

MINISTERIO D:
REGISTRO DE LA PROPIEDAD



ESPAÑA

(18) ES	(19) NUMERO 444.363	(10) A1
(20)	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

(50) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 75-01 264 75-38 166	(32) FECHA 16 de Enero de 1.975 12 de Diciembre de 1.975	(33) PAIS Francia Francia
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(54) TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO HIDROMETALURGICO PARA EL TRATAMIENTO DE MATAS DE NIQUEL"		
(71) SOLICITANTE (S) SOCIETE METALLURGIQUE LE NICKEL-SIN, entidad francesa		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 1, Boulevard de Vaugirard, 75751 PARIS CEDEX 15, Francia		
(72) INVENTOR (ES) Jean-Michel Damarthe Louis Gaudon Monique Goujet		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET		

La presente invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico; para el tratamiento de matas de níquel, en vista, tanto de la producción de níquel de alta pureza, es decir cuyo tenor en elementos extraños es inferior a aproximadamente 0,05%, como a la recuperación del cobalto.

Se dice que estas matas presentan un contenido de níquel orden del 75% en peso y que contienen además cobalto, en una proporción generalmente comprendida entre 1,5 y 2%, así como 2 a 4% de hierro, estando constituido el resto esencialmente de azufre.

Se conocen numerosos procedimientos para la producción de níquel a partir de matas y algunos de esos procedimientos se sirven de la hidrometalurgia.

Entre estos procedimientos se puede citar el descrito en la patente francesa nº 1.284.737. En esa patente se propone lixiviar matas de cobre y níquel por ácido clorhídrico muy concentrado, purificando luego la solución obtenida por medio de solventes o de resinas cambiadoras de iones.

Este procedimiento presenta dos inconvenientes importantes: por una parte, la producción de ácido sulfúrico a la vez muy tóxico y muy corrosivo y por otra, la obtención de una solución demasiado ácida para ser electrolizada directamente. De manera que es necesaria una operación suplementaria para separar el cloruro de níquel del ácido clorhídrico.

Para evitar estas molestias, se han propuesto otros procedimientos.

Es así que la patente francesa nº 2.138.330 deposi-

tada el 24 de Mayo de 1.971 por la solicitante, describe la preparación de níquel electrolítico a partir de una mata. Este procedimiento comprende esencialmente una calcinación de la mata, destinada a eliminar el azufre bajo forma de anhídrido sulfuroso y a producir un óxido de níquel, luego una disolución de este óxido impuro por el ácido clorhídrico, una oxidación de hierro ferroso convirtiéndolo en hierro férrico, una etapa de purificación de la solución por pasaje sobre una resina intercambiadora de aniones y, finalmente, una electrólisis de la solución obtenida que lleva a la obtención de un depósito de níquel en el cátodo y a un desprendimiento de cloro gaseoso en el ánodo.

Este procedimiento conocido, si bien constituye un progreso evidente con respecto a la técnica anterior, presenta, sin embargo, un cierto número de inconvenientes, entre los que es necesario citar la necesidad de efectuar la calcinación de la mata, que es un procedimiento costoso y dá lugar a la formación de anhídrido sulfuroso que, como se ha dicho, es un gas extremadamente contaminante. Por otra parte, en este método obliga a efectuar la síntesis del ácido clorhídrico utilizado para la lixiviación. Esta síntesis a partir del cloro desprendido luego de la etapa de electrólisis, consume el hidrógeno, lo que afecta desfavorablemente la rentabilidad del procedimiento.

Una solución a este problema consiste en utilizar

directamente el cloro para disolver los valores metálicos contenidos en la mata. Entre las numerosas técnicas de puesta en solución por el cloro gaseoso se puede citar la lixiviación en fase acuosa para el cloro y en presencia del dúo ferroso-férrico. Esta técnica se conoce desde hace mucho tiempo; en 1934 la patente estadounidense nº 1.943.337 describía una lixiviación en fase acuosa de compuestos sulfurados metálicos por el cloro en presencia del dúo ferroso-férrico para dar azufre elemental y una solución de cloruros metálicos. El mayor problema planteado por la adopción de este procedimiento reside en la eliminación de los iones hierro en el término de la lixiviación y en la recuperación del cloro contenido en los cloruros ferroso ó férrico, no debiendo realizarse estas dos operaciones en detrimento respectivamente de los propósitos mencionados a continuación: obtener una solución sensiblemente neutra y evitar el desprendimiento de vapores tóxicos nocivos y/o contaminantes.

De manera general se puede decir que nunca se solucionó de una manera completamente satisfactoria la extracción del cloruro férrico de las soluciones de cloruro de níquel poco ácidas. En la patente francesa nº 2.138.330, la solicitante había propuesto utilizar resinas intercambiadoras de iones muy básicas, pero esta técnica, la que es conveniente para las soluciones que no contienen más que algunos gramos de hierro por litro. no fué adoptada en los casos

de fuertes concentraciones de cloruro férrico ya que ella obliga a disponer de instalaciones de intercambio de iones de dimensiones y costo prohibitivos.

5 La patente francesa nº 2.130.115 propone eludir la dificultad sustituyendo en el par hierro ferroso-férrico al par cobre cuproso-cobre cáprico y precipitando este último bajo forma de sulfuro. Este procedimiento presenta múltiplex inconvenientes: se adapta mal a las matas ricas en hierro y a las matas pobres en cobre. Por otra parte, implica
10 una etapa de precipitación difícil de poner en práctica a escala industrial.

Además, uno de los fines de la presente invención es la de proveer un procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de matas de níquel que evite el desprendimiento
15 de vapores nocivos o contaminantes.

Otra finalidad de la invención es proveer un procedimiento del tipo específico que evite una etapa de neutralización.

Otra finalidad de la invención es la de proveer
20 un procedimiento de tipo menos costoso que los ya conocidos, tanto en lo que se refiere a los gastos de funcionamiento como a inversiones.

Uno de los objetos de la invención es un procedimiento de este tipo que permita la valorización de casi la
25 totalidad de los metales presentes en cantidad notable en

la mata.

Un objeto suplementario es un procedimiento tal que posea una gran flexibilidad en lo que se refiere al contenido de hierro de la mata, es decir, que son aplicable aun si ese contenido varia de manera importante.

Según la invención, estas finalidades y otras que aparecerán se alcanzan por medio de un procedimiento, según el cual la mata de partida se somete sucesivamente a diversas etapas siguientes:

- 1) ataque de la mata en estado dividido por el cloro en medio acuoso, en presencia de una mezcla de cloruros ferroso y férrico;
- 2) eliminación, por lo menos parcial, del hierro contenido en la solución por la puesta en contacto de este último con una fase orgánica de intercambio líquido-líquido.
- 3) elución de la mencionada fase orgánica de intercambio líquido-líquido por puesta en contacto con una fase acuosa de regeneración;
- 4) eliminación de los metales diferentes al níquel, que quedan contenidos en la solución;
- 5) electrolisis de la solución así purificada con depósito en el cátodo de níquel de alta pureza.

El cloro desprendido después de la etapa de electrolisis es reciclado ventajosamente y utilizado para el ataque de nuevas cantidades de mata.

En un primer modo de realización de la invención, la etapa de eliminación del hierro comprende primeramente, una oxidación al estado férrico, preferentemente por medio de cloro, de la totalidad del hierro contenido en la fundición.

5 La puesta en contacto con la fase orgánica de intercambio líquido-líquido se efectúa luego, de manera de eliminar la totalidad del hierro presente en la solución. Luego de la elución de esta fase orgánica, se recupera una solución de cloruro férrico, una parte de la cual es ventajosamente reciclada

10 hacia la etapa de ataque por el cloro, siendo trasegado el resto desde la instalación para su comercialización.

En un segundo modo de realización de la invención, la etapa de eliminación del hierro se realiza de manera de obtener una desferrización solamente parcial y resulta ventajoso dejar en la solución una cantidad de hierro correspondiente aproximadamente a aquella que inicialmente estaba presente en la mata.

15

Así es que el procedimiento según la solicitud resuelve la dificultad mencionada más arriba, referente al cloruro férrico, reciclando de la manera siguiente:

20

La solución níquel-hierro, nacida de la lixiviación, es sometida a la acción del cloro a fin de oxidar los iones ferrosos; el conjunto de hierro que está bajo forma de cloruro férrico, es entonces extraído selectivamente por una fase orgánica que contiene un extractante neutro apropiado, del

25

tipo del fosfato de tributilo (TSP).

La fase orgánica es regenerada por medio de una fase acuosa que, una vez cargada de cloruro férrico, es enviada en su totalidad o en parte, hacia la etapa de lixiviación, donde disuelve los cloruros formados; luego, después de la lixiviación, sufre una nueva puesta en contacto con la fase orgánica, la que en esta oportunidad está en su forma regenerada. De esta manera, el cloruro férrico es reciclado constantemente y no debe tomarse ninguna pérdida en cloruro. Pero, las matas contienen hierro que, en la etapa de lixiviación, es transformado en cloruro férrico, y que entrará, por lo tanto en el circuito del hierro; resulta entonces una acumulación de cloruro férrico que puede llegar a ser perjudicial para el normal desenvolvimiento del procedimiento. Es por ello, que se han propuesto dos soluciones en la presente solicitud: ya sea trasegar antes de la lixiviación una parte de la fase acuosa cargada de cloruro férrico, o bien no extraer más que una parte de cloruro férrico presente en la solución níquel-hierro nacida de la lixiviación, siendo la cantidad de hierro retirada o dejada en la solución níquel-hierro, de preferencia, sensiblemente igual a aquella disuelta en el curso de la lixiviación. El fosfato de tributilo, extrae el ácido clorhídrico también o si no mejor que el cloruro férrico, pero los problemas de acumulación expuestos para este último se presentan igualmente para el ácido clorhídrico

eventualmente formado en el curso de la lixiviación.

Esta aplicación del TBP para extraer el cloruro
ferrico a partir de soluciones de cloruro de níquel poco
ácidas constituye a la vez una sorpresa para el hombre del
5 arte y una enseñanza particularmente interesante para el in-
dustrial.

Este efecto, hasta el presente, se admitía que fuer-
tes concentraciones de ácido clorhídrico eran indispensables
para la extracción del cloruro ferrico por el TBP. Se podrá
10 referirse al artículo de E. Wigstall y K. Froyland "Solvent
Extractica in Nickel Metallurgy". "The Falconbridge Matte
Leach Research" (Simposio de Ambares 1972).

Según esto, la solicitante ha demostrado en el cur-
so de las investigaciones que condujeron a la presente soli-
15 citud, que bajo ciertas condiciones era posible aun preferible
extraer por medio del TBP el cloruro ferrico a partir de so-
luciones de cloruro de níquel que son poco acidas, es decir,
cuyo pH es sensiblemente cero o positivo. Además, el hombre
del gremio comprenderá fácilmente el interés que ofrece uti-
20 lizar un solvente que como el TBP se emplea desde hace decenios
en la industria, particularmente en la industria nuclear.

De esta manera, esta solución será plenamente sa-
tisfactoria si en el curso de la lixiviación no se produce
una reacción parásita de oxidación de azufre o de sulfuros en
25 sulfato, que desprende ocho protones o iones H^+ por átomo

de azufre oxidado.

5 El ion sulfato formado en esta reacción parásita puede ser eliminado fácilmente por medio de una precipitación bajo forma de sulfato de alcalino-terrosos como lo sugiere la patente norteamericana nº 1.943.337. En contraposición a ello, los protones formados por esta reacción parásita son mucho más numerosos y amenazan perturbar el proceso de lixiviación debido al fenómeno de acumulación descrito más arriba.

