

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES	11	NUMERO	448460 [®] A1
	21	FECHA DE PRESENTACION	
	22		2-6-76

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.094
K 902 SPA

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
75/06598	4-6-75	Holanda
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	Cd2B;G2SC	
64 TITULO DE LA INVENCION		
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE UNA SOLUCION ACUOSA DE SULFATO DE ZINC"		
71 SOLICITANTE (S)		
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Carel van Bylandtlaan 30, La Haya, Holanda		
72 INVENTOR (ES)		
Jan Willem Meulemans		
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		

1

5

10

15

El procedimiento se refiere a la purificación de soluciones acuosas de sulfato de zinc destinadas a la producción de zinc por electrólisis. Tales soluciones contienen usualmente 100-180 gramos de zinc por litro.

20

Tales soluciones son preparadas generalmente lixivando mineral de zinc tostado con ácido sulfúrico. El mineral de zinc tostado consiste principalmente en óxido de zinc (fácilmente soluble en ácido sulfúrico) y ferritas de zinc (no solubles fácilmente en ácido sulfúrico), y contiene además cantidades secundarias de otros compuestos metálicos solubles en ácido sulfúrico, así como también com-

25

30

1 ponentes insolubles (tales como $PbSO_4$, $AgCl$, SiO_2 , $CaSO_4$).
Durante la lixiviación, los últimos componentes no pasan a
formar parte de la solución y consiguientemente no desempe-
ñan ningún papel adicional.

5 Son utilizables diversos métodos para la lixi-
viación. En general, se pretende hacer que la máxima can-
tidad de zinc procedente del mineral tostado se disuelva,
haciéndose uso, entre otras cosas, de ácido sulfúrico ca-
liente con el fin de hacer que se disuelvan las ferritas
10 de zinc que no sean fácilmente solubles. El resultado de
ello, no obstante, es que también el hierro entra en solu-
ción.

Para la preparación de zinc por electrólisis de
soluciones de sulfato de zinc, se requieren soluciones de
15 sulfato de zinc con pureza comparativamente elevada. Es
importante principalmente eliminar el hierro disuelto des-
de la solución, ya que el hierro perturba la electrólisis.

Se conocen diversos métodos para la eliminación
del hierro. Es posible, por ejemplo, precipitar ampliamen-
20 te el hierro en forma de jarosita o goethita y precipitar
subsiguientemente el residuo final de hierro en forma de
hidróxido. Los precipitados pueden ser eliminados por fil-
tración. Durante la eliminación del hierro también desapa-
recen, desde la solución al menos parcialmente los elemen-
25 tos Pb , Ag , As y Sb .

1

Después de la eliminación del hierro la solución contiene generalmente todavía impurezas que pueden ser clasificadas en dos grupos. El primer grupo comprende los elementos Cu, Cd, Ni, Pb, Co, y Tl, que afectan desfavorablemente el rendimiento de la corriente durante la electrólisis. El segundo grupo comprende elementos tales como Na, Ca, Mg, Mn, Cl y F, que no son perjudiciales con tal que su concentración en la solución no sea demasiado elevada. No obstante, usualmente estos elementos no están presentes en concentraciones perjudiciales.

Por lo tanto la solución debe ser purificada adicionalmente con el fin de eliminar los elementos Cu, Cd, Ni, Pb, Co y Tl en el mayor grado que sea posible. El invento se refiere a esta purificación adicional.

Dado que los elementos en cuestión son más electropositivos que el zinc, deberá ser posible precipitar estos elementos desde la solución añadiendo polvo de zinc a la solución. No obstante, se ha encontrado que es posible precipitar Co en un grado suficiente de esta manera.

No obstante, de acuerdo con la solicitud de patente holandesa 7208722 se ha encontrado que es posible la precipitación de Co con polvo de zinc si la solución contiene Cu juntamente con As, Sb ó Sn. Las combinaciones más acostumbradas son Cu + Sb y Cu + As. La eliminación de Co requiere entonces considerables cantidades de cobre, a sa-

30

1
ber más de 200 mg de Cu por litro de solución, si se emplea
la combinación Cu + Sb, y más de 500 mg/litro se emplea
la combinación Cu + As.

5 En la solicitud de patente holandesa 7208722 se
describe consiguientemente como técnica anterior un proce-
dimiento en el cual se añade polvo de zinc a la solución
en una primera etapa con el fin de precipitar Cu, teniéndose
cuidado al mismo tiempo de que el cobre no precipite
10 completamente. Se mantienen en solución 200 mg/litro o más.
La consecuencia de ello es que elementos que son más elec-
tronegativos que el cobre, tales como cadmio, permanecen
también en solución. En una segunda etapa, se añade luego
un exceso de polvo de zinc y Sb, y se precipita Co a tempe-
15 ratura comparativamente elevada (70-100°C). Al mismo tiem-
po desaparecen también los otros elementos.

20 Como una variante posible de este procedimiento
conocido, la solicitud de patente holandesa 7208722 mencio-
na la posibilidad de precipitar completamente Cu y Cd en
la primera etapa. Antes de proceder a la segunda etapa (la
precipitación de Co), es necesario entonces añadir primero
cobre nuevamente en forma soluble (por ejemplo en forma de
sulfato de cobre). De acuerdo con la solicitud de patente
holandesa 7208722, no obstante, esto es un método caro y
25 complicado, que jamás ha sido llevado a la práctica.

Ahora bien el invento descrito en la solicitud

1 de patente holandesa 7208722 está basado en la teoría de
que en ciertas condiciones es posible precipitar Co sin
que esté presente Cu. El invento consiste en precipitar
5 completamente Cu y Cd desde la solución de sulfato de zinc
en una primera etapa por la adición de polvo de zinc. En
una segunda etapa se añaden a la solución, a una temperatu-
ra entre 80°C y el punto de ebullición de la solución, un
compuesto de antimonio y polvo de zinc, en cantidades re-
10 queridas para la eliminación de cobalto y otras impurezas.

