

47255

Clasificación: C25C

CONCEDIDA

11 NOV. 1978

PATENTE DE INVENCION

por 20 años

A favor de OUTOKUMPU OY, razón social finlandesa,
domiciliada en Outokumpu (Finlandia). - - - - -

Por: "PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR SOLUCIONES ACUOSAS
DE IONES METALICOS PRECIPITANTES, TALES COMO ARSENIUROS,
ANTIMONIUROS, TELULUROS, SELENIUROS Y ALEACIONES DE ESTAÑO
Y MERCURIO". - - - - -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimien-
to para purificar soluciones acuosas de iones metálicos
precipitantes, tales como arseniuros, antimoniuros,
5 teluluros, seleniuros y aleaciones de estaño y mercurio,
donde a la solución acuosa se agregan, como agentes
auxiliares, arsénico, antimonio, telurio, selenio, estaño,
mercurio y/o compuestos de los mismos, después de lo cual

las impurezas se precipitan en condiciones de reducción con ayuda del agente auxiliar.

Las principales materias primas empleadas en el proceso electrolítico de cinc son concentrados de cinc que primeramente sufren una tostación oxidante. El mineral calcinado es lixiviado en el retorno de ácido sulfúrico de soporte de ácido de retorno de la precipitación electrolítica. Los materiales insolubles son retirados de la solución de sulfato de cinc producida con ello, que tiene un pH de 4-5 y una concentración de cinc de 100-180 g/l. La solución limpia, la solución virgen, es luego enviada a la purificación de la solución, en la que se extraen todos los elementos más nobles que el cinc. Después de la purificación, la solución purificada es alimentada a la electrólisis. En esta etapa de refino electrolítico, el cinc se deposita en forma metálica sobre los cátodos de aluminio. El ácido sulfúrico producido en la electrólisis es devuelto a la solución de material calcinado fresco.

El procedimiento según la invención puede ser vinculado con la etapa de purificación de solución del proceso electrolítico de cinc, cuya etapa se describirá luego con mayor detalle.

La solución virgen del proceso de cinc contiene varios elementos más nobles que el cinc, cuyas concentraciones en la solución varían considerablemente de acuerdo con los concentrados de cinc y las materias primas que se utilizan para la producción de cinc. Los más importantes de tales elementos son cobre, cadmio, cobalto, níquel, arsénico, antimonio, germanio, telurio y talio. Como sea que estos elementos son más nobles que el cinc, tienden

a depositarse sobre el cátodo en la electrólisis. Esto no es deseable por dos razones: 1ª, hacen que el cinc de precipitación sea impuro y 2ª, algunos de dichos elementos son "contaminadores electrolíticos" que provocan reacciones secundarias, principalmente corrosión de cinc (producción de H_2 : $2H^+ + Zn \rightarrow H_2 + Zn^{2+}$) parcialmente a través de la formación de microelementos y en parte por mediación de mecanismos de reacción que no se conocen con mucho detalle. De los citados elementos, el cobalto, el níquel, el arsénico, el antimonio y el germanio deben ser retirados de la solución porque son "contaminadores electrolíticos", debiendo asimismo ser extraídos el cobre, el cadmio y el talio con el fin de que no conviertan en impuro el cinc a precipitar. Además, el cobre y el cadmio se encuentran siempre en tan grandes cantidades, que su recuperación es también provechosa.

Dado que los referidos elementos son más nobles que el cinc, en principio es posible consolidarlos a partir de la solución por medio de cinc metálico de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción: $Me^{2+}(ac) + Zn(s) \rightarrow Me(s) + Zn^{2+}(ac)$. Este es casi el único método utilizado para la producción de cinc. A la solución se añade cinc en polvo finamente dividido. Cuando las concentraciones de los elementos en cuestión, en este caso elementos considerados como impurezas, son lo suficientemente bajas, el polvo metálico producido es separado y la solución purificada es alimentada a la electrólisis.