10 En vista de lo expuesto precedentemente, pueden encararse dos soluciones: o bien utilizar TBP imponiendo condiciones tales que la reacción parásita no intervenga prácticamente, o bien elegir un solvente, diferente del TBP que no extraiga el ácido clorhídrico más que en pequeña cantidad.

15 La solicitante ha descubierto que ciertas medidas permitan reducir considerablemente el papel de la reacción parásita. Estas medidas consisten en:

- mantener fuertes concentraciones de hierro durante la lixiviación;
 - 20 - escoger una granulometría relativamente grosera de la mata;
 - finalmente, mantener el potencial de óxido-reducción, durante todo el ataque, con un valor comprendido entre 600 y 800 milivoltios, medidos con respecto al electrodo de hidrógeno.
- 25

Las dos primeras medidas no presentan inconvenientes pero la tercera es molesta y entrafia una disolución incompleta de los valores metálicos contenidos en la mata inicial, es decir una disolución de aproximadamente 95%.

5 En el curso de numerosas experiencias que han con-
ducido a la presente solicitud se comprobó que el sistema for-
mado por las tres primeras etapas del procedimiento con la
utilización del TBP es autorregulador del pH; en otros térmi-
nos, que la acidez de la fase acuosa permanece en un nivel re-
lativamente débil aun luego que la tasa de sulfatación, o por-
centaje de átomos de azufre convertidos en iones sulfato, es
relativamente elevada. En efecto, la lixiviación consume la
10 acidez de manera sorprendente sin que ello determine el des-
prendimiento de ácido sulhídrico en el cual es importante la
escala industrial y que permite disolver en casi totalidad los
15 metales contenidos inicialmente en la mata, sin que esta opera-
ción demande un control preciso y permanente del potencial ré-
dox y un ajuste del caudal de cloro. Se puede señalar de cual-
quier manera que debido a la fuerte concentración en iones-
20 hierro, el potencial rédox de la solución tiene tendencia de
ajustarse automáticamente a aproximadamente el potencial nor-
mal aparente del par ferroso-férrico, es decir 770 mV con res-
pecto al electrodo de hidrógeno. La presencia de iones cloruro
en fuerte cantidad puede modificar ligeramente este valor de
25 equilibrio. Entre tanto, es preferible reducir la tasa de sul-

fatación en la medida en que no perturbe la disolución de los metales contenidos en la mata.

5 Es por ello que, antes de la etapa de la eliminación del hierro, el contenido de ese elemento en la solución está preferentemente comprendido entre 5 y 100 g/l, y en general, es del orden de los 50 a los 60 g/l.

Ventajosamente la mata triturada que se utiliza como producto de partida presenta una granulometría del orden de 100 a 2.000 micrones y preferentemente de 500 a 1.000 micrones.

10 Como ha sido mencionado más arriba, la lixiviación transforma, en lo esencial, los sulfuros en azufre y no disuelve más que muy parcialmente el azufre bajo forma de sulfato. De esta manera, el residuo está compuesto principalmente de azufre primario cuya valorización se ha intentado ensayar.

15 Entre tanto, aun cuando la disolución de los metales puede ser considerada como casi total, el azufre proveniente de la lixiviación contiene todavía una proporción importante de metales. A título indicativo se puede recordar que luego de tratar una mata que inicialmente contenía 20% en peso de azufre, una tasa de disolución del 96 al 98% implica un contenido de 10 a 15% de impurezas metálicas en el azufre residual. Para resolver este problema, la patente norteamericana nº 1.943.337 propone una disolución selectiva y en caliente del azufre, por medio de solventes tales

20

25

como el sulfuro de carbono, quedando las impurezas metálicas en fase sólida bajo forma de sulfuros que pueden sufrir una nueva lixiviación. El empleo de solventes orgánicos, a menudo muy inflamables y tóxicos, es a la vez costoso y peligroso.

5 Según la invención, estas dificultades son resueltas sometiendo el residuo a una parcelación por medio de una solución de cloruro férrico.

10 Según una de las aplicaciones más ventajosas de la parcelación, el residuo es colocado en lecho móvil que se desplaza a contracorriente de la solución de cloruro férrico que proviene directamente de la etapa de regeneración del TBP y que fue antes directamente enviado hacia la etapa de lixiviación. A título indicativo, el potencial de rédox de la solución de cloruro férrico que es de aproximadamente 900 mV con respecto
15 al electrodo de hidrógeno al iniciar la percolación, no es más que de 800 mV al final de esta percolación. La solución de cloruro de níquel y de hierro nacida de esta parcelación puede ser enviada ventajosamente hacia la etapa de lixiviación. Finalmente, el azufre obtenido no contiene más que 2 a 3% de
20 impurezas metálicas y puede ser purificado según las vías clásicas.

25 En lo que se refiere a la etapa de eliminación de metales diferentes al níquel que quedan contenidos en la solución después de la eliminación por lo menos parcial del hierro, se efectúa ventajosamente en un primer modo de rea-

lización por medio de una extracción por medio de solvente, siendo éste preferentemente una mezcla de tri-isooctilamina y de un diluyente aromático. Por el contrario, en un segundo modo de realización, se efectuará ventajosamente esta etapa por tratamiento por medio de una resina fuertemente básica.

5

El primer modo de realización presenta la ventaja de proponer técnicas ya conocidas, que se describen en la patente francesa nº 2.138.330 pero que presentan el inconveniente de ser relativamente costosas en inversiones y en gastos de funcionamiento. El segundo modo de realización presenta la ventaja de ser fácil y relativamente barato de poner en marcha pero necesita una puesta a punto de la técnica ya que, según sabe la solicitante, nunca se ha efectuado anteriormente una extracción por medio de tri-isooctilamina con pH también elevados. Esta extracción presenta además la ventaja

10

de proveer directamente una solución cobalto-hierro casi pura, con la condición, sin embargo, que la solución níquel-hierro esté libre de hierro. Para las instalaciones industriales importantes, la elección más apropiada consiste en extraer la solución níquel-hierro por medio de una fase orgánica que contiene tri-isooctilamina. Esta elección implica que la eliminación del cloruro férrico formado luego de la lixiviación de la mata sea efectuado por trasegado de la fase acuosa proveniente de la regeneración del TBP. En el curso de esta extracción, el cobalto, el zinc y el cobre pasan de la solución níquel-

15

20

25

5 hierro en la fase orgánica. La fase orgánica es regenerada
por medio de una fase acuosa que reextrae el cobre y el co-
balto y el zinc que necesitan una elución básica. Teniendo
en cuenta la composición de las matas habitualmente trata-
das, la solución cobalto-hierro no contiene más que algunos
% de cobre con respecto al cobalto. Según una de las formas
de ejecución preferidas de extracción, la tri-isooctilamina
es diluida por el producto del tipo conocido en el comercio
con la designación de SOLVESSO 150. Sin embargo, el complejo
10 cobalto-tri-isooctilamina no es soluble en ese diluyente y
esto provoca la formación de una segunda fase orgánica. Este
inconveniente puede evitarse agregando un alcohol pesado (len-
to). Pero según un descubrimiento descrito en la presente so-
licitud es posible y aun preferible agregar TBP en lugar y
15 en reemplazo de alcohol pesado (lento), siendo la cantidad de
TBP agregada del orden del 4 al 8%. El hombre del arte apre-
ciará cuán ventajoso es tener un constituyente menos en la
fase orgánica, estando presente forzosamente el TBP ya que
representa, por lo menos en forma de vestigios, la etapa de
20 extracción del hierro en el camino hacia la extracción del
cobalto por la solución níquel-hierro.

 Una de las finalidades principales de lo preceden-
te es producir níquel de muy alta pureza. En ciertas aplica-
ciones, la presencia de plomo en el níquel puede ser perju-
dicial, aun en cantidades muy pequeñas, por lo que se ha
25

tratado de obtener depósitos con un contenido de plomo de preferencia inferior a 5 partes por millón.

5 Después de la extracción del hierro y de la eliminación del cobalto, la solución níquel-hierro contiene aún la totalidad del plomo inicialmente presente en la mata. Según esto, en la mayor parte de las matas a tratar, el plomo está presente en cantidades suficientes como para que su tenor en los depósitos sobrepase el valor indicado más arriba.

10 El problema que se presenta es entonces el de bajar el tenor de plomo de la solución níquel-hierro por debajo de aproximadamente 1 mg por litro. Si se emplean los métodos clásicos, esta operación es difícil de realizar sin eliminar al mismo tiempo una parte importante del cloruro de níquel disuelto en la solución. Este problema se soluciona por medio de un perfeccionamiento del procedimiento según la solicitud principal que será descrita más abajo.

20 Según la invención, el problema se resuelve sometizando la solución níquel-hierro a una electrólisis parcial, a ánodo soluble en níquel.

25 La electrólisis se aplica ventajosamente por medio de una célula de electrólisis de tipo "pistón". Bajo esta expresión es necesario entender un tipo de célula que no posea ningún tipo de agitación que pueda homogeneizar completamente la solución. En otras palabras, cada fracción de s -

lución se desplaza como un pistón en un cilindro, no mezclándose ni a la fracción precedente ni a la fracción siguiente. Así, en las células de este tipo, la solución entra en un extremo, pasa entre los electrodos, empobreciéndose progresivamente en plomo, y sale total o parcialmente depurada por el otro extremo.

La tensión entre los dos electrodos está comprendida ventajosamente entre 0,3 y 0,6 V.

Al fin de la operación, el plomo inicialmente presente en la solución se encuentra bajo la forma de un depósito de níquel, que contiene aproximadamente 1% de plomo. Para recuperar el níquel contenido en el depósito, se puede someter a este último a una disolución nítrica que disuelve el plomo y el níquel, luego hacer cristalizar el nitrato impuro de níquel, que podrá pirolizarse para recuperar un óxido de níquel valorizable, aunque impuro, y los vapores nitrosos que podrán servir a la síntesis de una nueva cantidad de ácido nítrico.

Es de hacer notar que el plomo no es la única impureza susceptible de ser eliminada de esta manera: el cobre, el cobalto, el zinc y, de una manera general, los metales menos reductores que el níquel, pueden ser objeto de una tal electrólisis. Finalmente, es necesario remarcar que el pH de la solución níquel-hierro se aumenta durante la electrólisis.

Se ha comprobado que la presencia de arsénico, aun en pequeñas cantidades, contamina el depósito, mientras que el aluminio y el cromo, sin contaminar el depósito, provocan reacciones internas, importantes en este último, después de la electrólisis.

5

Por ello es necesario mantener estas impurezas por debajo de una concentración límite, que se puede situar aproximadamente en un miligramo por litro. Por otra parte es cierto que reducir la concentración de elementos presentes al estado de vestigios es una operación difícil, sobre todo si se busca evitar una pérdida importante de otros componentes de la solución. Por ejemplo, la precipitación bajo forma de hidróxidos del cromo y del aluminio arrastra con ella una fracción importante de níquel, presente en la solución, dando además un precipitado difícil de filtrar.

10

15

Según la invención, este problema se resuelve poniendo la solución níquel-hierro, proveniente de la etapa de desplumbificación, en contacto con una fase orgánica que contiene por lo menos un di-éster del ácido fosfórico.

20

En particular podrán utilizarse ácidos del tipo di.2 etil hexil fosfórico (D2 EHPA), pudiendo ser el ácido utilizado, ya sea extinguido por un diluyente apropiado, tal como un producto del tipo obtenido bajo la denominación comercial de "ESCAID", o bien fijado sobre resinas de manera de formar resinas intercambiadoras de iones.

