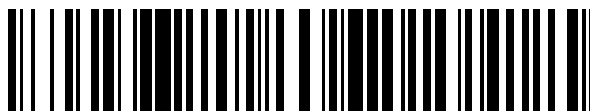


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 569**

51 Int. Cl.:

**C22B 3/46** (2006.01)

**C22B 19/20** (2006.01)

**C01G 9/06** (2006.01)

**C22B 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2010 PCT/FI2010/050946**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11061408**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2010 E 10831212 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 2504459**

54 Título: **Método para la eliminación de cloruro de una disolución de sulfato de zinc**

30 Prioridad:

**23.11.2009 FI 20090441**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**13.04.2018**

73 Titular/es:

**OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)  
Rauhalanpuisto 9  
02230 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**RUONALA, MIKKO;  
SVENS, KURT;  
ARPALAHTI, ANTTI y  
LEPISTÖ, KAROLIINA**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 663 569 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Método para la eliminación de cloruro de una disolución de sulfato de zinc

### Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para eliminar el cloruro de una disolución de sulfato de zinc junto con la producción de zinc. Según el método, se elimina el cloruro de la disolución por medio de cobre monovalente, que se produce en una etapa separada de formación de óxido de cobre(I), en la cual se regula el pH en el intervalo de 4,5 - 5.

### Antecedentes de la invención

10 La recuperación de zinc a partir de una disolución de sulfato de zinc normalmente tiene lugar electrolíticamente. El cloruro es una sustancia bastante nociva en la electrólisis del zinc, ya que corroe las superficies del cátodo, por lo que se producen problemas cuando se despega la placa de zinc del cátodo.

15 La publicación de patente de Estados Unidos 4.005.174 es conocida en la técnica anterior, y describe la separación del cloruro de una disolución que se ha obtenido por lixiviación de la escoria generada en la galvanización en una disolución de ácido sulfúrico. La cantidad de ácido sulfúrico en la disolución se ajusta de modo que el pH de la disolución esté siempre por debajo de 2,6. La eliminación del cloruro se lleva a cabo utilizando óxido de cobre(I) (Cu<sub>2</sub>O). En la publicación se presentan tres maneras de formar óxido de cobre(I) en una disolución de sulfato de zinc y se presentan todos los métodos de eliminación por medio de un diagrama de flujo del proceso. Según la primera alternativa, se añaden sulfato de cobre y polvo de zinc a la etapa de eliminación de cloruro, haciendo reaccionar para formar óxido cuproso, que después reacciona con el cloruro para formar cloruro de cobre, que se precipita de la disolución. Según el segundo método, se añaden a la disolución sulfato de cobre y polvo de cobre metálico, y como resultado de la reacción entre ellos, se genera también cobre monovalente. Según la tercera alternativa, se añade a la disolución óxido de cobre(I), el cual reacciona con el cloruro. Todas estas alternativas tienen la condición de que después de la eliminación del cloruro, deben permanecer en la disolución al menos 0,5 g/l de sulfato de cobre. El cloruro se lava del residuo de cloruro de cobre por medio de hidróxido de sodio, la disolución de cloruro de sodio que se forma se elimina y el óxido de cobre(I) generado se retroalimenta para la eliminación de cloruro. El exceso de cobre en la disolución de sulfato de zinc que está presente después de la eliminación del cloruro se elimina cementándolo con polvo de zinc, y el cobre metálico obtenido se oxida por medio de ácido sulfúrico y aire a sulfato de cobre, que se retroalimenta a la etapa de eliminación de cloruro.

20 Se ha encontrado en la práctica que la alimentación de óxido de cobre(I) directamente a la etapa de eliminación de cloruro es la forma más rápida de eliminar el cloruro de una disolución, porque cuando se alimenta sulfato de cobre y polvo de zinc a una disolución de sulfato de zinc, generalmente se produce en primer lugar la reacción en la que el cobre se reduce a cobre metálico y sólo entonces se oxida a óxido. La generación de óxido de cobre(I) en disolución de sulfato de zinc en el método según la publicación de patente de Estados Unidos 4.005.174 es probablemente bastante lenta, porque está especificado que el pH de la disolución esté por debajo de 2,6, que es demasiado bajo para la formación efectiva de óxido de cobre(I). También se ha encontrado que además del óxido de cobre(I) que se forma en el lavado de cloruro posterior a la eliminación del cloruro, se forma también cobre metálico, que permanece circulando en el proceso a menos que se lixivie y se elimine.

