

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

6 NOV. 1978

Concedido en el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la memoria a junta.

ES

11

21

22

NUMERO	462257	10	A1
FECHA DE PRESENTACION			

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76 27302	10 Septiembre 1976	Francia
77 01942	24 Enero 1977	Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C25C	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR EL ZINC, A PARTIR DE RESIDUOS QUE LO CONTENGAN".

71 SOLICITANTE (S)
SOCIETE D'ETUDES POUR LA RECUPERATION ELECTROLYTIQUE DU ZINC (S.E.P.R.E.Z.).

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Avenue Hoche, 16 - 75008 PARIS (Francia).-

72 INVENTOR (ES) Maurice BONNEMAY, Jean ROYON, Jean-Claude CATONNE, Marie-Therese DESCARSIN, Henri FENCKI, Marcel BERNARD-MAUGIRON, Jean-Francois FAYOLLE.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON JOSE LOPEZ CORTES.-

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
= = = = =

El invento tiene por objeto un procedimiento para recuperar el zinc a partir de residuos que lo contengan.

5 Los residuos conteniendo zinc son principalmente aquellos que provienen de instalaciones de afinado y de fundiciones de zinc, así como de baños de galvanización en caliente constituidos por zinc fundido en el que sumergen los objetos a base de hierro que tienen que ser cubiertos de una capa de zinc metálico.

10 Los residuos de estos baños de galvanización en caliente están constituidos por:

- "cenizas de zinc" localizadas en la superficie del baño, resultando estas cenizas de zinc particularmente de la oxidación del baño y comprendiendo zinc metálico envuelto de óxido y por.

15 - "matas" localizadas en el fondo del baño y constituidas por "seudo-aleaciones" entre el zinc y particularmente el hierro.

20 La proporción de zinc en estos residuos y el precio relativamente elevado de este metal justifican que se hagan esfuerzos para su recuperación. Hasta el presente, los procedimientos de recuperación que se han propuesto hacían alusión, principalmente, al tratamiento de las matas en las que el zinc está prácticamente de modo entero en estado metálico. A este efecto, en los procedimientos anteriores, la
25 recuperación del zinc contenido en las matas se obtenía, principalmente, por destilación. Tales procedimientos permi-

ten recuperar directamente el zinc metálico con un alto grado de pureza. Tienen, sin embargo, el inconveniente de ser muy costosos.

5 En los baños de galvanización en caliente, el peso total de cenizas de zinc producidas, representa frecuentemente el 15% del peso del zinc consumido. Este valor es, no obstante, nada más que indicativo, pudiendo variar notablemente las proporciones, y no es raro tener valores del orden del 20% y más, en ciertas instalaciones y para ciertos tipos de tratamientos. Además, la proporción de cenizas de zinc metálico es importante, pudiendo contener tal ceniza, a 10 título de ejemplo, alrededor del 85% de Zn, del cual el 54% está bajo forma metálica.

15 El peso total de matas producidas representa, con respecto a él, generalmente del orden del 12% del peso de zinc consumido, pudiendo alcanzar esta proporción alrededor del 20%; la proporción en zinc de matas es generalmente del orden del 95%.

20 El invento tiene por objeto, sobre todo, poner a disposición del usuario un procedimiento capaz de suministrar un producto rico en zinc, propio para ser reintroducido directamente en el baño de galvanización.

25 Para hacer esto, el procedimiento conforme con el invento se caracteriza por el hecho de comprender la extracción por electrolisis del zinc contenido en las soluciones alcalinas ó ácidas obtenidas:

- en lo que se refiere a las cenizas de zinc, por una disolución de su fracción granulométrica pobre en zinc

metálico, siendo reintroducida la fracción granulométrica rica en zinc metálico de estas cenizas de zinc, directamente en el baño de galvanización, ventajosamente después de un tratamiento de lixiviación.

5 - en lo que se refiere a las matas, por una disolución de estas, bien recurriendo a una pila de corrosión, bien estableciendo con la ayuda de estas matas los ánodos de un circuito de electrólisis.

10 En dicho procedimiento, la fracción granulométrica de cenizas ricas en zinc, es aquella cuyo contenido en zinc es suficiente para que la reintroducción en el momento de cada recarga de la totalidad de esta fracción en el baño, simultáneamente con el zinc de gran pureza, no baje el contenido en zinc del baño de galvanización, llevado a su volumen inicial, por debajo de los valores límites impuestos.

15 En una forma ventajosa de realización, esta fracción granulométrica corresponde a las partículas de dimensión $> 100 \mu$.

20 En otra ventajosa forma de realización de dicho procedimiento, se preve una desferrización magnética de las cenizas de zinc, preferentemente después de la separación de las cenizas de zinc en dos fracciones granulométricas, sobre la fracción rica en zinc directamente introducida.

25 En otro modo de realización ventajosa de dicho procedimiento, el electrólito aplicado para la lixiviación de partículas de la fracción granulométrica rica en zinc, para la disolución de la fracción granulométrica de cenizas de zinc $< 100 \mu$, para la constitución de la pila de corrosión

en la que se colocan las matas y para el tratamiento por disolución anódica, presenta un pH de, por lo menos, 8,5 y, preferentemente, > 9 siendo una solución alcalina amoniacal conteniendo iones cloruro y preferentemente tapada con carbonato.

5 El invento se comprenderá mejor con la ayuda del complemento de descripción del procedimiento que sigue:

Disponiendo de residuos de baños de galvanización, es decir de cenizas de zinc y de matas, se procede como sigue ó de manera equivalente, para recuperar y extraerles el zinc.

10 Por lo que se refiere a las cenizas de zinc, se ha constatado que a la, ó a las fracciones de partículas mas gruesas, corresponden las proporciones en zinc metálico mas fuertes.

15 Conforme con el invento, se utiliza directamente, por lo menos, una parte de las cenizas de zinc recuperadas, sometiendo las previamente a una trituración ó machacado y a una selección granulométrica, y efectuando además, preferentemente, la eliminación de las partículas ferromagnéticas por una selección magnética, mas ó menos inducida según el grado de pureza deseado.

20 Estos tratamientos permiten separar fracciones correspondientes a las partículas mas gruesas, cuya proporción en zinc metálico sea suficiente para permitir su uso industrial sin otro tratamiento.

25 Resulta, en efecto, que una purificación inducida del zinc contenido en las cenizas de zinc, no es siempre indispensable (lo que cuenta, en definitiva, es mas bien la

calidad y el espesor mínimo del metal depositado sobre la pieza tratada) cuando éste se reintroduce a continuación en el baño de galvanización.

5 Por lo que se refiere a la calidad del zinc en el baño, se distinguen de manera general dos categorías, en función de las exigencias del usuario del producto final.

10 En la primera categoría, el usuario de productos acabados diversos, galvanizados en caliente, no exige más que una calidad particular para el zinc empleado ó, si él la pide, se efectúa el análisis en una muestra de zinc sacada de la cuba de galvanización. El porcentaje de zinc mínimo en la cuba debe colocarse alrededor de 98,50%, y la experiencia muestra que las proporciones de las principales impurezas en el baño pueden exceder los valores máximos admitidos en la norma de los lingotes NF A 55 101, quedando en los límites razonables cuando el baño está alimentado/principalmente
15 con zinc de buena calidad, tipo "Z7", por ejemplo, cuya proporción en zinc es como mínimo de 99,5%.

20 En la segunda categoría, el usuario no sólo pide un análisis de una muestra de zinc sacada en la cuba de galvanización sino, además, para la alimentación del baño, lingotes de zinc conformes a la norma NF A 55 101. El proceso de galvanización debe satisfacer las prescripciones de las normas en vigor, por ejemplo: la norma particular UTE C 66.400, indicando especialmente un mínimo de 98,50% de zinc en el
25 baño.

Es posible pues, cuando la calidad requerida corresponde a la primera categoría arriba definida, introducir simultáneamente en el baño una carga principal, compuesta de zinc

../..

de pureza elevada, por ejemplo de calidad "Z7", y la fracción granulométrica de cenizas ricas en zinc.

