



ESPAÑA

20 JUL. 1978

ES

NUMERO	465660	10	A I
FECHA DE PRESENTACION			

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
-----------------	-----------	----------	---------

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE METALES DE LODOS METALICOS.-

71 SOLICITANTE (S) ESPAÑOLA DEL ZINC. SA

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Madrid.- Avenida del Generalísimo 16.-

72 INVENTOR (ES) Don. DIEGO JUAN GARCIA y Don. RICARDO MOLAS DELGADO

73 TITULAR (ES) ESPAÑOLA DEL ZINC. SA
--

74 REPRESENTANTE Miguel Fernandez-Loaysa Pinzon
--

POOR QUALITY

1 La presente memoria descriptiva tiene como fin la declaración del
 objeto sobre el que ha de recaer el privilegio de explotación in-
 dustrial y comercial en el territorio nacional de una Patente de
 Invención, de acuerdo con la vigente legislación, que como el enun-
 5 ciado indica se trata de un "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE
 METALES DE LODOS METALICOS".

La presente invención trata sobre un método hidrometalúrgico que -
 permite la oxidación y disolución o separación de los metales con-
 tenidos en los lodos metálicos, conocidos usualmente como lodos de
 10 cementación o cementos metálicos, obtenidos por medio de agentes -
 cementantes tales como el polvo de zinc o el hierro.

Los procedimientos habituales de separación de los metales de inte-
 rés consisten, generalmente, en una oxidación selectiva seguida de
 un proceso ácido o básico, de disolución.

15 Los medios para realizar la oxidación son muy variados, yendo des-
 de hornos con inyección de aire, a oxidación por envejecimiento al
 aire o al empleo de agentes químicos oxidantes como hipocloritos al-
 calinos, persales o peróxidos.

Dependiendo del agente utilizado el proceso oxidativo se ha reali-
 20 zado o bien, instantaneamente, por ejemplo con agentes químicos, -
 o bien semanas o meses, oxidación por envejecimiento al aire.

La idea de un nuevo proceso viene dada por el hecho del alto poten-
 cial de oxidación del oxígeno ($E_0 = -1,22 + 0,06 \text{ pH}$), sobre todo -
 en medios neutros o alcalinos.

25	<u>Elemento</u>	<u>Potencial normal.</u>
	Al --- $\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- \dots\dots\dots$	1,67
	Mn --- $\text{Mn}^{+2} + 2\text{e}^- \dots\dots\dots$	1,05
	Zn --- $\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \dots\dots\dots$	0,762
	Fe^{+2} --- $\text{Fe}^{+3} + 1\text{e}^- \dots\dots\dots$	0,440
30	Cd --- $\text{Cd}^{+2} + 2\text{e}^- \dots\dots\dots$	0,402
	Co --- $\text{Co}^{+2} + 2\text{e}^- \dots\dots\dots$	0,277
	Ni --- $\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \dots\dots\dots$	0,250
	Pb --- $\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^- \dots\dots\dots$	0,126
	Cu --- $\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \dots\dots\dots$	- 0,345
35	Cu --- $\text{Cu}^{+1} + 1\text{e}^- \dots\dots\dots$	- 0,522

1	Hg --- Hg ⁺¹ + 1e ⁻	- 0,799
	Ag --- Ag ⁺¹ + 1e ⁻	- 0,800
	Hg --- Hg ⁺² + 2e ⁻	- 0,854
Potenciales redox de algunos metales.		

5 TABLA I

En la tabla I, vemos la posibilidad de realizar la oxidación de los metales en ella representados mediante el empleo de O₂ (ya sea puro o con aire). Estos procesos oxidativos, por demás, se realizan en la naturaleza.

10 El problema que se presenta naturalmente es que la mayoría de las veces el propio óxido proporciona una capa protectora que dificulta y a veces impide totalmente el que prosiga el proceso de oxidación. Además, como en todas las reacciones heterogéneas sólido-gas, la superficie del sólido juega un papel predominante en la velocidad de reacción, ya que esta es totalmente proporcional a aquella.

Si por cualquier sistema consiguiéramos retirar el óxido de la superficie metálica manteniendo ésta libre, el proceso oxidativo aumentaría enormemente su velocidad.

