intercambio iónico.

En su aspecto más amplio, el proceso de la invención es independiente del origen o modo de preparación de la solución de sal amónica portadora del complejo metal-amina, que ha de ser tratada para la recuperación de los contenidos metálicos. Sin embargo, el proceso se puede emplear con una particular ventaja en la recuperación de níquel a partir de

15 soluciones derivadas de la lixiviación con carbonato amónico acuoso, amoniacal, de minerales lateríticos tostados por reducción, por métodos tales como los descritos en las patentes canadienses Nos. 811.078 y 900.179, por ejemplo. Dichas

20 soluciones de lixiviación que, en la mayoría de los casos contienen, además de 3-20 g/l de níquel disuelto, impurezas tales como azufre, cloro, cobalto, cobre, magnesio, manganeso, zinc, hierro y sílice, se pueden tratar convenientemente como se muestra en la figura 1.

El proceso ilustrado incluye cinco operaciones básicas. Estas son: (1) carga de la resina de intercambio iónico

25

30



como se indica por el número 20; (2) separación de la resina de intercambio iónico en dos etapas, como se indica por los números 22(a) y 22(B); (3) destilación y ajuste de amoniaco 24; (4) oxidación de la solución producto 30; y (5) reducción con hidrógeno 32.

5

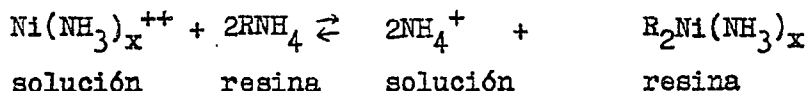
En la etapa de carga de resina 20 (denominada a veces absorción), la resina de intercambio iónico absorbe níquel y amoniaco y una cierta cantidad de impurezas de la alimentación (denominada normalmente licor de impregnación) que contiene generalmente 3-20 g/l Ni como $Ni(NH_3)_6^{++}$, 70-80 g/l NH_3 y 40-70 g/l CO_2 . El licor pobre de la operación de carga 20, que contiene solo una pequeña cantidad de níquel (por ejemplo, 0,02-0,05 g/l) pero rico en amoniaco (normalmente 60-70 g/l) y dióxido de carbono (por ejemplo, 40-70 g/l) se recicla preferiblemente al último espesador de lavado por residuos del circuito de lixiviación (no mostrado) a partir del cual se deriva el licor de alimentación:

10

15

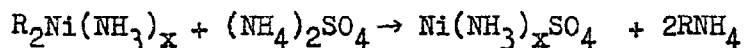
En la etapa de absorción 20, el níquel se absorbe como un complejo amínico sobre la resina que está en forma de sal amónica. Esto se muestra por la siguiente ecuación:

20



La etapa de separación (a veces denominada regeneración) se efectúa en dos etapas 22 (a) y 22 (b). La resina se separa de su contenido en níquel y amoniaco así como del contenido en impurezas mediante una solución de separación, tal y como se muestra en la siguiente ecuación:

25



El influente (eluyente) para la primera etapa de separación 22(a) es efluente reciclado (eludado) de las etapas

30



de separación primera y segunda que ha sido tratado en la etapa de destilación 24 para ajustar la relación molar NH_3/Ni a 2,0-2,5 aproximadamente. Puesto que el licor reciclado tiene una relación molar NH_3/Ni relativamente baja cuando se pone en contacto con la resina totalmente cargada en la etapa de separación 22(a), resulta eficaz separar amoniac y algo de níquel de la resina hasta que la carga de equilibrio de níquel y amoniaco de la solución de separación es igual a la concentración de níquel en la resina. El efluen

5 te (eludado) de la etapa de separación 22(a) se pasa entonces a la etapa de destilación 24 junto con eludado procedente de la segunda etapa de separación 22(b) en donde se destila suficiente amoniaco para ajustar la relación molar NH_3/Ni nuevamente a un valor de 2 aproximadamente. La porción no reciclada del licor de esta etapa de ajuste de amoniaco constituye el licor producto que se pasa a la etapa de oxidación 30 y desde aquí a la etapa de reducción con hidrógeno 32. La solución final de reducción procedente de la etapa de

10 reducción con hidrógeno 32, que contiene una elevada concentración de sulfato de amonio (por ejemplo, 450-550 g/l aproximadamente o NH_4^+ 7-9 molar), se pasa a la segunda etapa de separación 22(b) en donde se pone en contacto con la resina y, debido a su elevada concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y bajo contenido en NH_3 , resulta eficaz para separar practi-

15 camente la totalidad del níquel que permanece en la resina después de la primera etapa de separación. Por lo tanto, la resina será totalmente regenerada y lista para emplearse en otro ciclo de carga. A través de un control adecuado del volumen de solución de separación y licor de reciclado, la concentración de níquel en el licor producto pasado a

20

25

30



las etapas de oxidación y reducción, se puede mantener en un nivel predeterminado, por ejemplo 50-60 g/l, para lograr una operación eficaz en la etapa de reducción 32.

5 En la etapa de oxidación 30, la solución de la etapa de destilación 24 se carga al interior de un recipiente a presión adecuado para efectuar el contacto líquido-gas y se calienta a una temperatura elevada, preferiblemente dentro de la gama de 65 a 260°C aproximadamente, más preferiblemente entre 175 y 230°C aproximadamente. La solución se agita activamente y se alimenta, a la solución, un gas oxidante, portador de oxígeno, tal como aire, oxígeno o aire enriquecido en oxígeno, a una velocidad suficiente para mantener una presión parcial positiva de oxígeno, preferiblemente entre 1,4 y 5,6 kg/cm² aproximadamente. Esta operación se continúa hasta que prácticamente la totalidad del contenido en azufre de la solución se ha oxidado a la forma sulfato. Generalmente, esta operación requiere un periodo de 2 a 10 minutos aproximadamente. La solución oxidada se pasa entonces a la operación de reducción de níquel 32. La operación de reducción de níquel 32 se efectúa según procedimientos conocidos, en donde el níquel se precipita preferentemente de una solución acuosa de sulfato amónico como un polvo metálico de alta pureza, por reacción de la solución con hidrógeno, a temperatura y presión elevadas. Este proceso, que se describe detalladamente en numerosas patentes anteriores, incluyendo, por ejemplo, las patentes USA Nos. 2.734.821, 2.767.081 y 2.767.083, se traduce en la producción de polvo de níquel elemental y una solución final de reducción que contiene cualquier cobalto no separado anteriormente, una pequeña cantidad residual de níquel, sulfato amónico y menores cantidades de impurezas, tales como

10

15

20

25

30



zinc y manganeso. La acumulación de estas impurezas dentro del sistema, se evita sangrando una cantidad adecuada de solución de reducción final del sistema y reemplazando la solución sangrada por solución fresca de sulfato amónico. El polvo de níquel producto se separa físicamente de la solución final de reducción y, después del lavado y secado, se encuentra listo para venderse. De lo anterior será evidente que el proceso de la invención, cuando se utiliza en combinación con una reducción directa con hidrógeno para la producción de níquel elemental, proporciona un sistema prácticamente cerrado en el cual todos los reactivos utilizados para separar los contenidos metálicos de la solución de alimentación, son recuperados y reutilizados. También podrá apreciarse que se puede emplear el mismo proceso básico para recuperar otros metales formadores de aminas complejas, tales como cobre, cobalto y cadmio, que son capaces de reducirse directamente, de la solución, por reacción con hidrógeno a una temperatura y presión elevadas.

