

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



19 ES	21	N.º MER/	20 A1
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		4-6-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.162

B.7852L/DB/
JF

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
51 NUMERO		
6/45061	19-6-75	Bélgica

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B01D;C25c	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO DE ELIMINACION DE LAS IMPUREZAS CONTENIDAS EN UNA DISOLUCION DE SULFATO DEL GRUPO DEL ZINC Y DEL CADMIO"

71 SOLICITANTE (ES)
SOCIETE DES MINES ET FONDERIES DE ZINC DE LA VIEILLE MONTAGNE, SOCIETE ANONYME

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
B. 4900 Angleur, Bélgica

72 INVENTOR (ES)
Fernand, Jacques, Joseph Bodson

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

63.162

1 La presente invención se refiere a un procedimiento de eliminación de las impurezas contenidas en una disolución de sulfato de zinc o en una disolución de sulfato de cadmio, y especialmente a un procedimiento de eliminación
5 del cloro, manganeso, cobalto, níquel y talio de las disoluciones de sulfatos destinadas a la producción de zinc electrolítico o de cadmio electrolítico.

Actualmente, es conocido el eliminar el cloro añadiendo una sal de plata a la disolución; se obtiene así un
10 precipitado de cloruro de plata que se separa por filtración. Esta manera de trabajar es poco económica por el coste de la sal de plata, de la que una parte se pierde en las manipulaciones.

En cuanto al manganeso, es conocido el eliminarlo
15 precipitando el zinc contenido en la disolución por medio de una base tal como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, lo que deja el manganeso en disolución y forma un precipitado de yeso y de sulfato básico de zinc, que se pone de nuevo en disolución por medio de ácido sulfúrico. Este procedimiento es complicado y costoso,
20 tanto por la inversión como por los costes de explotación.

Además, usualmente no se puede dejar que el contenido de manganeso de una disolución de sulfato de zinc o de cadmio suba por encima de una décima parte del contenido de zinc; así, si el contenido de zinc es de 150 g/l, el contenido de manganeso no debe exceder de 15 g/l, de modo que
25 para eliminar 1 kg de manganeso hay que precipitar 10 kg de zinc.

Para eliminar el cobalto y el níquel, se conoce actualmente el añadir zinc en polvo a la disolución. Este procedimiento es costoso, porque exige un exceso muy grande de
30

1 zinc en polvo, y catalizadores, y hace falta calentar la di-
solución hasta unos 90°C; este procedimiento se hace inútil
cuando los contenidos de cobalto y de níquel exceden de 50
mg/l. Además, los cementos de cobalto y de níquel obtenidos
5 contienen también cadmio, y cuando éste se pone de nuevo en
disolución se redisuelve níquel y cobalto, de modo que, des-
pués de la separación del cadmio, la reintroducción de la
disolución en el circuito aumenta los contenidos de níquel
y cobalto en este último; a veces hay que eliminar del mis-
10 mo estos dos elementos, lo que exige un gran exceso de zinc
en polvo, que se pierde y no es recuperable.

El talio puede eliminarse en forma de un precipi-
tado de cromato talioso, empleando cromato de sodio; en es-
te caso, quedan iones de sodio en disolución, y, al acumu-
15 larse, pueden llegar a ser molestos.

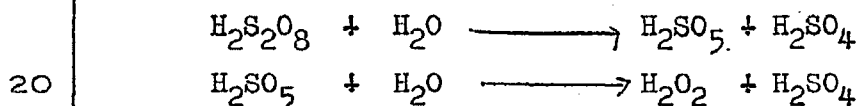
Se conoce también un método que incluye la adición
de permanganato de potasio a la disolución de sulfato de
zinc o de sulfato de cadmio. Este método, que permite elimi-
nar los diversos elementos Mn, Co, Ni, Tl y Cl tiene el in-
20 conveniente de introducir iones K en la disolución; además,
no ofrece ninguna selectividad, eliminándose todos los ele-
mentos simultáneamente; ésto es molesto, sobre todo cuando
se quiere mantener un poco de manganeso en disolución para
proteger, durante la electrolisis, los ánodos de plomo, por
25 deposición de MnO_2 .