20 Si unimos ambos conceptos tendremos la idea fundamental que nos ha llevado a desarrollar este nuevo proceso.

La oxidación de un/unos metal/es, en forma pulverulenta, con una alta superficie específica, por medio del oxígeno, al mismo tiempo que disolvemos el óxido formado.

25 Como agente solubilizador del óxido podemos emplear un ácido, un alcalí, un agente complejante o una sal que reúna unas determinadas características.

30 Las características que debe reunir la sal, en cuanto al catión, ya que si el anión tiene un efecto complejante lo unimos al otro grupo, es - - que el pH de hidrólisis del catión de la sal sea inferior al pH de hidrólisis del catión a extraer. Por ejemplo y tomando como base los pH de hidrólisis dados en la tabla II.

<u>CATION</u>	<u>pH de precipitación</u>
Al ⁺³ --- Al (OH) ₃	5,94
Mn ⁺² --- Mn (OH) ₂	9,63
Zn ⁺² --- Zn (OH) ₂	8,66

1	Fe ⁺² --- Fe (OH) ₂	10,60
	Cd ⁺² --- Cd (OH) ₂	9,60
	Co ⁺² --- Co (OH) ₂	9,13
	Ni ⁺² --- Ni (OH) ₂	8,76
5	Hg ⁺² --- Hg (OH) ₂	5,71
	Ag ⁺¹ --- Ag (OH)	10,08

TABLA II

El sulfato de zinc (Zn⁺² --- Zn (OH)₂ pH 8,66) podría disolver al hidróxi-
do de cadmio (Cd⁺² --- Cd (OH)₂ pH 9,60), como en efecto así sucede en la
10 practica. Esta velocidad de disolución vendría enormemente acelerada si
el óxido, formado en la reacción de oxidación, estuviera bajo la forma -
de hidróxido solvatado, ya que cinéticamente hablando, como la etapa de -
solvatación es la dominante en los procesos de disolución húmeda, y era -
inmediatos el proceso de disolución vendría controlado por la difusión a
15 través de la superficie y por tanto proporcional a ésta.

Esto se puede conseguir si realizamos ambos procesos, el oxidativo y el -
de disolución, preparando una suspensión del material a oxidar en una di-
solución que lleve al agente disolvente disuelto.

Como inconveniente para realizar el proceso de esta manera, tenemos la -
20 baja solubilidad del O₂ en agua, pero los buenos resultados obtenidos en
otros procesos y el pH elevado que podemos emplear nos llevó a realizar -
diversos ensayos, algunos de los cuales, y a modo de ejemplo presentamos.

Ejemplo 1.

25	Temperatura de oxidación	60º C.		
	Oxidante	Aire + O ₂		
	Método inyección aire	Agitación.		
	Método adición O ₂	Inyec. a 1,5 Kg/cm ²		
	Tiempo proceso	4 horas.		
	Relación sólido/líquido	0,23 W/W inicial.		
30		<u>Zn</u>	<u>Cu</u>	<u>Cd</u>
	Composición inicial sólido	30,3%	8,7%	7,1%
	Composición final sólido	38,5%	15,6%	2,4%
	Composición final lejía	19 g/l	-	17 g/l.

1 Ejemplo 2.

	Temperatura oxidación	60 ^o C.
	Oxidante	AIRE
	Método inyección aire	Agitación.
5	Método adición O ₂	Ninguno.
	Tiempo proceso	5 horas.
	Relación sólido/Líquido	0,36 W/W inicial.

	<u>Zn.</u>	<u>Cu.</u>	<u>Cd.</u>	
	Composición inicial sólido	30,3%	6,1%	5,6%
10	Composición final sólido	33,3%	8,1%	1,5%
	Composición final lejía	19 g/l	-	15 g/l.

Ejemplo 3.

	Temperatura oxidación	Ambiente
	Oxidante	AIRE
15	Método inyección aire	Agitación
	Método adición O ₂	Ninguno
	Tiempo proceso	5 horas
	Relación sólido/líquido	0,35 W/W inicial.