25

5 Esta técnica permite eliminar por lo menos el 90% del cromo, del aluminio y del arsénico, prácticamente sin pérdida alguna de níquel. Las etapas de electrólisis y de puesta en contacto con el D2 EHPA pueden ser invertidas y pueden ser utilizadas para el tratamiento de soluciones níquel-hierro de composición equivalente a aquellas tratadas en el procedimiento de la presente solicitud.

10 Así como ha sido explicado más arriba, una cantidad notable de sulfato puede estar presente en la solución de níquel-hierro. Para eliminar ese sulfato se lo puede precipitar bajo la forma de sulfato de bario, estando el bario agregado bajo forma de cloruro y en cantidad ligeramente inferior a aquella estequiométricamente necesaria. Esta especificación puede tener lugar en cualquier punto del procedimiento siempre que se la use para la extracción del hierro.

15 La siguiente descripción que no presenta ningún carácter limitativo, permitirá comprender mejor cómo la presente invención puede ser puesta en práctica. Contribuyen a ello las figuras anexas según las cuales:

20 La figura 1 representa, de manera muy esquemática, las diversas etapas del procedimiento según la invención.

Las figuras 2 y 3 ilustran más particularmente dos ejemplos numéricos de aplicación de ese mismo procedimiento.

25 La figura 4, en la cual se han volcado las cifras de referencia ya utilizadas en las figuras precedentes, re-

5 presenta, de manera muy esquemática, las diversas etapas del procedimiento según una de las aplicaciones preferidas de la presente invención; el circuito de la mata está representado por medio de un trazo doble, el circuito del cloro por medio de un trazo punteado y los otros circuitos por medio de un trazo lleno.

10 Se describirá a continuación, en vista de la figura 1, el procedimiento según la invención en su primer modo de realización. Como se ve en esta figura se introduce en un reactor (2) mata de níquel (1) preferentemente triturada con una granulometría del orden de 100 a 500 micrones, en cuyo reactor se inyecta cloro (3). El reactor (2) está unido a un segundo reactor (4) en el que se inyecta igualmente cloro en (5), a través de una instalación de separación líquido-sólido (6) que puede ser una instalación de filtrado, de donde se extrae (7) un residuo constituido esencialmente por azufre básico. La solución que sale del reactor (2) está sometida en (8) a una segunda separación líquido sólido y luego en (9) a una oxidación que puede ser realizada por inyección de cloro. En una primera batería mezcladora-decantadora (10), la solución es puesta en contacto por una fase orgánica de extracción líquido-líquido o "solvente" que es de preferencia, como se ha dicho más arriba, una mezcla que comprende un extractante neutro como el fosfato de tributilo y un diluyente aromático. En estas condiciones, el cloruro férrico es extraído totalmente de la solución. El solvente cargado es regenerado en una batería de mezcladoras-decantadoras (11) por puesta en contac-

15

20

25

to por una fase acuosa de reextracción (12), que puede ser agua.

5 En la batería (11) se puede, como se ha dicho más arriba, efectuar una punción para la producción de cloruro férrico puro, la que preferentemente corresponde aproximadamente a la cantidad de hierro aportada por la mata inicial.

10 La solución níquel-hierro así desferrificada es sometida de inmediato a una operación de extracción del cobalto que se efectúa en una batería de mezcladoras-decantadoras (14). Esta extracción se efectúa preferentemente por medio de una fase orgánica constituida por tri-isooctilamina disuelta a razón de 0,4 mol/litro aprox., en un diluyente aromático como el que se vende bajo el nombre comercial de Solvesso 200. La batería de mezcladoras-decantadoras (14)
15 comprende porejemplo cuatro etapas, la fase acuosa a purificar y el solvente orgánico que circula a contracorriente.

El solvente cargado de cobalto, es decir la fase orgánica que contiene la tri-isooctilamina, es regenerado por puesta en contacto con agua, que se introduce en (15) a
20 una batería de mezcladoras-decantadoras (16) para producir en (17) cloruro de cobalto puro.

En el modo de realización que se acaba de describir, la solución que salía de la etapa de oxidación (9) era introducida en una batería (10) de mezcladoras-decantadoras,
25 donde el hierro le era extraído totalmente. En el segundo

modo de realización que se representa esquemáticamente en la parte inferior de la figura 1, en cambio, esta solución (9a) es introducida en una batería (22) de mezcladoras-decantadoras formadas por ejemplo por dos etapas solamente y donde la solución es puesta en contacto con una fase orgánica constituida preferentemente por una mezcla de fosfato de tributilo diluido en un solvente aromático que puede ser del tipo conocido con la denominación comercial de SOLVESSO 150. El solvente y el diluyente pueden estar en cantidades iguales, pudiendo ser la relación de los caudales de las fases orgánica y acuosa del orden de (1) a (2). La temperatura luego de esta operación es mantenida en los límites comprendidos entre 15 y 60 grados centígrados.

La fase orgánica que acaba de ser descrita puede ser regenerada o puesta en contacto con agua dentro de una batería de mezcladora-decantadora (23), agua que es introducción en (24) y que se carga de cloruro férrico, el que es reciclado en (25) hacia los reactores (2) y (4) de disolución de la mata.

La solución parcialmente desferrificada que sale de la batería (22) de mezcladoras-decantadoras puede ser sometida a una purificación total haciéndola pasar por una columna (23a) de resina cambiadora de iones fuertemente básica, que puede ser del tipo que se vende bajo la denominación comercial de "IRA 400".

Como en el primer modo de realización, la solución (24a) así obtenida, que es una solución de cloruro de níquel puro, puede ser sometida a una electrólisis (25), siendo re ciclada hacia los reactores (2) y (4) de ataque de la mata el cloro desprendido después de esta operación.

5

La figura (4) representa de manera muy esquemática las diversas etapas del procedimiento según una de las formas de realización preferidas de la presente invención. El circuito de la mata es representado por medio de un trazo doble, el circuito del cloro por medio de un trazo punteado y los demás circuitos por medio de un trazo continuo.

10

Como se ve en la figura (4), la mata de níquel y una solución de cloruro de níquel y de hierro, cuyo origen se precisará en seguida, son introducidos en un reactor (2) en el que se inyecta cloro (3). La solución que sale del reactor (2), en la cual se mantiene en suspensión la mata que no ha reaccionado, es sometida en (8) a una separación líquido-sólido y luego en (9) a una oxidación que puede realizarse por una inyección de cloro.

15

El residuo que sale de (8) es enviado al mismo tiempo que una solución de cloruros ferroso y férrico, cuya proveniencia se indicara ulteriormente, a un reactor (4) en el que se inyecta igualmente cloro. La suspensión que sale del reactor (4) es enviada a una instalación de separación líquido-sólido (6) que puede ser una instalación de filtración, de

20

25

5 donde se le extrae en (7) un residuo constituido esencialmente por azufre básico y una solución de cloruro de níquel y de hierro. Esta última, así como la que ha sido indicada más arriba, es introducida en el reactor (2). El residuo que sale en (7) es enviado al mismo tiempo que una solución de cloruro férrico a una instalación de percolación (50), la que funciona preferentemente a contracorriente y de donde sale el azufre purificado y una solución de cloruro ferroso y férrico que es introducida en el reactor (4).

10 En una primera batería de mezcladoras-decantadoras (10), la solución nacida en (9) es puesta en contacto con una fase orgánica de extracción líquido-líquido o un "solvente" que preferentemente, como se ha dicho más arriba, una mezcla que comprende un extractante neutro como el fosfato de tributilo y un diluyente aromático. En estas condiciones el cloruro férrico es extraído totalmente de la solución. El solvente cargado es regenerado en una batería de mezcladoras-decantadoras (11) por puesta en contacto con una fase acuosa de reextracción (12) que puede ser agua. En la batería (11) se puede efectuar, como se ha dicho más arriba, una punci3n para la producción de cloruro férrico puro, la que preferentemente corresponde aproximadamente a la cantidad de hierro aportada por la mata inicial.

20
25 La solución níquel-hierro así desferrificada es sometida en seguida a una operación de extracción del cobalto

que se efectúa en una batería de mezcladoras-decantadoras (14). Esta extracción se realiza preferentemente por medio de una fase orgánica constituida por tri-isooctilamina disuelta a razón de 0,4 mol/litro aproximadamente en un diluyente aromático del tipo que se vende bajo la denominación comercial de Solvesso 150. La batería de mezcladoras-decantadoras (14) comprende por ejemplo cuatro etapas, la fase acuosa a purificar y el solvente orgánico que circula a contracorriente.

El solvente cargado de cobalto, es decir la fase orgánica que contiene tri-isooctilamina es regenerada por puesta en contacto con agua, introducida en (15), dentro de una batería de mezcladoras-decantadoras (16), para producir en (17) cloruro de cobalto casi puro.

La solución níquel-hierro purificada que sale de (14) es introducida en un reactor (53) al mismo tiempo que cloruro de bario desprovisto inicialmente de sus iones sulfato que han sido precipitados bajo forma de sulfato de bario. La solución es enviada entonces a una célula de electrólisis de ánodo soluble en níquel o sufre una desplumbificación, siendo evacuado el plomo bajo forma de un depósito de níquel con aproximadamente 1% de plomo.

La solución níquel-hierro así desplumbificada es sometida a una nueva purificación haciéndola pasar por una columna cambiadora de iones cuyos puntos activos están constituidos

por el ácido D2 EHPA. La solución libre de vestigios de aluminio, de cromo y de arsénico es luego electrolizada en (18), dando níquel de muy alta pureza (19) y cloro (20) que es reciclado hacia la etapa de lixiviación.

5

Los especialistas en la materia comprenderán fácilmente que las principales ventajas del método de preparación del níquel electrolítico que ha sido descrito, con respecto al procedimiento descrito en la patente francesa número 2.138.330 antes mencionada, pueden ser resumidas como sigue:

10

1. Este nuevo procedimiento evita la calcinación de la mata, es decir las inversiones necesarias para la adquisición de un horno de calcinación y la formación conjunta de anhídrido sulfuroso, sobre el que ya se ha dicho cuán contaminante es. Así es que este procedimiento evita la colocación de una instalación auxiliar que permita por ejemplo la síntesis de ácido sulfúrico a partir de anhídrido sulfuroso.

15

2. Permite la producción de azufre básico que puede ser valorizado. Se ha dicho, en efecto, que el residuo obtenido en la instalación (50) de separación líquido-sólido (ver figura 1) está constituido esencialmente por azufre básico.

20

3. Este procedimiento evita la síntesis de ácido clorhídrico, lo que suprime toda consumición de hidrógeno, elemento cuyo precio está sometido a las fluctuaciones del de la energía.

25

4. En lo que se refiere a los metales producidos,

permite la valorización de la casi totalidad de los metales presentes en cantidades apreciables en la mata inicial, como por ejemplo níquel que se recupera bajo forma de cátodos en la etapa de electrólisis final (18), respectivamente (25), así como el hierro y el cobalto que se obtienen bajo formas de sales puras en (13) para el primero, y en (17) para el segundo.

Los ejemplos que siguen y que no representan ningún carácter limitativo permitirán determinar a los especialistas en la materia, en cada caso particular, cuales son los parámetros operatorios que conviene adoptar.

Ejemplo 1

Este ejemplo se refiere al ataque de la mata representada en (2) y (4) de la figura (1) y más precisamente la influencia de la granulometría sobre la cinética de disolución.

La mata utilizada presenta la composición siguiente:

Ni = 75%
No = 1,85%
Fe = 0,7
S = 19,2%

Se trituran dos muestras de esta mata, una de ellas a menos de 50 micrones, la otra a menos de 128 micrones.