5 Esta fracción granulométrica de cenizas de zinc es aquella cuyo contenido en zinc es suficiente para que la reintroducción, en el momento de cada recarga del baño, efectuada a intervalos regulares, de la totalidad de esta fracción simultáneamente a la del zinc de gran pureza, no bajen el contenido en zinc del baño de galvanización, llevado a su volumen inicial, por debajo de los valores límites impuestos.

10 Puede parecer sorprendente el poder reintroducir en el baño metálico, compuestos inicialmente en contacto con este baño y que formaban, empero, una fase separada del mismo. La razón por la que las partículas de zinc que se encuentran en las cenizas en proporción importante como ya se ha dicho, no reintegran ellas mismas la fase principal del baño, constituida por el zinc fundido, no está perfectamente esclarecida. Se puede establecer la hipótesis de que las partículas metálicas se encuentran prisioneras de una "ganga" de óxido infundible. El tratamiento de las cenizas de zinc, según el invento, en particular las etapas de trituración y de cribado, rompiendo esta ganga, y aunque el óxido presente inicialmente en la ceniza, no esté más que parcialmente eliminado, tendría por tanto, por efecto, liberar las partículas metálicas que podrían pues fundirse en la fase metálica del baño, mientras que los óxidos no eliminados y reintroducidos con el zinc se añadirían simplemente a la fase formando las cenizas de zinc.

Las operaciones de trituración y de cribado permiten una separación de fracciones que difieren entre ellas, tanto por sus propiedades mecánicas, como por sus composiciones químicas. Cuanto mas grande es la dimensión de las partículas de las cenizas de zinc que uno se propone de reintroducir en el baño, tanto más rica será la fracción correspondiente en zinc y pobre en óxidos. Según la dimensión mínima de las partículas, se puede regular, pues, la proporción de zinc metálico en la fracción vuelta a usar. Cualquiera que sea esta dimensión, la proporción de óxidos en la fracción reintroducida es inferior a lo que es globalmente en el conjunto de cenizas de zinc iniciales.

Se comprueba experimentalmente que la selección magnética produce una eliminación de las partículas ferromagnéticas, tanto mas eficaz, cuanto las partículas no estan envueltas en una sustancia no ferromagnética. Este efecto suplementario confirma la ventaja de los tratamientos de fraccionamiento usados según el invento.

La proporción de cenizas de zinc tratadas según el procedimiento arriba descrito, que puede ser introducida en un baño de galvanización con la nueva carga de zinc, está limitada por el coeficiente de zinc exigido para el baño en la mayoría de casos, por las normas técnicas de este campo. Se ha indicado que el baño de galvanización en caliente, correspondiente a la primera categoría definida mas arriba, conteniendo alrededor de 98,50% de zinc, tenga un contenido de impurezas que no sobrepase 1,5%. El zinc metálico de alta pureza (99,5%) que constituye habitualmente la mayor parte de la carga, colocandose netamente por encima del limi

te necesario, es pues posible introducirlo en el baño de zinc recuperado a partir de las cenizas de zinc y conteniendo impurezas con un coeficiente incluso superior a 1,5%, bien entendido que la mezcla zinc recuperado-zinc de elevada pureza, introducida en el baño, no debe presentar globalmente un contenido de impurezas superior a 1,5%.

La composición de cenizas de zinc está sometida a numerosos parámetros, y especialmente, a la forma en la que se detraen las cenizas de zinc. La composición de diferentes fracciones de cenizas de zinc obtenidas es, pues, evidentemente tributaria de la composición de la ceniza de zinc inicial y puede variar, por tanto, sensiblemente cuando cambian las condiciones operatorias. Los datos que figuran en los ejemplos no son, por tanto, más que un valor indicativo.

Para cenizas de zinc de composición mas corriente, procedentes de un baño de galvanización en caliente, despues de la trituración, se ha comprobado en la práctica, que la fracción granulométrica cuyas particulas tienen dimensiones iguales ó superiores a 100 μ , preferentemente despues de haber pasado una selección magnética, responde a las condiciones expuestas mas arriba y puede ser reintroducida en su totalidad en el baño del que procede, en complemento de la carga de zinc tradicional, y ello sin modificar sensiblemente las cualidades del baño.

Para fijar las ideas, se indica la composición de las dos fracciones granulométricas en cuestión:

	< 0,1 mm	> 0,1mm
% de cenizas de zinc	27,8	72,2
% Zn ⁰	55,5	75,5
% Zn ^{II}	28,0	16,5
% total de Zn	83,5	92

5

10

15

En la práctica, una primera separación de partículas es ventajosa para retirar de la mezcla de cenizas de zinc las partículas mas gruesas de zinc cuyas dimensiones son, por ejemplo, iguales ó superiores a alrededor 3mm. Por experiencia, la parte fundible de estas partículas está constituida casi exclusivamente de zinc metálico y puede ser reintroducida, naturalmente, en el baño tal como es. Esta separación puede hacerse ventajosamente por medio de un dispositivo de cribado.

20

25

De forma general, los medios usados para el tratamiento de las cenizas de zinc según el invento, a saber: trituración, separación de las diferentes fracciones, eliminación de las partículas ferromagnéticas, son los medios tradicionales usados para estos tipos de operaciones: triturador a bolas ó a cilindro, criba, separador de centrifuga ó ciclón, aparatos de selección magnética a desviación, a superficie móvil desplazandose en un campo magnético, etc.

La trituración de las cenizas de zinc y desperdicios se efectua ventajosamente a una temperatura comprendida entre 200 y 250°C, temperatura a la que el zinc se encuentra particularmente quebradizo. Preferentemente, con el fin de evitar tener que recalentar los productos, ellos son triturados

..//..

cuando su temperatura, decreciendodespués de su temperatura inicial en el momento de su recuperación, alcanza el valor arriba indicado..

5 Si se quiere poder introducir en el baño la fracción de granometria superior de las cenizas de zinc, es decir, la que es rica en zinc, sin que sea necesario añadir zinc puro, se somete dicha fracción, previamente a la introducción, a un tratamiento de lixiviación que tiene por objeto la disolu-
ción de la casi totalidad del ZnO, dejando partículas de zinc
10 cuyo contenido en impurezas sea inferior a 1,5%.

El electrólito usado para el tratamiento de lixi-
viación está constituido ventajosamente por una solución
amoniacal conteniendo iones Cl^- y

15 - cuyo pH es superior a 8,5, preferentemente supe-
rior a 9 y ventajosamente cerca de 10.

- cuya dosificación en amoniaco es ventajosamente
cerca de 6 moles $\times l^{-1}$,

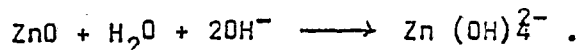
- cuyo contenido en Zn^{II} es de 0,7 a 1,5 moles
 $\times l^{-1}$ y ventajosamente cerca de 1 mole $\times l^{-1}$,

20 - cuya concentración en iones Cl^- , llevada bajo
la forma de NH_4Cl , es de alrededor dos veces el contenido
en Zn^{II} y ventajosamente cerca de 3 moles $\times l^{-1}$, siendo
taponado el electrólito en cuestión con la ayuda de 5 a 35
g/l y ventajosamente de 20 g/l de carbonato de amonio.

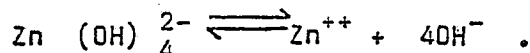
25 En lo que se refiere ahora a la fracción granulo-
métrica menos rica en zinc, ella está sometida a un trata-
miento de disolución, preferentemente en dicho electrólito.

Esta fracción puede estar compuesta de 55,5% de
zinc metal, de 35% de óxido de zinc y de 9,5% de impurezas.