La presente invención, que tiene por objeto supri-
mir los inconvenientes antedichos de los métodos conocidos,
se refiere a un procedimiento de eliminación de las impure-
zas contenidas en una disolución de sulfato del grupo del
30 zinc y del cadmio, caracterizado por añadir a dicha disolu-

1 ción ácido persulfúrico que ha experimentado una hidrólisis,
y preferiblemente ácido de Caro, lo que permite eliminar se-
lectivamente los diversos elementos Cl, Mn, Tl, Co y Ni.

En la presente Memoria descriptiva, la expresión
5 ácido persulfúrico comprende este mismo ácido o sus deriva-
dos, sólo o en mezcla, tales como los que se derivan par-
ticularmente de una hidrólisis más o menos larga de dicho
ácido; así pues, esta expresión quiere decir ácido persul-
fúrico $H_2S_2O_8$ o una cualquiera de sus sales, tales como el
10 $Na_2S_2O_8$, $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$; ácido de Caro, H_2SO_5 o una
cualquiera de sus sales, Na_2SO_5 , K_2SO_5 , $(NH_4)_2SO_5$; agua oxi-
genada o una mezcla de estos productos diversos.

Es sabido que se obtiene ácido persulfúrico $H_2S_2O_8$
por oxidación anódica de ácido sulfúrico, con una alta den-
15 sidad de corriente, con ánodos de platino. Este ácido persul-
fúrico se hidroliza progresivamente según las reacciones si-
guientes:



Por ello, no es posible prácticamente conservar
el ácido persulfúrico puro, y, en general, se tiene una mez-
cla de los tres constituyentes: $H_2S_2O_8$, H_2SO_5 y H_2O_2 .

25 En una disolución de ácido persulfúrico se ha de-
terminado la concentración de estos tres constituyentes al
cabo de diversos tiempos de hidrólisis a una temperatura de
22°C. Se obtienen los valores indicados en la tabla 1 si-
guiente:

30

TABLA 1

Duración de la hidrólisis	H ₂ S ₂ O ₈ en moles/l	H ₂ SO ₅ en moles/l	H ₂ O ₂ en moles/l
0	1,45	0,00	0,00
5 10 min.	1,27	0,18	0,00
30 min.	1,10	0,35	0,00
1 h.	0,96	0,51	0,00
1h30.	0,81	0,71	0,00
2 h	0,64	0,87	0,010
10 3 h	0,37	1,07	0,015
5 h	0,15	1,30	0,030
6 h	0,095	1,35	0,040
7 h	0,05	1,37	0,050
10 h	0,015	1,39	0,080
15 25 h	0,00	1,23	0,20

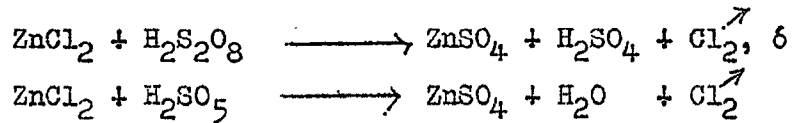
Otro método de producción de ácido de Caro consiste en hacer reaccionar óleum a baja temperatura con agua oxigenada; así, si se mezcla agua oxigenada que contiene 70% en peso de H₂O₂ con óleum (25% en peso de SO₃) en una relación molar SO₃(total)/H₂O₂ comprendida entre 1,8 y 2, se obtiene un producto final que tiene la composición en peso:

	H ₂ SO ₅	43%
	H ₂ O ₂	1%
25	H ₂ S ₂ O ₈	1,6%
	H ₂ SO ₄	44%
	H ₂ O	resto

Parece que aún en este caso se obtiene una mezcla de H₂SO₅, H₂O₂ y H₂S₂O₈ con un contenido máximo de H₂SO₅.