Existen numerosos procedimientos específicos que se pueden usar para realizar la etapa de carga de resina del proceso de la invención. Un método preferido se explicará ahora con referencia a la figura 2. La solución con contenido metálico se puede alimentar a través del lecho de resina de un solo golpe. Sin embargo, para obtener tanto el bajo nivel deseado de metal en el efluente y prácticamente la total utilización de la capacidad absorbente de iones metal-amina de la resina para la solución de alimentación particular, es preferible cargar la resina cerca de su capacidad absorbente de metales utilizando dos lechos o columnas de resina intercambiadora de iones en cascada, como se muestra en la figura



2. En las columnas de carga encascada, se carga primeramente una columna recientemente regenerada (columna A) con el efluente de una segunda columna (columna B) que ya ha sido cargada parcialmente con iones metal-amina a partir del licor con contenido metálico parcialmente agotado. El efluente para la columna B es licor con contenido metálico, fresco, y el efluente de la columna B es licor con contenido metálico parcialmente agotado. El efluente de la columna A es licor pobre. Cuando la columna B está totalmente cargada y lista para la separación (regeneración) se alimenta la columna A con licor con contenido metálico y una columna recientemente regenerada (columna C) se alimenta con licor con contenido metálico parcialmente agotado (efluente de la columna A). Mientras la columna A se alimenta con licor fresco con contenido metálico y el efluente es licor con contenido metálico parcialmente agotado que se alimenta a la columna C, se regenera la columna B.

Como anteriormente se ha indicado, la separación de la resina cargada se puede realizar poniendo en contacto la resina cargada con una solución de separación de sal amónica en una operación de una sola etapa o de "un solo golpe". Con este procedimiento, se prefiere utilizar una solución de separación que tiene una concentración en ión amonio de por lo menos 4 molar y utilizar el volumen mínimo de solución de separación necesario para obtener la separación practicamente completa de los iones complejos metal-amina de la resina. De este modo, la concentración de metal en la solución final de la operación de separación en una etapa, se puede llevar al máximo.

Para separar completamente (es decir, regenerar) en una sola etapa, una columna cargada con iones metal-amina



que tienen una co-ordinación de amoníaco de 4 o más, que requiere un volúmen relativamente grande, por ejemplo 2 a 3 volúmenes de lecho de solución de sal amónica y en ciertos casos la concentración máxima de metal obtenible en el licor producto puede ser inferior a la deseada para un tratamiento eficaz del licor producto con fines de recuperar el contenido metálico. Por ejemplo, el nivel deseado de níquel, cobre o cobalto para la recuperación del metal del licor producto por reducción directa con hidrógeno, es de aproximadamente 40-80 g/l, pero tales niveles son difíciles de conseguir en una operación de separación de resina en una sola etapa. Sin embargo, se puede conseguir fácilmente cualquier concentración de metal determinada hasta el límite de solubilidad del metal en la solución de separación, cuando se separan los lechos o columnas de resina en etapas de una forma dividida y en contracorriente. Una forma preferida de este modo de operación se ilustra esquemáticamente en la figura 3. Según este modo de operación, la separación de cualquier columna cargada se efectúa en seis etapas. En la etapa 1, se introduce una pequeña cantidad de agua en la columna cargada para mantener una separación entre el licor de alimentación con contenido metálico y la solución de separación. Esto reduce al mínimo la transferencia de impurezas, tales como cloruros, azufre, magnesio, etc. desde el licor de alimentación al licor de separación y también reduce al mínimo la transferencia de sal amónica desde la solución de separación al licor de alimentación agotado. Se pueden conseguir niveles aceptables de contaminación utilizando solo un volumen muy pequeño de agua en la interfase para separar los dos líquidos. Tras salir de la columna, la solución de la etapa 1 se divide en dos

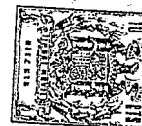


porciones llenando la primera porción de salida junto con el licor con contenido metálico desplazado y uniéndose la segunda porción de salida con la corriente de licor producto. En la etapa 2, el eluyente de sal amónica portadora de metal, se introduce en la columna inmediatamente por detrás del tapón de agua. El eluyente a la etapa 2 está constituido de los eluados procedentes de las etapas 3 y 4 que han sido combinados y tratados en la destilación 2 para separar amoniaco libre y ajustar la relación molar de amoniaco libre a metal a un valor aproximado de 2-2,5. (Debe observarse que en esta descripción, los eluentes a la etapa 2 y aquellos que van a las etapas 3 y 4 muy bien pudieran haber sido producidos en un ciclo de separación precedente puesto que en un ciclo de separación determinado, tal como el que aquí se describe, no se producen soluciones de la composición requerida para los eluentes hasta después de que los mismos han sido requeridos para la operación en aquél ciclo; es decir, en la operación real del proceso, existe un tiempo entre la disponibilidad y la necesidad dentro de un ciclo determinado para eluentes de la misma composición). El eluado de la etapa 2, junto con parte del tapón de agua de la etapa 1, se destila en 1 para ajustar el contenido en amoniaco libre y producir un licor producto de una concentración en metal predeterminada adecuado para su ulterior tratamiento al objeto de recuperar el contenido metálico. El eluyente para la etapa 3 está constituido por parte del eluado de la etapa 5 que se destila primero en 3 para ajustar la relación molar de amoniaco libre a metal a un valor de 2-2,5. El resto del eluado de la etapa 5 y una parte del tapón de agua introducido en la etapa 6, se combina y se trata en la destilación 4 para ajustar



la relación molar NH_3 libre/Ni a 2-2,5 aproximadamente y esta solución ajustada llega a ser el eluyente para la etapa 4. El eluyente para la etapa 5 es solución de sal amónica que tiene una concentración en ión-amonio de por lo menos 2 molar y preferiblemente 4-9 molar. Controlando el volumen de solución de sal amónica introducido en la etapa 5, con respecto a la cantidad de metal en la resina al comienzo de la separación, se puede controlar, dentro de límites predeterminados, la concentración de metal en el licor producto procedente de la operación de separación. En la etapa 6, se introduce otro tapón de agua dentro de la columna completamente separada de un modo sustancial (regenerada), para mantener la separación entre la solución de separación y la solución que se utiliza a continuación para desplazar completamente la solución de separación antes de que se introduzca de nuevo la columna en el ciclo de carga.

El método de separación de columnas de resina por etapas, que se ha descrito, proporciona un modo simple y muy eficaz de efectuar una separación prácticamente completa de una columna de resina cargada con cualquier cantidad predeterminada de solución de separación de sal amónica, permitiendo con ello el control de la concentración de metal en el licor producto hasta el límite de solubilidad del metal mientras que, al mismo tiempo, se asegura la máxima utilización de la capacidad de carga de la resina. Dos requerimientos esenciales para la operación del método, consisten en el uso de una solución de separación de sal amónica fuerte (por lo menos dos molar) y el ajuste del contenido en amoníaco libre de las soluciones recicladas entre estas etapas, de modo que el volumen predeterminado de solución de sepa-



ración, introducido en la etapa 5, sea eficaz para asegurar la separación practicamente completa de amoniaco y metal de la resina entre las etapas segunda y quinta.

5 En el método ilustrado en la figura 3, los niveles de amoniaco en las soluciones utilizadas como eluentes 2, 3 y 4, se ajustan por destilación, preferiblemente al nivel práctico más bajo. El nivel de amoniaco en la solución usada como eluente 4, se puede ajustar opcionalmente por neutralización ácida directa en lugar de emplear la destilación, ya que la cantidad de amoniaco a utilizar en éste eluente es relativamente pequeña para su separación por destilación. Igualmente, la neutralización con ácido puede proporcionar la sal amónica de repuesto, por ejemplo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, requerida para la operación del proceso.

15 Según una alternativa al procedimiento de separación de resina ilustrado en las figuras 1 y 3, el amoniaco puede ser pre-separado de la resina en una operación que está separada de la operación de separación de niquel. Por ejemplo, según tal método, el amoniaco sobre la resina, en un exceso de 2 moles por mol de niquel en la resina, se pre-separa selectivamente del lecho de resina recientemente cargado pasando agua a través del lecho. La solución acuosa diluida de amoniaco, resultante, se puede tratar entonces por destilación para la recuperación de amoniaco o se puede reutilizar en operaciones de lixiviación para producir la solución de alimentación necesaria para la operación de intercambio iónico. La resina pre-separada se eluye entonces con un volumen controlado de solución de sal amónica fuerte, para efectuar la separación del niquel y del amoniaco restante. Cuando este método se usa en combinación con una operación de sepa-

20

25

30



ración por etapas, puede ser necesario algunas operaciones de ajuste de amoniaco entre las etapas de separación.