Sin embargo, en la práctica, la situación es un tanto más complicada que la citada. La experiencia ha demostrado que cuando para la aglutinación se emplea

solamente cinc en polvo, el cobalto no puede ser aglutinado hasta llegar a la baja concentración necesaria para obtener condiciones ventajosas para la electrólisis. Además, la extracción de níquel de la solución por cementación normal resulta difícil.

No obstante, se ha observado que la consolidación del cobalto y el níquel se puede facilitar, añadiendo para ello a la solución ciertos elementos en forma de compuestos apropiados. El arsénico (BP 126 296) y el antimonio, que, generalmente, se agregan a la solución en forma de trióxidos, han resultado ser aditivos sumamente eficientes. Que se sepa, estos son los únicos aditivos empleados con dichos fines a escala industrial. No obstante, de acuerdo con experimentos de laboratorio, han resultado ser asimismo aditivos apropiados el mercurio, el cinc y el telurio. (Electrochim. Acta 14 (1969) 829-844; Cvetnye Metally (1961) nº 2, 39-43).

Un método utilizado para extraer cobalto de una solución consiste en cementarlo como una sal escasamente soluble por medio de naftol α -nitroso- β - o xantatos, en cuyo caso las otras impurezas son retiradas por cementación de cinc en polvo normal. Sin embargo, los expresados reactivos son relativamente caros. Por otra parte, los citados métodos de cementación no se pueden emplear si en la solución se encuentra presente el níquel en una cantidad considerable.

En el procedimiento de acuerdo con la presente invención, se pueden utilizar eficientemente arsénico, antimonio, telurio, selenio, estaño o mercurio en combinación con la cementación de iones metálicos, tales como de

cobalto y níquel, de una manera que elimina los inconvenientes de los métodos utilizados generalmente.

En el procedimiento de purificación de solución normal utilizado corrientemente se emplea el proceso discontinuo. Los reactores se llenan con solución virgen, la solución se calienta hasta una temperatura de 85 a 95°C, se añade una cantidad variable (50-200 mg/l) de trióxido de arsénico y luego se agrega cinc en polvo hasta que el cobalto está casi completamente cementado. Esto requiere cinc en polvo en una cantidad de aproximadamente 2-4 g/l, dependientemente de la concentración de cobalto en la solución. La experiencia ha demostrado que, cuando ha sido cementado todo el cobalto, han sido retirados prácticamente de la solución todo el cobre, níquel, arsénico y antimonio, mientras que la mayor parte del cadmio y el talio permanece en la solución. El material cementado es separado de la solución y ésta es alimentada a la siguiente etapa de purificación de solución, durante la cual se cementan el cadmio y el talio, empleando solamente cinc en polvo, después de lo cual se completa la purificación de solución.

Para que la cementación de cobalto descrita se realice adecuadamente, es necesario que la solución contenga una cantidad oportuna de iones de Cu^{2+} . En la práctica se considera con frecuencia que, para conseguir los mejores resultados, la concentración de Cu^{2+} debe ser aproximadamente de 400 g/l. En los concentrados normales se encuentra generalmente presente una cantidad correspondiente de cobre. Si la cantidad de cobre es demasiado pequeña, se debe añadir sulfato de cobre. Si la cantidad de cobre es

grande, se retira primeramente parte del cobre, empleando para la cementación una cantidad de cinc en polvo menor que la suficiente. En algunos casos, la cementación de cobalto se lleva a cabo como un proceso continuo, pero
5 en otros casos se realiza en condiciones correspondientes con el proceso discontinuo.

Las concentraciones de los varios elementos que intervienen en la solución virgen varían normalmente dentro de los límites siguientes: Cu 300-500 mg/l, Co 1-60 mg/l,
10 Ni 1-40 mg/l, Cd 200-500 mg/l, Tl 0-10 mg/l, Sb < 1 mg/l. La cantidad de As_2O_3 a añadir a la solución es generalmente de 50-200 mg/l. El análisis del material cementado respectivo da en este caso el siguiente resultado: Cu 30-50%,
15 Co 0,1-3%, Ni 0,1-2%, As 3-15%, Cd 1-3% y Zn ~10%. Este material cementado, que se denomina "residuo de Cu" generalmente se alimenta previamente a instalaciones de fundición. Recientemente, debido a las crecientes demandas de protección ambiental, y a causa de los problemas motivados por el
20 arsénico en los procesos de cobre, se ha aplicado continuamente el residuo de cobre. Además, ha sido posible recuperar, de los elementos presentes en este residuo, solamente el cobre, mientras que no se han podido aprovechar el cinc, el cadmio, el cobalto, el níquel y el arsénico.