1 Cuando se añade esta mezcla de los tres constitu-
yentes $H_2S_2O_8$, H_2SO_5 y H_2O_2 a una disolución de sulfato de
zinc o a una disolución de sulfato de cadmio que contiene
iones Cl, Mn, Ni, Co y Tl, estos elementos se oxidan a una
5 forma que permite eliminarlos.

Con el Cl ocurren las reacciones siguientes:



10 El cloro formado es gaseoso y se elimina fácilmente
inyectando aire en la disolución.

El ácido $H_2S_2O_8$ oxida a los demás elementos a una
forma insoluble, teniéndose:

15 TABLA 2

Antes de la oxidación	Después de la oxidación en disolución	oxidación precipitado
Mn ²⁺	Mn ⁴⁺	Mn(OH) ₄
20 Ni ²⁺	Ni ³⁺	Ni ₂ O ₃
Co ²⁺	Co ³⁺	Co(OH) ₃
Tl ⁺	Tl ³⁺	Tl(OH) ₃

25 Se ha encontrado que el cloro se elimina solo o
de modo selectivo, es decir, sin los demás elementos, si se
trabaja en una disolución ácida, como por ejemplo una diso-
lución procedente de la electrolisis del zinc y del cadmio;
simplemente se añade ácido persulfúrico o uno de sus deriva-
dos a la disolución.

30 Para favorecer la eliminación del cloro, se ha pre-

1 visto según la invención emplear una disolución exenta de sales mangánicas. Puesto que una disolución agotada, ácida, de zinc o de cadmio, procedente de una cuba de electrolisis, contiene siempre sales mangánicas, se ha previsto añadir un
5 reductor tal como una sal ferrosa, y preferiblemente sulfato ferroso, en una cantidad suficiente para decolorar la disolución; esta cantidad está comprendida en general entre 100 y 200 mg/l.

Además, según la invención, se ha previsto emplear
10 ácido persulfúrico que ha experimentado una hidrólisis de cierta duración; la experiencia ha demostrado que una hidrólisis de 10 a 14 h a una temperatura de 20°C da los contenidos óptimos de ácido de Caro.

En todos los ejemplos que siguen, cuando se indi-
15 ca que se añade la cantidad estequiométrica de ácido persulfúrico para oxidar uno o varios de los elementos Cl, Ni, Co, El y Mn, se entiende que la suma de los oxidantes contenidos en el ácido persulfúrico, o sea $H_2S_2O_8$, H_2SO_5 y H_2O_2 , participan en la reacción de oxidación, y que los elementos con-
20 siderados pasan al estado de oxidación que aparece en la tabla 2 anterior.

Ejemplo 1

Experimento 1

25 A una disolución ácida de sulfato de zinc procedente de una cuba electrolítica y que contiene 50 g/l de Zn, 170 g/l de H_2SO_4 y 495 mg/l de Cl, se le añaden 145 mg/l de sulfato ferroso para reducir las sales mangánicas, lo que es visible porque la disolución se decolora.

30 Se añade después a la disolución, llevada a 40°C,

1 y de una vez, la cantidad estequiométrica de ácido persulfúrico recientemente preparado necesaria para eliminar el cloro, que se elimina en forma gaseosa inyectando aire.

5 El contenido de cloro en la disolución tratada varía en función del tiempo de reacción como se muestra en la tabla siguiente:

La disolución de partida contiene 495 mg de cloro por litro,

	al cabo de 1 hora, .	300 mg/l
10	" " 2 horas	240 mg/l
	" " 3 horas	210 mg/l
	" " 4 horas	175 mg/l
	" " 5 horas	170 mg/l

15 Al cabo de 5 horas la eliminación de cloro llega al 66%.

Experimento 2

Se toma una disolución idéntica a la del experimento 1, y, sin haber reducido las sales mangánicas, se le 20 añade $H_2S_2O_8$ como en el primer experimento.

El contenido de cloro varía en función del tiempo del modo siguiente:

	La disolución de partida contiene 495 mg/l de cloro	
25	al cabo de 1 hora	375 mg/l
	" " 2 horas	372 mg/l
	" " 3 horas	370 mg/l
	" " 4 horas	364 mg/l
	" " 5 horas	362 mg/l

30 En este caso, se comprueba que al cabo de 5 horas

1 hay una eliminación del cloro que llega solamente al 27%.

