



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① N.º de publicación: ES 2 041 210

② Número de solicitud: 9200094

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>: C22B 3/38

C22B 3/30

//C22B 19:00

C22B 17:00

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: **16.05.94**

⑮ Fecha de publicación del folleto de patente:  
**16.05.94**

⑰ Titular/es: **Universidad de Murcia  
Avd. del Teniente Flomesta S/n  
Murcia, ES**

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

⑳ Agente: **No consta**

⑳ Título: **Un método para el tratamiento de los cementos metálicos en la hidrometalurgia del cinc.**

㉑ Resumen:

Consiste en el tratamiento de los residuos de la hidrometalurgia del cinc, con una mezcla de agua pH 2 y una fase orgánica, compuesta de un agente catiónico selectivo y un diluyente parafínico. Al terminar el ataque el pH de la disolución acuosa se ajusta a 1,9. Los metales de interés se recuperan mediante la técnica de extracción por disolventes. El cinc queda en la fase orgánica procedente del ataque, de la que se recupera de la forma habitual. En el residuo del ataque quedan el plomo y la plata. Los metales solubles pueden ser recuperados en forma de metales, por electrólisis, en forma de sales cristalizadas, por evaporación y cristalización, o como precipitado insoluble por precipitación química.

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

## DESCRIPCION

## Estado del arte

5 En la hidrometalurgia del cinc se obtienen unos cementos metálicos por precipitación electroquímica de las sales metálicas minoritarias contenidas en las disoluciones de esta industria, mediante la adición de polvo de cinc.

10 Este precipitado, que usualmente se demonina “residuo de purificación”, se reprocesa para la recuperación de algunos de los metales que contiene, ya sean al estado de sal, generalmente como sulfatos, ya sea como óxidos o carbonatos, o bien al estado metalico, por precipitación electrolítica.

15 La integración de este tratamiento en la metalurgia del cinc es conflictiva y, dependiendo de los contenidos en cobalto y níquel, peligrosa, por lo que debe ser cuidadosamente controlada (MEISEL; New Generation Zinc Plants, Desing Features and Effects on Cost. J.Met.26,(8), 25), (1974)), con la consiguiente repercusión económica que conlleva.

20 El método genérico de tratamiento consiste en la disolución y/o precipitación selectiva de los distintos metales. El cinc se recupera como sulfato en disolución, que retorna a la fábrica de cinc, tras un cuidadoso control. El cadmio se recupera como cadmio metal, ya sea por precipitación electrolítica o por cementación con polvo de cinc o aluminio. El cobre queda, generalmente como residuo insoluble, y como tal se comercializa (MORIYAMA y YAMAMOTO; Akita Electolytic Zinc Plant and Residue Treatment of Mitsubish Metal Mining Co Ltd. Trans.AIME World Symp.on Mining & Metall of Lead & Zinc (1970)), (STEINTVEIT; Electrolytic Zinc Plant and Residue Recovery Det Norske Zinkkompani A/S. Trans.AIME World Symp. on Mining & Metall of Lead & Zinc (1970)), (WUTHRICH y von ROPENACK; The Electrolytic Zinc Plant of Ruhr Zink GmbH. Trans.AIME World Symp.on Mining & Metall of Lead & Zinc. (1970)), (SCHMIDT; Cadmium production at the Ruhr-Zink GmbH at Datteln.-522-524. Ezrmetall, 32, (12), (1979)), (Cadmium production at Datteln.-115-45 117.Met.Bull. (146), (1983)), (de MICHAELIS y GNESOTTO; The Porto Marghera Electrolytic Zinc Plant of Monteponi-Montevecchio. Trans.AIME World Symp.on Mining & Metall.of Lead & Zinc(1970)), (BANES, CARPENTER y PANES; Electrolytic Zinc Plant of American Zinc Co.- Trans.AIME World Symp.on Mining & Metall of Lead & Zinc.(1970)), (FUGLEBERG: Principles of Cadmium Production and their Application at the Outokumpu Zinc Plant in Kokkola. Trans.AIME Internt. Symp.on Hydrometall. (1973)), (PAINTER; The Electrolytic Zinc Plant of Jersey Miniere Zinc Co at Clarksville, Tennessee.-Trans.AIME World Symp.on Metall & Environmental Control.(1980)), (HAMILTON; Retreatment of Zinc Plant Purification Precipitate.-Trans.AIME World Symp. on Metall & Environmental Control.(1980)), (NOMURA, KUBO, TAMURA y YAMARA; Modernization Process of Mitsuis Kamioka Electrolytic Zinc Operation.-Trans.AIME on Hydrometall.: Research, Development and Plant Practice.(1982)), (RAMACHANDRAN y CARDENAS; Modernization of Asarco’s Corpus Christi Electrolytic Zinc Plant.-Trans.AIME on Hydrometall.: Research, Development and Plant Practice.(1982)), (de JUAN y del VALLE. -Un Nuevo Método para la Recuperación del Cadmio en las Plantas de Cinc Electrolítico.-Trans. IV Congreso Intern. de Minería y Metalurgia. (1980)), (MANTELL; Ingenieria Electroquímica. -pag 220.Ed.Reverte (1980), (MITCHELL; Trans.Amer -Inst.Mining & Metall.pag. 226,239.(1930)), (SVYADOSHCH; Technical Process in Cadmium Production.-Soviet J.Non-Ferrous Met.,6-7,Nov,(1964)), (REESE; Cadmium Production.-Encyclopedia of Materials Science and Engineering.Vol 1.-Pergamon Press.(1986)), (GRIGOR’EV; Improving Cadmium Production Technology at the Almalykskiy Zinc Works.-Tsvetn.Met.,15-17, Marzo(1983)), (NIPPON MINING Co Ltd; Sponge Cadmium Production. -Patente Japonesa num. 82123933 A2.).

