

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

10 ES 11 459468 10 A1  
21  
22 FECHA DE PRESENTACION

22 FEB. 1978

CONCEDIDA

PATENTE DE INVENCION

60 PRIORIDADES:		
61 NUMERO	62 FECHA	63 PAIS
Int. U <sup>4</sup> C 22 B 19/22		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
64 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACION DE COMPUESTOS ALCALINOS DE CINCO CON FASES ORGANICAS QUE CONTIENEN ACIDOS ALQUIL FOSFORICOS"		
71 SOLICITANTE: D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA, Dtor. en Ciencias Químicas. D. JOSE MANUEL REGIFE VEGA, Dtor. en Ciencias Químicas. D. DANIEL MARTIN SAN LORENZO, Licenciado en Ciencias Químicas.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE: Avda. del Mediterráneo, 47 - 7º D - MADRID-30. San Ernesto nº 12 - MADRID-12 C/Brújula nº 5 - Deba-3º B. (Torrejón de Ardoz) Madrid		
72 INVENTOR (ES)	LOS SOLICITANTES	
73 TITULAR (ES)		
74 REPRESENTANTE	D. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO	N/REF: O.G. 33.007/AS

POOR  
QUALITY

En la hidrometalurgia del cinc, los compuestos de este metal (óxidos, hidróxidos, carbonatos, etc) se disuelven normalmente en ácidos inorgánicos, en especial ácido sulfúrico o disoluciones de ácido sulfúrico y sulfato de cinc -

5. (electrolitos agotados).

De esta forma se obtiene una disolución concentrada de sulfato de cinc, que después de purificada para eliminar los venenos de la electrolisis (As, Sb, Co, Ni, Fe, Ge, Cu, Cd, etc) se emplea como electrolito cargado en una etapa de

10. electrolisis.

De esta introducción se deduce que en la hidrometalurgia clásica del cinc existen tres etapas principales, que son:

1a) Disolución de calcinas (óxidos impuros de cinc obtenidos en la tostación de sulfuros de cinc). En esta etapa los óxidos de cinc se ponen en contacto con disoluciones ácidas de sulfato de cinc, disolviéndose y neutralizando la acidez que contienen. Se obtiene una disolución concentrada de sulfato de cinc impura.

15.

2a) Purificación de electrolitos. Lo forman un conjunto de precipitaciones y filtraciones, con reactivos adecuados para eliminar las impurezas que contiene el electrolito y que se comportan como venenos en la electrolisis de cinc.

20.

3a) Electrodeposición del cinc. El electrolito convenientemente purificado se somete a electrolisis. En esta etapa hay una deposición de cinc metálico y una simultánea producción de acidez en el electrolito.

25.

En las fábricas modernas existen otras etapas adicionales, con objeto de aumentar el rendimiento en la producción

30.

de cinc.

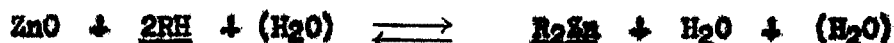
El motivo de esta invención es cambiar totalmente - el concepto de lixiviación de compuestos de cinc.

Para disolver los compuestos alcalinos de cinc (5xi dos, hidróxidos, carbonatos, calcinas, etc) se emplea una fase orgánica, que contiene como reactivo de solubilización un ácido alquil fosfórico, en especial el ácido di-2-etil-hexil fosfórico.

Este ácido se emplea diluido en una fracción del petróleo, asimilable al queroseno o gasóleo.

Para que la disolución del compuesto de cinc sea efectiva tiene que existir un medio acuoso, que actúe como vehículo intermedio. Por esta razón el compuesto de cinc a disolver se repulpa con agua o disolución acuosa y se pone en contacto con la fase orgánica ya citada.