25 También es conocido en la técnica anterior un método según la publicación de patente FI 117 246, que describe tanto la eliminación de cloruro por medio de óxido de cobre(I) como la eliminación de cobre por intercambio iónico a partir de una disolución concentrada de sulfato de zinc. El método es particularmente adecuado para disoluciones en bruto que tienen una concentración de cobre suficientemente alta para que el cobre contenido en la disolución se pueda usar para la fabricación del óxido de cobre(I) utilizado para eliminar el cloruro de la disolución. El uso del cobre en la disolución bruta se optimiza aún más mediante el reciclado.

### Propósito de la invención

30 El propósito del método desarrollado ahora es eliminar el cloruro de una disolución concentrada de sulfato de zinc por medio de óxido de cobre(I), particularmente en el caso en que la cantidad de cobre en la disolución de sulfato de zinc a purificar es tan baja que ella sola es insuficiente para la eliminación de cloruro. En el método según la invención, las etapas del proceso se establecen de modo que se consiga la eliminación más rápida posible del cloruro, teniendo lugar con el reciclado de cobre más pequeño posible entre las diversas etapas del proceso.

### Sumario de la invención

35 Las características esenciales de la invención se harán evidentes en las reivindicaciones adjuntas.

40 La invención se refiere a un método para eliminar el cloruro de una disolución concentrada de sulfato de zinc por medio de óxido de cobre(I), por el cual se toma una corriente secundaria de la disolución de sulfato de zinc, que se enfría y se dirige a una etapa de eliminación de cloruro. La eliminación del cloruro se lleva a cabo por medio de óxido de cobre(I) (Cu<sub>2</sub>O), que se produce en una etapa separada de formación de óxido de cobre(I) mediante la

reducción del sulfato de cobre contenido en la disolución de sulfato de zinc alimentada a la etapa y adicionalmente el sulfato de cobre alimentado a la etapa para obtener óxido de cobre(I) por medio de polvo de zinc en un intervalo de pH de 4,5 - 5.

5 Es típico del método según la invención que la disolución que sale de la etapa de eliminación de cloruro sea sometida a una separación líquido/sólidos y que el residuo de cloruro de cobre formado se dirija al lavado con hidróxido para formar una disolución de cloruro de sodio y un precipitado que contiene óxido de cobre(I) y cobre metálico.

10 También es típico del método según la invención que el precipitado que sale del lavado con hidróxido sea lixiviado en la etapa de lixiviación de cobre con ácido sulfúrico y gas que contiene oxígeno y que la disolución ácida de sulfato de cobre formada se dirija a la etapa de eliminación de cloruro.

Según una realización de la invención, parte del sulfato de cobre formado en la etapa de lixiviación de cobre se dirige a la etapa de formación de óxido de cobre(I).

Según otra realización de la invención, parte del precipitado que sale del lavado con hidróxido se dirige a la etapa de formación de óxido de cobre(I).

15 Según una realización adicional de la invención, el pH de la etapa de formación de óxido de cobre(I) se regula por medio de hidróxido sódico.

#### Lista de dibujos

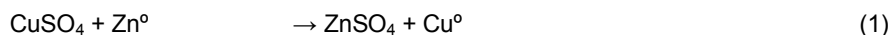
La Figura 1 es un diagrama de flujo del método según la invención.

#### Descripción detallada de la invención

20 La invención se refiere particularmente a un método para eliminar el cloruro de una disolución concentrada de sulfato de zinc, en el cual la concentración de cobre de la disolución de sulfato de zinc que se va a procesar es tan baja que no es suficiente para ser utilizada para eliminar el cloruro de la disolución hasta un nivel suficientemente bajo que cumpla las exigencias de la electrólisis. El término disolución de sulfato de zinc concentrada, o disolución bruta, se utiliza aquí para indicar una disolución en la que la cantidad de zinc está en el intervalo de 30 a 200 g/l.