Se han realizado grandes esfuerzos con el fin de
25 eliminar los inconvenientes expuestos. Por una parte, se han efectuado intentos para tratar el residuo de cobre con el fin de retirar el arsénico (erzmetall 26 (1973) 60-65) y, por otro lado, con objeto de hallar nuevos métodos para extraer el cobalto. En el primer caso, se ha observado
30 que el tratamiento de residuo de cobre es generalmente caro y requiere varias fases si la finalidad es recuperar cinc y cadmio además de arsénico. En el segundo caso, el

objetivo ha conducido a la realización de un procedimiento en el que, después de la cementación de cobre y cadmio, se cementa el cobalto por medio de un gran exceso de cinc en polvo con la presencia de plomo y pequeñas cantidades de Sb_2O_3 (Patente belga nº 783.549), con lo que es posible eliminar los problemas y desventajas debidos a cantidades grandes de arsénico. Sin embargo, en este caso se producen gastos considerables debido al elevado consumo de cinc en polvo.

La presente invención se basa en la observación de que se pueden emplear superficies de catalización para afectar considerablemente a la velocidad de la reacción heterogénea que domina la cementación de cobalto y níquel por medio de cinc en polvo en presencia de trióxido de arsénico. Como se ha indicado anteriormente, la experiencia ha demostrado que en la solución deben estar presentes iones de cobre y compuestos de arsénico con objeto de que se realice debidamente la cementación de cobalto cuando la cementación tiene efecto de la manera descrita. Ya es sabido que el cobre y el arsénico se precipitan primeramente a partir de la solución. Las investigaciones efectuadas han demostrado que el compuesto que se precipita entonces (en la etapa final de la cementación) es $\beta-Cu_3As$. Se puede considerar que el Cu_3As que cementa primero forma una superficie catalizadora sobre la que se depositan en forma de arseniuros el cobalto y el níquel. Basándose en esta idea, se puede decir que se necesita una cantidad relativamente grande de cobre cuando se trata de cementar cobalto y níquel completamente a partir de la solución, dentro del período empleado normalmente para esta etapa

de purificación de solución. Las mediciones microanalizadoras llevadas a cabo con el fin de determinar la composición del material cementado indican que el cobalto y el níquel se depositan como un compuesto del tipo $MeAs$. Además, los resultados de los experimentos indican que los arseniuros de cobalto y níquel en el material cementado actúan como catalizadores de una manera correspondiente como Cu_3As . También se puede considerar que no es necesaria la presencia del cobre para que se produzca una cementación oportuna.

Los experimentos sobre los que se basan las conclusiones expuestas se han realizado como sigue: Se agregan trióxido de arsénico y sulfato de cobre a una solución de $ZnSO_4$ portadora de iones de CO^{2+} y de Ni^{2+} . A la solución se añade cinc en polvo hasta que se cementa prácticamente todo el cobalto. El material cementado se deja reposar en el fondo de la cuba y se trasvasa la solución limpia y purificada. A la cuba se añade una solución nueva, impura, en cuya cuba permanece asimismo el material cementado a partir del experimento anterior. Se realiza de nuevo la cementación como antes, seguida de trasvase, llenado, cementación etc. La cantidad de cinc el polvo requerida para la completa cementación de cobalto y níquel disminuye en función del aumento de la cantidad de material cementado. Después de unas pocas operaciones de cementación, se pueden eliminar también las añadiduras de Cu^{2+} sin que se observe ningún cambio en la eficiencia de la purificación. Realizando la cementación de la manera descrita ha sido posible retirar el cobalto y el níquel de la solución completamente sin presencia de iones de Cu^{2+} en la solución.