50 Exceptuando a (NOMURA.KUBO, TAMURA Y YAMARA; Modernization Process of Mitsuis Kamioka Electrolytic Zinc Operation.-Trans.AIME on Hydrometall.: Research, Development and Plant Practice. (1982), la diferencia fundamental entre los otros métodos de tratamiento reside en la forma final de obtener el cadmio al estado metálico, ya que mientras unos (MORIYAMA Y YAMAMOTO; Akita Electolytic Zinc Plant and Residue Treatment of Mitsubish Metal Mining Co Ltd.-Trans.AIME World Symp.on Mining & Metall of Lead & Zinc (1970)), (STEINTVEIT; Electrolytic Zinc Plant and Residue Recovery Det Norske Zinkkompani A/S.-Trans.AIME World Symp. on Mining & Metall of Lead & Zinc (1970)), (WUTHRICH y von ROPENACK; The Electrolytic Zin Plant of Ruhr Zink GmbH.-Trans.AIME World Symp.on Mining & Metall of Lead & Zinc. (1970)), (SCHMIDT; Cadmium production at the Ruhr-Zink GmbH at Datteln.-522 -524. Ezrmetall, 32, (12), (1979)), (Cadmium production at Datteln.-115- 45 117.Met.Bull.(146), (1983)), (de MICHAELIS y GNESOTTO; The Porto Marghera Electrolytic Zinc Plant of Monteponi-Montevecchio.-Trans.AIME World Symp.on Mining & Metall.of Lead & Zinc (1970)), (BANES, CARPENTER Y PANES; Electrolytic Zinc Plant of American Zinc Co.-Trans.AIME World Symp.on Mining & Metall of Lead & Zinc. (1970)), (PAINTER; The Electrolytic Zinc Plant of Jersey Miniere Zinc Co at Clarksville, Tennessee.-Trans.AIME World Symp.on Metall & Environmetal

Control. (1980)), (GRIGOREV.-Improving Cadmium Production Technology at the Almalyskiy Zinc Works.-Tsvetn.Met., 15-17, Marzo(1983)), lo obtienen puro mediante electrolisis, en los otros casos se realiza mediante cementación y posterior refinado por fusión.

5 En todos los casos anteriores el proceso se basa en la disolución del cinc y cadmio contenidos en el cemento, con lo que el cobre queda, como insoluble, en un preconcentrado (con contenidos variables de cobalto, níquel, arsénico y/o antimonio. La separación del cadmio y del cinc se realiza por cementación con polvo de cinc del cadmio, quedando el cinc en disolución, que se retorna a la metalurgia del cinc, y el cadmio como cemento que, o bien se disuelve para proceder a la precipitación electrolítica del cadmio,  
10 o bien se funde y se refina para proceder a su colada. Es evidente que en este caso el cadmio producido es de menor calidad que en el primero.