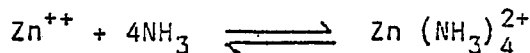
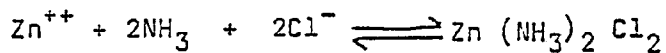
Cuando se introduce esta fracción en el electrólito en movimiento por agitación mecánica, se disuelve inmediatamente el óxido de zinc según el esquema reaccional:



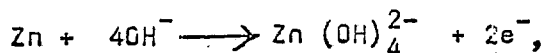
Al pH del electrólito, el complejo zincato no es estable y se disuelve según el equilibrio :



Los iones Zn^{++} son acomplejados a continuación según las reacciones:



Las impurezas contenidas en las cenizas precipitan bajo la forma de hidroxidos y así son eliminados del electrólito. El zinc metálico liberado de su revestimiento de óxido de zinc se presenta bajo la forma de partículas muy pequeñas que son atacadas químicamente por los iones OH^- presentes en la solución, según el esquema reaccional:



disociándose el zincato formado y el Zn acomplejándose en la forma arriba descrita.

Cuando se disuelve esta fracción, el electrólito toma una coloración negrusca debido a la presencia de partículas en suspensión. Una prueba de filtración en continuo sobre filtro a cartuchos permite obtener un electrólito perfectamente limpio, pero los cartuchos se taponan muy rápidamente recubriéndose de un lodo grasiento de color grisáceo. Este lodo, que es probablemente un residuo del baño de flu-

xi3n en caliente, (ba3o en el que se mojan los objetos a galvanizar antes de ser sumergidos en el Zn), es insoluble en los 3cidos, concentrados 3 diluidos, las bases y los principales disolventes org3nicos. El 3nico medio de eliminar este lodo consiste en un lavado con agua y un cepillado energico del cartucho filtrante. Sin embargo, al cabo de algunos ciclos de uso, llega a ser inutilizable el cartucho taponado en profundidad.

Pruebas de filtraci3n con filtros a redes han dado buenos resultados, siendo bastante f3cil la eliminaci3n del lodo mediante cepillado de las redes, llegando a estar limpio el electr3lito despu3s de filtraci3n. El inconveniente principal de esta forma de filtraci3n es el volumen relativamente flojo de electr3lito filtrado antes del taponado de las redes, lo que implica una limpieza frecuente de los mismos.

Con el fin de evitar una filtraci3n en continuo del electr3lito, que implica el uso permanente de una b3mba provista de un sistema de filtraci3n, se ha probado el eliminar estas part3culas en suspensi3n por decantaci3n.

Cuando se disuelven las cenizas de zinc, se observa que la interrupci3n de la agitaci3n mec3nica del ba3o permite una decantaci3n bastante r3pida de una fracci3n importante de part3culas, quedando s3lo en suspensi3n part3culas muy finas que necesitan mas tiempo para decantarse.

El electr3lito arriba definido permite disolver la totalidad del zinc contenido en las cenizas.

Cuando su dosificaci3n en Zn^{II} alcanza un valor

cerca de 1,2 a 1,5 moles $\times 1^{-1}$, se somete a electrólisis, para la extracción del zinc.

5 A título de ejemplo se han introducido 1100 g de cenizas de zinc de granulometría inferior a 100 y de composición sensiblemente igual a la más arriba descrita (tabla), a una velocidad constante de 1500 g h^{-1} , por medio de un tornillo helicoidal en una cuba conteniendo 35 l de electrolito de composición sensiblemente igual a la anteriormente descrita y cuya dosificación en Zn^{II} es igual a 1,10 moles $\times 1^{-1}$. La agitación del electrolito está asegurada por una hélice girando a 60 r/min^{-1} . Cuarenta y cinco minutos después del comienzo de la introducción de las cenizas de zinc, o sea, un minuto después del fin de la introducción, la dosificación en Zn^{II} del electrolito es igual a 1,5 moles $\times 1^{-1}$. No se observa la presencia de partículas de zinc no disueltas en el fondo de la cuba.

10 Por lo que se refiere a las matas, se puede recuperar el zinc que ellas contienen mediante una purificación electrolítica. En esta se colocan las matas en el ánodo de una célula electrolítica cuyo electrolito forma con el zinc complejos solubles, mientras que las impurezas son eliminadas bajo forma de insolubles, siendo reducidos los complejos formados simultáneamente en el cátodo para dar zinc metálico en capa compacta fácilmente recuperable.

20 Para realizar la disolución anódica de matas, es necesario en la práctica darles una configuración geométrica particular, ligada a las características de la célula electrolítica utilizada. Normalmente, los ánodos tendrán la

25

forma de placas. Es pues necesario el formar las matas que, en estado bruto, se presentan bajo la forma de bloques de metal mas ó menos gruesos y regulares. Este trabajo puede obtenerse, por ejemplo, mediante moldeado de las matas fundidas.

El electrólito empleado es ventajosamente el descrito mas arriba.

Dada la disolución preferencial al nivel de su medio de ánodos constituidos a partir de matas, conviene retirar estos ánodos del medio, antes de su rotura, y remodelarlos para darles la geometria apropiada.

Es necesario disponer entre los electrodos un diafragma poroso capaz de impedir, por una parte, que las partículas de grafito formadas por el desmoronamiento de los ánodos lleguen al contacto del cátodo y, por otra parte, que los hidroxidos insolubles formados durante la disolución anódica de las matas lleguen al cátodo.

Para evitar la formación de las matas y tenerlas que retirar del electrolizador con vistas a su remodelar y nueva formación, se las disuelve ventajosamente formando una pila de corrosión y extrayendo el zinc de la solución obtenida por vía electrolítica.

A este efecto, se dispone las matas, eventualmente despues de una trituración ó machacado efectuado para aumentar su superficie específica, en una cuba metálica, inatacable por la solución del electrólito, haciendo el oficio de pila de corrosión.

El electrólito utilizado es ventajosamente el

descrito mas arriba, siendo el coeficiente de salida en Zn^{II} inferior a $1 \text{ mole} \times l^{-1}$.

La materia componente de la cuba debe responder a los criterios siguientes:

5

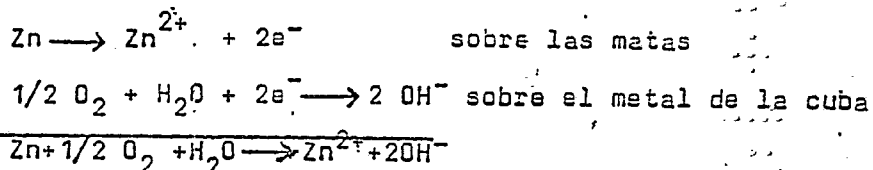
- ser mas electropositiva que el zinc, para que pueda haber acoplamiento,
- inercia química frente al electrolito,
- funcionamiento en cátodo de la pila de corrosión, cuyo ánodo está constituido por las matas.

10

El acero inoxidable, especialmente el acero inox 18/8, da buenos resultados.

Una circulación de electrolito está asegurada entre la célula de electrolisis y la cuba de la pila de corrosión. Esta pila es la sede de las reacciones electroquímicas siguientes:

15

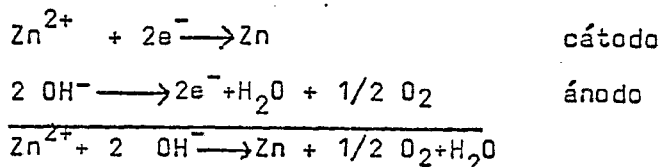


20

El oxígeno procede, bien del aire de ambiente ó, ventajosamente, de la reacción anódica del electrolizador.

En la célula electrolítica utilizada para depositar el zinc en estado metálico, las reacciones inversas se desarrollan:

25



Globalmente, el fenómeno se analiza como la disolución del zinc de las matas y el depósito del zinc purificado.

do en el cátodo de la célula de electrolisis con, ademas, el transporte del oxígeno librado en el ánodo de la célula de electrolisis hacia el cátodo de la pila de corrosión.

5 Para facilitar estos intercambios es ventajoso tener una buena superficie de mata, así como una superficie catódica importante en la pila de corrosión.

Estando regido el funcionamiento de esta pila por la polarización catódica, se tendrá interes en incrementar la superficie de la cuba.

10 Ventajosamente se habran triturado ó machacado previamente las matas introducidas, cuya operación se hace mas fácil si se ponen a una temperatura comprendida, preferentemente, entre 200 y 250°C.