La solubilización del cinc se puede representar por la siguiente reacción:



Los compuestos subrayados están en el seno de la fase orgánica y por RH se ha simbolizado el ácido alquil fosfórico, en especial el ácido di-2-etil-hexil fosfórico, que en lo sucesivo se va a identificar en esta patente por su abreviatura de D2EHFA.

Después de la disolución - extracción se obtiene:

25. 1ª) Una fase orgánica que contiene prácticamente la totalidad del cinc soluble y exenta de impurezas (As, Sb, Co, Ni, etc).
  - 2ª) Una fase acuosa desprovista prácticamente de cinc.
  - 3ª) Un residuo sólido que contiene las impurezas y algo de -
30. cinc no soluble.

La disolución - extracción se puede realizar en cualquier aparato de los empleados en la extracción sólido - líquido o líquido - líquido, tales como tanques agitados, mezcladores de extracción o columnas perforadas o agitadas.

5. Para separar las tres fases obtenidas en la extracción se puede emplear las técnicas de decantación, filtración o centrifugación.

La fase orgánica que contiene el cine, se introducirá como materia prima en un proceso de extracción líquido - líquido de electrolisis, según se describe y ampara la patente española nº 405.759.

La fase acuosa constituye el esteril del proceso.

15. El residuo sólido, si su contenido en cine fuese elevado, se puede someter a un posterior tratamiento enérgico de solubilización, en condiciones independientes a esta patente.

El tiempo de agitación o contacto para alcanzar una buena disolución del cine depende de la naturaleza del sólido y de las concentraciones de las fases orgánica y acuosa y del grado de agitación. En cualquier caso fué inferior a dos horas,

20. La separación de las tres fases no presenta dificultad alguna si se emplea el equipo adecuado.

La temperatura compatible con el proceso oscila entre los 10 y 90 ºC.

25. Las concentraciones de ácido alquil fosfórico, en especial D2EHFA, puede oscilar entre el 5 y 50 % v/v. La elección de la concentración anterior se hará de acuerdo con la composición y naturaleza del sólido a disolver.

30. El medio acuoso que se emplea como fase intermedia entre la sólida y la orgánica puede ser agua, o disoluciones ligeramente ácidas, alcalinas o salinas.

- La conveniencia de cada composición depende de las impurezas que acompañan al óxido o hidróxido de cinc a disolver. El pH de la fase acuosa al final de la disolución - puede estar en el entorno 1 a 5, aunque por razones de selectividad en la extracción de cinc se recomienda pH final de 2 a 2,6.

Por esta razón, antes o durante la disolución se puede introducir, un ácido, una base o una sal para controlar el pH al final de la extracción - disolución.

10. La invención se ilustra con unos ejemplos no limitativos.

EJEMPLO Nº 1.

Se aplica el procedimiento a tres materias primas de distintas composiciones y procedencias, que son:

15. Materia prima A.- Óxido de cinc de 99 % de riqueza.  
Materia prima B.- Óxido - carbonato de cinc, obtenido como subproducto en la fabricación de hidrosulfito sódico y cuyos componentes principales en % son:

20.	Zn	42,8
	SO <sub>4</sub> <sup>m</sup>	3,7
	Na	3,5

- Materia prima C.- Se trata de una calcina obtenida en la tostación de blenda, sus componentes principales en % son :

25.	Zn	60
	Fe	6
	S	5
	Ca	0,2

30. Estas tres materias primas se repulpan con agua -

ácida a pH 1,9 y se ponen en contacto en agitación vigorosa con una fase orgánica que contiene 10 % v/v de D2EHPA y 90 % de queroseno. Al final del ensayo se analiza el cinc en las fases orgánicas, acuosas y sólidos residuales.

5. Las condiciones de los ensayos fueron:

<u>Ensayo nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Materia prima	A	B	C
Peso de sólido gr	6,2	11,6	8,3
Volúmen de agua ácida ml	250	250	250
10. Volúmen de orgánica ml	1000	1000	1000

Seguidamente se resumen los resultados obtenidos, - observándose que en las condiciones existe una solubilización y extracción de cinc que mejora con la calidad del producto.