No obstante, este procedimiento tiene un cierto
número de desventajas, tales como las elevadas temperaturas
requeridas en la segunda etapa y el gran consumo de polvo
de zinc.

15 El presente invento está basado ahora en la teo-
ría de que el procedimiento que ha sido rechazado en la so-
licitud de patente holandesa 7208722 como caro y complicado
puede ser en realidad muy ventajoso si se lleva a cabo de
la manera correcta.

20 El invento se refiere a un procedimiento para la
purificación de una solución acuosa de sulfato de zinc, ob-
tenida lixiviando mineral de zinc tostado con ácido sulfú-
rico y separando el hierro desde la solución resultante,
en el cual procedimiento en una primera etapa el Cu y el Cd
25 son precipitados sustancialmente de modo completo desde la
solución por adición de zinc y son separados, y en una se-

1
gunda etapa se precipita Co desde la solución por adición
de zinc, un compuesto de antimonio y un compuesto de cobre
soluble y se le separa, caracterizado porque la segunda eta-
5 pa se lleva a cabo a una temperatura de desde 65°C hasta
el punto de ebullición de la solución y porque en esta eta-
pa el zinc es empleado en una cantidad de al menos 1 g por
litro de solución, el compuesto de antimonio es empleado en
10 de solución, y el compuesto de cobre es empleado en una
cantidad tal que la proporción en peso de cobre a cobalto
es al menos de 0,2, pero con un máximo correspondiente a
200 mg de Cu por litro de solución.

Este procedimiento tiene las siguientes venta-
15 jas:

1) La cantidad de zinc requerida es menor que
en el procedimiento conocido. Esto es muy importante, ya
que es una cuestión muy costosa hacer que se pulverice una
proporción del zinc que ha sido producido por la electrólisis
20 de una cierta cantidad de solución de sulfato de zinc
y se le utilice para la purificación de una cantidad subsi-
guiente de solución.

2) La segunda etapa del procedimiento se puede
llevar a cabo también a temperaturas por debajo de 80°C.

25 3) La solución de sulfato de zinc puede ser pu-
rificada en un período breve.

1
4) Se puede lograr una concentración muy baja de antimonio en la solución de sulfato de zinc, algunas veces incluso una concentración tan pequeña como de 0,002 mg/l.

5 Si se precipitan sustancialmente de modo completo Cu y Cd en la primera etapa del procedimiento, el Ni, Pb y Tl los acompañarán ampliamente. El precipitado es separado desde la solución, por ejemplo por filtración.

10 Aproximadamente el doble de la cantidad equivalente de zinc es suficiente para la precipitación, lo cual asciende usualmente a un consumo de 1,5-2 g de zinc por litro de solución. Una temperatura apropiada es de alrededor de 65°C. Son también posibles temperaturas más altas, tales como 15 80-90°C; entonces precipita también una cierta proporción del cobalto.

Después de la precipitación del hierro, una solución de sulfato de zinc puede contener, por ejemplo, por litro:

20	Co	35	mg
	Cd	330	mg
	Cu	410	mg
	Sb	0,03	mg
25	Zn	153	gramos
	As	0,09	mg

30

1

Fe	1	mg
Mn	4,5	gramos
Ni	12	mg
Pb	35	mg

5

Después del primer tratamiento con zinc, la cantidad de Co ha descendido entonces, por ejemplo, a 31 mg, la de Cd ha descendido a 3 mg, la de Cu ha descendido a 1 mg, y la de Sb ha descendido a menos de 0,01 mg, todo ello referido a 1 litro de solución.

10

Esta solución es sometida luego a la segunda etapa, en la que se eliminan Co y los residuos de Cd, Cu y Sb. El Mn no perjudicial permanece en la solución. Después de la segunda etapa, la solución es apropiada para ser sometida a electrólisis, en que una proporción del sulfato de zinc es convertida en zinc metálico y ácido sulfúrico. Este ácido sulfúrico puede ser utilizado de nuevo como ácido sulfúrico de recirculación para la lixiviación de mineral de zinc tostado.

20

Una solución de sulfato de zinc puede ser considerada como apropiada para ser sometida a electrólisis, si dicha solución contiene no más de aproximadamente 0,2-0,3 mg de Co y no más de 0,01 mg de Sb por litro y además si la solución contiene no más de 0,1 mg de Cd y 0,1 mg de Cu por litro.

25

30

1

Con el fin de lograr este grado de pureza, deben observarse en la segunda etapa los siguientes puntos:

5 1) La cantidad de Co presente en la solución dependerá de la naturaleza del mineral de zinc a partir del cual se prepara la solución, pero frecuentemente se encuentra entre 10 y 80, y usualmente entre 10 y 70 mg de Co por litro de solución. No se ha encontrado ninguna relación entre la cantidad de cobalto presente en la solución y la cantidad de zinc requerido en la segunda etapa. Se ha establecido, no obstante, que debe añadirse zinc en una cantidad de al menos 1 g (y preferiblemente más de 1 g) por litro de solución. Tal como ya se ha mencionado, una ventaja principal del presente procedimiento consiste en que sólo se requiere una cantidad comparativamente pequeña de zinc. Usualmente no se añadirá por lo tanto más de 4 g de zinc por litro de solución. Preferiblemente, la cantidad añadida se encuentra entre 1,3 y 2,5 g por litro de solución.

20

El zinc es añadido usualmente en la forma de un polvo. Las partículas en el polvo tienen generalmente un tamaño de partículas menor de 500 μ , y preferiblemente menor de 75 μ . Es aconsejable humedecer el polvo con agua antes de añadirle a la solución de sulfato de zinc. El polvo puede ser añadido a la solución por ejemplo en la forma de una suspensión acuosa.

25

30

1
Preferiblemente, el zinc contiene una pequeña cantidad de plomo, por ejemplo 0,5 - 2,5% en peso.

5 2) La adición de un compuesto de antimonio, tal como Sb_2O_3 o tartrato de antimonio, es necesaria. Presumiblemente, el antimonio reduce el potencial en exceso de hidrógeno sobre el de zinc y por lo tanto activa al zinc. El compuesto de antimonio es añadido en una cantidad correspondiente a 0,4 - 10 mg de Sb por litro de solución
10 de sulfato de zinc. Se logran generalmente buenos resultados añadiendo el compuesto de antimonio en una cantidad correspondiente a 0,5 - 2 mg de Sb por litro.