15 Es, ademas, ventajoso, detraer el electrólito en los compartimentos anódicos de la célula de electrolisis para ponerlo al contacto del cátodo de la pila de corrosión. En estas condiciones se favorece mejor el transporte del oxígeno interviniendo en la reacción anódica del electroli- zador.

20 El circuito de circulación del electrólito debe comprender tambien dispositivos de filtración para eliminar especialmente los hidroxidos coloidales formados, en parti- cular el hidroxido de hierro, y de manera general todas las partículas sólidas en suspensión que amenazan alterar el de- pósito de zinc purificado en el cátodo del electroli- zador.

25 Las particulas sólidas pueden ser eliminadas igual- mente por decantación.

La ventaja principal de la pila de corrosión es el empleo de matas no perfiladas, pero esta pila presenta aun otras ventajas. Puede, en particular, servir indiferentemente para el tratamiento de las matas como el de las cenizas de zinc. En este caso, la cuba de la pila de corrosión reemplaza la cuba de disolución de las cenizas de zinc como se había previsto inicialmente. Eventualmente se pueden tratar matas y cenizas de zinc incluso simultáneamente. Además, puesto que la mayor parte de hierro queda en estado de metal, en las condiciones de este tratamiento, es ventajoso eliminarlo mediante desferrización magnética en medio líquido.

En el dispositivo que comprende la pila de corrosión, se mantiene durante el tratamiento de cenizas de zinc y/o matas, el pH del electrolito constante en el circuito del ánodo. El consumo de iones OH^- durante la reacción anódica del electrolizador es prácticamente compensada por la formación de la misma especie de iones durante la reacción catódica de la pila de corrosión, lo que no permite la célula de electrólisis alimentada por una solución procedente de la lixiviación y/o de la disolución de cenizas de zinc, para aquellas cuya granulometría es inferior a 100μ , efectuadas en operaciones previas independientes del electrolisis.

La cuba metálica de la pila de corrosión presenta la ventaja de poder servir de cambiador térmico para el mantenimiento del electrolito a una temperatura adecuada, evacuando el calor desprendido por el electrolisis y transportado por el electrolito,

La temperatura del electrolito no debe elevarse

por encima de 50°C, quedando preferentemente inferior a 30°C, para evitar las pérdidas de amoníaco y para tener la posibilidad de trabajar con una buena densidad de corriente, la presencia de la superficie importante, buena conductora de calor, que constituye la cuba de la pila de corrosión, puede permitir la evacuación del calor sin que sea necesario recurrir a un sistema de refrigeración particular.

Al comienzo de la operación de disolución de matas, es necesario introducir oxígeno ó aire en la solución; posteriormente, la reacción continua sin nueva aportación bajo la forma de una disolución química.

A título de ejemplo se han colocado 4,8 Kg de matas, cuya superficie aproximada es de alrededor 0,118 m², en una cuba de acero inox de calidad 18/8, cuya superficie es de 0,34 m². Las composiciones de las matas tratadas y del electrolito usado, son sensiblemente las indicadas anteriormente. Se establece una circulación del electrolito, siendo este atraído en los compartimentos anódicos y puesto en la pila de corrosión.

En estas condiciones se obtiene una "disolución" de las matas del orden de 100 g por hora, correspondiente a densidades de corriente, en la pila de corrosión, de :

catódica de 3 a 4 A/dm²

anódica de 6 a 8 A/dm²

Para la electrolisis de las diferentes soluciones dichas, se toma por ánodo ó bien la mata puesta bajo una forma adecuada, ó un ánodo inatacable tradicional, por ejemplo grafito. Se elige el cátodo de tal forma que el zinc, una

vez depositado, pueda separarse facilmente. Se emplean ventajosamente, cátodos metálicos del tipo aleación de aluminio, ó tambien de titanio, ó de acero inox, pero con preferencia las primeras, que son de un coste menos elevado.

5 La solución alcalina de zinc utilizada según el invento permite efectuar la electrólisis en condiciones industrialmente satisfactorias. Así, la densidad de corriente puede elevarse hasta 20-25 A/dm², conservando al mismo tiempo las calidades requeridas del depósito metálico, es decir, una pureza de, por lo menos, 98,5% y la posibilidad de recuperarlos bajo forma compacta en el cátodo. No obstante, se emplean preferentemente densidades del orden de 10 a 15 A/dm², para tener un buen rendimiento farádico, cerca de 1.

15 El conjunto de etapas que acaban de describirse puede ponerse en práctica con la instalación que es objeto de protección mediante una Patente por separado, o con cualquier otra.

20 Así pues y cualquiera que sea la forma de realización adoptada, se dispone de este modo de un procedimiento para la extracción por depósito catódico del zinc a partir de soluciones, las características de cuyo procedimiento resultan suficientemente de lo que precede, para que sea inútil insistir en ello y que presenta numerosas ventajas, particularmente.

25 - el de permitir el tratamiento de matas sin previa formación:

- el de limitar el máximo los tratamientos de puri-

ficación del electrólito antes de la electrólisis, gracias al uso de un electrólito a base de amoníaco y de cloruro de amoníaco;

- el de permitir trabajar a densidades de corriente importantes;

5

REIVINDICACIONES
=====

En esta Patente de Invención se reivindica:

5 1.- Procedimiento para recuperar el zinc, a partir de residuos que lo contengan, particularmente de cenizas de zinc y matas procedentes de baños de galvanización, caracterizado por el hecho de comprender la extracción por electrólisis del zinc contenido en las soluciones alcalinas ó acidas obtenidas:

10 - en lo que se refiere a las cenizas de zinc por una disolución de su fracción granulométrica relativamente pobre en zinc metálico, siendo reintroducida la fracción granulométrica rica en zinc metálico de estas cenizas de zinc directamente en el baño de galvanización, ventajosamente despues de un tratamiento de lixiviación,

15 - en lo que se refiere a las matas, por una disolución de las mismas, bien sea recurriendo a una pila de corrosión, bien estableciendo, con la ayuda de estas matas, los ánodos de un circuito de electrólisis.

20 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la fracción granulométrica de cenizas ricas en zinc es aquella cuyo contenido en zinc es suficiente para que la reintroducción en el momento de cada recarga de la totalidad de esta fracción en el baño, simultaneamente al del zinc de gran pureza, no baje el contenido en zinc del baño de galvanización llevado a su volumen inicial por debajo de los valores límites impuestos.

25 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por el hecho de que la fracción granulométrica

corresponde a las partículas de dimensión $> 100 \mu$.

5 4.º Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por el hecho de que se preve una desferri-
zación magnética de las cenizas de zinc, preferentemente
después de la separación de las cenizas de zinc, preferente-
mente después de la separación de las cenizas de zinc en dos
fracciones granulométricas sobre la fracción rica en zinc
directamente introducida.

10 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 4, caracterizado por el hecho de que el elec-
trólito puesto en marcha por la lixiviación de partículas
de la fracción granulométrica rica en zinc, para la disolu-
ción de la fracción granulométrica de cenizas $< 100 \mu$,
para la constitución de la pila de corrosión en la que son
colocadas las matas y para el tratamiento por disolución
15 anódica, presenta un Ph de, por lo menos, 8,5 y es una solu-
ción alcalina amoniacal conteniendo iones cloruro, preferen-
tamente taponada al carbonato.

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, carac-
terizado por el hecho de que el electrólito aplicado está
constituido por una solución amoniacal conteniendo iones Cl^-
y cuyo

- Ph es superior a 9,
- el contenido en Zn^{II} es de 0,7 a 1,5 moles $\times 1^{-1}$,
- la concentración en iones Cl^- , aportados bajo la
25 forma de NH_4Cl , es de alrededor dos veces el contenido en Zn^{II} ,
estando taponado el electrólito en cuestión con ayuda de 5 a

35 g/l de carbonato de amonio.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado por el hecho de que el electrólito aplicado está constituido por una solución amoniacal conteniendo iones Cl^- y cuyo

-pH está cerca de 10.

- la dosificación en amoniaco está cerca de 6 moles xl^{-1} ,

10 - la concentración en iones Cl^- , aportada bajo la forma de NH_4Cl , es cercana a 3 moles xl^{-1} , siendo taponado el electrólito en cuestión con la ayuda de 20 g/l de carbonato de amonio.