5 Cuando se separa una columna cargada, se toma una cantidad sustancial de eluente para separar el último 3-5 % del metal cargado en la resina. Para reducir al mínimo el volumen total de eluente, es preferible no separar el último 5 % de metal. Para llevar a cabo esto, se utilizan operaciones de carga y separación en contracorriente, ya que de otro modo la cola será separada durante la carga por licor pobre y se excederá el nivel bajo deseado de niquel en el licor pobre. 10 Como resultado, es preferible cargar el flujo ascendente de la columna de resina y separar entonces el flujo descendente.

EJEMPLO 1

15 Este ejemplo ilustra la carga de varios iones complejos metal-amina de diversas soluciones de sal amónica y la separación de la resina cargada con solución de sal amónica fuerte. Un lecho de 100 ml de resina DOWEX 50W contenido en una columna de cristal de 2 cm de diámetro x 50 cm, se carga separadamente con varios metales por elución del lecho con 25 volúmenes de lecho de licor con contenido en metal 20 (el término "volumen de lecho" (abreviado "B.V.") tal como se emplea en ésta Memoria, significa el volumen sedimentado aparente de un lecho de resina en la forma NH_4^+ (RNH_4) en agua). Los licores con contenido metálico eran soluciones amoniacaes con un contenido aproximado de 5 g/litro de metal de las siguientes sales: CuCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, CoSO_4 y $\text{Zn}(\text{acetato})_2$. Después de cada carga separada, el licor con contenido metálico se desplaza con un B.V. de agua y entonces se separa con solución de sulfato amónico que tiene una concentración en ión-amonio de 7 molar, para determinar la 25 30



carga de lecho y el volumen mínimo de sulfato amónico requerido para separar el lecho utilizando un método de separación en una sola etapa, o de "un solo golpe". Los resultados se resumen en la tabla I.

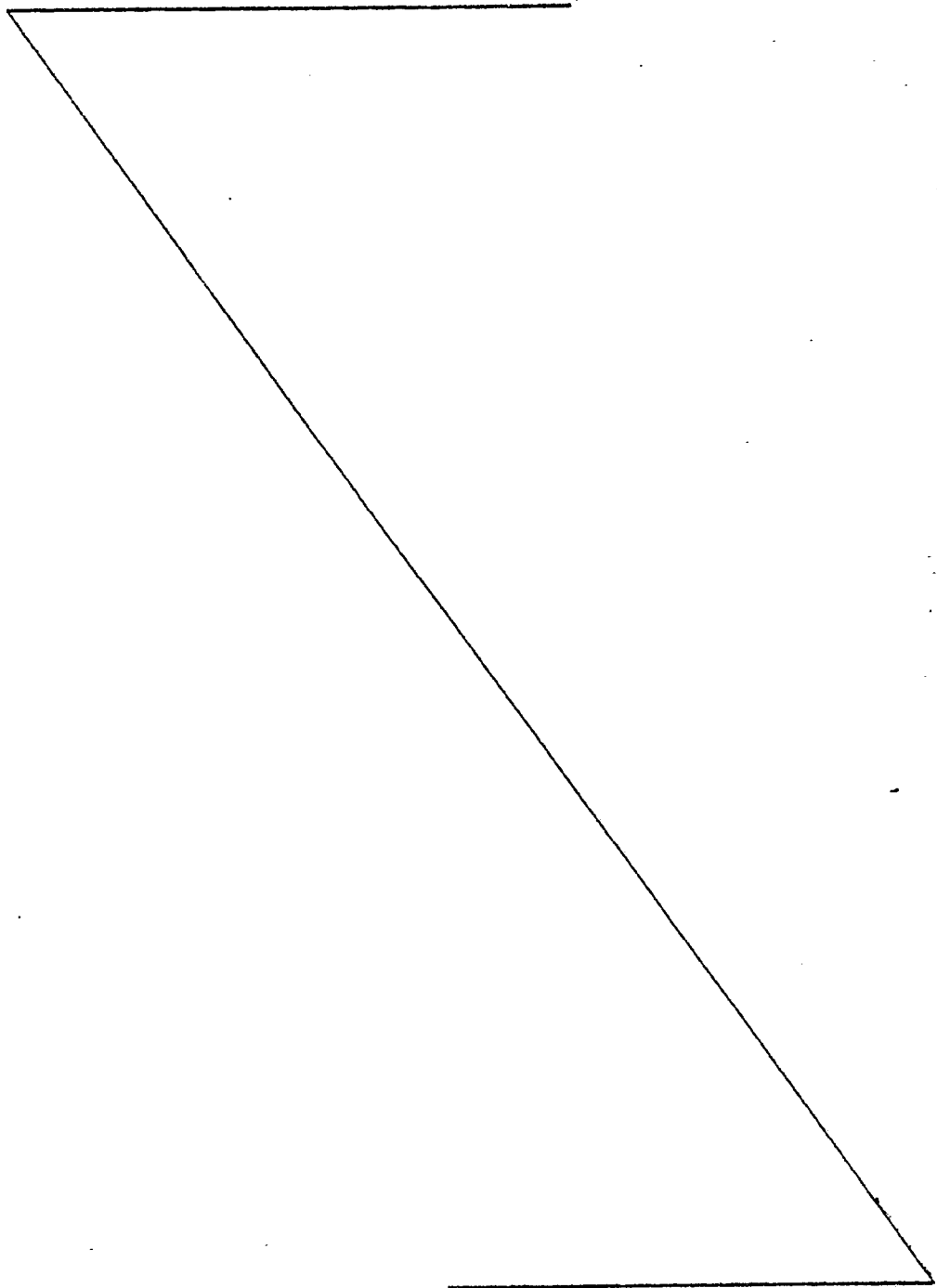
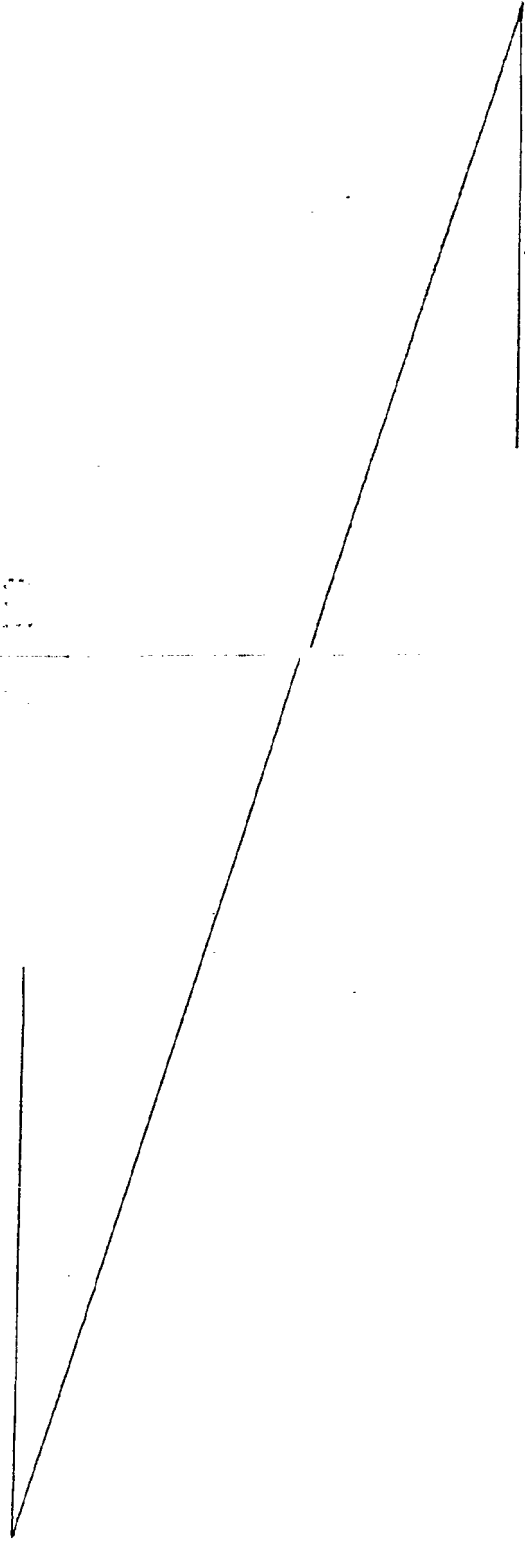