Los resultados son:

<u>15. Ensayo nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
% del cinc total en fase orgánica	99	96,5	76
% del cinc total en fase acuosa	<1	<1	<1
% del cinc total en residuo sólido	<1	2,5	23,2

EJEMPLO Nº 2.

20. En este ejemplo se pone de manifiesto, la influencia de la concentración de D2EHPA en la fase orgánica, en la solubilización de cinc.

Una calcina de composición (%)

	Zn	58
25.	Fe	10
	SO <sub>4</sub>	5

se repulpa con agua acidulada con sulfúrico hasta pH 3 y se ponen en contacto con orgánicas de distintas concentraciones de D2EHPA. Al cabo de 1 hora, se separan las fases acuosas,

30. orgánicas y sólidos y se analizan.

Las condiciones del ensayo fueron:

<u>Ensayo nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
% D2EHPA en fase orgánica	20	30
gr de calcina	18,3	27,4
5. ml de agua ácida pH 3	275	275
ml de fase orgánica	1225	1225

Los resultados de los ensayos fueron los siguientes:

<u>Ensayo nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
g/l de cinc en fase orgánica	5,8	9,7
10. % de cinc total extraído	67	75
g/l de cinc en fase acuosa	1,6	1,6
gramos de sólidos residual	7,8	11,0
% de cinc en el sólido residual	39	32

EJEMPLO Nº 3.

15. Se pone de manifiesto en este ejemplo que para disolver - extraer cinc se puede emplear líquidos acuosos de distintas composiciones, y que ésta afecta ligeramente a los resultados de solubilización.

20. Se ponen en contacto calcina de la misma composición que en el ejemplo 2, con fase orgánica que contiene D2EHPA al 30 %, a 45 °C y agitando durante dos horas. Las fases acuosas empleadas tienen las composiciones que se dan a continuación. Al final del ensayo se analiza la fracción de cinc que existe en el sólido residual.

25. Las condiciones diferenciales son:

<u>Ensayo nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
Calcina gr	103	103	103
Orgánica l.	4	4	4
Acuosa l.	1	1	1

30. Composición acuosa:

	Cl <sup>-</sup> g/l	35,5	10	-
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> g/l	-	1	1
	Zn g/l	-	3	-
	Na g/l	25	-	-
5.	Ca g/l	-	8	-

Los resultados de los ensayos fueron:

<u>Ensayo nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
% de cinc solubilizado	88,1	89,0	81

EJEMPLO Nº 4

10. En este ejemplo se pone de manifiesto la conveniencia de ajustar el pH durante la disolución para facilitar la extracción del cinc que se solubiliza.

Se ponen en contacto agitando:

	89,6 g	Calcina del 58% de cinc.
15.	4 l. de	Fase orgánica en D2EHPA al 30 %
	0,9 l. de	Fase acuosa, de la siguiente composición:
	Cl <sub>2</sub> Zn g/l	19
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,8

- Al cabo de 15 minutos de agitación, al ensayo nº 1, se le corrige el pH agregando 21 g de Ca(OH)<sub>2</sub>. Se mantienen la agitación durante 1 hora, se separan fases y se analizan las orgánicas y acuosas. Los resultados son:

<u>Ensayo nº</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
Ca(OH) agregado gr.	21	0
25. pH fase acuosa final	2,5	1,2
g/l cinc en fase acuosa final	0,2	8,0
g/l cinc en fase orgánica final	13,9	11,4
% de cinc procedente de la calcina, en la fase orgánica	92	86

30. EJEMPLO Nº 5.

En este ejemplo se estudia la influencia del tiempo de agitación en la solubilización del cinc.

Con agitación vigorosa se ponen en contacto 100 g de calcoína.