15 Dado que es indeseable la presencia de antimonio disuelto en la solución de sulfato, se pretende que el antimonio añadido precipite con el cobalto y sea eliminado. Por esta razón la cantidad añadida de compuesto de antimonio debe ser mantenida dentro de estrechos límites. En caso contrario, la solución de sulfato de zinc puede contener
20 demasiada cantidad de antimonio disuelto.

20 3) Añadiendo también un compuesto de cobre soluble (tal como $CuSO_4$) en la segunda etapa, se pueden mantener en un valor relativamente bajo tanto la cantidad añadida de zinc como la temperatura. Se supone que el cobre y el cobalto forman compuestos intermetálicos, que son más
25 nobles que el cobre y por lo tanto son precipitados con mayor facilidad por el zinc. La segunda etapa se puede lle-

1

var a cabo a una temperatura tan baja como de 65°C. Esto significa que no es necesario que la solución sea drásticamente calentada después de la primera etapa con el fin de hacer posible llevar a cabo la segunda etapa. Si se desea, es posible, no obstante, trabajar en la segunda etapa a temperaturas por encima de 65°C hasta el punto de ebullición de la solución.

4) La cantidad de compuesto de cobre que debe ser añadido depende; en primer término, de la cantidad de cobalto presente en la solución y, en segundo término, de la temperatura. En general, puede decirse que un aumento en la cantidad de cobre y un aumento en la temperatura contribuyen ambos a una precipitación más rápida y mejor del cobalto. De esto se deduce que es suficiente menos cantidad de cobre a una temperatura más alta que a una temperatura más baja. La cantidad mínima de compuesto de cobre que debe ser añadido es tal que la proporción en peso de cobre a cobalto es al menos de 0,2. No obstante, esta pequeña cantidad de cobre es sólo suficiente a una temperatura comparativamente alta (por ejemplo, alrededor de 85°C). A temperaturas más bajas es necesario trabajar con una mayor proporción en peso de cobre a cobalto. Con el fin de asegurar una buena precipitación del cobalto, en general se añadirá más compuesto de cobre que el mínimo requerido para que justamente sea precipitado el cobalto en el grado

30

1
deseado a la temperatura seleccionada. Generalmente, el procedimiento se realizará con proporciones en peso de cobre a cobalto entre 0,5 y 1,0.

5 5) Aunque se ha indicado arriba que un aumento en la cantidad de cobre contribuye a una precipitación más rápida y mejor del cobalto, no obstante no puede ser aumentada indefinidamente la cantidad de cobre. Si la concentración de Cu es mayor de 200 mg/litro, el cobre es capaz de
10 precipitar completa o parcialmente con una rápida velocidad, por ejemplo en el espacio de media hora, pero entonces tiende a disolverse de nuevo rápidamente en un momento posterior. Se dice entonces que es inestable el sistema de solución + precipitado. El hecho de trabajar con tal sistema inestable tiene desventajas importantes en la práctica. Requeriría vigilar exactamente en qué momento ha precipitado el cobalto y luego filtrar inmediatamente la solución, con la esperanza de que durante el tiempo requerido para la filtración no entren nuevamente en solución cantidades considerables de cobalto. Por lo tanto, en la práctica se desea trabajar con un sistema estable, es decir
15 un sistema en el que el cobalto, una vez precipitado, no tienda a entrar nuevamente en solución. Es mucho más fácil entonces trabajar con un tiempo de precipitación normalizado y no hay activación con filtración. Por esta razón no
20 es apropiada una concentración de Cu mayor de 200 mg/litro.
25

1

Este límite depende también de la temperatura. Dicho máximo de 200 mg de Cu/litro se emplea a temperaturas comparativamente bajas (alrededor de 65 a 70°C). A temperaturas más elevadas, 200 mg de Cu/litro serán excesivos y la cantidad máxima permisible de cobre es algo menor.

5
10
15
Con el procedimiento del invento, toda la purificación con zinc se puede llevar a cabo en dos etapas, es decir que después de dos precipitaciones y eliminaciones de los precipitados, la solución de sulfato de zinc es apropiada para ser sometida a electrólisis. Es sabido que la fabricación de zinc en la técnica requiere frecuentemente 3 y algunas veces incluso 4 etapas de purificación.

En el procedimiento del invento no es necesario añadir toda la cantidad requerida de zinc o de otros ingredientes a la solución de una sola vez en cada etapa. También es posible añadir el zinc o los otros ingredientes en porciones o de modo continuo durante todo el tiempo de precipitación requerido o una parte del mismo.

20

Ejemplos.

Los siguientes ensayos, cuyos resultados están mostrados en las Tablas A-C, demuestran los resultados y las ventajas del procedimiento de acuerdo con el invento.

25

Todas las soluciones de sulfato de zinc utili-

30

1 zadas como material de partida en los ensayos habían sido
obtenidas lixiviando mineral de zinc tostado con ácido sul-
fúrico, precipitando el hierro desde la solución resultan-
5 te, y luego precipitando de modo sustancialmente completo
Cu y Cd por la adición de polvo de zinc (1,5 g por litro
de solución). Por lo tanto, las soluciones ya habían expe-
rimentado la primera etapa de purificación con zinc, y los
ensayos demuestran consiguientemente sólo la segunda etapa
10 de purificación con zinc, en que el objetivo principal es
eliminar el cobalto todavía presente.