TABLA 1

Carga y separación de metales de varios licores sobre Dower 50W

| Metal g/l metal | Solución de cabeza, g/l | | Carga de resina | | Separación de resina | |
|--------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|---|--|--|
| | Anión g/l anión | NH ₃ F | gms Me/l resina | Relación molar NH ₃ /Me sobre resina | % de (NH ₄) ₂ SO ₄ para 99 % de sepa- ración | Conc. de metal en el licor de separación de resina |
| 5,1 Cu | 10 Cl ⁻ | 80 | 68,1 | 3,3 | 2 | 33,7 |
| 4,8 Cd | 20 NO ₃ ⁻ | 80 | 95,5 | 4,3 | 1,75 | 54,6 |
| 4,9 Co | 20 SO ₄ ⁼ | 80 | 55,2 | 3,8 | 2 | 27,3 |
| 4,8 Zn | 20 Acetato | 80 | 66,3 | 3,8 | 2,25 | 29,5 |

* EV -- volúmenes de lecho



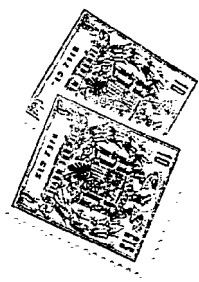
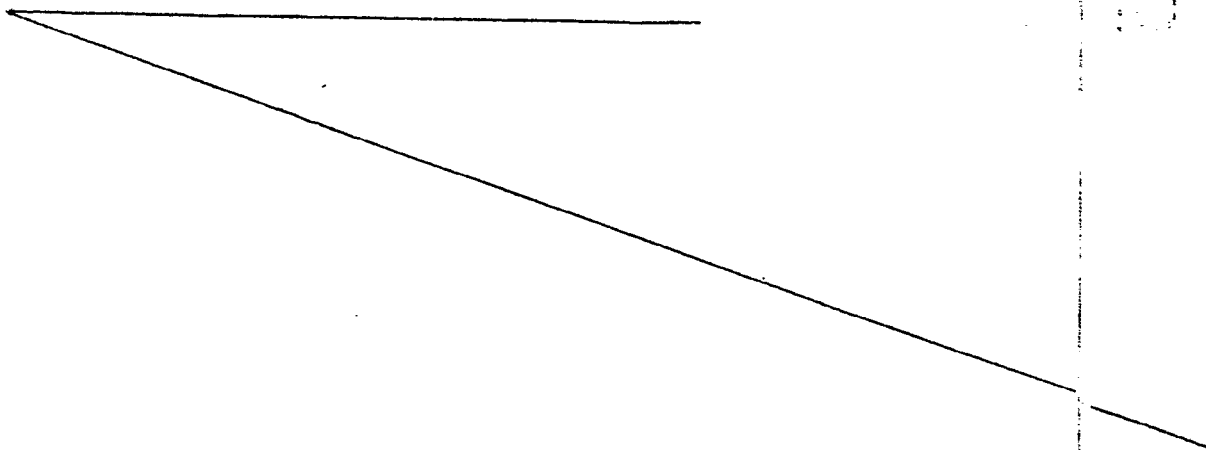


TABLA 1

Carga y separación de metales de varios licores sobre Dowex 50W

| Solución de cabeza, g/l | | | Carga de resina | | BV [≠] de para 90 ración |
|---------------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|--|---|
| <u>Metal</u> g/l metal | Anión g/l anión | NH ₃ F | gms Me/l resina | Relación molar NH ₃ F/Me sobre resina | |
| 5,1 Cu | 10 Cl ⁻ | 80 | 68,1 | 3,3 | |
| 4,8 Cd | 20 NO ₃ ⁻ | 80 | 95,5 | 4,3 | |
| 4,9 Co | 20 SO ₄ ⁼ | 80 | 55,2 | 3,8 | |
| 4,8 Zn | 20 Acetato | 80 | 66,3 | 3,8 | |

≠ BV - volúmenes de lecho



Separación de resina

| BV ² de (NH ₄) ₂ SO ₄ para 99 % de separación | Conc. de metal en el licor de separación de |
|---|--|
| 2 | 33,7 |
| 1,75 | 54,6 |
| 2 | 27,3 |
| 2,25 | 29,5 |



EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra las elevadas capacidades de carga para níquel y la co-absorción de amoniaco como níquel-amina sobre diversos tipos de resinas catiónicas de tipo gel y de tipo macroporoso, disponibles en el comercio. Un volumen de 200 ml de resina, que está contenido en una columna de cristal de 3 cm de diámetro x 50 cm, se convierte a la forma NH_4^+ mediante contacto con una solución acuosa de sulfato amónico (450 g.p.l.) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. La resina se carga con níquel eluyendo 10 volúmenes de lecho de licor acuoso con contenido en metálico conteniendo 12 g/litro de níquel 80 g/litro de amoniaco y 60 g/litro de CO_2 y a una velocidad de elución de 0,05 volúmenes de lecho por minuto. Después de la carga, el licor con contenido metálico residual se desplaza poniéndolo en contacto con 2 volúmenes de lecho de agua fría. El níquel absorbido y el amoniaco absorbido como níquel-amina, se separan pasando 5 volúmenes de lecho de solución de sulfato amónico con NH_4^+ 7 molar y a 25°C. Las cargas de níquel y amina-amoniaco obtenidas con diversas resinas de tipo gel y de tipo macroporoso, se ofrecen en la tabla II.

TABLA II

| Resinas tipo gel: 8-14% reticulación | Carga g/l.resina | | Relación molar NH_3/Ni sobre la resina. |
|---|-------------------|----------------------|---|
| | Ni | NH_3 -amina | |
| Dowex 50W X8 | 40,2 | 69 | 5,9 |
| Dowex 50W X10 | 41,8 | 73 | 6,0 |
| Amberlite 124 | 43,2 no analizado | | |
| <u>Resinas tipo macroporoso: 15-25 % reticulación</u> | | | |
| Dowex MSC-1 | 27,5 | 45 | 5,6 |
| Lewatit SP 120 | 20,3 | 28 | 4,8 |
| Amberlite 200 | 25,0 | 42 | 5,7 |
| Ionac CFZ | 40,3 | 66 | 5,6 |



EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la concentración de níquel producto en el licor de separación de sulfato amónico que puede conseguirse por pre-separación del amoniaco libre de la columna con agua. Un lecho de 200 ml de resina Dowex 50W, contenido en una columna de cristal de 3 cm de diámetro x 50 cm., se carga con níquel eluyendo el lecho con 10 B.V. de licor con contenido metálico constituido por 12 g/litro de níquel, 80 g/litro de amoniaco y 60 g/litro de dióxido de carbono y el licor con contenido metálico en los vacíos del lecho se desplaza con agua. El lecho cargado contiene 41,6 g/litro de níquel y 74,3 g/litro de amoniaco (relación molar $\text{NH}_3/\text{Ni} = 6,1$). El lecho se eluye con 3,6 B.V. de agua a 70°C para pre-separar tanta cantidad como sea posible de amina-amoniaco de la resina. El lecho se separa entonces del níquel y del amoniaco restante por elución con 0,9 B.V. de licor de sulfato amónico (450 g/litro) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, a 65°C. Las concentraciones de la solución se ofrecen en la tabla III. Tras la pre-separación del lecho con agua caliente, se retira un 53 % de la amina-amoniaco pero menos del 1 % del níquel. La solución diluida de pre-separación de amoniaco, puede reciclarse al circuito de lixiviación como agua de reposición. La solución producto de sulfato amónico tiene una concentración de níquel de 44,8 g/litro, que es mucho más elevada que las concentraciones que podrían obtenerse mediante una separación en un solo paso o en dos pasos en cascada con solución de sulfato amónico sin pre-separación de amoniaco. El volumen total de eluados es de 4,5 B.V. y se requieren 90 minutos para la elución a través del lecho de resina.