5. 4,2 l de fase orgánica con D2EKHPA al 30 %  
1 l de fase acuosa con 0,5 moles/l de ClNa

Periódicamente se tomaban muestras, se analizaba el cinc que contenía la fase orgánica y sobre esta base se determina el cinc solubilizado. Los resultados son:

10.	Tiempo de agitación, minutos	15	30	60	120	240
	% de cinc solubilizado	82	88	88,5	88,6	88,6

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento y la manera de realizarlo en la práctica, se debe hacer constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

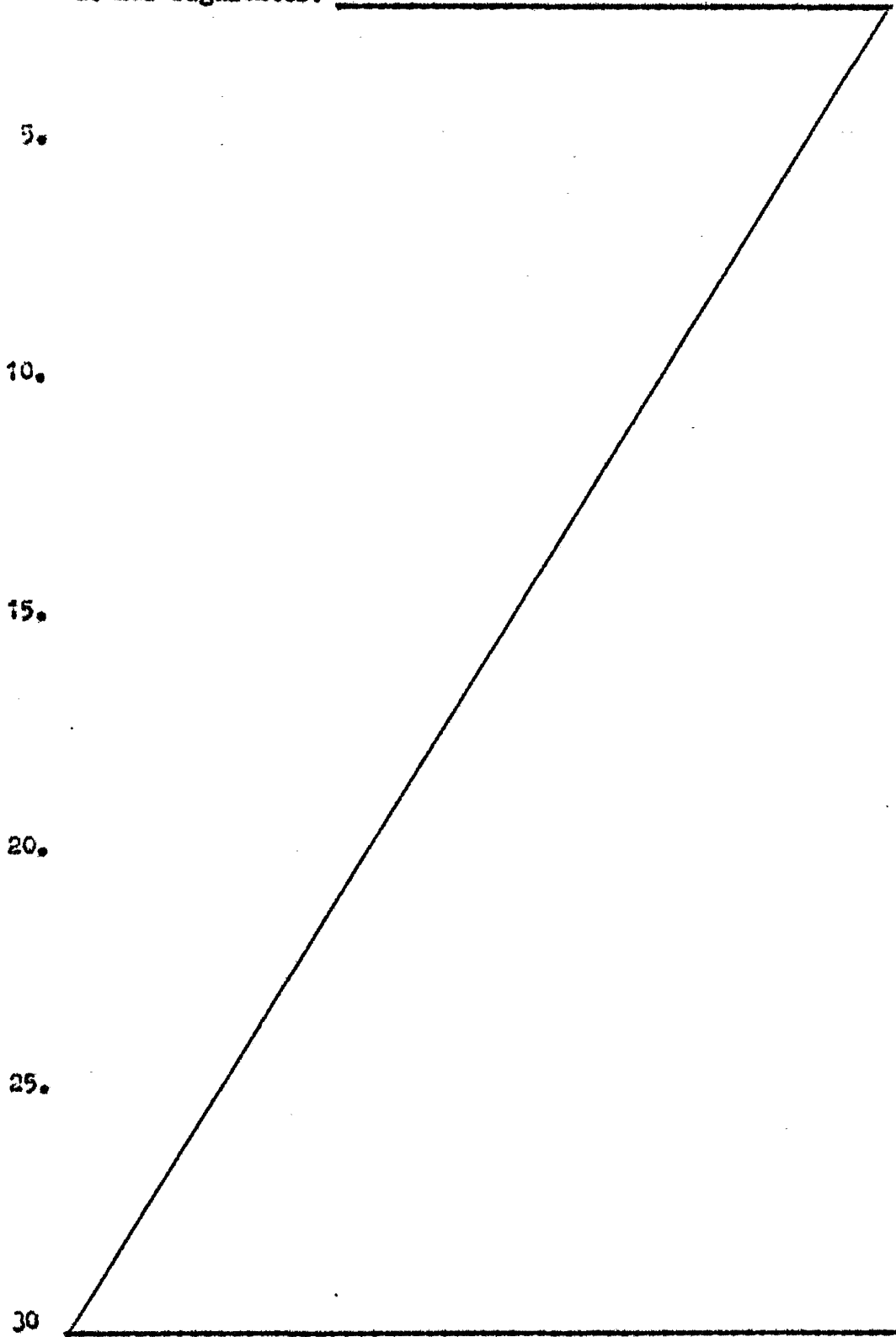
20. Los solicitantes se reservan el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la protección de la Propiedad Industrial.