Este factor se puede aprovechar en el proceso de cinc, retirando primero el cobre de la solución. Esto se puede llevar a cabo, cementando el mismo por medio de un método conocido con ayuda de una cantidad equivalente de cinc en polvo. A partir de esta etapa prosigue la solución, después de la separación del material cementado, hasta la extracción del cobalto y el níquel. En esta etapa, se debe mantener suficientemente alta la concentración de cementado de arseniuro de cobalto y níquel. La cementación se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante el referido método o por cementación continua. En la misma, la solución se alimenta, después de la cementación, a un espesador y la mayor parte del arseniuro cementado es devuelta al reactor de cementación juntamente con la porción cementada procedente del espesador. En la etapa de retirada del cobalto y el níquel se añade una cantidad de arsénico suficiente en proporción a la cantidad de metal a cementar, usualmente en forma de trióxido de arsénico o un compuesto de arsénico (III). La cementación real tiene efecto por medio de adiciones de cinc en polvo. Después de esta etapa la solución contiene todavía cadmio y talio, que se retiran en la etapa de extracción de cadmio por medio de cementación de cinc en polvo.

Por mediación de este procedimiento se obtiene un cementado de cobre considerablemente puro que es una materia prima adecuada para la producción de cobre. En el arseniuro cementado se encuentran el cobalto y el níquel, cuyas concentraciones son elevadas, habiendo resultado estar prácticamente exento de cinc y cadmio. Este cementado se puede emplear como una materia prima para la producción

de metales o sales de cobalto y níquel. En este caso, el tratamiento se puede llevar a cabo de manera que se recupera el arsénico. Un ejemplo de tal tratamiento es la lixiviación oxidante del cementado de arseniuro por medio de una solución acuosa de hidróxido sódico en una autoclave (130-180°C). Con esto, el cobre, el cobalto y el níquel pasan al cementado hidroxídico y oxidico y el arsénico a la solución como un arseniato. La materia sólida y el líquido se separan. La primera es alimentada al proceso para la recuperación de cobre, cobalto y níquel. A partir de la solución se cristaliza arseniato sódico y la solución, que contiene hidróxido sódico libre, es devuelta, después de una adición base, a la etapa de lixiviación de cementado de arseniuro. El arsenato sódico cristalizado se disuelve en agua. Esta solución se hace suavemente ácida, el arsénico con una valencia de cinco se reduce en forma trivalente por medio, de, por ejemplo, dióxido sulfúrico, y la solución se alimenta a la etapa de separación de cobalto y níquel del proceso de cinc. Mediante este procedimiento, todos los metales perdidos en el tratamiento convencional de residuo de cobre, es decir, cinc, cadmio, cobalto, níquel y arsénico, se recuperan. Además, en las etapas de purificación de solución se consiguen considerables economías de cinc en polvo.

De acuerdo con la invención, la cementación sobre el cementado así producido es catalizada mediante contacto de la solución acuosa con una cantidad de material cementado que es mayor que el precipitado obtenido en primer lugar a partir de la solución acuosa. Esta cantidad de material cementado consiste en un mínimo de 5 g/l, ventajosamente

10-150 g/l y, de preferencia, 30-50 g/l en proporción con la solución.

5 En un reactor de funcionamiento continuo en etapas múltiples, parte del material cementado es devuelto a cualquier etapa anterior, preferiblemente desde la última etapa a la primera y, en un proceso discontinuo se puede dejar, por lo menos parte del material cementado en la cuba después de haber provocado la decantación de la solución acuosa.

10 El procedimiento según la invención es muy adecuado para purificar soluciones de sulfato de cinc y sulfato de cadmio de, por ejemplo, cobalto y níquel. También se pueden purificar, de cobalto, níquel, cobre, cinc, y cadmio, soluciones de $MgSO_4$, Na_2SO_4 y $(NH_4)_2SO_4$. Por
15 ejemplo, se pueden purificar soluciones de nitrato y cloruro, así como soluciones de sulfato.