TABLA III.

| | Volumen B.V. | Velocidad de flujo B.V./min. | Eluado | | | Cantidad se- parada g/litro resina | |
|---|-----------------|---------------------------------|--------|-----------------|---------------------|--|-----------------|
| | | | Cone. | | M.R. | Ni | NH ₃ |
| | | | Ni | NH ₃ | NH ₃ /Ni | | |
| H ₂ O presepa parada | 3,6 | 0,05 | <0,1 | 11 | - | <0,4 | 39,6 |
| Solución (NH ₄) ₂ SO ₄ | 0,9 | 0,05 | 44,8 | 38,5 | 2,9 | 40,3 | 34,7 |
| Total | 4,5 | 0,05 | | | | 40,3 | 74,3 |
| Solución producto | 0,9 | | 44,8 | 38,5 | | | |

EJEMPLO 4

5 Este ejemplo ilustra el efecto de la relación molar
 NH₃/metal de la solución de separación de sulfato amónico,
 sobre la eficacia de separación del metal. Un lecho de 100 ml
 de resina Dowex 50W contenido en una columna de cristal de
 2 cm de diámetro x 50 cm , se equilibra con diversas solucio-
 nes de sulfato de metal-amina, por ejemplo Ni, Co, Cu, Zn, Cd,
 10 conteniendo aproximadamente 30 g/litro de metal y en 2 nive-
 les de amoniaco libre, por ejemplo relación molar NH₃/Me en
 la solución de 1,9-3,8 y de 6,7-7,3. La resina cargada se po-
 ne en contacto con 1 B.V. de agua y entonces se separa con
 sulfato amónico en exceso para determinar el contenido metá-
 15 lico y en amoniaco que es absorbido en la resina después de
 equilibrar con las diversas soluciones de sulfato de metal-
 amina. Los resultados se ofrecen en la tabla IV. A medida que
 la relación molar de NH₃/metal de la solución disminuye desde
 6,7-7,3 a 1,9-3,8, disminuye la absorción de equilibrio de
 20 metal en un factor de 0,49-0,86. Esto ilustra que el mantener
 una baja relación molar de NH₃/metal en el eluente, realzará
 la desorción de metal de la resina en solución e incrementará
 la eficacia de separación.

TABLA IV

Efecto de la relación molar NH_3/Metal en el sulfato amónico sobre la eficacia de separación

Solución de equilibrio: 70 g/l S_T como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + sulfato metálico/ NH_3^F y metal según se indica:

| Metal | Solución de equilibrio | | | Carga de resina equilibrada | | | | |
|-------|------------------------|-------------------|--|-----------------------------|------------------------------|--|--|--|
| | Concentr. metal | NH_3 g/l | Relación molar NH_3/Me | Metal gms/lit resina | NH_3 gms/lit resina | Relación molar NH_3/Me después de contacto con 1 BV H_2O^* | Relación de cargas de metal bajo NH_3 /alto NH_3 | |
| Ni | 30,3 | 62,5 | 7,1 | 35,2 | 51,9 | 5,1 | 0,49 | |
| | 30,3 | 16,8 | 1,9 | 17,2 | 11,7 | 2,3 | | |
| Co | 30,6 | 59,5 | 6,7 | 34,6 | 46,7 | 4,7 | 0,55 | |
| | 30,6 | 33,0 | 3,7 | 17,6 | 10,8 | 2,1 | | |
| Cu | 29,3 | 55,5 | 7,1 | 27,2 | 37,7 | 3,8 | 0,86 | |
| | 29,3 | 23,5 | 3,0 | 32,0 | 25,6 | 3,0 | | |
| Zn | 27,0 | 55,5 | 7,8 | 40,8 | 4,5 | 4,2 | 0,82 | |
| | 27,0 | 26,5 | 3,8 | 33,6 | 3,4 | 3,9 | | |
| Cd | 30,9 | 34 | 7,3 | 47,7 | 30,9 | 4,3 | 0,41 | |
| | 30,9 | 9 | 1,9 | 19,4 | 6,6 | 2,2 | | |

* Algo de NH_3 ha sido preparado por H_2O



TABLA IV

Efecto de la relación molar NH_3/Metal en el sulfato amónico sobre la eficacia de separación

Solución de equilibrio: 70 g/l S_T como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + sulfato metálico/
y metal según se indica: NH_3F

| Solución de equilibrio | | | | Ca |
|------------------------|-----------------|-------------------|--|----------------------|
| Metal | Concentr. metal | NH_3 g/l | Relación molar $\text{NH}_3:\text{Me}$ | Metal gms/lit resina |
| Ni | 30,3 | 62,5 | 7,1 | 35,2 |
| | 30,3 | 16,8 | 1,9 | 17,2 |
| Co | 30,6 | 59,5 | 6,7 | 34,6 |
| | 30,6 | 33,0 | 3,7 | 17,6 |
| Cu | 29,3 | 55,5 | 7,1 | 37,2 |
| | 29,3 | 23,5 | 3,0 | 32,0 |
| Zn | 27,0 | 55,5 | 7,8 | 40,8 |
| | 27,0 | 26,5 | 3,8 | 33,6 |
| Cd | 30,9 | 34 | 7,3 | 47,7 |
| | 30,9 | 9 | 1,9 | 19,4 |

* Algo de NH_3 ha sido preparado por H_2O

Carga de resina equilibrada

| Metal gms/lt resina | NH ₃ gms/lt resina | Relación molar NH ₃ :Me después de con- tacto con 1 BV H ₂ O [≠] | Relación de cargas de me- tal bajo NH ₃ /alto NH ₃ |
|---------------------------|-------------------------------------|--|---|
| 35,2 | 51,9 | 5,1 | 0,49 |
| 17,2 | 11,7 | 2,3 | |
| 34,6 | 46,7 | 4,7 | 0,51 |
| 17,6 | 10,8 | 2,1 | |
| 37,2 | 37,7 | 3,8 | 0,86 |
| 32,0 | 25,6 | 3,0 | |
| 40,8 | 4,5 | 4,2 | 0,82 |
| 33,6 | 3,4 | 3,9 | |
| 47,7 | 30,9 | 4,3 | 0,41 |
| 19,4 | 6,6 | 2,2 | |



EJEMPLO 5

Este ejemplo ilustra una separación en 4 etapas de una columna de resina cargada según el método ilustrado en la figura 3. Un volumen de 6 litros de resina DOWEX 50W, contenido en una columna de 5 cm de diámetro x 3 metros, se carga con licor con contenido metálico conteniendo 11,1 g/litro de níquel, 74 g/litro de amoniaco, 53 g/litro de dióxido de carbono y 5 g/litro de azufre (como SO_4^{--} y S_2O_3). La resina se separa entonces con los siguientes eluentes consecutivos a 65°C: agua, 3 partes alicuotas de solución de sulfato amónico-sulfato de níquel amina de concentración en níquel decreciente y concentración en NH_4^+ creciente pero de relación molar amoniaco libre/níquel constante en 2,2, sulfato amónico y finalmente agua. Las etapas de carga y separación se repiten durante 12 ciclos en la columna. Las etapas de separación se ilustran esquemáticamente en la figura 3 y las velocidades de flujo en volumen y concentraciones de solución se resumen en la tabla V.

