



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º de publicación: ES 2 041 209

② Número de solicitud: 9200093

⑤ Int. Cl.⁵: C22B 3/08

C22B 3/38

//C22B 15:00

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **17.01.92**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.93**

Fecha de concesión: **08.04.94**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **16.06.94**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:
16.06.94

⑰ Titular/es: **Universidad de Murcia**
Avd. Teniente Flonesta s/n
30004 Murcia, ES

⑱ Inventor/es: **Juan García, Diego y**
Perales Agüera, Andrés

⑳ Agente: **No consta**

㉑ Título: **Un método para acelerar los procesos de disolución de los cementos metálicos.**

㉒ Resumen:

Un método para acelerar los procesos de disolución de los cementos metálicos.

Se trata de un proceso para acelerar la velocidad de disolución de los metales contenidos en los cementos metálicos, en medio ácido, que puede hacerse extensible al procesado de otras materias primas. En esencia el tratamiento consiste en realizar la lixiviación en presencia de aire u oxígeno con una suspensión de una disolución acuosa ácida en un disolvente orgánico, activo químicamente o no. De esta manera se consigue que el proceso de disolución dure unas dos horas. Al terminar el ataque se separan las fases, continuando su proceso la acuosa y retornando al ataque la orgánica.

Aviso: Se puede realizar la consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

DESCRIPCION

Estado actual de la técnica.

5 Los cementos metálicos, al estado pulverulento o en forma de chatarras, obtenidos en los procesos de reducción electroquímica, mediante adición de chatarras o polvos metálicos de un elemento electroquímicamente activo a una disolución de un metal menos activo, son una materia prima para la obtención de los metales o las sales metálicas correspondientes.

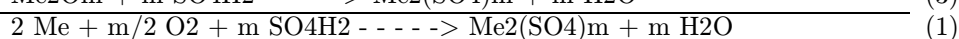
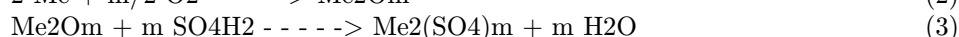
10 Todas las técnicas de tratamiento pasan por la disolución del cemento, generalmente sulfúrica, en presencia de aire, aire enriquecido por oxígeno u oxígeno (HABASHI; Principles of Extractive Metallurgy. Vol 1: General Principles. pag 150. Science Publishers. (1980)), (JACKSON; Hydrometallurgical Extraction and Reclamation. pag 61.- Ellis Horwood Lta. (1986)), (SMITH, LOWER y HOCKINGS; Kinetics of Leaching Metallic Copper in aqueous Cupric Ammonium Carbonate Solutions. Trans. AIME Intern.Symp.on Hidrometallurgy. pag 265-293. (1973)), (BURROUGHS; Metalurgia Extractiva No-Ferrosa. Limusa Editorial. (1989)), (BOXALL, LIZT y WEISE; A New Oxigen Reactor System for the Goethite Zinc Leach Residue Process. trans. AIME-TMS Meeting (1984)), (LIZT; A novel Gas-Liquid Stirred Tank Reactor.-pag 36-40. C.E.P.Noviembre (1985)), (ARGON S.A.; Fabricación de sulfato de cobre. Comunicación privada.(1987)), (ARGON S.A.; Aplicaciones de los Gases Atmosféricos en la Industria Química.(1987)), (de JUAN y del VALLE; Un Nuevo Método para la Recuperación del Cadmio en las Plantas de Cinc Electrolítico. Trans.IV Congreso Intern.Minería y Metalurgia.(1980)). También, y para acelerar el proceso de lixiviación se puede realizar una preoxidación, como puede ser en la metalurgia del cadmio (MITCHELL; Trans. Amer. Inst. Mining. Metall. Eng.239.(1930)), ya sea en montones, de forma natural, dejándolos al aire durante un período de tiempo superior a un mes, ya sea acelerándola mediante el tratamiento en tambor con vapor de agua.

25 En todos los casos lo que se busca es acelerar la reacción de oxidación-lixiviación, dada su naturaleza lenta, y que según el camino elegido puede ser de dos tipos:

30 a) *Oxidación-lixiviación en una etapa.*



b) *Preoxidación y posterior lixiviación (2 etapas).*



40 siendo Me, generalmente, cobre o cadmio.