Las soluciones de sulfato de zinc fueron lleva-
das a la temperatura deseada en un vaso de boca ancha y
subsiguientemente se añadió una solución acuosa de tartra-
15 to de antimonio, una solución acuosa de sulfato de cobre
y una suspensión acuosa de polvo de zinc (con 0,9% en pe-
so de plomo). La temperatura, las cantidades de los ingre-
dientes añadidos y la duración de los ensayos se mencionan
en las Tablas. Durante los ensayos, las mezclas fueron agi-
20 tadas continuamente con el fin de impedir que sedimentasen
las partículas de zinc. Se tuvo cuidado en permitir que se
admitiese en las mezclas de ensayo la cantidad mínima de
aire. En tiempos previamente establecidos (según se indica
en las Tablas) se tomaron muestras y se analizaron en cuan-
25 to a cobalto y antimonio disueltos.

TABLA A

Ensayo No-	Solución de partida		Aditivos				Temperatura °C	Concentraciones de Co y Sb en mg/l después de:						
	Cd mg/l	Co mg/l	Zn g/l	Sb mg/l	Cu mg/l	1 h		1 1/2 h	2 h	2 1/2 h	3 h			
1	6	21	2,5	0,8	25	80	0,7	<0,01	<0,1	<0,01	<0,1	<0,01	<0,1	<0,01
1A	6	21	4,5	0,45	-	90	3,5	0,02	1,5	0,01	0,5	<0,01	0,3	<0,01
2	5	22	2,5	0,8	25	80	1,1	0,008	<0,3	0,004	<0,3	0,004	<0,3	0,004
2A	5	22	4,5	0,45	-	90	2,5	0,033	<0,3	0,025	<0,3	0,02	<0,3	0,015
3	18	26	2,5	0,8	25	80	1,2	0,01	<0,3	0,004	<0,3	0,004	<0,3	0,004
3A	18	26	4,5	0,45	-	90	2,6	0,046	0,6	0,023	<0,3	0,014	<0,3	0,01
4	20	26	2,5	0,8	25	80	1,3	0,004	0,3	0,004	<0,3	0,004	<0,3	0,004
4A	20	26	4,5	0,45	-	90	2,4	0,054	0,4	0,03	<0,3	0,024	<0,3	0,016
5	6	46	3,0	1,3	50	80	0,3	<0,01	<0,1	<0,01	<0,1	<0,01	<0,1	<0,01
5A	6	46	7,0	1,2	-	90	2	0,02	0,2	0,01	<0,1	<0,01	<0,1	<0,01
6	5	46	3,0	1,3	50	80	<0,3	0,005	<0,3	0,005	-	-	<0,3	0,005
6A	5	46	7,0	1,2	-	90	1,2	0,022	<0,3	0,011	-	-	<0,3	0,006
7	19	48	3,0	1,3	50	80	1,2	0,004	<0,3	0,004	<0,3	0,004	<0,3	0,004
7A	19	48	7,0	1,2	-	90	2	0,032	<0,3	0,014	<0,3	0,01	<0,3	0,009

Las concentraciones finales de Cu y Cd son menores de <0,1 mg/l.

TABLA B

Ensayo No.	Solución de partida		Aditivos				Temperatura °C	Resultados				Concentración final de Sb mg/l	Apreciación general	
	Cd mg/l	Co mg/l	Zn g/l	Sb mg/l	Cu mg/l	Proporción de Cu/co		Concentración de Co en mg/l después de:						
								1 h	1 1/2 h	2 h	2 1/2 h			3 h
27a	0,6	25	5	2	50	2,0	70	-	0,7	<0,2	<0,2	-	<0,01	buena
27b	0,6	25	5	2	20	0,8	70	-	0,3	0,3	<0,2	-	<0,01	buena
27c	0,6	25	5	2	10	0,4	70	-	4	3	2	-	<0,01	mala
29	0,6	25	5	2	10	0,4	80	0,6	<0,2	<0,2	-	-	<0,01	buena
28a	0,6	25	5	2	50	2,0	60	-	6	4	3	-	<0,01	mala
28b	0,6	25	5	2	20	0,8	60	-	11	7	6	-	<0,01	mala
28c	0,6	25	5	2	10	0,4	60	-	17	15	14	-	<0,01	mala
24a	0,8	22	3	2	44	2,0	80	<0,2	-	<0,2	-	<0,2	<0,01	buena
24b	0,8	22	3	2	22	1,0	80	<0,2	-	<0,2	-	<0,2	<0,01	buena
24c	0,8	22	3	2	11	0,5	80	<0,2	-	<0,2	-	<0,2	<0,01	buena
62	0,7	70	3	2	50	0,7	75	7	-	1,1	0,4	<0,1	<0,01	buena
63	0,7	70	3	2	35	0,5	75	11	-	3,5	1,5	0,8	<0,01	moderada
64	0,7	70	3	2	20	0,3	75	31	-	21	18	16	<0,01	mala
87	3	31	3	2	310	10,0	60	6	10	11,5	13	14,5	<0,01	mala
88	3	31	3	2	31	1,0	65	3	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
93	3	31	3	2	22	0,7	65	11	6,5	2,5	2,0	0,7	<0,01	mala
94	3	31	3	2	310	10,0	70	17	19,5	20,5	22	23,5	<0,01	mala
108	3	31	3	2	200	7,0	70	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena

19

TABLA B (Continuación)

Ensayo No.	Solución de partida		Aditivos				Temperatura °C	Resultados Concentración de Co en mg/l después de:				Concentración final de Sb mg/l	Apreciación general		
	Cd mg/l	Co mg/l	Zn g/l	Sb mg/l	Cu mg/l	Proporción de Cu/Co		1 h	1 1/2 h	2 h	2 1/2 h			3 h	4 h
99	3	31	3	2	150	5,0	75	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
89	3	31	3	2	19	0,6	75	3	0,5	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
91	3	31	3	2	9	0,3	75	2	0,8	0,2	0,1	0,1	0,1	0,02	mala
95	3	31	3	2	250	8,0	80	13	15	16	17,5	19,0	19,0	<0,01	mala
97	3	31	3	2	200	7,0	80	0,15	<0,1	<0,1	15,5	19,0	19,0	<0,01	mala
107	3	31	3	2	170	5,5	80	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
90	3	31	3	2	9	0,3	85	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
92	3	32	3	2	6	0,2	85	1,5	0,7	0,2	0,1	<0,1	<0,1	0,01	moderada
48	0,7	67	5	1	20	0,3	75	14	-	7	5	5	5	<0,01	mala
50	0,7	67	5	1	20	0,3	80	4	-	0,3	<0,2	<0,2	<0,2	<0,01	buena
116	1,1	66	3	2	99	1,5	65	7	2,5	0,8	0,3	<0,1	<0,1	<0,01	buena
111	1,1	66	3	2	66	1,0	65	11	6	2	1	0,5	0,5	<0,01	mala
115	1,1	66	3	2	33	0,5	70	7	2,5	1,5	0,2	<0,1	<0,1	<0,01	buena
112	1,1	66	3	2	165	2,5	80	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
105	3	77	3	2	230	3,0	65	6	1,2	1,1	2,9	11	11	<0,01	mala
106	3	77	3	2	23	0,3	80	2,8	0,4	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
38	2,5	25	3	2	20	0,8	75	2,5	0,6	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
52b	0,7	64	3	3	50	0,8	75	0,6	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena