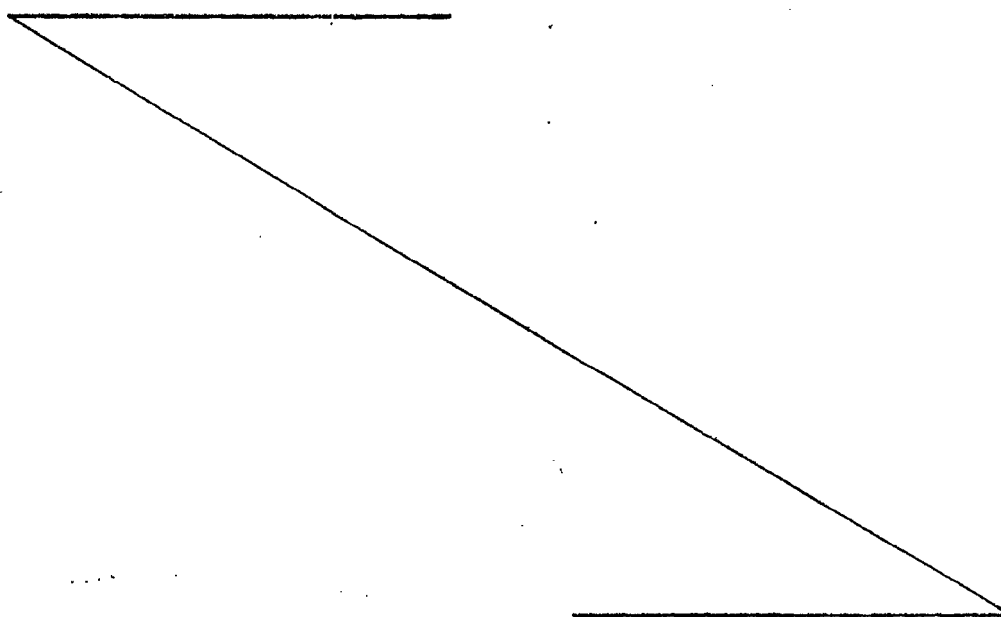


TABLA V

| Etapa | Solución | Volumen BV | Concen. molar NH_4^+ en eluyente | Concent. de eluyente E/l | | | | Eluado correspondiente, E/l | | | Cantidad separada E/litro resida | |
|----------------------|---|------------|---|--------------------------|-----------------------|------|------|-----------------------------|----------------------------------|------|----------------------------------|--|
| | | | | Ni | NH_3F | R.M. | Ni | NH_3F | R.M. | Ni | NH_3F | |
| 1 | $\left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$ | 0,083 | 0 | 0 | 0 | - | 2,5 | 43 | (a licor con contenido metálico) | 1,33 | 4,0 | |
| 2 | NiAmSO_4 | 0,083 | 0 | 0 | 0 | - | 16,0 | 48,5 | 10,4 | 16,4 | 37,2 | |
| 3 | NiAmSO_4 | 0,8 | 5,8 | 29,4 | 18,8 | 2,2 | 49,9 | 65,3 | 4,49 | 10,6 | 12,2 | |
| 4 | NiAmSO_4 | 0,4 | 6,4 | 10,5 | 6,6 | 2,2 | 37,1 | 37,1 | 3,43 | 7,3 | 7,5 | |
| 5 | NiAmSO_4 | 0,4 | 6,7 | 3,4 | 2,2 | 2,2 | 21,6 | 21,0 | 3,33 | 3,9 | 4,1 | |
| 6 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 0,40 | 6,8 | 1,05 | <0,2 | <0,2 | 10,6 | 10,3 | 3,33 | 0,84 | 16 | |
| | $\left\{ \begin{array}{l} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \\ \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$ | 0,27 | 6,8 | 1,05 | <0,2 | <2 | 3,3 | 4,1 | 4,30 | | | |
| | | 0,13 | 0 | 0 | 0 | - | | | | | | |
| Total | | 2,57 | | | | | | | | 40,4 | 67,1 | |
| Solución producto: | | | | | | | | | | | | |
| Antes destilación: | | 0,883 | | | | | 46,7 | 63,7 | 4,7 | | | |
| Después destilación: | | 0,80 | | | | | 52,0 | 33,0 | 2,2 | | | |



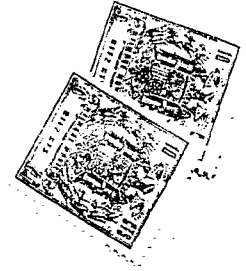


TABLA V

| Etapa | Solución | Volumen BV | Concen. mo- lar NH_4^+ en eluyente | Concent. de eluyente g/l | | | Eluado |
|----------------------|------------------------------|---------------|---|--------------------------|---|-------------|-----------|
| | | | | <u>Ni</u> | <u>NH_3F</u> | <u>R.M.</u> | <u>Ni</u> |
| 1 | H_2O | 0,083 | 0 | 0 | 0 | - | 2,5 |
| | H_2O | 0,083 | 0 | 0 | 0 | - | 16,0 |
| 2 | $\text{NiAmSO}_4^{\text{M}}$ | 0,8 | 5,8 | 29,4 | 18,8 | 2,2 | 49,9 |
| 3 | $\text{NiAmSO}_4^{\text{M}}$ | 0,4 | 6,4 | 10,5 | 6,6 | 2,2 | 37,1 |
| 4 | $\text{NiAmSO}_4^{\text{M}}$ | 0,4 | 6,7 | 3,4 | 2,2 | 2,2 | 21,6 |
| 5 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 0,40 | 6,8 | 1,05 | <0,2 | <0,2 | 10,6 |
| 6 | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ | 0,27 | 6,8 | 1,05 | <0,2 | <2 | 3,3 |
| | H_2O | 0,13 | 0 | 0 | 0 | - | |
| Total | | 2,57 | | | | | |
| Solución producto: | | | | | | | |
| Antes destilación: | | 0,883 | | | | | 46,7 |
| Después destilación: | | 0,80 | | | | | 52,0 |

| <u>Eluado correspondiente,</u> <u>g/l</u> | | | <u>Cantidad separada</u> <u>g/litro resina</u> | |
|--|------------------------|----------------------------------|---|------------------------|
| <u>Ni</u> | <u>NH₃F</u> | <u>R.M.</u> | <u>Ni</u> | <u>NH₃F</u> |
| 2,5 | 43 | (a licor con contenido metálico) | | |
| 16,0 | 48,5 | 10,4 | 1,33 | 4,0 |
| 49,9 | 65,3 | 4,49 | 16,4 | 37,2 |
| 37,1 | 37,1 | 3,43 | 10,6 | 12,2 |
| 21,6 | 21,0 | 3,33 | 7,3 | 7,5 |
| 10,6 | 10,3 | 3,33 | 3,9 | 4,1 |
| 3,3 | 4,1 | 4,30 | 0,84 | 16 |
| | | | 40,4 | 67,1 |
| 46,7 | 63,7 | 4,7 | | |
| 52,0 | 33,0 | 2,2 | | |

Las soluciones de producto derivadas por la combinación de los eluados de la etapa 2 y una porción del eluado de la etapa 1, comprenden 0,883 B.V. de solución que contiene 46,7 g/litro de níquel y 63,7 g/litro de NH_3 a una relación molar de NH_3/Ni de 4,7. Esta solución se puede destilar para reducir la concentración en amoníaco libre a una relación molar de aproximadamente 2,2 que resulta adecuada para la reducción del níquel.

Los volúmenes de lecho totales de eluados de separación y el tiempo de separación fueron, respectivamente, de 2,57 B.V. y 50 minutos.

EJEMPLO 6

Este ejemplo ilustra que las soluciones producto, resultantes de la separación de solución de sulfato amónico, pueden someterse a reducción con hidrógeno para producir polvo de níquel y una solución adecuada para su reciclaje a la separación de resina. Una solución compuesta de los licores de separación de productos de los 12 ciclos del ejemplo 5, fue preparada. La solución fue destilada para reducir el amoníaco libre a una relación molar de amoníaco libre/níquel de 2,1:1 y se sometió entonces a oxidación con aire a 400°C y 35 kg/cm^2 , para oxidar los compuestos de azufre insaturados de la solución producto. (Estos compuestos de azufre insaturados resultan de la transferencia de licor con contenido metálico de carbonato amónico residual que contiene azufre insaturado, a la solución producto). Se calentaron 6 litros de la solución oxidada en un autoclave a 177°C bajo una presión de hidrógeno de $24,5 \text{ kg/cm}^2$. El níquel de la solución se redujo a polvo de níquel dejando una solución que contenía una elevada concentración de sulfato amónico (ión amonio,

7,2 molar) la cual es adecuada para su reciclo a la separación de las columnas de resina. El análisis de las soluciones del polvo se ofrecen en la tabla 6.