Se introducen separadamente estas dos muestras en un reactor de dos litros provisto de un dispositivo de agi-

tación que contiene una solución de cloruro férrico con 18 gramos de hierro por litro y que se lleva a 98°C. En los dos ensayos se ajusta la tensión a un valor igual a 700 milivoltios, siendo el cero de referencia el potencial de hidrógeno y manteniéndole constante durante toda la duración del ensayo por medio de inyección de cloro gaseoso en el reactor.

Al cabo de cinco horas y media se obtienen los rendimientos indicados en la Tabla I que sigue:

TABLA I

<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>
Ni = 63%	Ni = 71,3%
Fe = 89,3%	Fe = 89,8%
Co = 59,8%	Co = 65,96%
S = 5,26% (transformado en sulfato)	S = 8,47% (transformado en sulfato)

Se comprueba entonces que la finura de las partículas de mata aumenta el rendimiento del ataque para un tiempo dado de reacción donde, si se desea, acelera la cinética de disolución.

Ejemplo 2

Este ejemplo se refiere igualmente a la etapa de ataque de la mata inicial y está destinado a demostrar la

influencia de la intensidad de corriente sobre el rendimiento de disolución y sobre la selectividad de esta disolución frente al azufre.

5 Se suelen cuatro muestras provenientes de la misma mata de níquel del ejemplo 1 a 128 micrones y se las inyecta en un reactor provisto de un dispositivo de agitación que contiene cloruro férrico a la misma concentración mencionada en el ejemplo 1 y se lleva a una temperatura de 80°C.

10 Para cada ensayo se ajusta el caudal de cloro de manera de mantener constante el potencial, siendo diferente, de un ensayo a otro, el valor del mismo. Al cabo de cinco horas se obtienen los resultados que se han volcado en la Tabla 2 que sigue:

Tabla II

15

	<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>	<u>Muestra 3</u>	<u>Muestra 4</u>
Potencial	530 mV	700 mV	910 mV	950 mV
Rendimiento de disolución de Ni	54,2%	63%	91,3%	89%
20 Rendimiento de transformación de S en Sulfato	5%	5,26%	7,5%	17%

25 Se observa entonces que el aumento del potencial corresponde a un aumento del rendimiento de disolución en lo que se refiere al níquel. Sin embargo, este fenómeno es

acompañado de un aumento del rendimiento de oxidación de azufre en el estado sulfato. Así es que, en este caso particular se deberá compaginar estos dos fenómenos en función de la finalidad que uno se propone alcanzar.

5

Ejemplo 3

10

Este ejemplo, como los dos precedentes, se refiere a la etapa en la cual la mata es atacada de acuerdo a la invención. Más precisamente, se trata de demostrar aquí cual es la influencia sobre la tasa de disolución que ejerce el potencial de la solución luego de esta etapa.

15

20

El producto de partida utilizado en una mata de níquel que presenta una granulometría inferior o igual a 128 micrones, la que se introduce a continuación durante cinco horas en un reactor que contiene una solución de cloruro férrico de 80 g de hierro por litro durante un período total de 7 horas, la mezcla reactiva es mantenida a una temperatura constante de 95°C, siendo regulada la inyección de cloro de manera que permita mantener un potencial preestablecido. Se efectúan tres ensayos en los cuales este potencial es igual respectivamente a 700, 750 y 800 milivoltios con respecto al electrodo a hidrógeno.

25

Para cada uno de estos valores, la tabla III que sigue indica la tasa de disolución del níquel presente en la mata, la tasa de transformación en sulfato del azufre básico contenido en la mata así como el contenido de níquel y de azu-

fre del filtrado obtenido.

TABLA III

	<u>Potencial</u>	<u>700 mV</u>	<u>750 mV</u>	<u>800 mV</u>
5	Tasa de disolución de Ni	74%	87,7%	93,6%
	Tasa de transformación del S	2,6%	5,2%	7,6%
	Contenido del filtrado obtenido			
10	de Ni (g/l)	112,7	132,3	141,0
	de S (g/l)	0,8	1,8	2,6

Según esta tabla se comprueba que la tasa de disolución de níquel, luego de la fase de ataque, aumenta en función del potencial así como la tasa de formación de sulfatos en solución. Los especialistas en la materia comprenderán fácilmente que es fácil elegir el potencial indicado luego del ataque en función de los resultados que se esperan obtener.

Ejemplo 4

Como los precedentes, este ejemplo se refiere a la fase de ataque de la mata, y más particularmente, a la influencia sobre las tasas de disolución que ejerce la concentración de hierro de la disolución de ataque.

El modo operatorio es el mismo que en el ejemplo 3 pero se mantiene aquí el potencial a un valor fijo igual

5 a 750 milivoltios, mientras se efectúan numerosos ensayos haciendo variar el tenor en hierro de la solución de cloruro férrico luego del ataque. Más precisamente, se efectúan tres ensayos con tenores en hierro respectivamente iguales a 20, 60 y 80 gramos/litro. La Tabla IV que sigue, indica la tasa de disolución de níquel, la tasa de transformación de azufre de la mata en sulfato dentro de la solución, en función de la cantidad de hierro introducida, así como el tenor de níquel en sulfato del filtrado.

10

TABLA IV

<u>Cantidad de Fe introducida en g/l</u>	<u>20</u>	<u>60</u>	<u>80</u>
Tasa de disolución del Ni	78,6%	83,6%	87,7%
15 Tasa de transformación del S en sulfato	11,4%	7,2%	5,2%
Tenor de Ni en (g/l) del filtrado	120,4	124,7	132,3
Tenor de S (g/l) del filtrado	4,1	2,5	1,8

20

Este ejemplo muestra que, para un mismo potencial, la tasa de disolución del níquel crece en función del tenor del hierro y en consecuencia la tasa de formación de los sulfatos en la formación obtenida decrece.

Ejemplo 5

25

Este ejemplo, así como el siguiente, se refiere a la realización del procedimiento completo, realizado a con-

tinuación a escala de laboratorio.

Este ejemplo se ilustra muy esquemáticamente por medio de la figura 2 en la que se han volcado las cifras de referencia ya utilizadas para la figura 1.

5 Se introduce mata de níquel preferentemente molida con una dimensión de granos inferior a 125 micrones, a razón de 80 gramos por hora en un reactor (30) donde se suspende la mata introducida con 400 mililitros/hora de una solución de
10 cloruro férrico cuyo origen se precisará más adelante. La mata así puesta en suspensión es introducida en un primer reactor de lixiviación (2) donde permanecerá aproximadamente 6 horas a una temperatura de 95°C, siendo alimentado el reactor (2) en (3) por medio de cloro gaseoso cuyo caudal es seleccionado de manera tal que el potencial de óxido-reduc-
15 ción sea constante e igual a 700 milivoltios en el reactor (2).

 El producto que sale del reactor de lixiviación (2) es introducido a continuación en una instalación de fil-
20 tración (8) de donde sale, por una parte, una solución (32) cuyo tratamiento ulterior será precisado más adelante y, por otra parte, un residuo sólido (33) que se introduce en un dispositivo suspensor (34). En este último, se introduce igualmente en (35), cloruro férrico, cuyo origen será precisado más adelante.

25 La suspensión así obtenida es introducida en se-

guida en un segundo reactor de lixiviación (4), igualmente
mantenido a 95°C, donde permanece durante 6 horas aproxima-
damente. El cloro gaseoso es introducido en ese reactor en
(36), con un caudal tal que el potencial de óxido-reducción
5 sea allí constante e igual a 800 milivoltios. El producto
de esta operación es introducida finalmente en un disposi-
tivo de filtración (6) de donde sale, por una parte, un re-
siduo (7) constituido esencialmente por azufre y por otra
parte, una solución de cloruro ferroso y férrico a razón de
10 400 mililitros por hora que, como se ha dicho más arriba,
es reciclada en (31) a nivel de la instalación (30) de pue-
ta en suspensión de la mata.

Conviene destacar que los reactores de lixivía-
ción (2) y (4) tienen una capacidad del orden de los dos
15 litros y que funcionan en cascada, siendo reciclado en el
segundo el residuo sólido (33) del primero.

Por otra parte, se ha dicho más arriba que el re-
siduo (7) que sale del dispositivo de filtración (6) con-
tiene esencialmente azufre. Sin embargo contiene aún un
20 poco de níquel bajo forma de sulfuro, y este último, des-
pués de su separación del azufre, ya sea por fusión o por
disolución en un solvente tal como el tricloroetileno,
podrá ser reciclado en uno de los dos reactores de lixivía-
ción (2) a (4).

25 La solución nacida del primer reactor de filtra-

ción (8) es oxidada en seguida en (9) en un reactor en el que se introduce cloro en (37) con un caudal tal que el potencial de óxido-reducción de la solución sea constante e igual a 900 milivoltios aproximadamente, lo que asegura una oxidación total del hierro. La solución así oxidada es sometida inmediatamente a una desferrificación parcial en una batería (22) de mezcladoras-decantadoras donde es puesta en contacto con una fase orgánica constituida por fosfato de tributilo diluida en un 50% por un diluyente orgánico del tipo conocido en el comercio bajo la denominación de Solvesso 200. La relación entre el volumen de la fase acuosa y el de la fase orgánica es igual a 1,5, siendo el caudal de fase orgánica de 600 ml/h. La solución acuosa (31) que ha sido así desferrificada parcialmente en (22) es sometida inmediatamente a una purificación total por pasaje a través de una filtración (23a) que contiene resina cambiadora de iones del tipo conocido bajo la denominación comercial de "IRA 400 G". Obteniendo así, por una parte, una solución (39) que contiene esencialmente cloruro férrico y cloruro de cobalto y una solución de níquel purificada (24a) que es electrolizada inmediatamente en (2) para proveer níquel puro (40) y cloro gaseoso (41). Este último es reciclado en (31) hacia el dispositivo de puesta en suspensión de la mata (30), en (3) hacia el primer reactor de lixiviación (2), y en (37) hacia el reactor de oxidación (9).

La fase orgánica que sale de la batería (22) de mezcladores donde se ha cargado con una parte del hierro contenido en la solución acuosa (32), es regenerada en una segunda batería de mezcladores-decantadores (23) donde es puesta en contacto con una solución (24) de ácido clorhídrico de aproximadamente decinormal. Esta última se carga de cloruro férrico contenido en la fase orgánica y puede ser reciclada en (35) hacia la etapa (34) de puesta en suspensión del residuo sólido proveniente, a través de la instalación de filtración (8), del primer reactor de lixiliación (2). La fase orgánica regenerada (43) puede ser utilizada en la primera batería de mezcladoras-decantadoras (22) para desferrificar parcialmente nuevas cantidades de la solución acuosa (32).

Los resultados de análisis dados en las Tablas IVa a IVc que siguen corresponden a la duración de funcionamiento de la instalación de aproximadamente 100 horas continuas y se refieren, por una parte, a la mata de partida (Tabla IVa), y por otra a los residuos obtenidos efectivamente en las dos instalaciones de filtración (8) y (6) (Tabla IVb), y finalmente el análisis de las principales soluciones recuperadas, a saber: (32), (31), (38) y (24a), (Tab.IVc).

TABLA IVa

- análisis de la mata de salida

	<u>Elementos</u>	<u>Contenido en %</u>
5	Ni	77,5
	Co	1,62
	Fe	1,90
	S	17,8

10

TABLA IVb

- análisis de los residuos obtenidos

	<u>Referencias (Fig. 2)</u>	<u>33</u>	<u>7</u>
	<u>Elementos %</u>		
15	Ni	32,7	12
	Co	0,17	0,13
	Fe	0,17	0,15
	S total	46,7	66,9

20

En la tabla anterior, la suma de las diferencias de tenor es de aproxi. 80%. Los 20% restantes corresponden a la humedad.