TABLA B (Continuación)

Ensayo No.	Solución de partida mg/l	Aditivos			Temperatura °C	Resultados				Concentración final de Sb mg/l	Apreciación General			
		Cd mg/l	Zn mg/l	Sb mg/l		Cu mg/l	Proporción de Cu/Co	Concentración de Co en mg/l	después de:			Concentración final de Sb mg/l		
55	0,7	80	3	2	50	0,6	75	1,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,01	buena	
117	15,0	65	3	2	210	3,2	80	21	25	29	33	39	0,02	mala

Las concentraciones finales de Cu y Cd son menores de 0,1 mg/l con la excepción de los ensayos 94, 95, 97 y 117, siendo las concentraciones finales de Cd, respectivamente, de 1,0, 2,5; 1,5 y 13,0 mg/l.

TABLA C

Ensayo No.	Solución de partida		Aditivos		Temperatura °C	Resultados						Concentración final de Sb mg/l	Apreciación general
	Cd mg/l	Co mg/l	Zn g/l	Sb mg/l		Concentración de Co en mg/l después de:							
						1 h	1 1/2h	2 h	2 1/2h	3 h	3 h		
100	3	31	1	5,0	0,75	75	9	12	13	14	15	0,05	mala
101	3	31	1,5	0,5	0,75	75	19	15	13	13	13	<0,01	mala
109	3	31	1,5	1,0	0,75	75	3	0,7	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
113	1,1	66	1,5	1,0	0,75	75	6	1,5	0,5	<0,1	<0,1	<0,01	buena
96	3	31	1,5	5,0	0,75	75	0,9	0,4	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
44	0,1	31	1,5	10,0	0,75	75	1,0	-	3,0	4,0	5,0	0,02	mala
47b	0,7	25	2,0	0,5	0,75	75	4	-	0,5	0,2	<0,1	<0,01	buena
114	1,1	66	2,0	0,5	0,75	75	10	5	2,5	1,5	0,5	<0,01	mala
47a	0,7	25	2,0	1,0	0,75	75	1	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
37	2,5	25	2,0	2,0	0,75	75	3	-	1	0,4	<0,1	<0,01	buena
103	3,0	77	2,0	6,0	0,75	75	1,7	0,5	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena
98	3,0	31	2,0	10,0	0,75	75	3	1,5	0,7	0,6	1,0	<0,01	mala
104	3,0	77	2,5	0,5	0,75	75	10	5	1,8	0,7	0,2	<0,01	moderada
46b	0,7	25	3,0	0,5	0,75	75	3,5	-	0,4	<0,1	<0,1	<0,01	buena
46a	0,7	25	3,0	1,0	0,75	75	1,5	-	<0,1	<0,1	<0,1	<0,01	buena

TABLA C (Continuación)

Ensayo No.	Solución de partida		Aditivos		Temperatura °C	Resultados				Concentración final de Sb mg/l	Apreciación general	
	Cd mg/l	Co mg/l	Zn g/l	Sb mg/l		Concentración de Co en mg/l después de:						
					1 h	1 l/2h	2 h	2 l/2h	3 h			
38	2,5	25	3,0	2,0	0,75	75	2,5	-	0,6	<0,1	<0,1	buena
62	0,7	70	3,0	2,0	0,75	75	7,0	-	1,1	0,4	<0,1	buena
52b	0,7	64	3,0	3,0	0,75	75	0,6	-	<0,1	<0,1	<0,1	buena
110	1,1	66	5,0	10,0	0,75	75	0,2	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	mala

Las concentraciones finales de Cu y Cd son ambas menores de 0,1 mg/l con la excepción de que los ensayos 100, 44 y 98, siendo las concentraciones finales de Cd, respectivamente, de 2,5; 1,5 y 0,3 mg/l respectivamente.

1 Los ensayos cuyos resultados se representan en
la Tabla A muestran el efecto del empleo de cobre. Los en-
sayos 1 a 7 demuestran el procedimiento del invento. Los
ensayos 1A - 7A muestran el procedimiento conocido que se
5 lleva a cabo con Zn y Sb pero sin Cu. Se verá que en los
ensayos 1 - 7 se requería invariablemente una cantidad con-
siderablemente menor de zinc y que las soluciones eran pu-
rificadas con mayor rapidez, si bien la temperatura era
invariablemente 10°C menor que en los ensayos 1A - 7A.

10 Los ensayos mostrados en la Tabla B demuestran
el efecto de la temperatura en función de la cantidad de
cobre.

La primera serie de ensayos comprende los ensa-
yos 27a, 27b, 27c, 29, 28a, 28b y 28c. En los ensayos 27a,
15 27b y 27c, la proporción de Cu/Co desciende desde 2,0, pa-
sando por 0,8 hasta 0,4, y puede verse que una proporción
de Cu/Co de 0,4 en el ensayo 27c a 70°C no es suficiente
para lograr unos buenos resultados. No obstante, después
de aumentar la temperatura desde 70°C a 80°C, a saber en
20 el ensayo 29, es suficiente la proporción de 0,4. Los en-
sayos 28a, 28b y 28c muestran que una temperatura de 60°C
es demasiado baja; compárense estos ensayos con los ensa-
yos 27a, 27b y 27c.