	<u>Zn.</u>	<u>Cu.</u>	<u>Cd.</u>	
20	Composición inicial sólido	33,7%	8,4%	7,2%
	Composición final sólido	38,5%	11,2%	1,5%
	Composición final lejía	17 g/l	-	25 g/l.

Ejemplo 4.

	Temperatura oxidación	60 ^o C.
25	Oxidante	Aire enriq. con O ₂
	Método inyección aire	Agitación.
	Método adición O ₂	Inyec. a 1,5 Kg/cm ²
	Tiempo proceso	5 horas.
	Relación sólido/líquido	0,09 W/W inicial.

	<u>Zn.</u>	<u>Cu.</u>	<u>Cd.</u>	
30	Composición inicial sólido	23,4%	-	39,6%
	Composición final sólido	50,0%	-	2,-%
	Composición final lejía	9 g/l	-	70,-g/l

Observación.- Se adiciona SO₄Zn.7H₂O como agente lixivante.

1 Ejemplo 5.

Temperatura de oxidación	60 ^o C.
Oxidante	Aire enriq. con O ₂
Método inyección aire	Agitación.
5 Método adición O ₂	Inyec. a 1,5 Kd/cm ²
Tiempo proceso	4 horas.
Relación sólido/líquido	0,44 W/W inicial.

	<u>Zn.</u>	<u>Cu.</u>	<u>Cd.</u>
10 Composición inicial sólido	32,4%	9,5%	13,5%
Composición final sólido	38,4%	13,1%	1,6%
Composición final lejía	24 g/l	-	43 g/l.

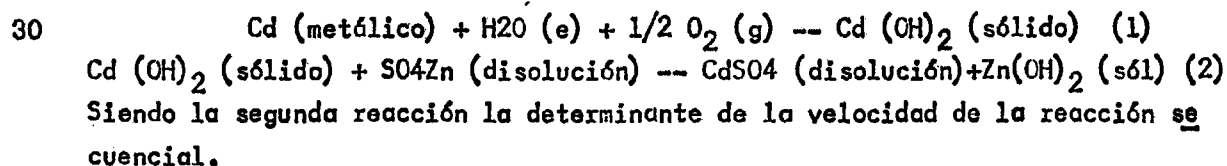
Ejemplo 6.

15 Temperatura de oxidación	60 ^o C.
Oxidante	Aire + O ₂
Método inyección aire	Agitación.
Método adición O ₂	Inyec. a 1,5 kg/cm ² .
Tiempo proceso	4 horas.
Relación sólido/líquido	0,65 W/W inicial.

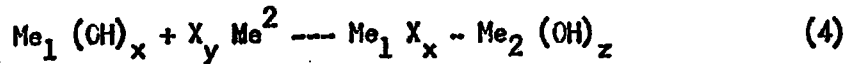
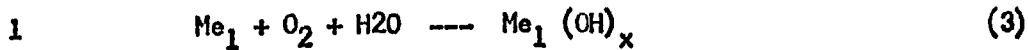
	<u>Zn.</u>	<u>Cu.</u>	<u>Cd.</u>
20 Composición inicial sólido	29,0%	5,59%	11,0%
Composición final sólido	40,1%	9,54%	2,0%
Composición final lejía	26 g/l	-	64 g/l.

25 A lo largo de estos ejemplos, podemos ver como el cadmio, que es el metal que hemos tomado como ejemplo, pasa del estado metálico al de sulfato en di solución.

Lo explicación de este hecho estriba en que en los lodos metálicos utilizados existe zinc en forma de sulfato (y cuando no existe se lo adicionamos - como en el caso del ejemplo 4, produciendose las siguientes reacciones se- cuenciales:



Si lo aplicamos a otro cualquier metal, podemos resumir estas reacciones como sigue:



Siendo: X^{z-} Cualquier anión, complejante o no.

Me_1 El metal a pasar a disolución.

5 Me^{xy}_2 el ión metálico que actúa como disolvente.

Las condiciones a cumplir son las siguientes:

- 1^o.- El potencial redox del elemento metálico, debe estar situado por encima del potencial redox del O_2 en la serie de electroquímica en las condiciones de pH de la disolución.
- 10 2^o.- El producto de solubilidad del hidróxido metálico del metal a extraer debe ser superior al producto de la solubilidad del hidróxido del ión metálico utilizado como extractante.
- 15 3^o.- En el caso de que se intente separar una mezcla de metales y se utilizan aniones complejantes, debe ser superior el pH del ión metálico a extraer que el utilizado como extractante.