45 La reacción de oxidación (1) es de forma atural lenta, debido a la baja solubilidad del oxígeno en las disoluciones acuosas o en el agua, por lo que se acelera trabajando a sobrepresión o empleando diversos mecanismos que aceleren el proceso de difusión del oxígeno en la fase acuosa, como puede ser el reactor AGR (Advanced Gas Reactor) (BOXALL, LIZT Y WEISE; A New Oxigen Reactor System for the Goethite Zinc Leach Residue Process. Trans.AIME-TMS Meeting (1984)), (LIZT; A novel Gas-liquid Stirred Tank Reactor. pag 36-40. C.E.P. Noviembre (1985)), (ARGON S.A.; Fabricación de sulfato de cobre.-Comunicación privada.(1987)), (ARGON S.A.; Aplicaciones de los Gases Atmosféricos en la Industria Química.(1987)). Con estos sistemas se consigue pasar de tiempos de reacción superiores a las 20-24 horas a tiempos del orden de las 4 a 6 horas, en el caso del cobre, y entre las 2-3 horas en el caso del cadmio (de JUAN Y OJADOS; Estudio Cinético de la oxidación de un residuo de purificación con oxígeno, en un reactor AGR.-(Pendiente de publicar)).

55 Ahora bien, en el caso del cadmio se ha preferido utilizar el segundo mecanismo, es decir la preoxidación, almacenando el cemento un cierto tiempo, para que se realice ésta y procediendo, después a la lixiviación (MITCHELL; Trans.Amer.Inst.Mining.Metall.Eng.239.(1930)).

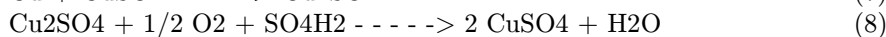
60 En otro caso (de JUAN y del VALLE; Un Nuevo Método para la Recuperación del Cadmio en las Plantas de Cinc Electrolítico.- Trans.IV Congreso Intern.Minería y Metalurgia. (1980)), el cemento de cadmio se trata con aire, agua y disolución de sulfato de cinc, según las reacciones:



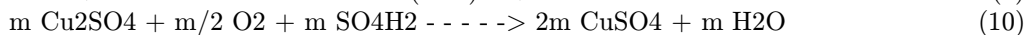
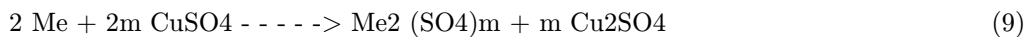
tardandose en el proceso entre 20 y 24 horas.

En este caso también se pueden reducir los tiempos empleando un reactor AGR, pasando a tardar unas 2-3 horas, pero inyectando oxígeno a una muy ligera sobrepresión (de JUAN Y OJADOS; Estudio Cinético de la oxidación de un residuo de purificación con oxígeno, en un reactor AGR. -(Pendiente de publicar)).

En el caso del cemento de cobre, o de que exista cobre en el cemento, la reacción es del tipo autocatalítica (HABASHI; Principles of Extractive Metallurgy. Vol 1: General Principles. pag 150.Science Publishers.(1980)), ya que procede según el siguiente mecanismo:



O bien si el metal de interés es otro, pero existe cobre en el cemento:



Como se puede ver, en estos casos los iones cúpricos actúan como portadores de oxígeno, acelerando la reacción en función de su concentración, por lo que al aumentar esta a lo largo del tiempo, la reacción se acelera, adoptando entonces un mecanismo autocatalítico.

Breve descripción del invento.

En vez de utilizar agua y ácido sulfúrico para realizar el proceso de disolución, con inyección de aire u oxígeno, se utiliza una dispersión coloidal de una disolución acuosa de ácido sulfúrico en una fase orgánica, que puede ser activa o inactiva químicamente hablando, pero en donde la solubilidad del oxígeno es mucho mayor que en la fase acuosa.

El ataque se realiza en forma convencional, sin más que sustituir la disolución clásica de ataque por la suspensión coloidal anteriormente citada.

Descripción detallada del invento.

La novedad de la presente invención, como queda expuesto anteriormente, está en la utilización de una emulsión Orgánica/Acuosa (O/A) como reactivo de ataque en lugar de la solución acuosa convencional.