TABLA VI

Análisis E/1 6 %

| Solución | Ni | Co | S como (SO ₄) | Contenido en bromato | NH _{3T} | NH _{3F} | R.M. NH ₃ /NI |
|--|-------------------|------|---------------------------|----------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| 1. Comp. solución producto | 54,3 | 0,17 | 107 | 17,6 | 180 | 62,7 | 4,0 |
| 2. Después de evaporación de NH ₃ y oxidación | 51,5 | 0,16 | 115 | 0,4 | 152 | 31,4 | 2,1 |
| 3. Después de reducción de Ni | <1,0 | 0,16 | 115 | <0,4 | 122 | 0 | |
| Polvo | 99,8 ⁺ | 0,02 | 0,007(S _T) | | | | |

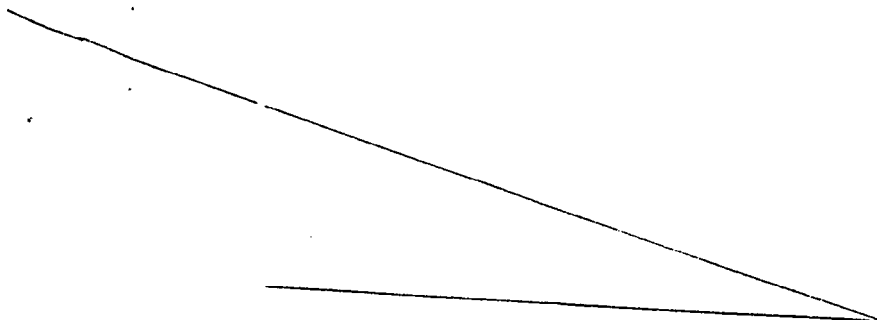
7,2 molar) la cual es adecuada para su reciclo a la separación de las columnas de resina. El análisis de las soluciones del polvo se ofrecen en la tabla 6.

TABLA VI

Análisis g/l ó %

| Solución | Ni | Co | S como (SO ₄) | Contenido en bromato | NH ₃ T |
|--|-------------------|------|---------------------------|----------------------|-------------------|
| 1. Comp. solución producto | 54,3 | 0,17 | 107 | 17,6 | 180 |
| 2. Después de evaporación de NH ₃ y oxidación | 51,5 | 0,16 | 115 | 0,4 | 152 |
| 3. Después de reducción de Ni | <1,0 | 0,16 | 115 | <0,4 | 122 |
| Polvo | 99,8 ⁺ | 0,02 | 0,007(S _T) | | |

| NH_3T | NH_3F | R.M. NH_3/Ni |
|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|
| 180 | 62,7 | 4,0 |
| 152 | 31,4 | 2,1 |
| 122 | 0 | |





N O T A

=====

5 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse 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 Canadá con el nº 197.458 de 11 de abril de 1.974; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES MEDIANTE RESINAS INTERCAMBIADORAS DE IONES; caracterizándose por lo siguiente:

15 1.- Procedimiento para recuperar metales mediante resinas intercambiadoras de iones, en particular para recuperar el contenido metálico de una solución de alimentación, acuosa, de sal amónica que contiene dicho contenido metálico como iones complejos de metal amina disueltos que poseen una co-ordinación de amoniaco de 2 como mínimo, caracterizado porque comprende: poner en contacto dicha solución acuosa con una resina intercambiadora de iones, catiónica, en forma amónica, para llevar a cabo la carga de la resina con los iones complejos de metal-amina de dicha solución; separar la solución resultante, agotada de iones complejos de metal-amina, de la resina cargada resultante; poner en contacto dicha resina cargada con un volumen controlado de solución de separación acuosa de sal amónica que tiene una concentración en iones amonio de como mínimo 2 molar, para separar de dicha resina



5. el amoniaco y el contenido metálico; controlar y co-relacionar las concentraciones de amoniaco libre y sal amónica en dicha solución de separación, de modo que el volumen controlado de solución de separación sea eficaz para separar de un modo practicamente completo el amoniaco libre y contenido metálico de la resina.

10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de separación se pone en contacto con la resina cargada en una operación de una sola etapa, en un único paso, la concentración en ión amonio de la solución de separación es de por lo menos 4 molar y el volumen mínimo requerido para obtener la separación practicamente completa del amoniaco libre y contenido metálico de la resina.

15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de separación se pone en contacto con la resina cargada en 2 ó más etapas de separación poniéndose en contacto solución de separación fresca en la última de tales etapas con resina parcialmente separada de una etapa anterior, tratándose por lo menos una porción del eluado de dicha última etapa de contacto con la resina, para disminuir del mismo el contenido en amoniaco libre y utilizarlo entonces como eluente en dicha etapa anterior.

20 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque dicha resina es un copolímero de estireno-divinilbenceno sulfonado.

25 5.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la sal amónica de la solución de alimentación y de la solución de separación, es carbonato, sulfato, cloruro, nitrato o acetato de amonio.

30 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-



terizado porque se controla el volumen de dicha solución de separación para producir un licor producto que tiene una concentración predeterminada de contenido metálico disuelto superior a la de dicha solución de alimentación.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho contenido metálico se elige del grupo consistente en níquel, cobalto, cobre, cadmio y zinc.

10 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los iones amina complejos, cargados en la resina, tiene una co-ordinación de 4 ó más y por lo menos una porción del amoniaco libre cargado en la resina con dichos iones amina se separa selectivamente de la resina antes de poner en contacto esta última con la solución de separación de sal amónica.

15 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los iones amina complejos, cargados en la resina, tienen una co-ordinación de amoniaco de 4 ó más y por lo menos una porción del amoniaco libre, cargado en la resina con dichos iones amina, se separa selectivamente de la resina poniendo en contacto esta última con agua fresca antes de que dicha resina se ponga en contacto con la solución de separación de sal amónica.

20 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contenido metálico se elige del grupo consistente en níquel, cobalto, cobre y cadmio, la solución de separación es una solución de sulfato amónico, la solución resultante de la operación de separación y que contiene un contenido disuelto de dicho metal seleccionado, se hace reaccionar con un gas reductor no sulfurante, a temperatura y presión elevadas, para reducir el metal seleccionado a la



forma elemental y producir una solución final de reducción que contiene sulfuro amónico, cuya solución se utiliza para reconstituir, al menos en parte, dicha solución de separación.

5
10
15
11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de alimentación se pone en contacto con la resina pasando la solución a través de un primer lecho estacionable de resina que previamente ha sido parcialmente cargado con iones metal-amina mediante el contacto previo con solución de alimentación parcialmente separada hasta que el lecho parcialmente cargado se carga practicamente a su capacidad de carga con dichos iones, y la solución que se ha puesto en contacto con dicho primer lecho estacionario, se pasa a través de un segundo lecho estacionario de resina nueva hasta que el contenido en níquel de la solución, que se
15
ha puesto en contacto con el segundo lecho, alcanza un nivel máximo predeterminado, en cuyo punto se emplea el segundo lecho como el lecho parcialmente cargado y se repiten las citadas operaciones de carga de la resina.

20
12.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el contenido en amoniaco libre se disminuye por destilación del amoniaco libre de la solución.

13.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el contenido en amoniaco libre se disminuye por adición de ácido sulfúrico a la solución.

25
30
14.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la solución de alimentación es una solución amoniacal de carbonato amónico que contiene níquel en forma de iones amina complejos con una co-ordinación de amoniaco de 4 ó más, dicha solución de separación es una solución de sulfato amónico, la solución producto resultante de la ope-

30

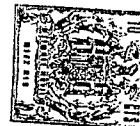


5 ración de separación, se trata por destilación para ajustar la relación molar de amoniaco libre a niquel de la misma a un valor aproximado de 2 a 2,5, la solución resultante ajustada en amoniaco libre, se hace reaccionar con hidrógeno a temperatura y presión elevadas, para reducir el contenido en niquel disuelto a la forma elemental y producir una solución final de reducción que contiene por lo menos un mol de sulfato amónico por mol de niquel reducido, reciclándose la solución final de reducción para reconstituir, al menos en parte, la solución de separación.

10 15.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la resina, en forma amonio, se pone en contacto con la solución de alimentación haciendo fluir dicha solución hacia arriba a través de un lecho estacionario de resina y se pone en contacto la resina cargada con la solución de separación haciéndola fluir hacia abajo a través de dicho lecho de resina estacionario.