La comparación de los dos experimentos de este ejemplo 1 muestra que la reducción previa de las sales mangánicas favorece la eliminación del cloro.

5

Ejemplo 2

A una disolución ácida de sulfato de zinc procedente de cubas de electrolisis de zinc, que contenía 52 g/l de Zn, 169 g/l de H_2SO_4 , 700 mg/l de Cl, se le añaden 125

10 mg/l de sulfato ferroso para reducir las sales mangánicas.

A esta disolución decolorada se le añade

- en un primer experimento, y de una vez, la cantidad estequiométrica de $H_2S_2O_8$ recientemente preparado necesaria para eliminar el cloro,

15 - en un segundo experimento, la misma cantidad de $H_2S_2O_8$ hidrolizado durante 10 horas,

- en un tercer experimento, la misma cantidad de $H_2S_2O_8$ hidrolizado durante 42 horas a 10°C.

Se determinaron los contenidos de cloro tras diferentes períodos de acción del $H_2S_2O_8$ para cada uno de los

20 tres experimentos. Los resultados se indican en la tabla 3 siguiente:

25

30

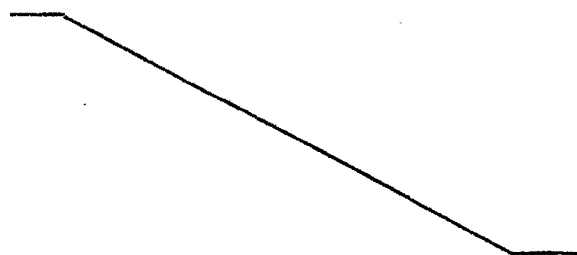


TABLA 3

Experimento	1 H ₂ S ₂ O ₈ de nueva apor tación	2 H ₂ S ₂ O ₈ hidro lizado 10 h. a 12°C	3 H ₂ S ₂ O ₈ hidroli- zado 42h. a 12°C	
5	Contenidos de Cloro:			
	al comienzo	700 mg/l	700 mg/l	700 mg/l
	1 hora	452	295	400
	2 horas	400	238	295
	3 horas	350	212	275
10	4 horas	312	175	252
	5 horas	270	165	252
	Eliminación del Cl			
	al cabo de 5 horas	61,43%	76,43%	64%

De estos valores se deduce que la eliminación del
 15 cloro es máxima cuando el H₂S₂O₈ ha sufrido una hidrólisis
 de una duración correspondiente a la obtención de un conte-
 nido máximo de ácido de Caro.

Para eliminar el manganeso, se ha encontrado que
 es ventajoso emplear una disolución de ácido persulfúrico
 20 cuyo contenido de ácido de Caro es tan alto como se pueda;
 en cuanto al pH, debe estar comprendido entre 2 y 5,5; si
 se puede trabajar a la temperatura de la disolución de sul-
 fato del circuito, se ha encontrado que la filtración del
 precipitado obtenido es más rápida cuando la temperatura es
 25 más alta.

Ejemplo 3Experimento 1

A una disolución de sulfato de zinc calentada a
 30 50°C y que contiene 140 g/l de Zn, y 10 g/l de Mn, se le aña-

1 dió en media hora, para oxidar el manganeso y hacerlo pasar
al estado tetravalente, la cantidad estequiométrica de una
disolución de ácido persulfúrico recién producido que con-
tiene 26,5 g/l de H_2SO_5 , 307,5 g/l de $H_2S_2O_8$, y 0 g/l de
5 H_2O_2 , manteniendo el pH en 4,5 por adición de ZnO , y la
temperatura en $50^{\circ}C$. Al final de la adición, el contenido
de Mn es de 8 g/l. Durante las 3 horas siguientes, el con-
tenido de Mn oscila entre 7,8 g/l y 8,2 g/l según la preci-
sión de las tomas de muestra y de los análisis, de modo que
10 la precipitación del Mn alcanza a 18% a 22%.