25. Igualmente los solicitantes se reservan el derecho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

#### N O T A

30. La Patente de Invención que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACION DE COMPUESTOS ALCALINOS DE CINC CON FASES ORGANICAS QUE CONTIENEN ACL-

DOS ALQUIL FOSFORICOS, según las características esenciales de las siguientes:



REIVINDICACIONES

5. 1a) Procedimiento de lixiviación de compuestos alcalinos de cinc con fases orgánicas que contienen ácidos alquil fosfóricos, que comprende su repulpado en una disolución acuosa y el tratamiento de la pulpa con una disolución orgánica que contiene un ácido alquil fosfórico como reactivo de lixiviación.
10. 2a) Procedimiento de lixiviación de compuestos alcalinos de cinc con fases orgánicas que contienen ácidos alquil fosfóricos, según la reivindicación 1a, en el que la fase sólida a lixiviar contiene el cinc en una forma oxidada tal como óxido, hidróxido, carbonato o similar.
15. 3a) Procedimiento de lixiviación de compuestos alcalinos de cinc con fases orgánicas que contienen ácidos alquil fosfóricos, según las reivindicaciones 1a y 2a, en el que la fase sólida a lixiviar proviene de la tostación de concentrados en los que el cinc se encuentra en forma de sulfuro.
20. 4a) Procedimiento de lixiviación de compuestos alcalinos de cinc con fases orgánicas que contienen ácidos alquil fosfóricos, según la reivindicación 1a, en el que la disolución orgánica está formada por un ácido alquil fosfórico de peso molecular superior a 200 y por un diluyente inmiscible con el agua tal como una mezcla de hidrocarburos.
25. 5a) Procedimiento de lixiviación de compuestos alcalinos de cinc con fases orgánicas que contienen ácidos alquil fosfóricos, según las reivindicaciones 1a y 4a, en el que el ácido alquil fosfórico empleado es el ácido di-2-etil-hexil fosfórico.
30. 6a) Procedimiento de lixiviación de compuestos al-

Handwritten signature or initials.

calinos de cinc con fases orgánicas que contienen ácidos alquil fosfóricos, según las reivindicaciones 1ª, 4ª, y 5ª, en el que la concentración del ácido alquil fosfórico en la disolución orgánica empleada tiene un valor situado entre un 5% y un 50%, en función de la naturaleza y ley de la materia prima de cinc.

7ª) Procedimiento de lixiviación de compuestos alcalinos de cinc con fases orgánicas que contienen ácidos alquil fosfóricos, según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 10. 5ª y 6ª, en el que el pH de la disolución acuosa al final de la lixiviación debe estar comprendido entre 1.30 y 3.0.

8ª) "PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACION DE COMPUESTOS ALKALINOS DE CINC CON FASES ORGANICAS QUE CONTIENEN ACIDOS ALKYL FOSFORICOS".

15. Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de once hojas escritas a máquina -- por una sola cara.

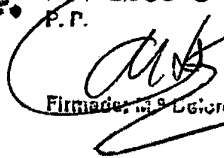
Madrid, 3 JUN. 1977

D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA

D. JOSE MANUEL REGIFE VEGA

D. DANIEL MARTIN SAN LORENZO

P.P. FRANCISCO GARCIA CABRERIZO  
P.P.

  
Firmado en P. P. de Francisco Cabrerizo

20.

*Mg*