15 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por el hecho de que se provee una etapa de desferrización magnética en medio líquido, después de la disolución de las matas por medio de la pila de corrosión.

20 9.- "PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR EL ZINC, A PARTIR DE RESIDUOS QUE LO CONTENGAN".

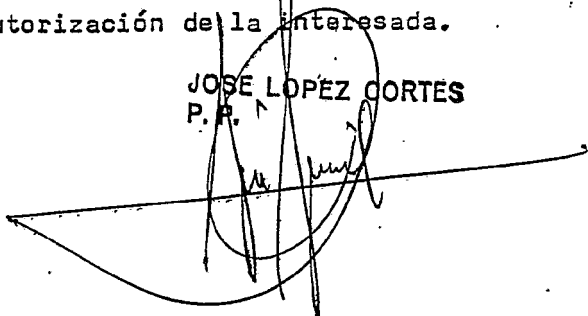
De conformidad en un todo en lo esencial y fines industriales a lo descrito en la precedente memoria descriptiva.

Esta memoria consta de VEINTICUATRO hojas escritas o mecanografiadas por una sola cara a doble espacio.

Madrid, 30 JUN 1978

Por autorización de la interesada.

JOSE LOPEZ CORTES
P. R.



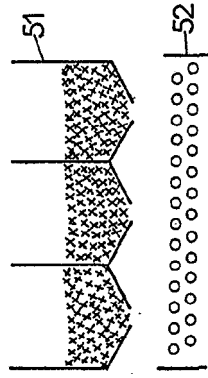
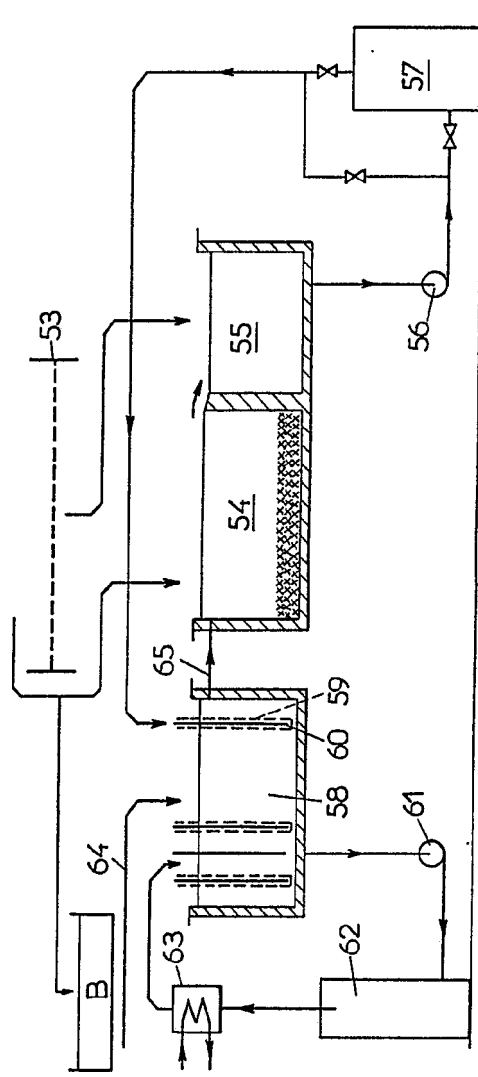


FIG.1.

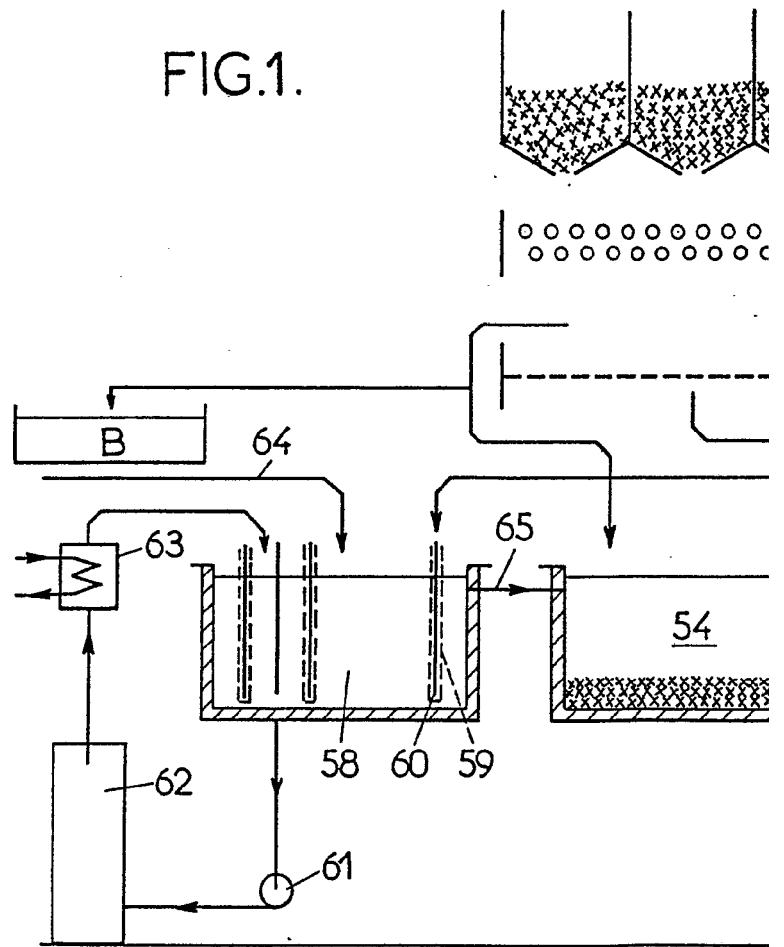


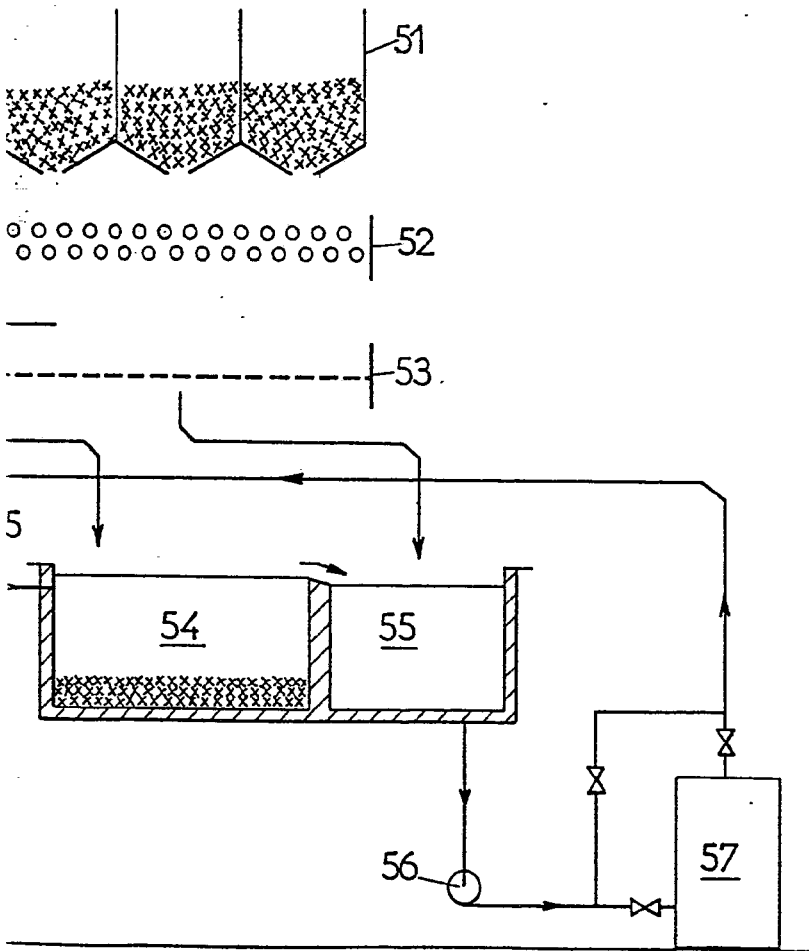
MADRID Fº SEP 1977

A handwritten signature and a circular stamp are present in the bottom right corner of the page.