Experimento 2

Se trabaja con una disolución de sulfato de zinc,
del mismo modo que en el experimento 1, con ayuda de ácido
15 persulfúrico hidrolizado durante 12 horas a $15^{\circ}C$, y que
contiene 175 g/l de H_2SO_5 , menos de 1,5 g/l de $H_2S_2O_8$, alre-
dedor de 1,5 g/l de H_2O_2 , manteniendo la temperatura en $50^{\circ}C$
y el pH en 4,5 por adición de ZnO .

Al final de la adición, el contenido de Mn es de
20 0,5 g/l, y después, en el curso de las 3 horas siguientes,
disminuye hasta 0,38 g/l, de modo que la precipitación de
Mn llega al 95%.

Experimento 3

25 Se trabaja con una disolución de sulfato de zinc
del mismo modo que en los experimentos 1 y 2, con ayuda de
 $H_2S_2O_8$ hidrolizado durante un período de 5 días a una tem-
peratura comprendida entre 20 y $22^{\circ}C$, y que contiene menos
de 0,1 g/l de $H_2S_2O_8$, 60 g/l de H_2SO_5 , y 28,3 g/l de H_2O_2 .
30 Al final de la adición, que se hace en media hora, el con-

1 tenido de Mn es de 8,7 g/l y aumenta después, llegando a
9,6 g/l al cabo de 3 horas.

La precipitación de Mn es inferior al 5%.

5 Los tres experimentos del ejemplo 3 ponen de ma-
nifiesto la ventaja de añadir una disolución de ácido per-
sulfúrico en la que el contenido de ácido de Caro H_2SO_5 es
tan alto como sea posible y el contenido de H_2O_2 tan bajo
como sea posible, porque el H_2O_2 provoca que el precipita-
do de $Mn(OH)_4$ entre de nuevo en disolución.

10

Ejemplo 4

Experimento 1

A una disolución de sulfato de zinc que contiene
140 g/l de Zn, 10 g/l de Mn, 13,9 mg/l de Co, 9,5 mg/l de
15 Ni, y 909 mg/l de Cl, se le añadió, en 30 minutos, la can-
tidad estequiométrica necesaria para oxidar el Mn^{2+} a Mn^{4+}
de una disolución de $H_2S_2O_8$ hidrolizado y cuyos contenidos
de $H_2S_2O_8$ y de H_2O_2 son inferiores a 1,5 g/l, mientras que
el contenido de H_2SO_5 es de 290 g/l, manteniendo el pH en
20 4,5 añadiendo ZnO.

Después de la adición de la disolución de $H_2S_2O_8$,
el contenido de Mn es de 0,315 g/l y disminuye hasta 0,16
g/l, lo que corresponde a una precipitación de Mn superior
al 95%. Los contenidos finales de Co, Ni y Cl son, respec-
25 tivamente, de 5,75 mg/l, 3,55 mg/l y 750 mg/l.

Experimento 2

Se trabaja como en el experimento 1 anterior, pe-
ro en el curso del experimento se mantiene el pH en 3 por
30 adición de ZnO. Tras la adición de la disolución de $H_2S_2O_8$,

1 el contenido de Mn es de 0,95 g/l, y al cabo de 3 horas es de 0,94 g/l. La precipitación del Mn alcanza el 90,5%. Los contenidos finales de Co, Ni y Cl son, respectivamente, de 4,25 mg/l, 2,80 mg/l y 785 mg/l.

5

Experimento 3

Se trabaja también como en el experimento 1 anterior, pero se mantiene el pH en 1,5 en el curso del experimento añadiendo ZnO. Después de la adición de $H_2S_2O_8$, el
10 contenido de Mn es de 2,7 g/l, y al cabo de 3 horas de reacción tiene siempre el mismo valor; la precipitación del Mn es del 73%. Los contenidos de Co, Ni y Cl son, respectivamente, de 2 mg/l, 2,3 mg/l y 720 mg/l.