Descrita suficientemente la naturaleza del presente invento, así como diversos casos de realización práctica, solo cabe añadir que en su conjunto y partes constitutivas es posible introducir cambios de forma, materia y 20 disposición en cuanto tales alteraciones no supongan variación sustancial del mismo.

El solicitante al amparo de los Convenios Internacionales sobre Propiedad Industrial se reserva el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, si fuera posible, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud. 25

N O T A

La Patente de Invención que se solicita, como nueva en España, por veinte años, de acuerdo con la vigente legislación deberá recaer sobre "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE METALES DE LODOS METALICOS", en todo de acuerdo con las siguientes reivindicaciones:

- 1^o.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS, a través de un proceso de oxidación-lixiviación selectiva rea

- 1 lizada en una sola etapa.
- 2^a.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
de acuerdo con la 1^a reivindicación en la que se efectua
la oxidación mediante inyección de aire, mediante agita-
ción en depósito abierto.
- 5 3^a.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
de acuerdo con la 1^a reivindicación, en la que se efectua
la inyección de aire mediante toberas de inyección en de-
pósito abierto.
- 10 4^a.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
de acuerdo en todo con la 3^a reivindicación, realizada -
en recipiente a presión.
- 15 5^a.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
de acuerdo con la 1^a reivindicación, realizando la oxi-
dación por inyección de O₂ mediante toberas en recipien-
te abierto.
- 20 6^a.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS?
de acuerdo con la 1^a reivindicación, en la que se reali-
za la oxidación mediante inyección de O₂ a través de to-
beras en recipiente a presión.
- 25 7^a.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
de acuerdo con la 1^a reivindicación, en la que se reali-
za la oxidación mediante aire enriquecido con O₂, reali-
zandose dicho enriquecimiento por mezcla antes del tanque
o en el mismo tanque de reacción y según las reivindica-
ciones 2^a a 6^a inclusives.
- 30 8^a.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
de acuerdo con la 1^a reivindicación, en la que se utili-
za como agente lixivante una sal metálica cuyo anión sea
del tipo complejante con la condición de que el pH del -
metal a extraer sea superior al pH del ión metálico uti-
lizado como extractante.
- 9^a.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
de acuerdo con la 1^a reivindicación, en la que se utili-

1 za como agente lixivante una sal metálica, con la con-
 dición de que el producto de solubilidad del hidróxido
 del metal a extraer sea superior al producto de solubi-
 5 lidad del hidróxido del catión metálico utilizado como
 extractante.

109.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
 de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 9ª inclusives,
 caracterizado por realizarse a un intervalo de tempera-
 10 turas comprendidas entre la temperatura ambiente y la -
 de ebullición del disolvente utilizado.

11ª.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
 de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 10ª inclusives,
 caracterizados por que la relación de sólido a líquido -
 en la pulpa inicial no tiene otro límite que el impuesto
 15 por las características del agitador utilizado.

12ª.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
 de acuerdo con las reivindicaciones 1ª a 10ª inclusives,
 caracterizado por que la relación de sólido a líquido -
 no tiene otro límite que el impuesto por la concentración
 20 a obtener en la disolución extracto.

13ª.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS METALICOS,
 de acuerdo con las reivindicaciones 2ª a 7ª inclusives,
 en la que el proceso oxidativo se efectua en ausencia o
 presencia de sustancias portadoras de electrones, gene-
 25 ralmente iones metálicos con dos o más estados de valen-
 cía, como por ejemplo Fe^{+2}/Fe^{+3} , Sb^{+3}/Sb^{+5} , etc...

14.- PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR METALES DE LODOS META-
 LICOS.-

La presente memoria de Patente de Invencion consta de
 ocho paginads mecanografiada por una sola cara a dos
 espacios.-

Madrid 2 de Enero 1.978
 El Agente Oficial

Firmado.- Miguel F. Loaysa Pinzon