25 La siguiente serie de ensayos comprende los en-
sayos 24a, 24b y 24c. A una temperatura de 80°C son desde

1 luego buenas unas proporciones de Cu/Co entre 2,0 y 0,5.

La siguiente serie de ensayos comprende los ensayos 62, 63 y 64. Estos muestran en principio lo mismo
5 que los ensayos 27a, 27b y 27c. A 75°C, en el ensayo 62 una proporción de Cu/Co de 0,7 es buena, en el ensayo 63 una proporción de 0,5 es un caso límite, y en el ensayo 64 una proporción de 0,3 es demasiado baja.

Hasta ahora la Tabla no incluía ensayos en que
10 la cantidad de cobre pasaba a la proximidad de 200 mg/l. En la siguiente serie de ensayos (87, 88, 93, 94, 108, 99, 89, 91, 95, 97, 107, 90 y 92) esta cantidad es alcanzada o superada en algunos casos. El ensayo 87 falló debido a que la temperatura de 60°C es demasiado baja y la cantidad
15 de cobre de 310 mg/l es demasiado alta. Los ensayos 88 y 93 muestran que a 65°C una proporción de Cu/Co de 1,0 en el ensayo 88 es suficiente y que una proporción de 0,7 en el ensayo 93 no es suficiente. De los ensayos 94 y 108 se deduce que a 70°C una cantidad de cobre de 310 mg/l en
20 el ensayo 94 es demasiado elevada y que es permisible una cantidad de 200 mg/l en el ensayo 108. Pasando a los ensayos 99, 89 y 91, que se llevaron a cabo a 75°C, puede verse que una proporción de Cu/Co de 0,3 en el ensayo 91 es un caso límite, en el presente caso debido a la concentra-
25 ción final bastante elevada de Sb, si bien es buena la concentración final de Co. En los ensayos 95, 97 y 107,

1
que se llevaron a cabo a 80°C, no sólo son demasiados 250
mg/l de cobre sino que también lo son 200 mg/l de cobre;
es aceptable, no obstante, una cantidad de 170 mg/l. El
5 ensayo 97 contiene una clara demostración de un sistema
inestable (< 0,1 mg/l de Co después de 2 horas, pero 15,5
mg/l de Co después de 2 1/2 horas). Finalmente, los ensa-
yos 90 y 92 muestran que a 85°C la proporción de Cu/Co
puede descender a un valor tan bajo como 0,2 antes de lle-
10 gar a la línea límite.

Los ensayos 48 y 50 muestran una vez más qué
diferencia establecen temperaturas de 75°C o de 80°C con
una proporción de Cu/Co de 0,3.

15 La siguiente serie de ensayos (116, 111, 115 y
112) responde a lo esperado. La única cosa que puede pare-
cer sorprendente es que en el ensayo 111 una proporción
de Cu/Co de 1,0 no es suficiente a 65°C, mientras que era
suficiente la misma proporción a la misma temperatura en
el ensayo 88. No obstante, debe considerarse que en el en-
20 sayo 111 había más cobalto a eliminar y que después de un
tiempo de reacción de 3 horas el contenido de cobalto de
la solución todavía estaba descendiendo. Posiblemente, el
ensayo 111 hubiera dado un resultado aceptable si se hubie-
ra continuado el ensayo durante más tiempo.

25 Los ensayos 105 y 106 muestran una vez más que
es demasiada cantidad la de 230 mg/l de Cu.

30

1
Los ensayos 38, 52b, 55 y 117 no se pretendía
que fuesen ensayos comparativos unos con otros. Después de
lo que antecede, los resultados de estos ensayos son fá-
cilmente explicables.

5
Se pretende que los ensayos mostrados en la Ta-
bla C muestren qué cantidad se requiere de Zn y Sb. En es-
tos ensayos la temperatura fue mantenida constante a 75°C
y la proporción de Cu/Co fue mantenida constante a 0,75.
10 Considerando los ensayos mostrados en la Tabla B, esta
proporción debe ser amplia.

En lo que se refiere a la cantidad de zinc, se
ve en la Tabla C que pueden lograrse buenos resultados con
1,5 g o más de zinc por litro de solución. El ensayo 100,
15 en que sólo se añadió 1 g de zinc por litro, no dió buenos
resultados. Por lo tanto debe añadirse por lo menos 1 g de
zinc por litro, y preferiblemente ligeramente más de 1 g.

En lo que se refiere a la cantidad de antimonio,
sólo se necesita discutir los ensayos en que esta cantidad
era muy baja (0,5 mg/l) o muy alta (10 mg/l).
20

En los ensayos con una cantidad baja (ensayos
101, 47b, 114, 104 y 46b) el resultado era a veces bueno,
a veces moderado y en dos casos malo. La conclusión con-
siste en que en esos casos se comienza a acercarse al lí-
mite inferior para la cantidad de antimonio, de manera que
25 el nivel no deberá descender por debajo de 0,4 mg/l.

1

En los ensayos con una alta cantidad (ensayos 44, 98 y 110) el resultado era malo. En los ensayos la concentración final de Sb era demasiado elevada en dos casos y sólo en un caso era aceptable, de modo que parece ser que el límite superior es de 10 mg/l.

Los resultados especificados en la Tabla B son representados gráficamente en las figuras 1 y 2.