Se pueden emplear, como agentes de cementación, hierro, manganeso, aluminio o cromo, además o en lugar de cinc.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención se puede efectuar asimismo en una autoclave, en cuyo caso, el hidrógeno generado es utilizable como agente reductor en la reducción. En vez de hidrógeno se puede emplear monóxido de carbono como agente reductor. Finalmente, también se
25 pueden obtener las condiciones de reducción mediante un método conocido con utilización de corriente eléctrica.

La reducción se realiza, de preferencia, a una temperatura elevada, por ejemplo, de 70 a 100°C, pero se pueden emplear incluso temperaturas más altas si la opera-
30 ción tiene lugar en una autoclave.

A continuación, se describe la invención por medio de ejemplos.

Ejemplo 1

El refinado se efectúa en partidas. Se añaden
5 100 mg/l de Cu (como sulfato de cobre) y 100 mg/l de
As₂O₃ a una solución virgen que tiene una concentración
de cinc de aproximadamente 150 g/l y que contiene 20 mg/l
de Co, 10 mg/l de Ni, y 300 mg/l de Cd, y se calienta la
solución hasta una temperatura de 90°C. Después, se agrega
10 cinc en polvo a la solución en pequeñas partidas hasta que
la prueba de Co indica que la solución es "pura". El
cementado formado se deja reposar en el fondo de la cuba
y se decanta la solución "pura". En la cuba se añade
solución virgen fresca, realizándose las adiciones y la
15 cementación como anteriormente, dejando reposar el cementado,
decantando la solución pura, recibiendo la solución fresca
en la cuba y efectuando las adiciones, cementación,
20 sedimentación, etc. En las primeras cementaciones (1-3)
es difícil obtener una solución pura y es necesario cinc
en polvo en una cantidad de 2,5 g/l, en cuyo caso, la
concentración de cobalto en la solución es todavía de
aproximadamente 1 mg/l de Co. Después de más operaciones
de cementación, la extracción resulta gradualmente más
fácil en el sistema. Después de la decimoquinta operación
25 de cementación, el consumo de cinc en polvo ha sido de
1 g/l y la concentración de cobalto en la solución de
< 0,2 mg Co /l. Después de la vigésima operación de
cementación, la adición de cobre se realiza en forma
discontinua. Después de realizadas 10 o más operaciones
30 de cementación, sin añadidura de cobre, no ha disminuído la

eficiencia de la extracción de cobalto. Al final de la serie de pruebas, el consumo de cinc en polvo disminuye hasta 0,8 g/l y la concentración de cobalto en la solución después de cada prueba es de <0,2 mg Co/l. Por último, se
5 separa, lava y analiza el cementado producido, cuya cantidad ha resultado ser de 5,59 g/l. El análisis del cementado es el siguiente:

Cu	Co	Ni	As	Cd	Zn
41	11	6,0	38	0,15	0,36%

10 Ejemplo 2

En un reactor en serie de tres partes se bombea una solución de $ZnSO_4$, que contiene 30 mg/l de Cu, 20 mg/l de Co, 12 mg/l de Ni, y 300 mg/l de Cd. Al primer reactor se agrega trióxido de arsénico en una cantidad de 100 mg/l
15 y al primer y al segundo reactores se añade cinc en polvo. A partir del tercer reactor, la solución se hace proseguir hasta el espesador. Se extrae una solución limpia como excedente por rebose del espesador y el material cementado se retorna juntamente con la porción espesada al primer
20 reactor. Cuando la concentración de material cementado en los reactores sobrepasa los 10 g/l, se obtiene una solución pura con una alimentación de cinc en polvo de 0,8 g/l. Durante la operación, la temperatura varía entre 75 y 100°C.

25 Utilizando el mismo método, se realiza un experimento con una solución que contiene 80 mg/l de Cu, 60 mg/l de Co y 30 mg/l de Ni. Se agregan 250 mg/l de As_2O_3 . Se obtiene una solución pura con una alimentación de cinc en polvo de 1,8 g/l. Entonces, la concentración de material
30 cementado en el sistema resulta de 25 a 30 g/l.

Durante la operación, la solución de alimentación se cambia en una que está libre de iones de Cu^{2+} , sin que se produzca ninguna alteración en la eficiencia de la purificación del sistema.