La lejía de cinc que se retorna a la metalurgia de este metal, tiene contenidos variables de cadmio, cobalto, níquel, arsénico y/o antimonio, por lo que es preciso realizar una muy cuidadosa depuración con el fin de que estos elementos no retornen, ya que podrían interferir en la posterior obtención del cinc. Esto se realiza mediante precipitación electroquímica (con polvo de cinc en presencia de activantes) o por precipitación química (mediante la reacción de Blumenthal o con alfa-nitroso beta-naftol). Como es natural esta etapa de purificación es muy onerosa, elevando los costes de producción de forma extraordinaria.

20 El método descrito por de JUAN y del VALLE (Un Nuevo Método para la Recuperación del Cadmio en las Plantas de Cinc Electrolítico.-Trans. IV Congreso Intern. de Minería y Metalurgia. (1980)) es fundamentalmente distinto a los otros, estando basado en que es posible disolver el cadmio y precipitar el cinc al mismo tiempo, según se desprende de las siguientes reacciones:



25 El residuo se trata con agua y aire, con agitación mecánica, produciéndose:

- Una disolución rica en cadmio, que se electroliza para obtener cadmio metal.

35 - Un residuo que contiene el cobre y el cinc, que se trata con ácido de retorno de la electrolisis de cinc, para disolver el cinc, produciéndose una lejía, que tras cuidadosa purificación, retorna a la fábrica de cinc un residuo, que contiene el cobre, que se vende.

La diferencia entre este proceso y los anteriores es que en este no se consume, prácticamente, polvo de cinc, mientras que en los otros es necesario, al menos, el estequiométrico para realizar la cementación del cadmio.

40 El que se utilice uno u otro método está condicionado por la demanda de calidad en el cadmio obtenido (el de mayor calidad es el electrolítico), por condicionantes económicos (fundamentalmente el derivado del consumo de polvo de cinc, ya que conlleva un coste muy alto) y por la experiencia existente en la industria que lo use.

50 Dejando aparte estas circunstancias, todos estos procesos, sin excepción, plantean el grave problema de su integración en la fábrica de cinc, ya que obligan al retorno de unas disoluciones con fuertes contenidos de impurezas nocivas para la electrolisis del cinc, por lo que es preciso eliminarlas de forma cuidadosa y con alto control, con el sobrecoste que ello tiene. Por esta razón cualquier método que permita separar el tratamiento de los residuos de purificación del circuito principal de obtención de cinc deberá ser bien acogido por la industria de este metal.

### Breve descripción de la invención.

55 Se trata de un proceso para el tratamiento de los residuos de purificación de la hidrometalurgia del cinc, que puede extenderse al procesado de otros cementos metálicos, que utilizando un sistema de extracción por solventes orgánicos permite independizar ambos circuitos, el de cinc y el de cadmio, elimina la utilización del polvo de cinc y permite recuperar los siguientes metales contenidos en el residuo:

60 - Plomo y plata, que quedan como insolubles, en el residuo del proceso.

- Cinc, solubilizado en una disolución orgánica, de la cual es recuperable y reciclable a la fábrica de cinc.

- Cadmio, como metal por electrolisis o como sulfato cristalizado o bien como pigmento.

5

- Cobre, como sulfato cristalizado o como metal por electrolisis.

- Cobalto, como sulfato cristalizado, como óxido o como carbonato.

10

- Niquel, en idénticas condiciones que el cobalto.

### Descripción detallada de la invención.

15 El cemento metálico (residuo de purificación) se pone en contacto, mediante agitación mecánica, con una mezcla de fases, orgánica y acuosa, en relación O/A (Orgánica/Acuosa) >2, dependiendo del contenido en cinc del cemento, a temperatura ambiente, durante el tiempo necesario para conseguir la disolución de los metales de interés. Cuando se ha conseguido la solubilización de éstos se da por terminado el proceso, ajustando el pH de la disolución acuosa entre 1.6 y 2.2, antes de proceder a la separación de fases, mediante la adición de un hidróxido alcalino o alcalinotérreo, o por adición de cualquier otro agente neutralizante.