En la figura 1, la temperatura en °C es representada en el eje horizontal y la proporción de cobre/cobalto es en el eje vertical. El eje vertical tiene una escala logarítmica. Esta figura está destinada para mostrar la relación que existe entre la temperatura y la proporción de cobre/cobalto mínimamente requerida. Por esta razón, no había motivo para incorporar en esta figura los ensayos en los que era muy elevada la concentración de Cu. Los resultados de los ensayos se muestran en la tabla como "buenos", "moderados" o "malos" y en la figura por un punto, un punto rodeado de círculos y una cruz, respectivamente. Apareció una dificultad para representar el resultado de los ensayos 88 y 111. Ambos ensayos se llevaron a cabo a una temperatura de 65°C y con una proporción de Cu/Co de 1,0, de manera que ambos ensayos ocupan el mismo punto en la figura. Correspondientemente a la Tabla, el resultado del ensayo 88 era "bueno" y el del ensayo 111 era "malo". A título de compromiso el punto implicado es indicado como

20

25

30

1 "moderado" en la figura. En la figura se traza una línea
que divide los ensayos con un buen resultado con respecto
de los ensayos con un mal resultado. La trayectoria de es-
5 ta línea muestra que cuando desciende la temperatura au-
menta la proporción de Cu/Co requerida.

En la figura 2, la temperatura en °C es represen-
tada gráficamente en el eje horizontal y la concentración
de cobre en mg/l es representada en el eje vertical. El
10 eje vertical tiene una escala logarítmica. Esta figura es-
tá destinada a mostrar la relación que existe entre la
temperatura y la concentración de cobre máximamente per-
misible. Por esta razón sólo se muestran en esta figura
los ensayos en que la concentración de Cu era muy elevada,
15 es decir precisamente los ensayos que están ausentes en la
figura 1. En esta figura 2 se traza otra línea que separa
los ensayos con un buen resultado con respecto de los en-
sayos con un mal resultado. La trayectoria de esta línea
muestra que cuando sube la temperatura, disminuye la con-
20 centración máxima permisible de cobre.

25

30

REIVINDICACIONES

1
5
10
15
20
2^a.- Un procedimiento para la purificación de una solución acuosa de sulfato de zinc, obtenida lixivian- do mineral de zinc tostado con ácido sulfúrico y separando el hierro desde la solución resultante, en el cual proce- dimiento en una primera etapa Cu y Cd son precipitados sus- tancialmente de modo completo desde la solución por la adi- ción de zinc y son separados, y en una segunda etapa se precipita Co desde la solución por la adición de zinc, un compuesto de antimonio y un compuesto soluble de cobre y se le separa, caracterizado porque la segunda etapa se lleva a cabo a una temperatura de desde 65°C hasta el pun- to de ebullición de la solución y porque en esta etapa el zinc es empleado en una cantidad de al menos 1 gramo por litro de solución, el compuesto de antimonio es empleado en una cantidad correspondiente a 0,4 - 10 mg de Sb por litro de solución, y el compuesto de cobre es empleado en una cantidad tal que la proporción en peso de cobre a co- balto es al menos de 0,2, pero con un máximo correspon- diente a 200 mg de Cu por litro de solución.

2^a.- Un procedimiento según la reivindicación 1^a, caracterizado porque en la segunda etapa el zinc es empleado en una cantidad mayor de 1 gramo por litro de so- lución de sulfato de zinc.

25
3^a.- Un procedimiento según las reivindicacio- nes 1^a y 2^a, caracterizado porque en la segunda etapa el

30

1

zinc es empleado en una cantidad no mayor de 4 gramos por litro de solución de sulfato de zinc.

4ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque en la segunda etapa el zinc es utilizado en una cantidad de desde 1,3 a 2,5 g por litro de solución de sulfato de zinc.

5ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el zinc utilizado contiene una pequeña cantidad de plomo.

6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el contenido de plomo del zinc es de 0,5 a 2,5% en peso.

7ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque en la segunda etapa el compuesto de antimonio es empleado en una cantidad correspondiente a 0,5 - 2 mg de Sb por litro de solución de sulfato de zinc.

8ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque en la segunda etapa el compuesto de cobre soluble es empleado en una cantidad tal que la proporción en peso de cobre a cobalto está entre 0,5 y 1,0.

9ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la solución de sulfato de zinc a purificar contiene 10 a 80 mg de cobalto por litro.

30

1 10ª.- Un procedimiento para la purificación
de una solución acuosa de sulfato de zinc.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede, representado en los dibujos que se acompañan y pa
5 ra los fines que se han especificado.

 Esta Memoria consta de veintinueve hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

Madrid, 02 JUN 1976

P.A.

10 **Fernando de Elzaburu**
Per Poder.



15

20

25

30

VGD.