25 Según el método, una parte de la disolución de sulfato de zinc impura se dirige a una corriente secundaria para la eliminación de cloruro. La disolución pasada a la corriente secundaria se dirige a una etapa 1 de enfriamiento, en la que se enfría a una temperatura que es como máximo de 45 °C. Como resultado del enfriamiento, también cristaliza el yeso en la disolución y puede ser reciclado hasta un punto adecuado del proceso o retirado del circuito. La disolución enfriada se dirige a una etapa 2 de eliminación de cloruro, donde el precipitado de óxido de cobre(I) producido en una etapa 4 separada de formación de óxido de cobre(I), se alimenta a la disolución. El precipitado puede contener también cobre metálico. La eliminación del cloruro se realiza en un intervalo de pH de 1,5 - 3,9. El cloruro en la disolución reacciona con el óxido de cobre(I) alimentado a la misma y forma cloruro de cobre CuCl, que se precipita. La separación 3 de líquido/sólidos se realiza en la disolución para eliminar el cloruro de cobre.

35 La disolución de la que se ha eliminado el cloruro de cobre todavía contiene algo de cobre divalente Cu<sup>2+</sup>, y su cantidad depende del nivel al que se implementa la eliminación del cloruro. La cantidad de cobre normalmente es de alrededor de 800 - 1200 mg/l. La mayor parte de este cobre también es eliminado de la disolución antes de volver a la corriente principal de la disolución de sulfato de zinc. La eliminación del cobre divalente tiene lugar en la misma etapa 4 que la formación de todo el óxido de cobre(I) requerido en el método. En esta etapa, el cobre divalente en disolución se precipita por medio de polvo de zinc, de modo que se forman en las reacciones tanto cobre metálico como óxido de cobre(I). La cantidad total de cobre requerida, que se necesita en la eliminación del cloruro además del cobre en el circuito, se alimenta a esta etapa 4 de formación de óxido de cobre(I) en la forma de sulfato de cobre, es decir, cobre divalente. Además, se dirige a la etapa la cantidad de polvo de zinc equivalente a la del cobre alimentado a la etapa, con el fin de cementar y precipitar el cobre. El hidróxido de sodio o alguna otra base adecuada se alimenta también a la etapa para regular el pH en el intervalo de 4,4 - 5,2, en el cual las reacciones tienen lugar más rápidamente. Las siguientes reacciones, entre otras, tienen lugar en la etapa de precipitación:



50 Los sólidos generados en la etapa 4 de formación de óxido de cobre(I) se separan de la disolución en la separación 5 de líquido/sólidos y se dirigen a la etapa 2 de eliminación de cloruro. Después de la eliminación del cloruro y la eliminación de cobre, la disolución de sulfato de zinc se vuelve a la corriente principal.

El residuo de cloruro de cobre generado en la etapa 2 de eliminación de cloruro se dirige a la etapa 6 de lavado con hidróxido, en la que el hidróxido es preferiblemente hidróxido de sodio. El lavado se realiza preferiblemente en un

5 intervalo de pH de 8-10, y la disolución de cloruro de sodio formada se dirige al tratamiento con agua después de la separación 7 de líquido/sólidos. El precipitado formado en el lavado contiene principalmente óxido de cobre(I) y en algún grado cobre metálico formado en la etapa 4 de formación de óxido de cobre(I). Es ventajoso oxidar el precipitado en la etapa 8 de lixiviación de cobre a sulfato de cobre por medio de ácido sulfúrico y gas que contiene oxígeno, y es ventajoso reciclar la disolución ácida de sulfato de cobre que se forma en la etapa 2 de eliminación de cloruro, que siempre debería incluir también la cantidad de cobre divalente descrita anteriormente. La disolución de sulfato de cobre reciclada permite también que el valor de pH de la etapa de eliminación de cloruro se ajuste a un nivel adecuado para la precipitación de cloruro. La lixiviación del residuo de cloruro de cobre tiene lugar en un intervalo de pH de 0 - 2. La segunda alternativa es que no todo el precipitado que sale de la etapa de lavado con hidróxido es lixiviado, sino que se dirige al menos parcialmente a la etapa 4 de formación de óxido de cobre(I), de modo que la cantidad de polvo de zinc utilizada para la formación de óxido de cobre(I) se puede optimizar. Asimismo, parte del sulfato de cobre formado también se puede alimentar a la etapa 4 de formación de óxido de cobre(I), de modo que reaccione con el cobre metálico para formar óxido de cobre(I) a la vez que se optimiza simultáneamente la cantidad de polvo de zinc utilizada.