20 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque se pasa un tapón de agua a través del lecho de resina cargada antes de poner en contacto el lecho con solución de separación y se pasa otro tapón de agua a través de un lecho separado antes de ponerse en contacto con solución de alimentación nueva, con lo cual se reduce al mínimo el intermezclado entre la solución de alimentación de carbonato amónico y la solución eluyente de sulfato amónico.

25 30 17.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la solución de alimentación es una solución de lixiviación acuosa, amoniacal, de carbonato amónico que contiene 3-20 g/l aproximadamente de niquel, controlándose el volumen de dicha solución de separación para producir



una concentración de níquel aproximada de 40 a 80 g/l en la solución final de la operación de separación.

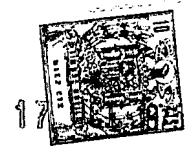
5 18.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque dicha solución ajustada en amoniaco libre se hace reaccionar con un gas portador de oxígeno libre, a temperaturas y presión elevadas, antes de la reacción con hidrógeno, para convertir cualquier contenido en azufre a la forma sulfato.

10 19.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la concentración de iones amonio de la solución de separación es de 7 a 9 molar aproximadamente.

15 20.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque la solución de separación se pone en contacto con la resina cargada en dos etapas de separación, dicha solución final de reducción reciclada, comprende la solución eluente para la segunda de dichas etapas, la solución de eluado de la segunda etapa de separación se trata por destilación para ajustar su contenido en amoniaco libre a 2-2,5 moles por mol de níquel disuelto aproximadamente, y la solución
20 ajustada se utiliza para reconstituir, al menos en parte, la solución eluente para la primera etapa de separación.

25 21.- Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque se usan 4 etapas de separación, comprendiendo el eluado de la primera etapa el licor producto que contiene una concentración de níquel predeterminada, los eluados de las etapas segunda y tercera se utilizan, después del ajuste del amoniaco libre, como eluente para la primera etapa y el eluado de la cuarta etapa, después de ajustar el amoniaco libre, se usa en parte como eluente para la segunda etapa y
30 en parte como eluente para la tercera etapa, siendo el eluente

30



de la cuarta etapa la solución final de reducción, reciclada.

5 22.- Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado porque el amoniaco libre de las soluciones eluentes para todas las etapas de separación, menos la cuarta, se ajusta por destilación del amoniaco libre de la solución de eluado de cada etapa antes de utilizarlas como solución eluente para una etapa anterior.

10 23.- Procedimiento para recuperar metales mediante resinas intercambiadoras de iones, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 36 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 OCT. 1975

15 SHERRITT GORDON MINES LIMITED.

J. GOMEZ ACEBO Y CRODEI
E. P. Elmadou L. Gasta Fernández

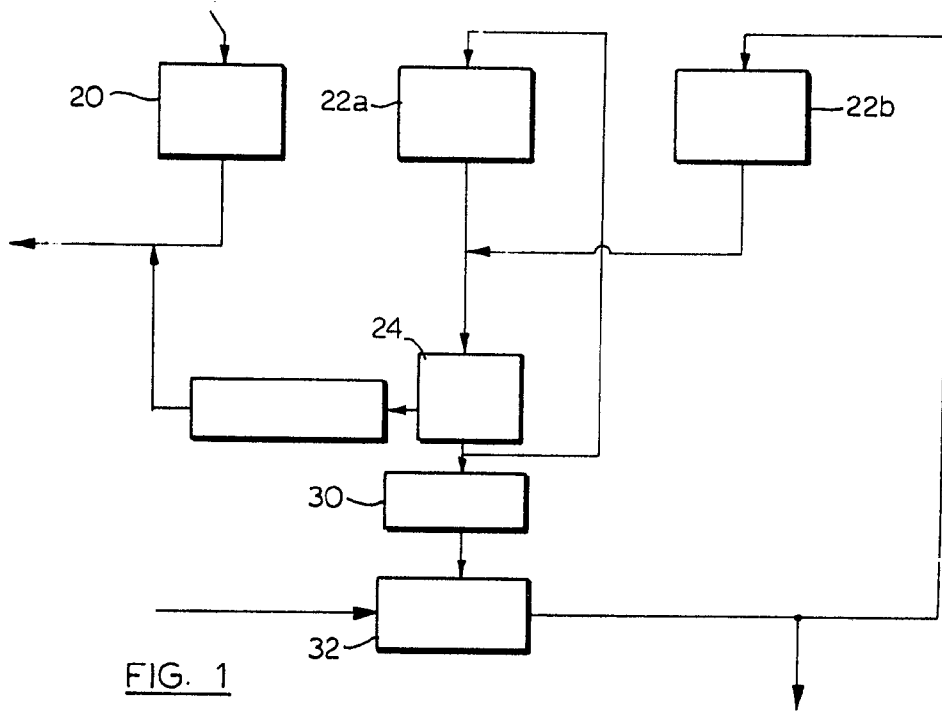


FIG. 1

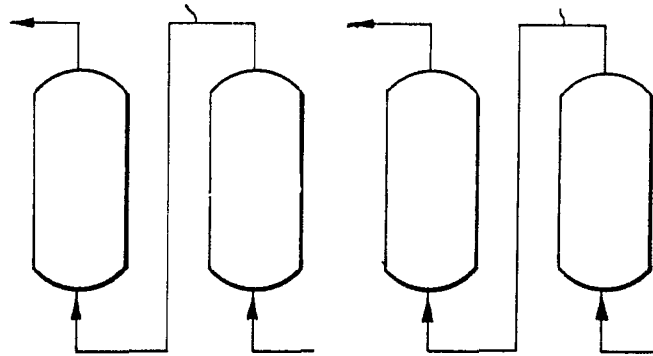


FIG. 2

17 OCT. 1975

Madrid

J. ROMEZ ACEBU Y RODEX
p. Firmador L. Goeta Fernández

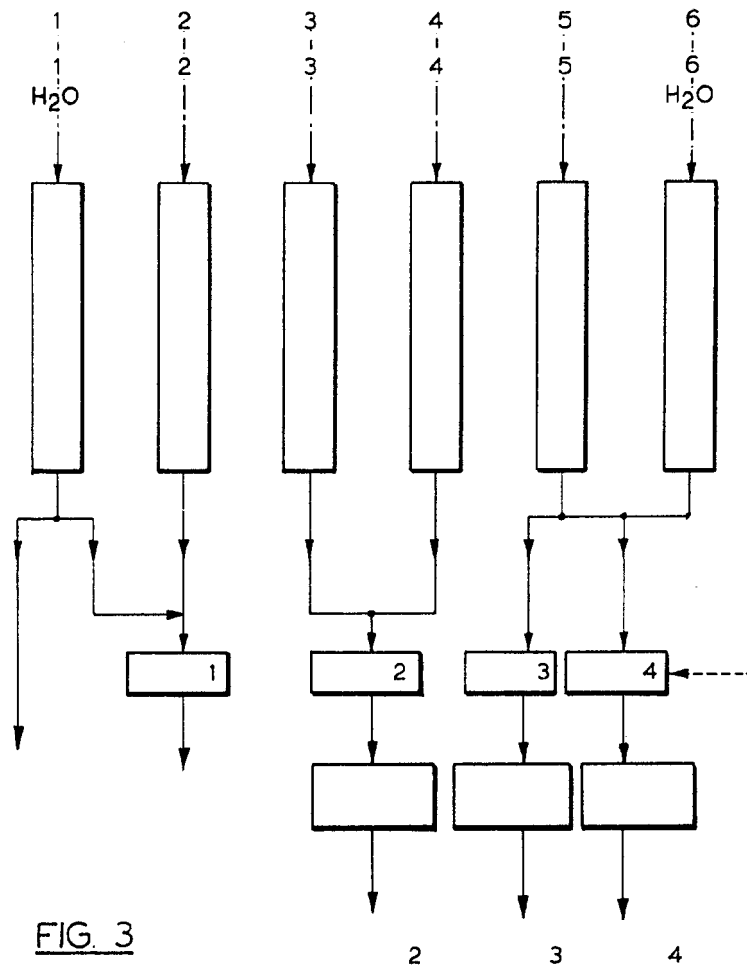


FIG. 3

17 OCT. 1975

MEETING

A. GÓMEZ ACEBO Y MUÑOZ
Ingeniero L. Gasla Fernández