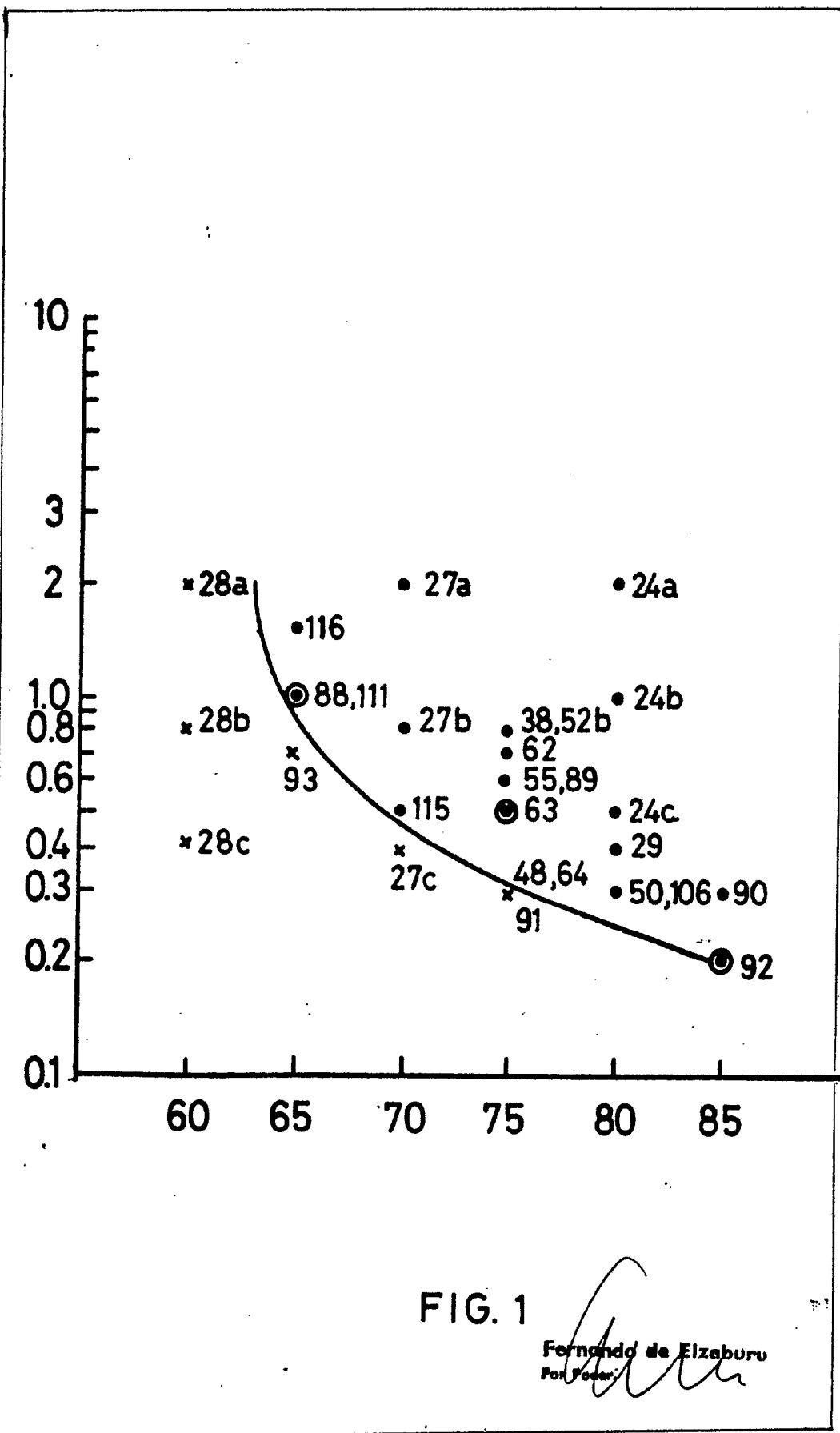


FIG. 1

Fernando de Elzaburu
 Port. Foster.

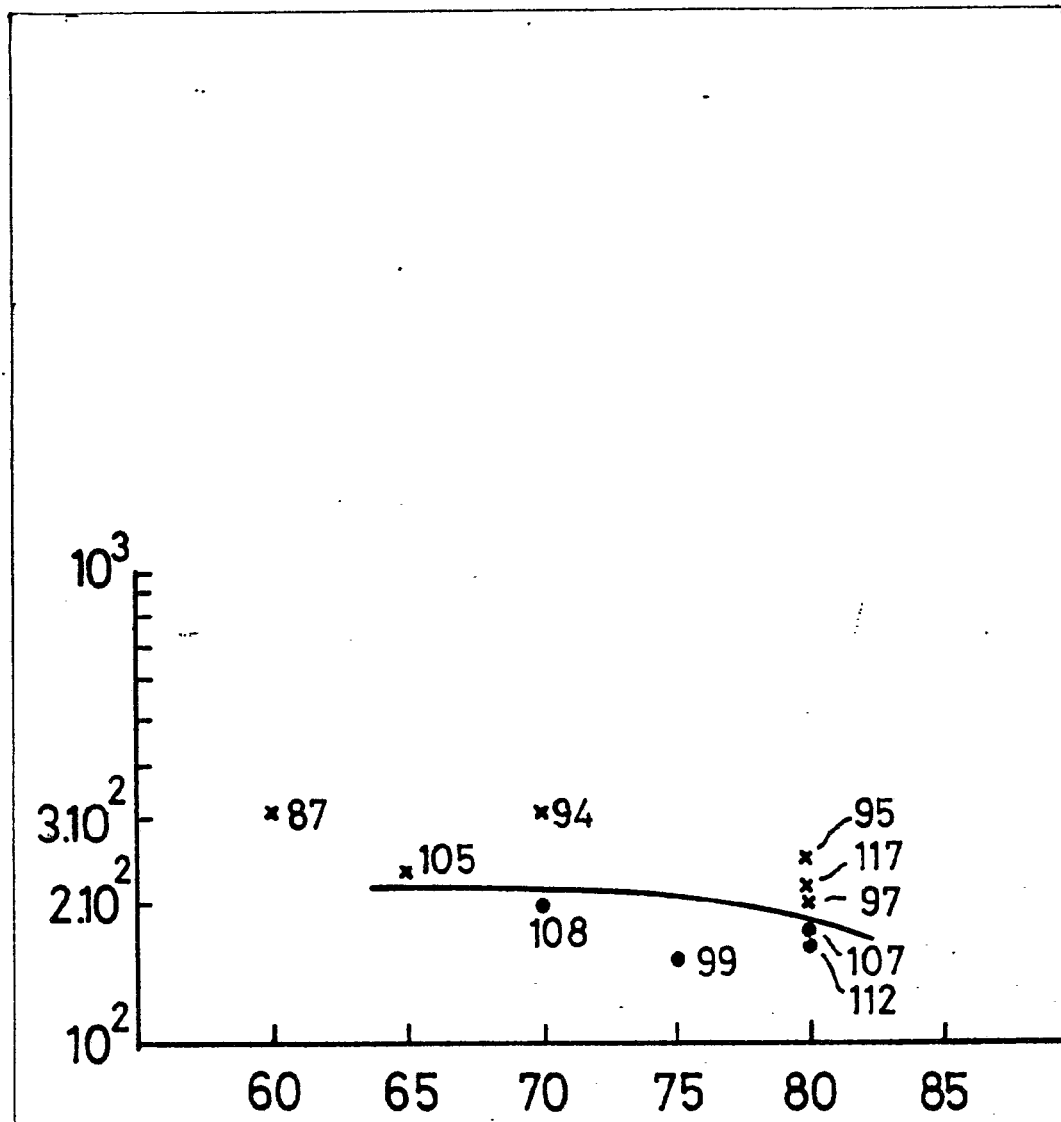


FIG. 2

Fernando de Elizaburu
Por Placer