20

La fase acuosa introducida en el proceso de ataque es agua a pH ligeramente ácido (pH 2) o aguas de lavado, procedentes de la etapa de lavado del residuo de ataque, o lejía agotada, procedente de la etapa de recuperación del cadmio (el pH de ambas se ajusta a 2), con el fin de elevar su contenido en cobalto y níquel. La fase orgánica es una disolución de un reactivo catiónico de extracción disuelto en un disolvente orgánico, siendo el utilizado en nuestro caso el ácido di-2- etilhexil-fosfórico (DEHPA) en Ibermetal-D, en la proporción de 5 a 20% v/v.

25

La temperatura a que se realiza el ataque puede estar comprendida entre las de congelación y ebullición de la fase acuosa, aunq no es aconsejable bajar de 15°C o subir de 60°C.

30

Una vez se ha terminado el proceso de ataque, se separan ambas fases, orgánica y acuosa, obteniéndose:

35 - Una fase orgánica, que contiene practicamente todo el cinc, y que se envía a la recuperación de cinc en la forma usual en esta técnica.

- Una fase acuosa, que contiene el resto de los metales solubles y el residuo en suspensión.

40 Esta fase acuosa se filtra, recuperando de esta manera el sólido en suspensión, se le separan los restos de fase orgánica, que se reincorporan a la obtenida en la etapa de separación principal, y, después, se envía a la etapa de recuperación del cobre.

40

Los sólidos recuperados se lavan y se filtran. Las aguas de lavado se envían a la etapa de ataque de nuevo residuo. El residuo, que en adelante se nombrará como "residuo de plomo-plata" se almacena para su posible comercialización, debido a su alto contenido en plomo y plata.

45

En la etapa de recuperación del cobre se trata la lejía acuosa procedente del ataque del residuo de purificación con una hidroxí-oxima disuelta en un disolvente orgánico, preferentemente alifático, tal como una disolución de Acorga M5640 disuelto en Ibermetal D en proporción del 5 al 20%. Acorga M5640 es una marca registrada por ICI, consistente en una alquil hidroxíaril aldóxima mezclada con un ester graso en disolución hidrocarbonada. Ibermetal es una mezcla de hidrocarburos alifáticos suministrado por Repsol S.A. La relación O/A utilizada depende de los contenidos en cobre de la disolución.

50

55 La fase orgánica procedente de la etapa anterior, cargada de cobre, se envía a la obtención del metal o su sal. Para ello se realiza la reextracción con una disolución acuosa acida, de la cual posteriormente se obtendrá o el sulfato de cobre cristalizado, por cristalización, o el cobre metal electrolítico, por electrolisis. La fase orgánica agotada se envía a la etapa de extracción del cobre.

55

60 La fase acuosa, cuyo contenido en cinc es de aprox. 1 g/l, se trata, para eliminar éste, antes de proceder a la recuperación del cadmio. Para ello, se ajusta el pH a 2-2.1 con ayuda de un neutralizante y se pone en contacto con una disolución orgánica de un agente catiónico, con una relación de fase 0.2<

60

O/A <1.

La fase orgánica obtenida en la etapa de depuración de cinc se envía a la etapa de ataque.

5 La fase acuosa, lejía rica en cadmio, se envía a la etapa de recuperación de cadmio, en donde operando a pH controlado entre 3 y 4 mediante la adición de álcali, se pone en contacto con una disolución orgánica de un agente catiónico, tal como Dehpa al 12.5 en Ibermetal D, en relación de fases en función del contenido en cadmio de la disolución.

10 La fase orgánica obtenida en esta etapa, que va cargada de cadmio, se envía a la etapa de obtención de cadmio, realizando la reextracción con una disolución ácida, a partir de la cual se obtendrá el cadmio al estado de sal, por cristalización, como metal por electrolisis o como sulfuro, pigmento, por precipitación con un sulfuro soluble.

15 La fase acuosa se envía o bien a la etapa del ataque para proceder a su enriquecimiento en cobalto y níquel, para proceder a la recuperación de estos metales en una purga controlada, o bien se trata directamente para realizar la obtención de ambos.