SOCIETE D'ETUDES POUR LA RECUPERATION
ELECTROLYTIQUE DU ZINC (S.E.P.R.E.Z.)

FIG.1.

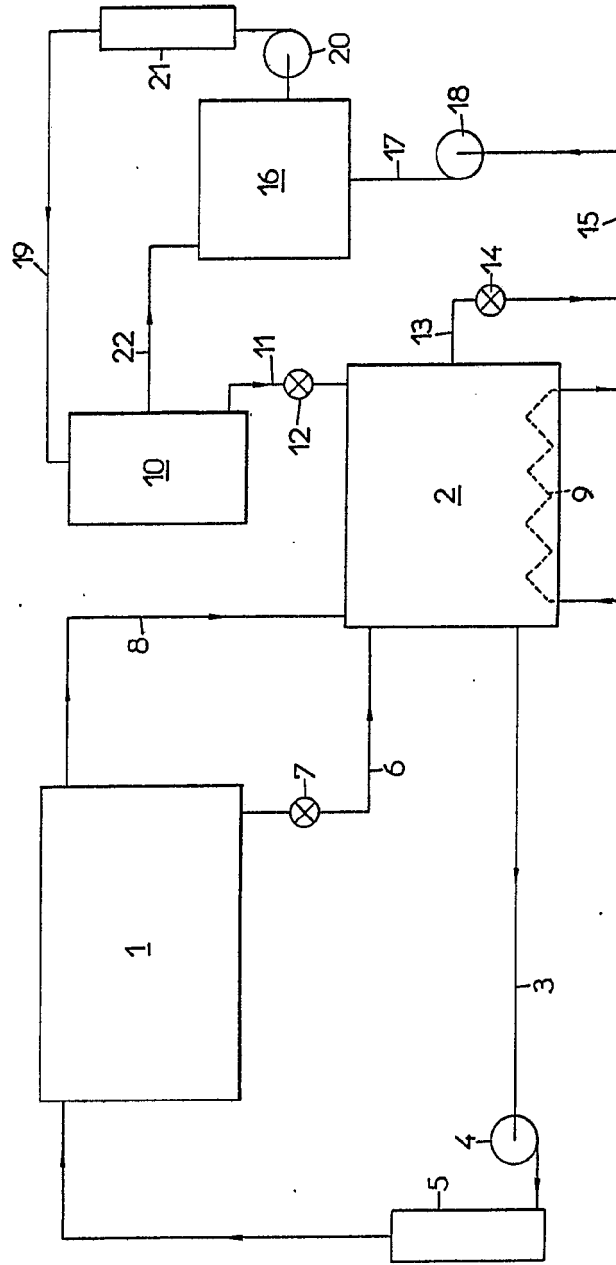




MADRID 19 SEP 1977

[Handwritten signature]

FIG.2.



MADRID 18 SEP 1977

SOCIETE D'ETUDES POUR LA RECUPERATION
ELECTROLYTIQUE DU ZINC (S.E.P.R.E.Z.)

FIG.2.

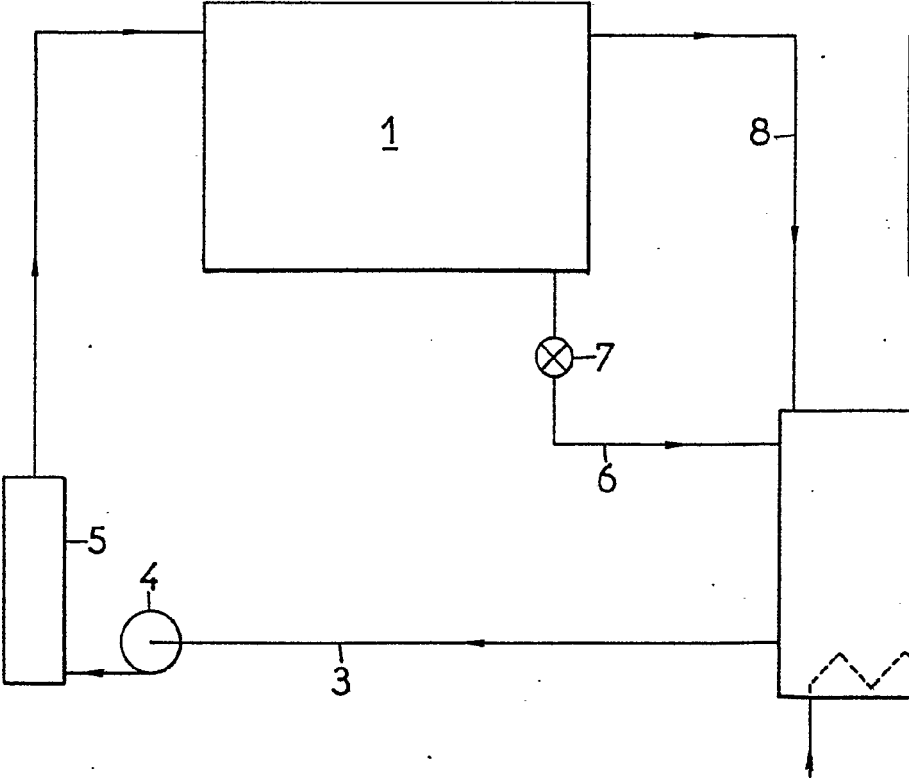
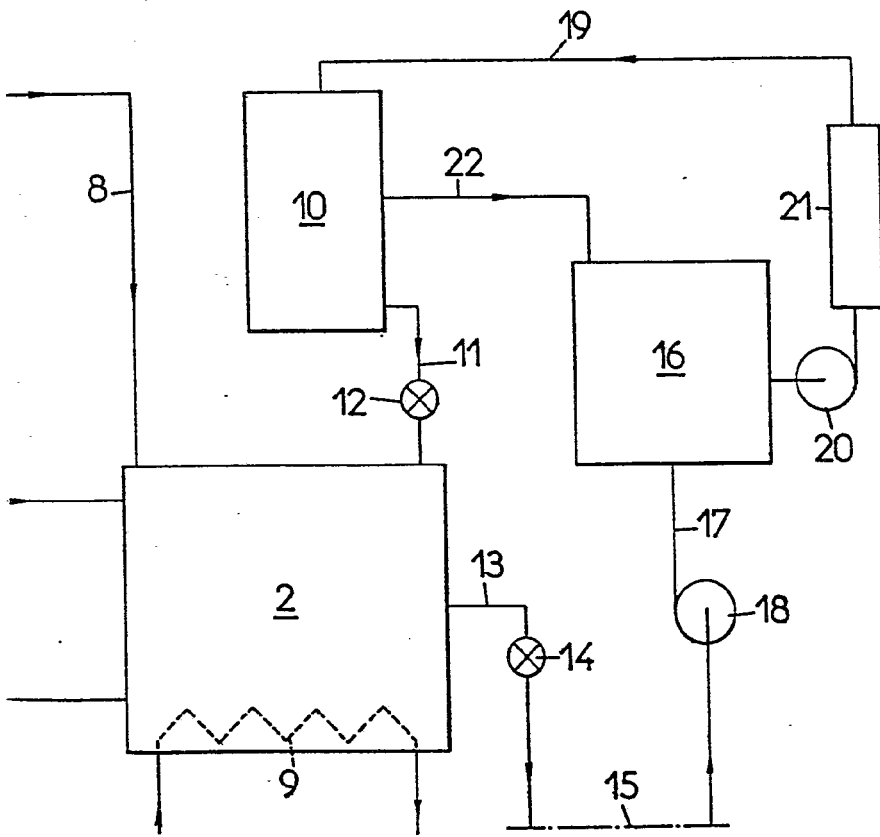
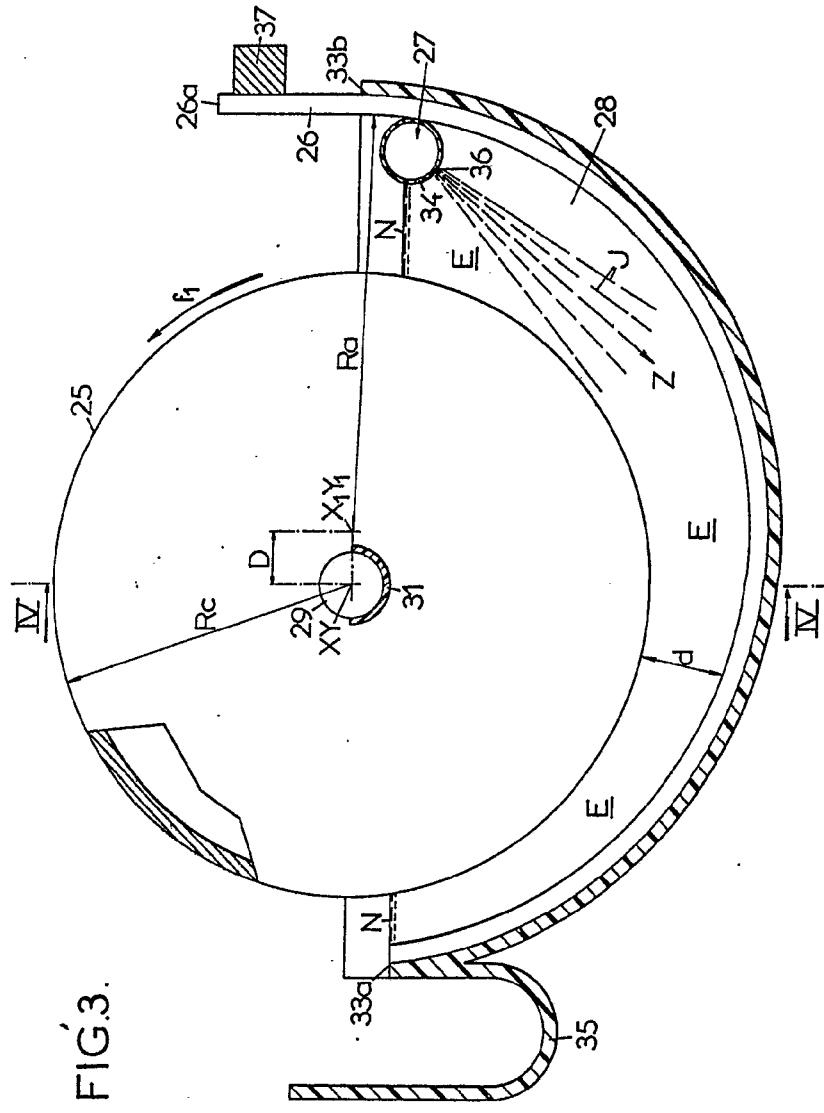