Los tres experimentos del ejemplo 4 muestran que
15 la precipitación del Mn es más alta cuando la disolución tratada tiene un pH alto. En cuanto al Co y al Ni se observa que su eliminación es bastante estable, e incluso un poco mejor cuando la disolución tratada tiene un pH bajo.

20 Ejemplo 5

A una disolución de sulfato de cadmio llevada a 50°C, que contiene 170 g/l de Cd, 2,3 g/l de Tl, 82,5 mg/l de Co, 755 mg/l de Ni, 4,9 g/l de Mn, y 178 mg/l de Cl, y para oxidar el Mn de Mn^{2+} a Mn^{4+} , el Co de Co^{2+} a Co^{3+} , el
25 Ni de Ni^{2+} a Ni^{3+} y el Tl de Tl^{1+} a Tl^{3+} , se le añadió de una vez la cantidad estequiométrica de ácido persulfúrico hidrolizado 12 horas a 20°C, manteniendo el pH durante todo el ensayo en un valor comprendido entre 4 y 4,5 por adición de carbonato de calcio.

30

Una hora después de la adición del ácido persul-

1 fúrico, los contenidos en la disolución son, respectivamente, de 48 mg/l de Tl, 15 mg/l de Co, 110 mg/l de Ni, 10 mg/l de Mn y 150 mg/l de Cl.

5 Se ve que la eliminación de los diversos elementos es, respectivamente, de 97,91% para el Tl, 81,22% para el Co, 85,43% el Ni, 99,80% para el Mn, y 15,73% para el Cl.

Como conclusión, se ve que pueden eliminarse al mismo tiempo el Mn, Co, Ni y Tl.

10

REIVINDICACIONES

15 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20 1ª.- Un procedimiento de eliminación de las impurezas contenidas en una disolución de sulfato del grupo del zinc y del cadmio, caracterizado por añadir a dicha disolución ácido persulfúrico que ha experimentado una hidrólisis, y preferiblemente ácido de Caro.

25 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por emplear ácido persulfúrico hidrolizado de modo que la relación del número de moles de ácido de Caro al número de moles de $H_2S_2O_8$, ácido de Caro H_2SO_5 y agua oxigenada H_2O_2 producidos por la reacción de hidrólisis, es próxima a la unidad.

30 3ª.- Un procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado por emplear ácido de Caro producido

1 a partir de óleum y agua oxigenada.

4^a.- Un procedimiento según las reivindicaciones
1^a a 3^a, caracterizado porque, para eliminar el cloro, se
reducen las sales mangánicas a sales manganosas por medio
5 de un reductor tal como una sal ferrosa, y preferiblemente
sulfato, que se añade antes de la adición del ácido persul-
fúrico, haciéndose esta adición en un medio cuyo contenido
de ácido sulfúrico es superior a 10 g/litro.

5^a.- Un procedimiento según cualquiera de las
10 reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque, para eli-
minar el manganeso, se añade ácido persulfúrico hidrolizado,
manteniendo al mismo tiempo el pH de la disolución entre 2
y 5,5.

6^a.- Un procedimiento según cualquiera de las
15 reivindicaciones 1^a a 3^a, caracterizado porque, para elimi-
nar el Tl, Ni y Co se añade ácido persulfúrico en una diso-
lución cuya acidez está comprendida entre 15 g de ácido sul-
fúrico por litro y un pH de 5,5.

7^a.- Un procedimiento según cualquiera de las
20 reivindicaciones 1^a a 6^a, caracterizado por emplear ácido
persulfúrico hidrolizado a 20°C durante un período compren-
dido entre 10 y 14 horas.

8^a.- Un procedimiento de eliminación de las impu-
rezas contenidas en una disolución de sulfato del grupo
25 del zinc y del cadmio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que an-
tecede, y con los fines que se han especificado.

1 Esta Memoria consta de quince hojas y la presente
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 19 JUN 1976

P.A.

Alberto de Elvira
Por Feder.

5

10

15

20

25

GM/. 30