La solución acuosa que forma la emulsión a utilizar tiene inicialmente pH ácido y a ella se adiciona, en una sola vez o periódicamente, el ácido sulfúrico que se consume como consecuencia de la reacción. La solución orgánica, que constituye la fase continua de la emulsión, está formada por un hidrocarburo líquido, preferentemente parafínico, con adición o no de un extractante convencional, caracterizado porque en las condiciones de acidez de la solución acuosa el coeficiente de reparto del ión Cu(II) tiene un valor prácticamente nulo, por ejemplo $D < 0.01$.

La relación O/A en la emulsión debe ser por lo menos superior a 2, al objeto de favorecer que la fase continua sea la orgánica, siendo el valor recomendado próximo a 10.

El hidrocarburo, que constituye la parte fundamental de la fase orgánica, puede ser un diluyente comercial, tal como el Ibermetal D, denominación comercial de un producto de Repsol S.A., constituido fundamentalmente por una mezcla de hidrocarburos parafínicos con puntos de ebullición comprendidos entre 205 y 270°C.

En el caso de cementos de cobre o de cobre-cadmio, donde fundamentalmente tiene aplicación la presente invención, el extractante recomendado es un agente quelante, tal como el ácido di 2 (etilhexil) fosfórico, cuyo coeficiente de reparto, a pH del orden de 1 a 2, es para el Cu(II) inferior a 0.01. Por el contrario, extractantes del tipo de las hidroxioximas, cuyo coeficiente de reparto para el Cu(II) es muy superior a la unidad, no son recomendables.

Por lo que respecta a la temperatura, ésta no presenta ninguna limitación al proceso, siempre que se encuentre dentro del rango de estabilidad de las dos fases que componen la emulsión, es especial el punto

de ebullición o de inflamación como límite superior o el de congelación o fluidez como límite inferior.

Una vez terminada la reacción se elimina la fase sólida residual por filtración y se separa la solución acuosa fértil de la orgánica, que se vuelve al proceso, por decantación. De la solución fértil se recuperan los valores metálicos por técnicas convencionales, devolviéndose o no la solución acuosa resultante al proceso, según proceda.

Ejemplo 1.

Se toman 4.5 g de un cemento de cobre fresco, secado en estufa, con un contenido en cobre de 89.05 %, y con un tamaño inferior a 0.5 mm. y se tratan con una mezcla de 125 ml de agua a pH 2, 3.6 ml de ácido sulfúrico de densidad 1.84 g/cc y 1200 ml de una disolución al 12.5 % de ácido di (2 etil hexil) fosfórico en *Ibermetal D. Se pone en marcha el agitador y se toma muestras a diversos tiempos. Después de separar las fases y filtrar la acuosa, se analiza ésta en cobre. Los resultados obtenidos son los presentados en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados del ensayo del Ejemplo 1.

Tiempo min.	Fase acuosa g/l.	Metal Recuperado g.	Recuperación %
5	1.24	0.155	3.87
10	4.36	0.545	13.62
15	7.28	0.910	22.75
20	9.16	1.145	28.62
30	17.52	2.190	54.75
45	21.00	2.625	65.62
60	23.84	2.980	74.50
90	28.32	3.540	88.50
120	29.44	3.680	92.00
150	30.20	3.775	94.37
180	30.83	3.854	96.36

Ejemplo 2.

Se opera igual que en el ejemplo 1, pero la fase orgánica es ahora Ibermetal D puro. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados obtenidos en el ensayo del Ejemplo 2.

Tiempo min.	Fase acuosa g/l.	Metal Recuperado g.	Recuperación %
5	1.16	0.145	3.62
10	4.04	0.505	12.62
15	6.12	0.765	19.12
20	8.48	1.060	26.50
30	13.24	1.655	41.37
45	16.92	2.115	52.87
60	21.80	2.725	68.12
90	25.36	3.170	79.25
120	27.52	3.440	86.00
150	27.68	3.460	86.50
180	28.08	3.510	87.75

Ejemplo 3.

Se opera igual que en el ejemplo 1, colocando como fase orgánica una disolución de Acorga *M5640 al 10 % en Ibermetal D, y la fase acuosa agua acidificada con sulfúrico a pH 1(no se adiciona ácido sulfúrico). Se analizan ambas fases. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados obtenidos en el ensayo del Ejemplo 3.