5 La composición del cementado varía dentro de:

Cu	Co	Ni	As	Cd	Zn
15-25	12-15	7-9	~ 45	0,1-0,2	0,3-0,5 %

Ejemplo 3

10 Se efectúa una investigación del efecto de la concentración del cementado. Del sistema descrito en el Ejemplo 2 se toman cantidades variables de cementado y se añaden a soluciones de composición variable. Las soluciones se purifican en partidas con adiciones de cinc en polvo todo lo pequeñas posible hasta que las soluciones resultan puras.

15

Cuando la concentración de cementado es de 30 g/l y la solución contiene 20 mg/l de Co y 10 mg/l de Ni y se agregan 100 mg/l de As_2O_3 , se obtiene una solución pura con una cantidad de cinc en polvo de 0,2 a 0,3 g/l.

20 Cuando la concentración de cementado es de 150 g/l y la solución contiene 60 mg/l de Co y 30 mg/l de Ni y se agregan 250 mg/l de As_2O_3 , se obtiene una solución pura con una cantidad de 0,4 g/l de cinc en polvo.

25 La invención, dentro de su esencialidad, puede ser llevada a la práctica en otras formas de realización que difieran sólo en detalle de la indicada únicamente a título de ejemplo, a las cuales alcanzará igualmente la protección que se recaba. Podrá, pues, realizarse este procedimiento con los medios, componentes y accesorios más adecuados, por quedar todo ello comprendido en el

30

espíritu de las siguientes reivindicaciones.

NOTA

Se reivindica como objeto de la presente patente de invención:

5 1.- Procedimiento para purificar soluciones
acuosas de iones metálicos precipitantes, tales como
arseniuros, antimoniuros, telururos, seleniuros y aleaciones
de estaño y mercurio, donde a la solución acuosa se agregan,
como agentes auxiliares, arsénico, antimonio, telurio,
10 selenio, estaño, mercurio y/o compuestos de los mismos,
después de lo cual las impurezas se precipitan en condicio-
nes de reducción con ayuda del agente auxiliar, c a r a c -
t e r i z a d o porque la cementación es catalizada por
medio del cementado formado mediante el contacto de la
15 solución acuosa con el cementado, cuya cantidad es
sustancialmente mayor que la cantidad cementada primeramente
a partir de la solución acuosa.

 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1,
caracterizado porque la solución acuosa se dispone en
20 contacto con un cementado cuya cantidad es, como mínimo,
de aproximadamente 5 g/l, ventajosamente, de 10 a 150 g/l
y, preferiblemente, de 30 a 50 g/l en proporción a la
cantidad de la solución acuosa.

 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones
25 1 ó 2, en el que los metales de impureza se cementan en
forma continua en varias etapas a partir de un flujo de
la solución acuosa, c a r a c t e r i z a d o porque,
por lo menos parte del material cementado, es retornado
desde cualquier etapa a cualesquiera etapa o etapas anterio-
30 res, preferiblemente desde la última etapa a la primera.

4.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la solución acuosa se separa por decantación del cementado, por lo menos una parte del cual se dispone en contacto con solución acuosa fresca.

5 5.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución a purificar es la solución virgen de un proceso de cinc electrolítico y porque los metales de impureza son cobalto y níquel y posiblemente cobre y cadmio.

10 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las condiciones de reducción se obtienen y mantienen por medio de adiciones de cinc en polvo.

15 7.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque las condiciones de reducción se obtienen y mantienen por medio de electrólisis.

8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque la temperatura en la cementación es de 70 a 100°C.

20 9.- "PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR SOLUCIONES ACUOSAS DE IONES METALICOS PRECIPITANTES, TALES COMO ARSENIUROS, ANTIMONIUROS, TELULUROS, SELENIUROS, Y ALEACIONES DE ESTAÑO Y MERCURIO".

25 Consta la presente memoria descriptiva, de diecisiete hojas mecanografiadas,

Ma-

-drid a, 4 0 SEP. 1975

OUTOKUMPU OY

p.a.

MICHEL DE RAFAEL
P. P. *cc/leu*

L/jn