El proceso tal y como se ha descrito se representa en el esquema de la figura 1, en donde:

20

A-1.- Proceso de ataque y recuperación de cinc

A-2.- Proceso de recuperación y obtención del cobre

25 A-3.- Proceso de recuperación y obtención de cadmio

A.- Etapa de ataque.....2 horas.....pH final 1.9

B.- Separación física primaria (orgánica/acuosa)

30 C.- Separación física secundaria (acuosa/residuo)

D.- Lejía de cobre-cadmio.....pH 1.9

35 E.- Extracción de cobre....O/A=4/1...4 etapas

F.- Reextracción de cobre..O/A=5/1...4 etapas

G.- Electrolisis, para obtener cobre metal, o evaporador cristalizador, para obtener sulfato de cobre.

40 H.- Purificación de cinc...pH inicial 2.0

I.- Extracción de cadmio...O/A=1.5/1..pH controlado 3.5.-2 etapas.

J.- Reextracción de cadmio..O/A=1.5/1..2 etapas.

45 K.- Electrolisis, para obtener cobre metal, evaporador -cristalizador, para obtener sulfato de cadmio, ó precipitador, para obtener sulfuro de cadmio.

1.- Residuo de purificación

50 2.- Agua acidulada a pH 2 o lejía 7

3.- Acido sulfúrico y/o amoniaco

4.- Fase orgánica R-1, cargada de cinc

55 5.- Residuo de plomo-plata

6.- Cobre metal o sulfato de cobre

7.- Lejía de cobalto-níquel, para la recuperación de estos metales

60 8.- Cadmio metal, sulfato de cadmio o pigmento de cadmio

R-1.- Disolución de \*Dehpa al 12.5% en \*\*Ibermetal D

R-2.- Disolución de \*\*\* Acorga M-5640 al 10% en Ibermetal D

R-3.- Disolución de Dehpa al 12,5% en Ibermetal D

5 Ejemplos.

De acuerdo con lo anteriormente expuesto se han realizado los siguientes ensayos:

Ejemplo 1.

10 Se tratan 50 g de residuo de purificación, con más de un año de antigüedad, con 500 ml de agua a pH 2 y 2500 ml de disolución de Dehpa al 12.5% en Ibermetal D, mediante agitación mecánica, durante 90 minutos, a temperatura ambiente. Al cabo de este tiempo, sin parar la agitación, se ajusta el pH de la fase acuosa mediante adición de 2.5 ml de amoniaco conc. a un valor de 1.9.

15 Se separan las fases acuosa y orgánica y se filtra la primera. Del filtrado acuoso se retira la fase orgánica, que se une a la principal.

20 El residuo sólido se suspende en agua a pH 2 y se vuelve a filtrar. Las aguas madres, sin separación de fases, se guardan para el siguiente ataque. El residuo sólido se seca, pesa y analiza.

El ataque siguiente se realiza de análoga manera, empleando una mezcla de las aguas de lavado y de agua a pH 2 hasta completar el volumen de 500 ml.

25 Se opera en esta carga como en la anterior y se miden y analizan las fases acuosas, orgánicas y residuo sólido con los siguientes resultados:

Tabla 1. Resultados del ejemplo 1

	Peso o Volumen	Zn %, g/l	Cu %, g/l	Cd %, g/l	Pb %	Ag g/t	Co mg/l	Ni mg/l
30	Resid.purif.	50 g	26.01	9.58	6.66	1.19	-	-
35	Fase orgánica	2500 ml	4.97	0.21	0.18	-	0.1	0.7
	Fase acuosa	500 ml	0.56	8.06	5.99	-	60	40
40	Resid.Final	11.2 g	6.42	0.87	0.13	4.77	n.d.	n.d.

- elemento no analizado

n.d. elemento no detectado

45 Ejemplo 2.

50 Se trata 37.5 g de residuo de purificación fresco (del día) y húmedo (H<sub>2</sub>O = 32.26%) con una mezcla de 113 ml de agua acidulada a pH 2 y 1200 ml de Dehpa al 12.5% en Ibermetal D, mediante agitación mecánica, con inyección de aire, a temperatura ambiente, durante 120 min. Al cabo de este tiempo, sin parar la agitación se ajusta el pH de la fase acuosa a 1.9 mediante la adición de 1.5 ml de amoniaco conc.