Tiempo min.	g/l.		Metal Recuperado Total g.	Recuperación Total %
	Acuosa	Orgánica		
5	0.65	0.02	0.105	2.63
10	0.83	0.10	0.224	5.59
15	1.34	0.20	0.407	10.19
20	1.15	0.49	0.732	18.29
30	1.08	0.81	1.107	27.67
45	0.50	1.11	1.395	41.41
60	0.10	1.37	1.657	41.41
90	9.05	1.68	2.023	50.55
120	0.05	1.87	2.250	56.25
150	0.05	1.99	2.394	59.85
180	0.05	2.15	2.568	64.65

Ejemplo 4.

Se opera igual que en el ejemplo 1, pero ahora el ataque se realiza sin fase orgánica. Los resultados obtenidos son los presentados en la tabla del ejemplo 4.

Tabla 4. Resultados obtenidos en el ensayo del Ejemplo 4.

Tiempo min.	Fase acuosa g/l.	Metal Rec. g.	Recuperación %
5	0.36	0.045	1.12
10	1.03	0.129	3.22
15	1.96	0.245	6.12
20	2.64	0.330	8.25
30	6.88	0.860	21.50
45	8.76	1.095	27.37
60	10.09	1.260	31.50
90	12.84	1.605	40.12
120	15.52	1.940	48.50
150	16.60	2.075	51.87
180	17.72	2.210	55.37

Ejemplo 5.

En este caso operamos sobre un residuo de purificación de la hidrometalurgia del cinc, cemento de cobre y cadmio, cuyo análisis es el siguiente:

H ₂ O	32.26 %
Zn	32.91 %
Cu	13.61 %
Cd	11.39 %

5

Se trataron 37.5 g. de cemento del día y húmedo con una mezcla de 113 ml de agua, acidificada a pH 2, y 1200 ml. de una disolución al 12.5 % de ácido di 2 etilhexilfosfórico en Ibermetal D, mediante agitación mecánica, a temperatura ambiente y con inyección de aire. A los 90 min. se comienza a ajustar el pH de la fase acuosa para mantenerlo constante a pH 1.9, mediante adición de amoníaco conc., hasta el final de la experiencia.

10

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5.

Ejemplo 6.

15

Se opera igual que en el ejemplo 5, pero solo se coloca la fase acuosa, 112 ml. de agua, y se adiciona, además, 10 ml. de ácido sulfúrico.

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 6.

20

Tabla 5. Resultados obtenidos en el ensayo del Ejemplo 5.

25

30

35

40

45

50

55

60

Tiempo		Zn			Cu			Cd		
min.	Fase	g/l.	g.	% R	g/l.	g.	% R	g/l.	g.	% R
5	O	4.18	5.02		0.009	0.011		0.031	0.037	
	A	19.56	2.45		0.59	0.074		21.01	2.637	
	Total		7.47	90.8		0.085	2.5		2.674	93.9
10	O	4.88	5.86		0.017	0.020		0.040	0.058	
	A	16.97	2.45		3.670	0.461		21.18	2.658	
	Total		7.99	97.1		0.481	14.1		2.714	95.33
20	O	5.42	6.50		0.026	0.031		0.025	0.03	
	A	12.31	1.55		9.63	1.209		21.35	2.679	
	Total		8.05	97.8		1.240	36.4		2.709	95.1
30	O	5.88	7.06		0.034	0.041		0.025	0.03	
	A	9.52	1.19		15.59	1.956		22.02	2.76	
	Total		8.25	100.3		1.997	58.7		2.793	98.1
45	O	6.42	7.70		0.043	0.052		0.043	0.052	
	A	4.34	0.55		21.56	2.706		22.02	2.763	
	Total		8.25	100.3		2.757	81.0		2.815	98.8
60	O	6.49	7.79		0.112	0.134		0.071	0.085	
	A	3.20	0.40		25.00	3.137		22.19	2.785	
	Total		8.19	99.5		3.272	96.1		2.870	100.7
90	O	6.62	7.94		0.080	0.096		0.040	0.048	
	A	2.89	0.36		26.38	3.311		22.36	2.806	
	Total		8.21	100.9		3.407	100.1		2.851	100.1

Tabla 5 (Continuación)

Tiempo		Zn			Cu			Cd		
min.	Fase	g/l.	g.	% R	g/l.	g.	% R	g/l.	g.	% R
120	O	6.65	7.98		0.104	0.125		0.093	0.112	
	A	1.97	0.25		26.26	3.283		21.92	2.740	
	Total		8.23	100.0		3.407	100.1		2.852	100.1
150	O	6.77	8.12		0.172	0.206		0.139	0.167	
	A	0.82	0.10		25.48	3.198		21.37	2.682	
	Total		8.23	100.0		3.404	100.0		2.849	100.0

O Fase Orgánica
A Fase Acuosa

Tabla 6. Resultados obtenidos en el ensayo del ejemplo 6.