## 15 Ejemplos

### Ejemplo 1

La concentración de cloruro en la electrodeposición de zinc se considera en general que es como máximo 250 mg/l. Si la disolución de sulfato de zinc que sale de la lixiviación no contiene suficiente cobre en la forma de sulfato de cobre disuelto, se tiene que añadir. A continuación, se presenta un cálculo de equilibrio que describe la etapa de eliminación de cloruro:

20	Cloruro que entra en la etapa de eliminación de cloruro en una disolución de ZnSO <sub>4</sub>	71,2 kg/h de Cl <sup>-</sup>
	Cantidad que entra en la siguiente etapa de purificación (198 m <sup>3</sup> /h, concentración especificada de cloruro 213 mg de Cl <sup>-</sup> /l)	42,2 kg/h de Cl <sup>-</sup>
	Cantidad a eliminar	30,0 kg/h de Cl <sup>-</sup>
25	Cantidad requerida para la precipitación (kg/h) = 30 x 143,08 kg/kmol (Cu <sub>2</sub> O) / 2 x 35,45 kg/kmol (Cl) = (Cantidad equivalente de Cu 53,78 kg/h)	60,54 kg/h de Cu <sub>2</sub> O

Para que permanezcan los equilibrios internos de cobre total del sistema de precipitación de cloruro en los mismos niveles todo el tiempo, se debe añadir sulfato de cobre CuSO<sub>4</sub> (100 %) al proceso según el siguiente cálculo:

30	Cantidad de Cu eliminado del proceso como cloruro de cobre	25,2 kg/h
	Cantidad de Cu eliminado como cobre metálico	9,9 kg/h
	Cantidad de Cu que entra en la disolución de sulfato de zinc	4,3 kg/h
35	Cantidad de Cu a añadir para la eliminación de cloruro (cantidad equivalente de CuSO <sub>4</sub> (100 %) 77,4 kg/h), de la cual 31,2 kg/h precipitan en forma de Cu <sub>2</sub> O y 3,1 kg/h en forma metálica después de la adición de polvo de zinc.	30,8 kg / h

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para eliminar el cloruro de una disolución concentrada de sulfato de zinc por medio de óxido de cobre(I), por el cual se toma una corriente secundaria de la disolución de sulfato de zinc, que se enfría (1) y se dirige a una etapa (2) de eliminación de cloruro, caracterizado por que la eliminación del cloruro (2) se realiza por medio de óxido de cobre(I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ , que se produce en una etapa (4) separada de formación de óxido de cobre(I) reduciendo el sulfato de cobre contenido en la disolución de sulfato de zinc alimentada a la etapa y el sulfato de cobre alimentado adicionalmente a la etapa a óxido de cobre(I) por medio de polvo de zinc a un intervalo de pH de 4,5 - 5.
- 10 2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que la disolución que sale de la etapa (2) de eliminación de cloruro se somete a separación (3) de líquido/sólidos y por que el residuo de cloruro de cobre formado es dirigido a lavado (6) con hidróxido para formar disolución de cloruro de sodio y un precipitado que contiene óxido de cobre(I) y cobre metálico.
- 15 3. Un método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que el precipitado que sale del lavado (6) con hidróxido es lixiviado en una etapa (8) de lixiviación de cobre por medio de ácido sulfúrico y gas que contiene oxígeno y por que la disolución ácida de sulfato de cobre que se forma se dirige total o parcialmente a la etapa (2) de eliminación de cloruro.
4. Un método según la reivindicación 3, caracterizado por que parte de la disolución de sulfato de cobre formada en la etapa (8) de lixiviación de cobre es dirigida a la etapa (4) de formación de óxido de cobre(I).
5. Un método según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que parte del precipitado que sale del lavado (6) con hidróxido es dirigido a la etapa (4) de formación de óxido de cobre(I).
- 20 6. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por que el pH de la etapa (4) de formación de óxido de cobre(I) es regulado por medio de hidróxido de sodio.