TABLA IVc
- análisis de las soluciones obtenidas

Referencias	32	31	38	24a	FeCl ₃
<u>(Fig. 2)</u>					
<u>Elementos g/l</u>					
Ni	167,5	53,5	170	160	3,0
Co	2,4	n.d.	2,5	$4,10^{-3}$	n.d.
Fe total	59,0	53,7	4,3	$2,10^{-3}$	56,5
Fe +	51,0	10,0	0	-	n.d.
N +	0,56	1,6	0,05	0,05	0,45
S total	1,25	1,35	1,2		n.d.

n.d. = no determinado.

15 Conviene hacer notar que en este ejemplo el rendimiento de disolución de níquel en la mata de partida es igual a 96%.

Ejemplo 6

20 Este ejemplo es análogo al precedente pero corresponde al modo de realización representado en la parte superior de la figura 1, es decir que las etapas de desferrificación parcial (22) y de purificación total sobre resina (23) son reemplazadas respectivamente por una etapa de desferrificación total por medio de un solvente orgánico y por
25 una etapa de purificación complementaria por medio de una

segunda fase orgánica de purificación. Las etapas anteriores, es decir las de lixiviación y de oxidación que son idénticas a las del ejemplo precedente, serán descritas de manera muy sintética. De todas maneras, las etapas principales del procedimiento según el presente ejemplo son representadas muy esquemáticamente en la figura 3, donde han sido utilizados los mismos números de referencia para designar las etapas o las circulaciones de productos que son idénticos a aquellos de las figuras precedentes.

5

10

Así es que se vuelven a encontrar sucesivamente la puesta en suspensión de la mata (30), la primera lixiviación (2), la primera filtración (8), la segunda lixiviación (4), la segunda filtración (6), la oxidación (9), las extracciones (10) y (14) así como las regeneraciones (11) y (16) con, para esta última, una etapa suplementaria de lavado (16a). Las características de las diversas etapas de intercambio líquido-líquido están dadas en la Tabla V que sigue:

15

TABLA V

	Etapas	Nº de etapas	O/A	Fase de trabajo
5	Extracción de Fe (10)	4	1,5	TBP + SOLVESSO 200 (50/50)
	Regeneración (11)	4	1,5	H ₂ O
	Extracción del Co (14)	4	0,8	TIAO (0,4M en SOLVESSO 200)
	Regeneración (16)	4	8	H ₂ O
10	Lavado (16a)	2	100	H ₂ O

En la tabla V las siglas TBP y TIOA representan respectivamente el fosfato de tributilo y la tri-isooetil-
amina. Hay que mencionar aún que cada una de las etapas de
esta tabla es puesta en práctica a contracorriente, siendo
el caudal de circulación de las fases acuosas igual a 400
ml/h. Finalmente, la expresión O/A representa la relación
entre caudal de la fase orgánica y la de la fase acuosa para
cada etapa. Por otra parte, como se ha dicho más arriba, se
puede deducir en el nivel de la batería de intercambiadores
(11), cloruro férrico puro a razón de 75 ml/h. Es sobreentendido que las soluciones depuradas de cloruro de níquel y de cloruro de cobalto que salen respectivamente de las etapas de extracción (14) y de regeneración (16) pueden ser sometidas a una electrólisis en vista de recuperar los metales

correspondientes, no habiendo sido indicada esta etapa en la figura 3.

La tabla VI que sigue indica los resultados de análisis practicados en diversas soluciones obtenidas luego de este ensayo.

TABLA VI

Referencia (Figura 3)	31	32	35	10a	14a	17	13
Ni g/l	27,6	168	1,3	170	166	0,33	0,07
S g/l	0,65	1,8	0,24	n.d.	n.d.	0,1	0,1
Fe g/l	32,4	36	32	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,02	39,4
Co g/l	0,46	3,6	0,02	3,9	2,10	48,6	0,003
H ⁺ N	0,52	0,7	0,5	0,13	0,14	0,1	0,3

En la Tabla VI se designa con (10a) y (14a) respectivamente la solución desferrificada que sale de la etapa (10) de extracción de hierro y la solución depurada de cloruro de níquel que sale de la etapa de descobaltización (14).

El análisis del residuo final (7) obtenido a la salida de la operación de filtrado (6) que sigue a la segunda lixiviación (4) es el siguiente:

Ni : 12,5%

S : 82,0%

Co : 0,67%

Fe : 0,22%

Por otra parte, es importante mencionar que en este ejemplo el rendimiento medio de lixiviación es de aproximadamente 97%.

Ejemplo 7

5 Este ejemplo se refiere a un ensayo de ataque realizado de manera discontinua en un reactor de 1 m³. Este reactor está equipado con un agitador giratorio de 100 r.p.m., con una rampa de inyección de cloro situada debajo del agitador y con un refrigerante a reflujo encima. Se introducen
10 allí 100 litros de una solución de cloruro de níquel y de cloruro férrico que contiene 118 g/l de níquel y 50 g/l de hierro, siendo llevada esta solución a 95°C. Se introduce allí a continuación 80 Kg. de una mata que contiene 76,2% de níquel, 20% de azufre y 1,6% de hierro y se le inyecta luego,
15 durante 5 horas, 68 Kg. de cloro, siendo mantenido el potencial de óxido-reducción a 700 mV con respecto al electrodo de hidrógeno. Durante la última media hora, el valor del potencial se eleva hasta 77 mV. El carácter exotérmico de la reacción hace subir rápidamente la temperatura que se eleva
20 hasta el punto de ebullición a la presión atmosférica, o sea 107°C. Durante la operación, las calorías son eliminadas por el refrigerante de reflujo. Al final del ensayo se recogen 825 litros de solución que contienen 175 g/l de níquel. El rendimiento de disolución del níquel es de 96,7, mientras
25 que solamente el 2% del azufre es solubilizado bajo forma

de sulfato.

Ejemplo 8

(estudio de la extracción del cloruro férrico por medio de TBP a partir de soluciones de níquel-hierro poco ácidas).

5 Este estudio se efectuó poniendo en contacto 200
cm³ de una fase orgánica compuesta por 50% de TBP y por 50%
de SOLVESSO 150 con 200 cm³ de una fase acuosa que contiene
10 cloruro de níquel, de hierro férrico e hidrógeno. Estas dos
fases son agitadas durante un cuarto de hora a temperatura
ambiente. La fase orgánica es luego puesta en contacto con
200 cm³ más de la fase acuosa. La operación se repite tantas
15 veces como sea necesario para que la composición de la
fase acuosa no se modifique por la puesta en contacto con
la fase orgánica. A continuación se analiza la fase orgánica.

20 Los resultados obtenidos se consignan en las ta-
blas siguientes. La concentración de níquel en la fase or-
gánica, siempre sensiblemente cero, no figura en estas ta-
blas.

20

Composición de la fase acuosa en g/l			Composición de la fase orgánica en g/l	
ion Ni ⁺⁺	ion H ⁺	ion Fe ³⁺	ion Fe ³⁺	ion H ⁺
0	0,100	0,100	0,0100	0,0000
0	0,100	1,000	0,1200	0,0000
0	0,100	10,000	1,0000	0,0010
0	0,100	50,000	4,0000	0,0600
0	0,100	100,000	26,0000	0,1500
0	0,100	150,000	51,0000	0,2000
0	0,300	0,100	0,0150	0,0000
0	0,300	1,000	0,2000	0,0000
0	0,300	10,000	1,5000	0,0030
0	0,300	50,000	11,0000	0,1750
0	0,300	100,000	29,0000	0,3200
0	0,300	150,000	48,0000	0,3000
0	0,500	0,100	0,0200	0,0000
0	0,500	1,000	0,2500	0,0000
0	0,500	10,000	2,0000	0,0050
0	0,500	50,000	15,0000	0,3000
0	0,500	100,000	30,0000	0,4000
0	0,500	150,000	45,0000	0,3500

Composición de la fase acuosa en g/l			Composición de la fase orgánica en g/l	
ion Ni ⁺⁺	ion H ⁺	ion Fe ³⁺	ion Fe ³⁺	ion H ⁺
100,000	0,100	0,100	0,1500	0,0000
100,000	0,100	1,000	1,5000	0,0200
100,000	0,100	10,000	10,0000	0,1250
100,000	0,100	50,000	40,0000	0,1500
100,000	0,100	100,000	60,0000	0,1200
100,000	0,100	150,000	70,0000	0,870
100,000	0,300	0,100	0,3500	0,0500
100,000	0,300	1,000	3,5000	0,1400
100,000	0,300	10,000	12,0000	0,3100
100,000	0,300	50,000	30,0000	0,3800
100,000	0,300	100,000	46,0000	0,3000
100,000	0,300	150,000	63,0000	0,2750
100,000	0,500	0,100	0,6000	0,0700
100,000	0,500	1,000	6,0000	0,2000
100,000	0,500	10,000	22,0000	0,4100
100,000	0,500	50,000	37,0000	0,6000
100,000	0,500	100,000	49,0000	0,4500
100,000	0,500	150,000	60,0000	0,4000

Composición de la fase acuosa en g/l			Composición de la fase orgánica en g/l	
ion Ni ⁺⁺	ion H ⁺	ion Fe ³⁺	ion Fe ³⁺	ion H ⁺
200,000	0,100	0,100	0,3000	0,0000
200,000	0,100	1,000	2,0000	0,1100
200,000	0,100	10,000	21,0000	0,1670
200,000	0,100	50,000	51,0000	0,3600
200,000	0,100	100,000	67,0000	0,1100
200,000	0,100	150,000	71,0000	0,0600
200,000	0,300	0,100	0,6000	0,0000
200,000	0,300	1,000	5,5000	0,1100
200,000	0,300	10,000	29,0000	0,3300
200,000	0,300	50,000	46,0000	0,4750
200,000	0,300	100,000	64,0000	0,2600
200,000	0,300	150,000	68,0000	0,2000
200,000	0,500	0,100	1,2000	0,1000
200,000	0,500	1,000	12,0000	0,2800
200,000	0,500	10,000	32,0000	0,4250
200,000	0,500	50,000	45,0000	0,6000
200,000	0,500	100,000	54,0000	0,3500
200,000	0,500	150,000	64,0000	0,2500

En las tablas precedentes se puede comprobar que en presencia de una cantidad de níquel (100 a 200 g/l de níquel), la extracción del hierro varía en función inversa de la concentración del ácido. Este punto es importante ya que permite demostrar que en el procedimiento según la invención, debido a la débil acidez, se puede saturar el solvente de manera más importante, utilizando las relaciones entre la fase orgánica y la fase acuosa débiles (O/A).

Como ha sido demostrado por el ejemplo precedente, la extracción del hierro y la del ácido clorhídrico no están en una relación estequiométrica. Más precisamente se puede extraer más hierro que ácido (cantidades expresadas en mol), regulando la relación de las fases orgánica y acuosa.

De esta manera, para una solución poco ácida, se satura el solvente con hierro de manera de minimizar la co-extracción del ácido clorhídrico utilizando las relaciones O/A débiles.

Ejemplo 9

(Estudio de los diferentes factores que influyen sobre la disolución de la mata).