FIG.2.



MADRID 18 SEP 1977



MADRID, 19 SEP 1977

FIG.3.

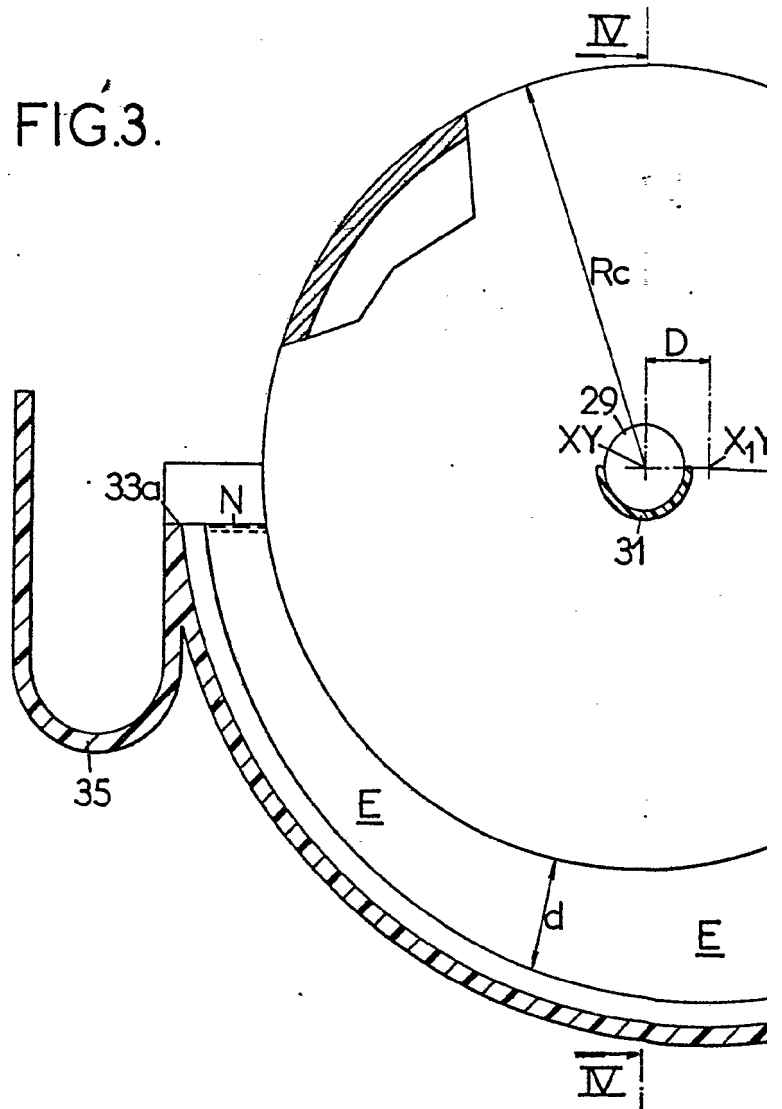
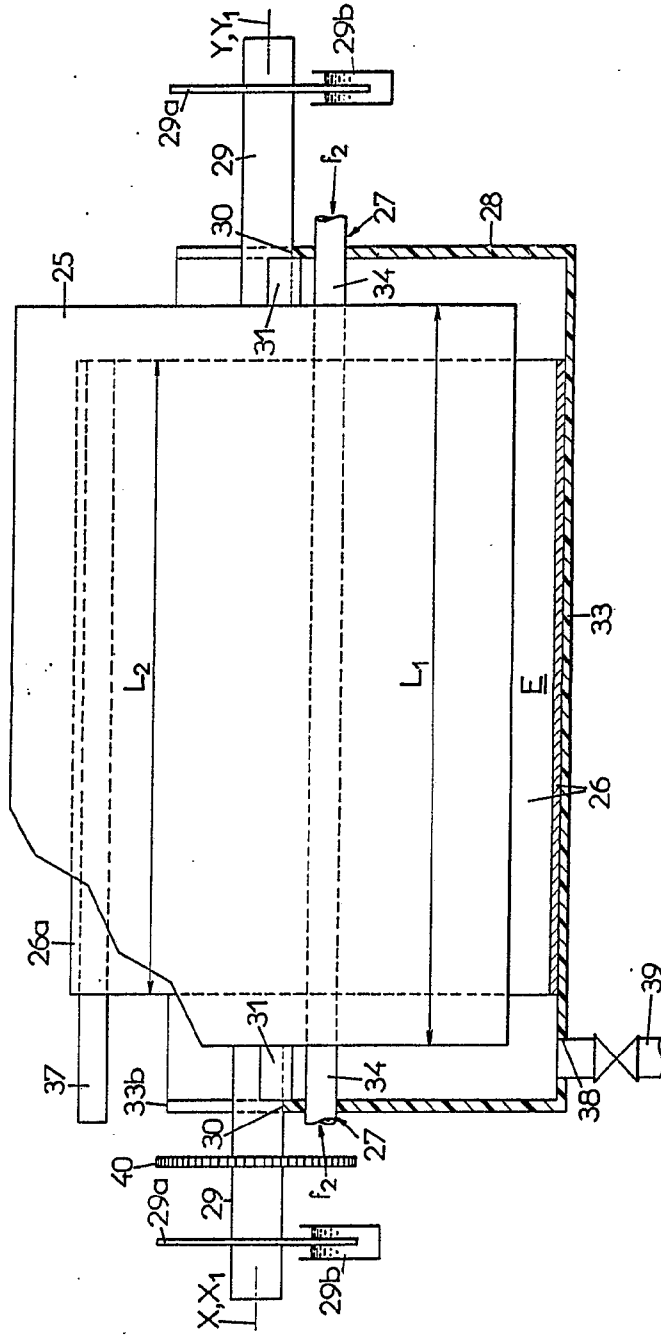


FIG.4.