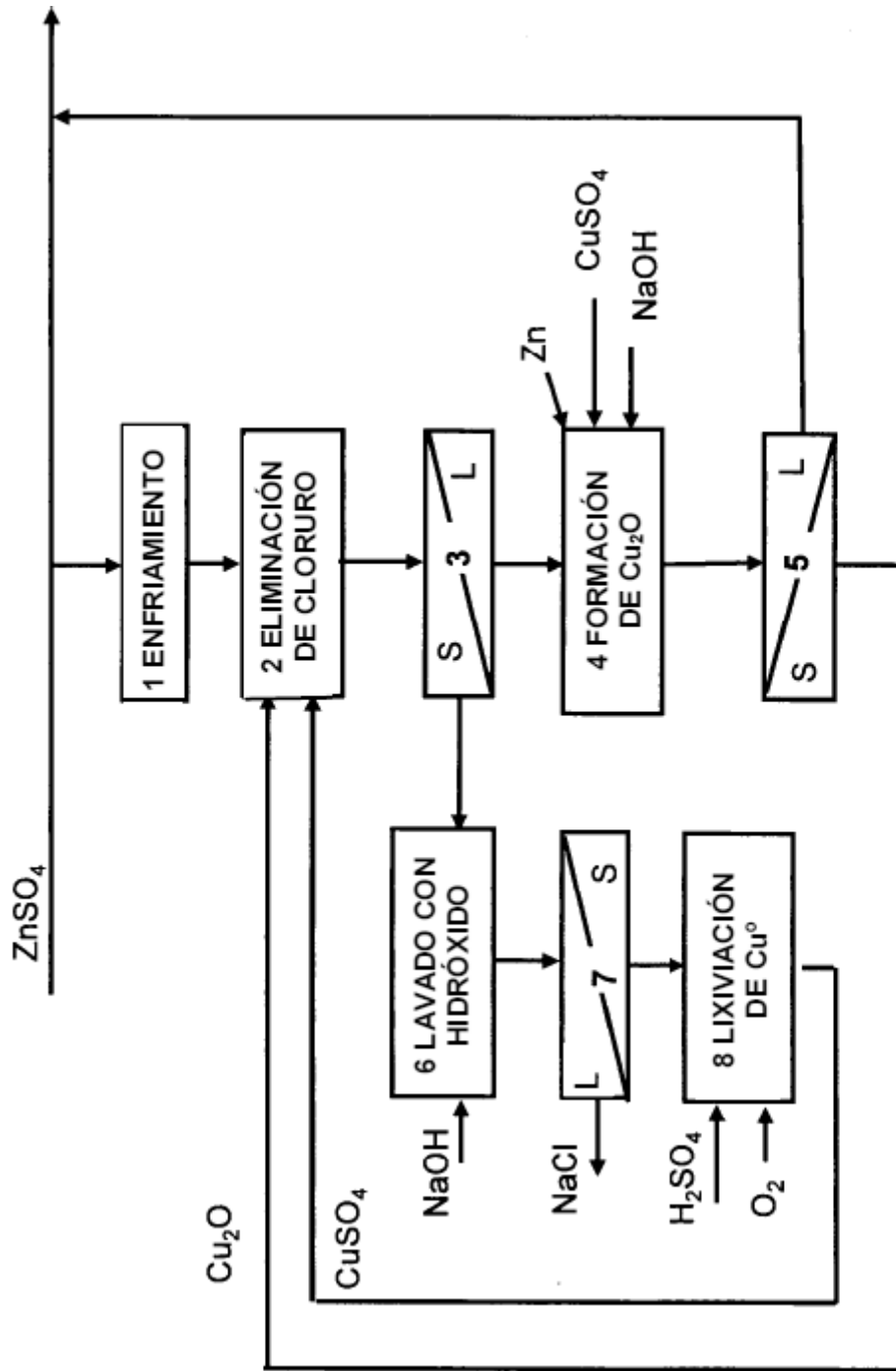


FIG.1