Tiempo min.	Fase acuosa g/l.	Metal Recuperado g.	Recuperación %
5	0.018	0.00243	0.07
10	0.020	0.00270	0.08
15	0.025	0.00337	0.10
20	0.050	0.00675	0.20
30	0.151	0.02038	0.60
45	0.56	0.0756	2.22
60	1.16	0.1566	4.60
90	2.51	0.3389	9.95
120	3.06	0.4131	12.14
150	3.34	0.4509	13.24
180	3.76	0.5076	14.91
240	4.40	0.5940	17.45
300	6.90	0.9315	27.36
330	7.88	1.0638	31.25
420	12.67	1.7104	50.25

Con los resultados obtenidos en los ensayos anteriores se puede ver el efecto acelerador que sobre las reacciones de disolución de los cementos se produce al realizarla en presencia de una fase orgánica, activa químicamente o no, que, en las condiciones experimentales, no extraiga al cobre.

REIVINDICACIONES

1. Un método para acelerar los procesos de disolución de los cementos metálicos, que se **caracteriza** por la utilización de una emulsión O/A como reactivo de ataque en lugar de la solución acuosa convencional, en la que la fase orgánica está formada por una mezcla de hidrocarburos líquidos, preferentemente parafínicos, con adición o no de un extractante convencional, y la fase acuosa tiene inicialmente un pH ácido y a ella se adiciona, en una sola vez o periódicamente, el ácido sulfúrico que se consume como consecuencia de la reacción.
2. Un método para acelerar los procesos de disolución de los cementos metálicos, según la reivindicación 1, que se **caracteriza** porque el extractante, preferentemente de tipo quelante, en las condiciones de acidez de la disolución acuosa presenta un coeficiente de reparto con el ión Cu(II) con un valor prácticamente nulo, por ejemplo $D < 0.01$. En el caso de cementos de cobre o de cobre-cadmio, el extractante recomendado es un agente quelante tal como el ácido di (2 etil hexil) fosfórico.
3. Un método para acelerar los procesos de disolución de los cementos metálicos, según las reivindicaciones 1 y 2, que se **caracteriza** porque la relación O/A en la emulsión debe ser superior a 2, al objeto de favorecer que la fase continua sea la orgánica, siendo el valor recomendado de 10.
4. Un método para acelerar los procesos de disolución de los cementos metálicos, según las reivindicaciones 1 a 3, que se **caracteriza** porque la mezcla de hidrocarburos, que constituye la parte fundamental de la fase orgánica, puede ser un diluyente comercial, preferentemente parafínico, y con un intervalo de ebullición comprendido entre los 200 y los 290°C.
5. Un método para acelerar los procesos de disolución de los cementos metálicos, según las reivindicaciones 1 a 4, que se **caracteriza** porque la temperatura no presenta ninguna limitación al proceso, siempre que se encuentre dentro del rango de estabilidad de las fases que componen la emulsión, en especial el punto de ebullición o de inflamación como límite superior o el de congelación o fluidez como límite inferior.
6. Un método para acelerar los procesos de disolución de los cementos metálicos, según las reivindicaciones 1 a 5, que se **caracteriza** porque una vez terminada la reacción se elimina la fase sólida residual por filtración y se separa la solución acuosa fértil de la orgánica, que se devuelve al proceso, tras su regeneración si fuera preciso, por decantación. De la solución acuosa fértil se recuperan los valores metálicos por técnicas convencionales, devolviéndose o no la solución acuosa resultante al proceso, según proceda.



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁵: C22B 3/08, 3/38 // C22B 15:00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES-A-2014174 (CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC) Y LABORATORIO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL (LNETI)) * Todo el documento*	1
A	ES-A-2005483 (ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA LTD.) * Todo el documento *	1
A	US-A-4561887 (SOCIEDAD MINERA PEDAHUEL LTDA) * Todo el documento *	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

28.06.93

Examinador

M.P. Corral Martínez

Página

1/1