Lixiviación discontinua en un reactor de 2 litros:

Parámetros operatorios

	<u>Ensayo Nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
	Potencial en milivoltios	700	700	700
5	Granulometría	<125 μ	<600 μ	<600 μ
	Temperatura	95 $^{\circ}$	ebullición	95 $^{\circ}$
	Concentración en Fe	50 g/l	50 g/l	50 g/l
	Gaudal de introducción de la mata	80 g/h	80 g/h	80 g/h
	Tiempo de reacción	7 h	7 h	7 h
10	% S.	19,4	20	17,1

Resultados analíticos

		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
15	Filtrado Ni g/l	99	115,9	78,9
	S g/l	1,64	0,9	1,1
	H ⁺ (1)	0,25N	< 0,1N	< 0,1N
	Residuo Ni %	50	38,3	64,6
20	S %	38	50	34

(1) El ataque se efectúa discontinuamente, y la acidez es la debida al ataque, es decir, la diferencia entre la acidez del filtrado y la de la solución inicial del cloruro férrico.

25

	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Tasa de disolución de Ni			
Cálculo A <u>Ni en filtrado</u>	0,67	0,77	0,60
Ni filtr. + Ni residuo			
5 Cálculo B 1 - <u>% Ni residuo x % S mata</u>		0,82	0,58
<u>% Ni mata x % S residuo</u>			
Tasa de formación de S en el filtrado			
<u>S en el filtrado</u>	0,06	0,04	0,04
S filtrado + S residuo			

10

Conclusión

- Influencia de la granulometría: por las mismas condiciones de ataque ya que la granulometría aumenta de 125 μ a 600 μ y la tasa de disolución del níquel disminuye en 0,1 mientras la selectividad de la disolución del níquel frente a la del azufre aumenta.
- Influencia de la temperatura: la ebullición parece favorecer el ataque del níquel cuando se opera discontinuamente; pero en forma continua, luego que se lixivia la ebullición, hay formación de espuma que se derrama por el desborde, quedando la mata intacta.
- Influencia del tenor en 3 de la mata: la disminución de 2% del contenido de azufre disminuye la reactividad de la mata.

25

Ejemplo 10

Desplumbificación electrónica).

5 La electrólisis se efectuó en una célula paralele-
pipédica con separación de compartimientos catódicos y anó-
dicos por diafragmas colocados en chicana. En cada uno de
los tres compartimientos catódicos, la agitación de la solu-
ción es efectuada por un difusor de aire comprimido. El
aire comprimido llega por el doble fondo de la célula y es
dispersado a través de una tela igual a la utilizada para
10 los diafragmas.

La célula está formada por cuatro ánodos y tres
cátodos dispuestos en los tres intervalos determinados por
los cuatro ánodos y seis diafragmas.

15 Los cátodos están formados de cuatro bandas de
trenzas metálicas, más comunmente llamadas "Multiknit" de
acero inoxidable 18/8 con 3% de molibdeno. La dimensión
del cátodo es de 15 cm por 15 cm y la superficie catódica
proyectada es de $2,25 \text{ dm}^2 \times 2 = 4,50 \text{ dm}^2$.

Los ánodos son de níquel de gran pureza.

20 Dimensiones de la célula:

Longitud : 17 cm

Ancho : 15 cm

Altura : 36 cm

Anodo de níquel : 27 cm x 14 cm

25 Cátodo "KNIT" inox. : 15 cm x 15 cm

Superficie catódica : $2 \times 2,25 = 4,50 \text{ dm}^2$

Espesor del compartimiento anódico : 1,5 cm

Espesor del compartimiento catódico : 2,0 cm

Condiciones operatorias

5

Densidad de la corriente aparente : 66 A/m^2

Tensión en los bornes de la célula : 0,50 a 0,55 V

Tensión ánodo-cátodo : 0,30 a 0,40 V

Temperatura : 80°C

pH : 3 a 4

10

Se llena la célula de solución a tratar y luego se pone en marcha la electrólisis con diferentes caudales.

De las dos tablas que siguen, la primera indica la concentración de plomo que sale de la célula al cabo de lapsos variables medidos a partir de la puesta en marcha de la electrólisis y la segunda tabla indica la concentración de plomo en cada compartimiento en régimen estacionario.

15

20

<u>Caudal</u>	<u>Tiempo</u>	<u>0</u>	<u>5'</u>	<u>10'</u>	<u>20'</u>	<u>30'</u>
241/h	(Pb)mg/l	12,0	2,0	1,5	1,0	0,5
521/h	(Pb)mg/l	14,0	3,0	3,0	2,5	2,5
811/h	(Pb)mg/l	10,0	-	4,0	4,0	4,0

Caudal	Compartimiento catódico	Entrada	1	2	3
	241/h		12 mg/l	4,0 mg/l	2,0 mg/l
521/h		14 mg/l	6,5 mg/l	3,5 mg/l	2,5 mg/l

5

10

Para un caudal de 241/h, la solución de cloruro de níquel es totalmente desplumbificada y la pérdida de níquel es de 0,19%.

Energía eléctrica consumida en los bornes de la célula:

$$9 \text{ A.h.} \times 0,5 \text{ V} = 4,5 \text{ W.h}$$

15

Energía eléctrica devuelta a la unidad de volumen de solución:

$$\frac{4,5}{24} = 0,19 \text{ W.h/l}, \text{ es decir } 0,10 \text{ kWh/m}^3$$

Ejemplo 11

20

(Purificación por extracción líquido-líquido).

Este ejemplo se refiere a la purificación de una solución de cloruro de níquel que contiene cromo y aluminio por medio de EHPA diluido al 10% en Escaid.

25

A temperatura ambiente, se efectúa un contacto de la fase acuosa con la fase orgánica dentro de una ampolla

de decantación, siendo la relación de los volúmenes iguales a una parte de fase acuosa por cuatro partes de fase orgánica.

5 Este ejemplo está destinado a mostrar la influencia del pH sobre la extracción del cromo y del aluminio.
Composición de la solución acuosa a purificar:

Níquel 200 g/l
Aluminio 7 mg/l
Cromo 6,4 mg/l

10

pH de la solución acuosa a purificar	2,0	2,5	3,0	3,5	4
Composición de la fase acuosa después de su contacto con el solvente					
Al mg/l	<1	<1	<1	<1	<1
Cr mg/l	0,8	0,5	1,1	0,8	0,5
Rendimiento de depuración					
Al en %	85<	85<	85<	85<	85<
Cr en %	85	92	82	85	92

15

20

25 Este ejemplo muestra la posibilidad de extraer el cromo y el aluminio de una solución de cloruro de níquel na-

cida del ataque a la mata después de una desferrificación y una descobaltización de la solución por medio de solventes.

Ejemplo 12

(Purificación por separación sobre resina).

5 Este ejemplo tiende a demostrar el nivel de depuración de una solución de cloruro de níquel que contiene cromo y aluminio por simple agitación de esta solución, cuyos principios activos están constituidos por D2 EHPA (ácido dietil-hexil fosfórico).

10 Los iones H^+ de la resina son intercambiados por los iones Ni^{+2} a pH 5. Inmediatamente se ponen en contacto 20 ml de resina bajo forma de $(D2 EHPA)_2Ni$ con 25 ml de solución de $NiCl_2$ que se ha de purificar.

15 Se efectuaron cuatro ensayos con pH de la solución a purificar comprendido entre 2,5 y 4. Los resultados son los siguientes:

pH de la solución a purificar	2,5	3,0	3,5	4,0
Solución a purificar				
Impurezas introducidas				
	Al	0,14 mg		
	Cr	0,128 mg		

20

5	Solución purificada				
	Impurezas contenidas				
	Al mg	<0,080	<0,030	<0,030	<0,030
	Cr mg	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
10	Rendimiento de depuración				
	en %				
	Al	78 <	78 <	78 <	78 <
	Cr	92 <	92 <	92 <	92 <

Este ejemplo demuestra que se pueden reemplazar los iones Ni fijos bajo forma de $(D2\ EHPA)_2Ni$ por los iones cromo y aluminio contenido en la solución de cloruro de níquel a purificar.

Ejemplo 13

(Purificación por percolación sobre resina).

Una resina cuyos principios activos están constituidos por D2 EHPA es tratada con una solución de cloruro de níquel de pH 5 de manera de reunir la totalidad de los principios activos bajo forma de $(D2\ EHPA)_2Ni$.

La percolación de $NiCl_2$ de pH 3,3 nos permite calcular la capacidad de esta resina para las impurezas Cr - Al - As - Zn.

Un "b.v." es el volumen aparente de la cantidad de

resina seca utilizada.

Velocidad de percolación 3 bv/h

Temperatura ambiente

Lecho de resina 200 ml en una columna de 700 mm de altura

5

Composición de la solución a purificar:

Ni 200 g/l

Cr 6,4 mg/l

Al 7 mg/l

10

Zn 7 mg/l

As 10 mg/l

pH 3,3

Composición de la solución percolada:

15

	Cr mg/l	Al mg/l	Zn mg/l	As mg/l
1 bv	< 0,3	< 1	0,7	< 0,3
2	"	"		
3	"	"		
4	"	"		
20	5	"	3,8	< 0,3
6	"	"		
7	"	"		
8	"	"		
9	"	"		
25	10	"	5,7	< 0,3

Capacidad de la resina:

Superior o igual a 30 mg de cromo o de aluminio por litro de resina a 10 bv.

5

Superior o igual a 48 mg de arsénico por litro de resina a 10 bv.

Superior o igual a 6,5 mg de zinc por litro de resina a la bv.

Ejemplo 14

(Purificación por parcelación sobre resina).

10

Este ejemplo y el siguiente se refiere al ciclo completo de reposición del medio, agotamiento, elución, que representa la purificación de la solución de cloruro de níquel a escala de laboratorio.

Resina 1 bv = 200 ml

15

Temperatura = 70°C

Reposición del medio por percolación de NiCl_2 de pH 4

Los iones de la resina son cambiados totalmente por los iones Ni^{++} con formación de $(\text{D2EHPA})_2\text{Ni}$.

Velocidad de percolación : 6 bv/h

20

Volumen percolado : 60 bv

Agotamiento:

Velocidad de percolación : 2 bv/h

Volumen percolado : 80 bv

Elución:

Velocidad de elución : 2 bv/h

HCl 6N volumen percolado : 10 bv

H₂O : enjuagar hasta que desaparezcan los
iones de H⁺ - 3 bv

5

Resultados

Agotamiento

10

Volumen	Cr mg/l	Al mg/l	As mg/l
10 bv	<0,8	<2	0,35
20 bv	"	"	0,10
30 bv	"	"	0,15
40 bv	<0,6	"	0,55
50 bv	"	"	0,90
60 bv	"	"	
70 bv	"	"	
80 bv	<0,4	"	0,20

15

20

Elución

HC16N

5

10

15

Volumen	Cr mg/l	Al mg/l	As mg/l
1 bv	65	625	
2 bv	79,5	174	53,8
3 bv	86	71	47,3
4 bv	62,5	46	6
5 bv	30,5	22	2
6 bv	19	13	0,9
7 bv	12	8	0,4
8 bv	7	5	0,4
9 bv	5,3	3,5	<0,05
10 bv	4,3	2,5	<0,05

Ejemplo 15

(Purificación por percolación sobre resina).