Se sigue operando igual que en el ejemplo 1 y se obtienen los siguientes resultados:

55

60

Tabla 2. Resultados del ejemplo 2

	Peso o Volumen	Zn %, g/l	Cu %, g/l	Cd %, g/l	Pb %	Ag g/t	Co mg/l	Ni mg/l
Resid.purif.	25 g	29.16	11.33	7.87	0.88	143	-	-
Fase orgánica	1200 ml	5.90	0.10	0.04	-	-	1.5	1.5
Fase acuosa	125 ml	1.56	21.50	15.7	-	-	123	110
Resid.Final	1.2 g	7.52	3.00	0.13	17.17	2800	n.d.	n.d.

- elemento no analizado

n.d. elemento no detectado

En estos dos ejemplos, podemos ver que en la operación de ataque se ha realizado este, obteniéndose posteriormente dos fases, una orgánica, que contiene la práctica totalidad del cinc, y otra acuosa, en la cual se hayan practicamente contenidos el cobre, cadmio, cobalto y níquel del residuo. Por otra parte en esta operación se produce un residuo, el cual contiene la plata y el plomo procedente del residuo de purificación.

## Ejemplo 3.

La disolución acuosa obtenida en el ejemplo 2 se trató con una disolución de una hidroxioxima (en nuestro caso Acorga M5640 al 10% en Ibermetal D), en relación Orgánica/Acuosa=4/1, en cuatro etapas a contracorriente, a temperatura ambiente, para realizar la recuperación del cobre.

El extracto orgánico se puso en contacto mecánico con una disolución acuosa, con 160 g/l. de sulfurico libre, en una relación de fases Orgánica/Acuosa = 5/1 en cuatro etapas a contracorriente y a temperatura ambiente.

En el conjunto de las dos operaciones se obtuvieron los resultados expresados en las Tablas 3 y 4.

Tabla 3.  
Resultados de los ensayos de extracción de cobre (Ensayo 3)

	pH	g/l			mg/l	
		Zn	Cu	Cd	Co	Ni
Lejía rica de Cu y Cd	1.9	1.56	21.15	15.70	123	110
Extracto orgánico	-	0.06	5.37	n.d.	-	-
Lejía rica con Zn	0.66	0.31	0.02	15.70	123	108

- elemento no analizado

n.d. elemento no detectado

Tabla 4.  
Resultados de los ensayos de reextracción de cobre (Ensayo 3)

	g/l				mg/l	
	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Zn	Cu	Cd	Co	Ni
Extracto orgánico	-	0.01	5.37	n.d.	-	-
Lejía acuosa	160	-	-	-	-	-
Orgánica agotada	-	-	0.20	-	-	-
Extracto acuoso de Cu	120	0.03	25.40	n.d.	0.5	3.5

- elemento no analizado

n.d. elemento no detectado

#### Ejemplo 4.

La lejía acuosa procedente de la etapa de extracción del cobre se le ajusta el pH a 2.1, mediante adición de amoníaco conc. y se pone en contacto, en una etapa y con relación de fases Orgánica/acuosa = 0.5/1, con una disolución de Dehpa al 12.5% en Ibermetal D. Se separan las fases y se obtiene lo expresado en la Tabla 5.

Tabla 5.  
Resultados de los ensayos de depuración de cinc (Ensayo 4)

	pH	g/l			mg/l	
		Zn	Cu	Cd	Co	Ni
Lejía rica de Cd y Zn	2.09	1.31	0.025	15.70	115	105
Extracto orgánico	-	1.86	0.008	0.4	20	10
Lejía rica con Cd	1.69	0.38	0.020	15.50	115	100

- elemento no analizado

n.d. elemento no detectado

#### Ejemplo 5

La lejía acuosa procedente de la eliminación del cinc se trata con disolución de Dehpa al 12.5% en Ibermetal D, para recuperar el cadmio. El proceso se realiza en dos etapas a contracorriente, controlando el pH, mediante adición de amoníaco conc., manteniéndolo constante a un valor de 3.5, con una relación de fase Orgánica/Acuosa = 1.5

El extracto orgánico se trata con una disolución sulfúrica, con 50 g/l. de ácido sulfúrico libre, en dos etapas a contracorriente y con relación de fases Orgánica/Acuosa = 1.5/1. Los resultados obtenidos se presentan en las Tablas 6 y 7.