MADRID 20 SEP 1977

FIG.4.

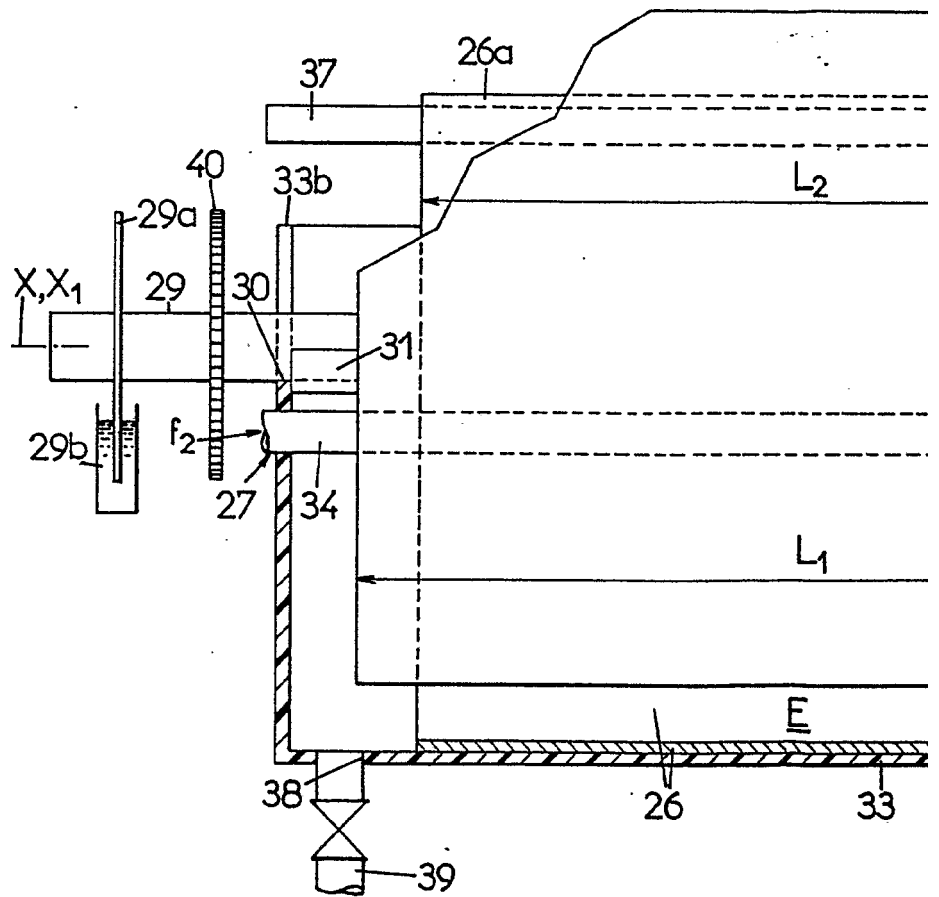
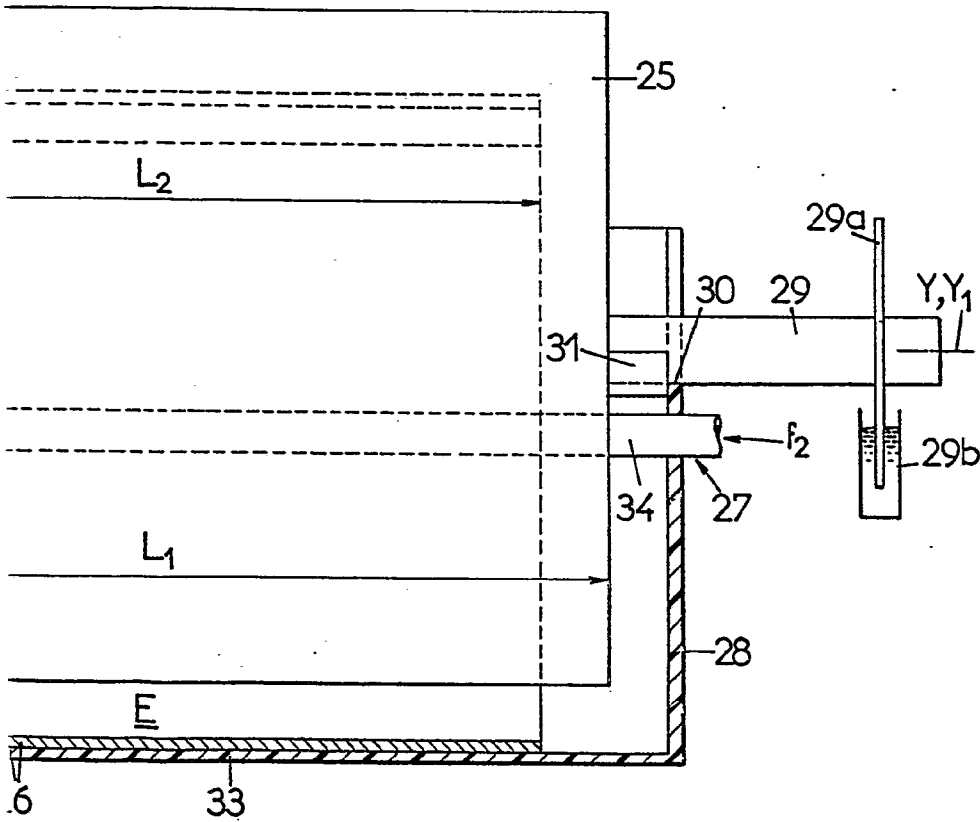


FIG.4.



MADRID 20 SEP 1977

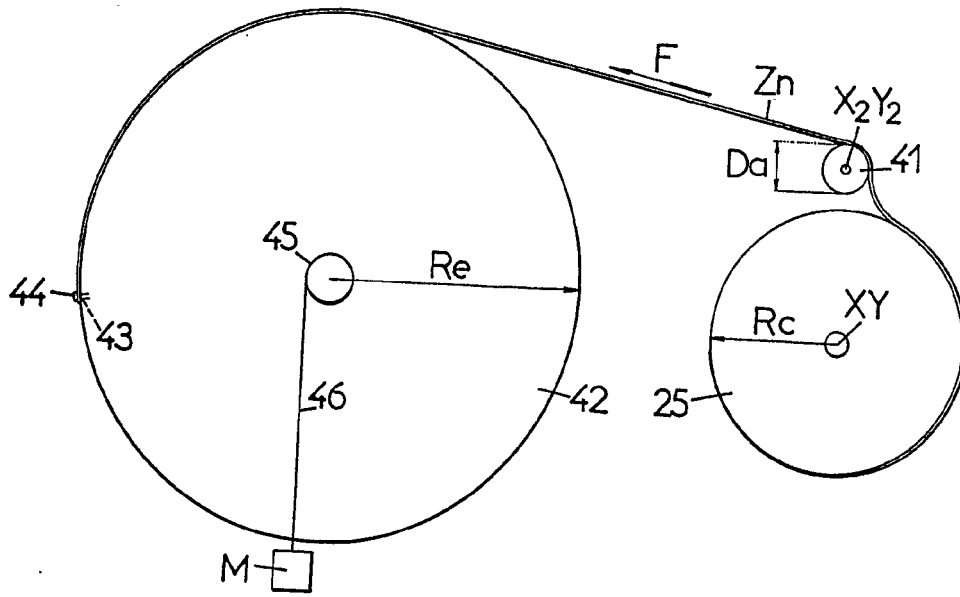


FIG.5.

MADRID 09 SEP 1977