20

Como el ejemplo precedente, éste se refiere al ciclo completo del funcionamiento de la resina pero la reposición del medio es efectuada por medio de NaCl

Resina : 1 bv = 200 ml

Temperatura: 40°C

Por percolación de NaCl a 100 g/l y pH 7

25

El D2 EHPA de la resina inicial se presentará luego bajo forma de una mezcla de D2 EHPA bajo forma H⁺ y de

(D2 EHFA)Na

Velocidad de percolación : 2 bv/h

Volumen percolado : 10 bv

Agotamiento:

5 Velocidad de percolación : 2 bv/h

Volumen percolado : 190 bv

Elución: Velocidad de elución : 2 bv/h

HC16N Volumen de elución : 10 bv

H₂O C/s hasta desaparición de los iones H⁺

10

Resultados

Agotamiento

15

20

25

Volumen	Cr mg/l	Al mg/l	As mg/l
10 bv	< 0,7	< 3	
20 bv	"	"	
30 bv	"	"	
40 bv	< 0,8	< 2,6	
50 bv	"	"	
60 bv	"	"	
70 bv	"	"	
80 bv	"	"	
90 bv	"	"	
100 bv	"	"	
110 bv	"	< 2	

5

120 bv	< 0,8	< 2	< 0,4
130 bv	"	"	"
140 bv	"	"	"
150 bv	"	"	"
160 bv	"	"	"
170 bv	1,2	"	"
180 bv	2,3	"	"
190 bv	3,1	2	"

10

Elución

15

Volumen	Cr mg/l	Al mg/l	As mg/l
1 bv	190	840	270
2 bv	310	200	130
3 bv	52,5	24	1,4
4 bv	18,5	8	2,3
5 bv	8,3	2,3	2,0
6 bv	4,5	1,3	
7 bv	3	< 0,4	
8 bv	2	"	
9 bv	1,5	"	
10bv	1,3	"	

20

Balance de las impurezas

		<u>Entrantes</u>	<u>Eluidas</u>
	Cr	190	144
5	Al	214	119

Este ensayo demuestra que la depuración de la solución de cloruro de níquel que contiene cromo, aluminio y arsénico es total a 190 hv.

Ejemplo 16

10 Este ejemplo corresponde a la puesta en práctica del procedimiento completo según la figura anexa.

15 Los caudales y los resultados de análisis volcados en las tablas siguientes corresponden a los lapsos de funcionamiento de la instalación de aproximadamente 100 horas continuas y se refieren, por una parte, a la mata de partida y por otra al residuo obtenido efectivamente en la instalación de filtración y finalmente al análisis de las principales soluciones recuperadas.

20 De acuerdo a los datos contenidos en las tablas se puede indicar que la tasa de disolución del níquel contenido en la mata es por lo menos igual a 99,5%, que es necesario agregar en el circuito de cloro 2Kg/h de cloro además de aquel producto destinado a la electrólisis y que el reactor 53 consume 2,7 Kg/h de cloruro de bario. En consecuencia, la purificación de zinc no figura.

25 Al llevar a la práctica el objeto de la invención

podrán introducirse modificaciones y mejoras sin escapar por ello a su alcance de protección que queda definido, en lo fundamental, por las reivindicaciones siguientes.

5

	COMPOSICION Y CAUDAL DE			
	La mata que entra en el reactor 2	La purificación 13	Azufre nacido del reactor 50	Niquel electrolítico nacido de 18
Niquel	77%	-	2%	99,97%
Azufre	18%	-	-	5 ppm
Sulfato	-	-	-	
Hierro	2,4%	40g/l	-	10 ppm
Cobalto	1,8%	-	-	10 ppm
Cobre	0,024%	-	-	5 ppm
Zinc	0,002%	-	-	5 ppm
Plomo	0,003%	-	-	5 ppm
Cromo	0,001%	-	-	5 ppm
Arsénico	0,002%	-	-	5 ppm
Aluminio	0,003%	-	-	5 ppm
Protón(H ⁺)	-	0,3N	-	-
Caudal	40 Kg/h	18/h	7,5Kg/h	-

	COMPOSICION Y CAUDAL DE LA SOLUCION AGUOSA NACIDA DE LA INSTALACION (en gr/l)							
	9	10	14	53	51	52	11	16
Niquel	200	200	200	200	200	200	-	-
Azufre	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfato	10	10	10	1	1	1	-	-
Hierro	56	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	50	-
Cobalto	4,6	4,6	0,001	0,001	0,001	0,001	-	46
Cobre	0,064	0,64	0,001	0,001	0,001	0,001	-	0,63
Zinc	0,005	0,005	0,001	0,001	0,001	0,001	-	-
Plomo	0,007	0,007	0,007	0,007	0,0004	0,0004	-	-
Cromo	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,0005	-	-
Arsénico	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,0005	-	-
Aluminio	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,0005	-	-
Protón(H ⁺)	0,4	0,03	0,03	0,03	0,003	0,003	0,3	-
Caudal	150l/h	150l/h	150l/h	150l/h	150l/h	150l/h	150l/h	150l/h

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.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de matas de níquel, caracterizado porque comprende, sucesivamente, las etapas de:

- 5 a) Atacar a la mata en estado fraccionado por cloro en medio acuoso en presencia de una mezcla de cloruro ferroso y férrico;
- 10 b) Eliminar, por lo menos parcial, el hierro que está contenido en la solución obtenida en la etapa a) precedente, realizándose esta eliminación poniendo en contacto la mencionada solución con una fase orgánica de intercambio líquido-líquido;
- 15 c) Eluir la mencionada fase orgánica de intercambio líquido-líquido poniéndola en contacto con una primera fase acuosa de regeneración;
- d) Eliminar otros metales diferentes al níquel, contenidos en la solución resultante de la etapa b) de eliminación del hierro; y
- 20 e) Electrólizar la solución surgida de la etapa d) precedente, con depósito de níquel puro en el cátodo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la mencionada mata en estado fraccionado presenta una granulometría comprendida entre los 100 y los 2.000 micrones.

25 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,

5 caracterizado porque la mencionada etapa a), de ataque
de la mata, se efectúa poniendo esta última en suspensión
en una primera solución de cloruro de hierro, introduciendo
la suspensión obtenida en un reactor de primera lixiviación
10 en la cual se inyecta cloro, sometiendo el producto de la
mencionada primera lixiviación, a una primera operación de
separación sólido-líquido con producción, por un lado, de
una solución de lixiviación y por otro, de un primer residuo
sólido, poniendo el mencionado primer residuo sólido en sus-
15 pensión en una segunda solución de cloruro de hierro, intro-
duciendo la solución obtenida en un reactor de segunda lixi-
viación, en el cual se inyecta igualmente cloro y, final-
mente, sometiendo el producto de la mencionada segunda lixi-
viación a una segunda operación de separación de sólido-lí-
20 quido con producción por un lado, de un segundo residuo só-
lido y por otro, de una solución que es reciclado para ser-
vir de primera solución de cloruro de hierro.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, ca-
25 racterizado porque la mencionada solución de lixiviación
está sometida a una oxidación por cloro antes de sufrir la
mencionada etapa b) de eliminación de hierro.

5. Procedimiento según la reivindicación 4, ca-
30 racterizado porque la mencionada solución de lixiviación
contiene de 5 a 100 gramos de hierro por litro.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, ca-

100

racterizado porque la mencionada solución de lixiviación contiene aproximadamente 50 gramos de hierro por litro.

5

7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mencionada etapa b) de eliminación del hierro contenido en la mencionada solución de lixiviación se realiza de manera de eliminar la totalidad del hierro contenido en la mencionada solución de lixiviación.

10

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la mencionada etapa b) de eliminación del hierro se efectúa de manera de dejar en la mencionada solución de lixiviación, una cantidad de hierro correspondiente, sensiblemente, a la que estaba inicialmente presente en la mencionada mata.

15

9. Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la mencionada etapa b) de eliminación del hierro se efectúa por puesta en contacto de la mencionada solución de lixiviación con una fase orgánica que contiene fosfato de tributilo y un diluyente aromático.

20

10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la mencionada primera fase acuosa de regeneración es reciclada por lo menos parcialmente para servir de segunda solución de cloruro de hierro después de haber sido utilizada para la solución c) de la mencionada fase orgánica de intercambio

25

líquido-líquido.

5 11. Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se deduce de la mencionada primera fase acuosa de regeneración una cantidad de cloruro de hierro que corresponde sensiblemente a la cantidad de hierro presente en la mata de partida, después que la fase acuosa ha sido utilizada para la elución c) de la mencionada fase orgánica de intercambio líquido-líquido.

10 12. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la mencionada etapa d) de eliminación de los metales distintos del níquel se efectúa por puesta en contacto de la mencionada solución resultante de la etapa b) de eliminación del hierro con una segunda fase orgánica de intercambio líquido-líquido.

15 13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la mencionada segunda fase orgánica de intercambio líquido-líquido contiene tri-isooctilamina y un diluyente aromático.

20 14. Procedimiento según la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque se trata la mencionada segunda fase orgánica de intercambio líquido-líquido por puesta en contacto con una segunda fase acuosa de regeneración.

25 15. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque la mencionada etapa d) de eliminación de metales diferentes al hierro se efectúa por puesta en



contacto de la mencionada solución resultante de la etapa b) de eliminación del hierro, con una resina cambiadora de iones fuertemente básica.

5 16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque la mencionada resina cambiadora de aniones por puesta en contacto con una segunda fase acuosa de regeneración.

10 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el cloro desprendido luego de la mencionada etapa e) de electrólisis es reciclado hacia las operaciones de ataque de la mata y de oxidación de la solución de lixiviación.

15 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque el mencionado segundo residuo sólido es tratado para recuperar el azufre que contiene.

20 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque se trata las mencionadas primeras y segundas fases acuosas de regeneración en vista de la recuperación de valores metálicos que contienen.

25 20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque se somete el residuo de lixiviación a una percolación por medio de una solución de cloruro férrico.

pey

21. Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque la mencionada solución de cloruro férrico proviene de la etapa c) de regeneración del fosfato de tributilo.

5 22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque se somete la solución níquel-hierro nacida de la etapa d) a una electrólisis parcial a ánodo soluble en níquel.

10 23. Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque el depósito de níquel y de plomo obtenido en la mencionada electrólisis parcial es sometido a un ataque nítrico seguido de una alcalinización hasta llegar a un pH superior a 9.

15 24. Procedimiento según la reivindicación 22 ó 23, caracterizado porque la solución de níquel-hierro proveniente de la etapa de desplumbificación es puesta en contacto con una tercera fase orgánica que contiene un diéster de ácido ortofosfórico.

20 25. Procedimiento según la reivindicación 24, caracterizado porque el mencionado di-éster de ácido ortofosfórico es del ácido di-2-etil-hexil fosfórico.

26. Procedimiento según la reivindicación 24 ó 25, caracterizado porque la mencionada tercera fase orgánica es una fase líquida.

25 27. Procedimiento según la reivindicación 24 ó



25, caracterizado porque la mencionada fase orgánica es una resina intercambiadora de iones.

5 28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 27, caracterizado porque se agrega después de la etapa c) a la solución níquel-hierro cloruro de bario en cantidades ligeramente inferiores a la cantidad estequiométricamente necesaria para precipitar la totalidad de los iones sulfato de la mencionada solución níquel-hierro.

10 29. Procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de matas de níquel, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 71 hojas escritas a máquina por una sola cara.

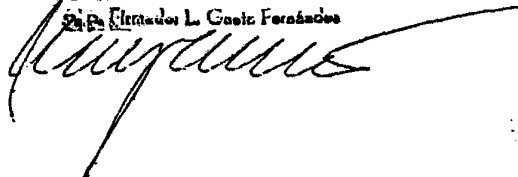
15

19 Mayo 1976

Madrid,

SOCIETE METALLURGIQUE LE NICKEL-SLN

L. GOMEZ RUCIO Y GOMEZ
S. R. L. GOMEZ RUCIO Y GOMEZ



per

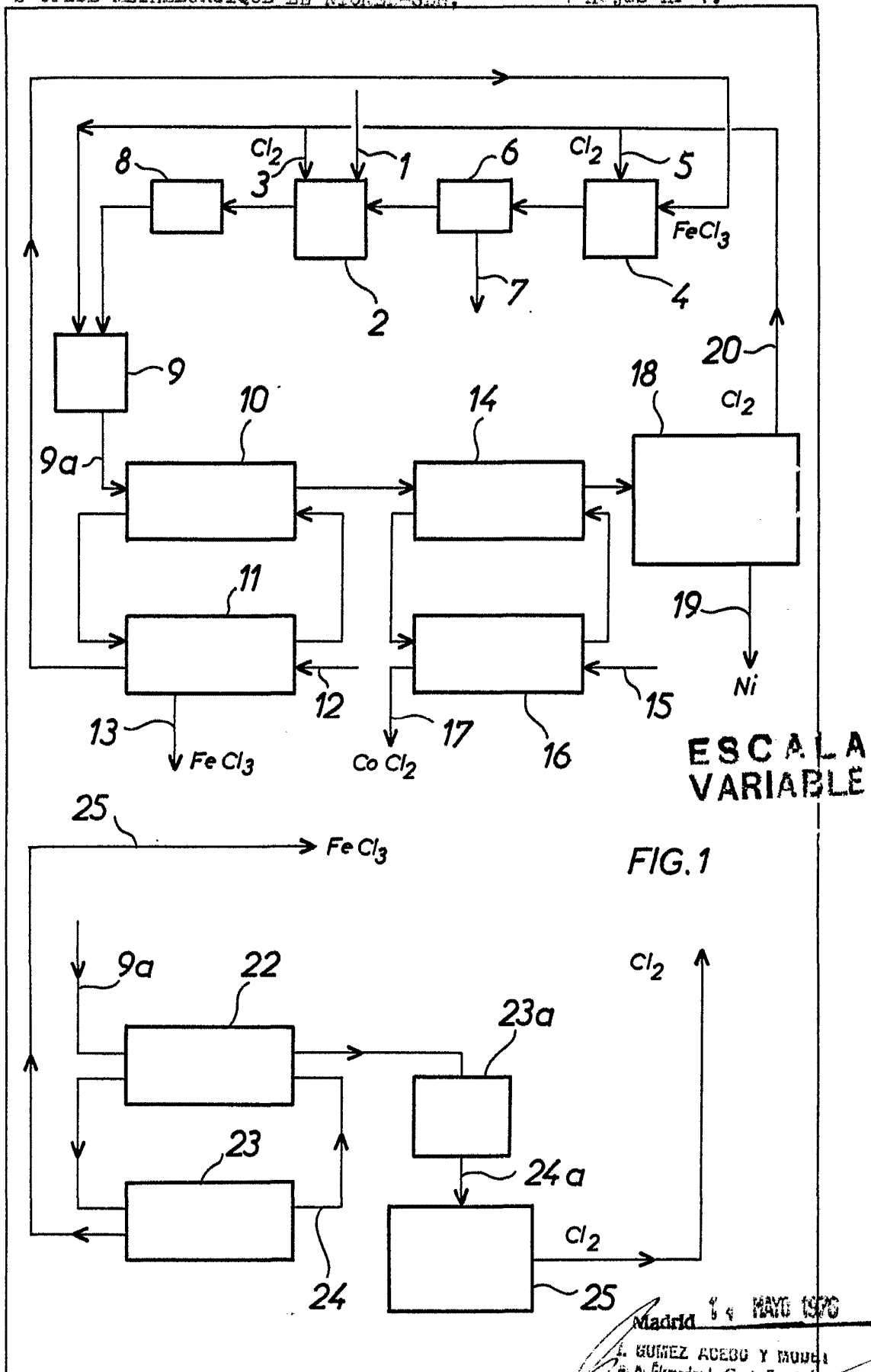
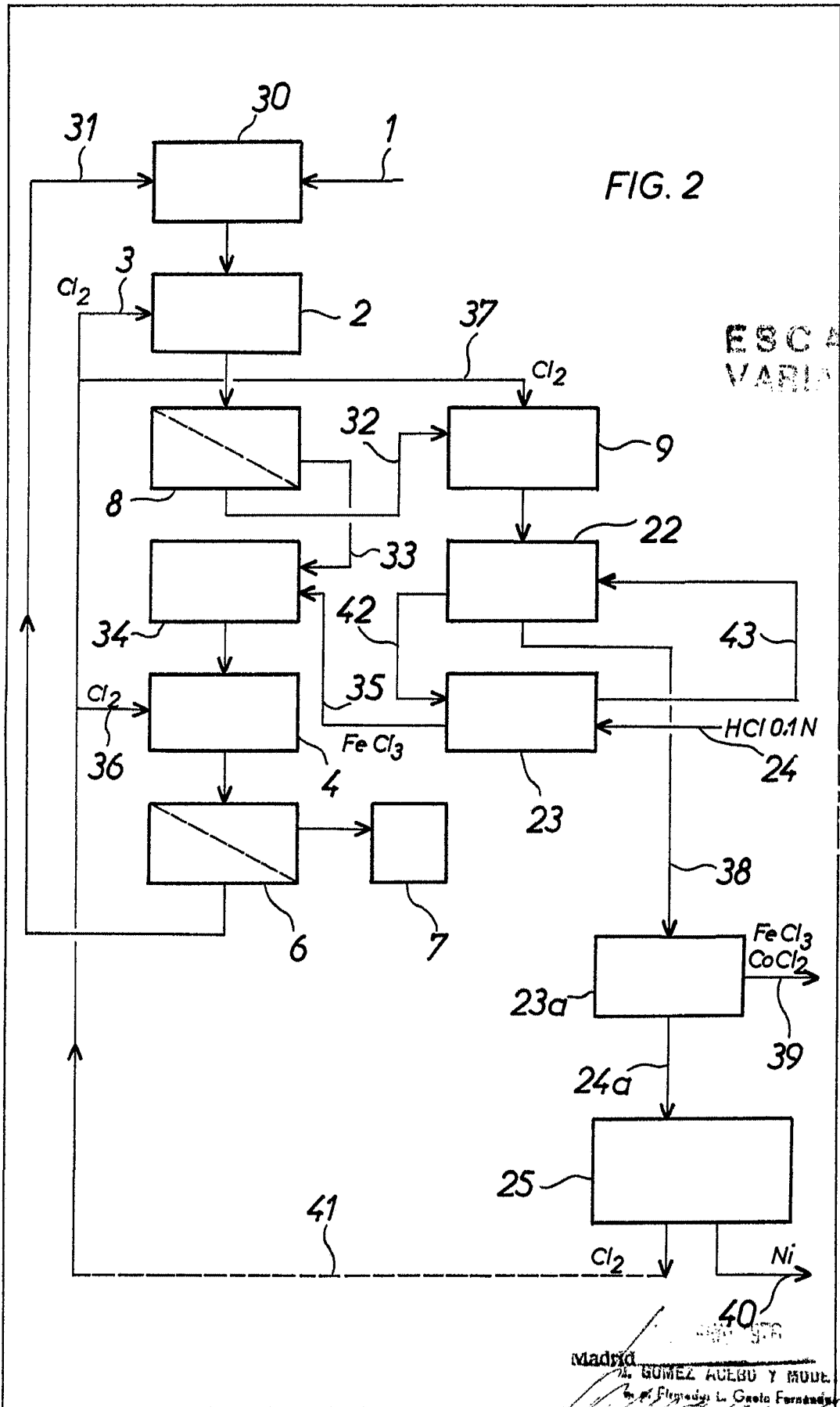


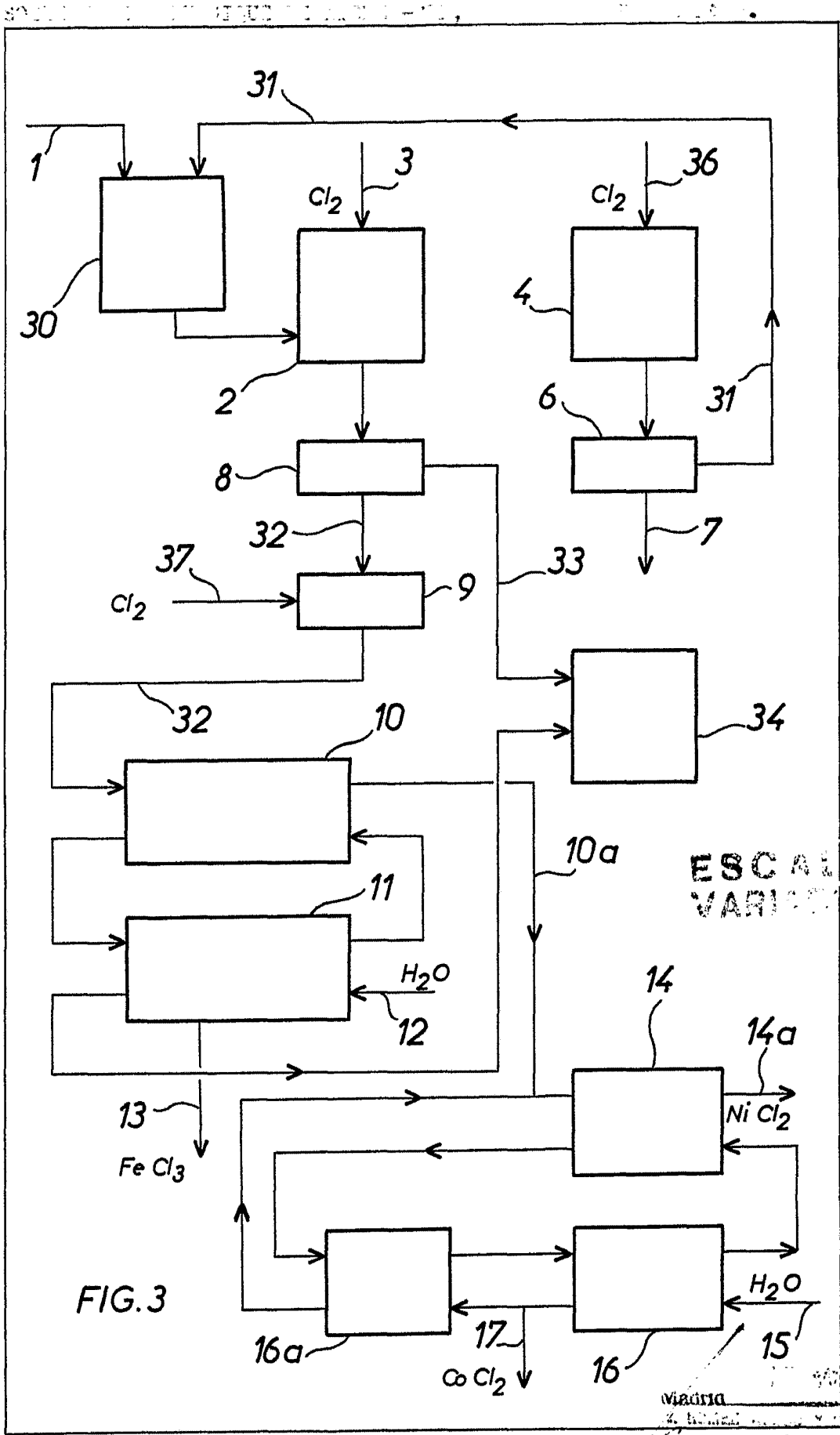
FIG. 1

Madrid 14 MAYO 1976
L. GONZALEZ ACEBO Y TORRES
C/ Alameda de Guzmán, 10



ESCALA
VARIABLE

Madrid
GOMEZ AQUEBU Y MUÑOZ
Ingenieros de Camión L. Gasto Fernández



VIGILIA
 S. HERNANDEZ

Handwritten signature or notes