Tabla 6.  
Resultados de los ensayos de extracción de cadmio (Ejemplo 5)

	pH	g/l			mg/l	
		Zn	Cu	Cd	Co	Ni
Lejía rica de Cd	1.7	0.38	0.02	15.65	115	100
Extracto orgánico	-	0.20	0.001	10.30	-	-
Lejía rica de Co-Ni	3.5	0.06	0.02	0.20	110	97

- elemento no analizado

Tabla 7.  
Resultados de los ensayos de reextracción de cadmio (Ejemplo 5)

	g/l				mg/l	
	SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Zn	Cu	Cd	Co	Ni
Extracto orgánico	-	0.20	0.001	10.30	-	-
Lejía acuosa	50	-	-	-	-	-
Orgánica agotada	-	0.03	n.d.	0.02	-	-
Extracto acuoso de Cd	36	0.25	0.001	15.50	5.0	1.0

- elemento no analizado

n.d. elemento no detectado

## REIVINDICACIONES

1. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, para la recuperación de los elementos metálicos contenidos, **caracterizado** porque dichos cementos, previo repulpado con una disolución acuosa, son atacados por una solución orgánica de DEHPA, obteniéndose una fase orgánica que contiene fundamentalmente al cinc, una fase acuosa que contiene principalmente el cobre, cadmio, cobalto y níquel y un residuo sólido que contiene el plomo y la plata.
2. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la solución orgánica está formada por una disolución de ácido di-2-etilhexilfosfórico en un diluyente, preferentemente alifático, en una proporción comprendida entre el 5 y el 20% (v/v), preferentemente al 12.5%.
3. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, según la reivindicación 1 y 2, que se **caracteriza** porque la solución acuosa empleada para el repulpado está formada por agua, aguas de lavado del residuo final o lejía de retorno de las etapas de extracción, cuyo pH se ha ajustado a un valor entre 1.5 y 2.5, preferentemente 2.
4. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, según la reivindicación 1 a 3, que se **caracteriza** por que el ataque del cemento se realiza a una temperatura comprendidas entre la de congelación y la de ebullición de la solución, siendo recomendable los 20°C.
5. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el pH de la disolución acuosa, antes de proceder a la separación de fases, se ajusta entre 1.6 y 2.2 (preferiblemente a 1.9) mediante las oportunas adiciones de un álcali, tal como el amoniaco, o un ácido, tal como el sulfúrico.
6. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque el cinc contenido en la solución orgánica de DEHPA se recupera por reextracción con ácido por métodos convencionales, neutralizandose aquella.
7. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, según las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque la solución acuosa conteniendo cobre, cadmio, cobalto y níquel se somete a una primera extracción con disolventes orgánicos para extraer el cobre; el refinado obtenido se somete a una segunda extracción con disolventes para recuperar el cadmio y, finalmente, del refinado resultante puede recuperarse el níquel y el cobalto por procedimientos convencionales o extracción por solventes. La temperatura de ambas extracciones puede ser la misma que las reivindicadas en 4.
8. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, según las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la solución orgánica empleada para la recuperación del cobre está formada por una disolución de una hidroxí-oxima, preferentemente Acorga M5640, en un diluyente preferentemente alifático, en una proporción comprendida entre el 5 y el 15% (v/v), preferentemente el 10%.
9. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en las hidrometalurgia del cinc, según las reivindicaciones 1, 7 y 8, **caracterizado** porque el cobre contenido en la solución orgánica de hidroxí-oxima se recupera por reextracción con ácido por métodos convencionales, neutralizandose aquella.
10. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, según la reivindicaciones 1 y 7, **caracterizado** porque la solución orgánica empleada para la extracción del cadmio está formada por una disolución de ácido di-2-etil hexilfosfórico en un diluyente, preferentemente alifático, en una proporción comprendida entre el 5 y el 20% (v/v), preferentemente el 12.5%.
11. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del cinc, según las reivindicaciones 1, 7 y 10, **caracterizado** porque el pH de la solución acuosa, en la recuperación del cadmio, antes de proceder a la separación de fases, se mantiene entre 3 y 4, preferiblemente 3.5, mediante las oportunas adiciones de un álcali, tal como el amoniaco.
12. Un método para el tratamiento de los cementos metálicos obtenidos en la hidrometalurgia del

cinc, según la reivindicación 1, 7, 10 y 11, **caracterizado** porque el cadmio contenido en la solución orgánica de DEPHA se recupera por extracción con ácido por métodos convencionales, neutralizándose aquella.

5

10

15

20

25

30

35

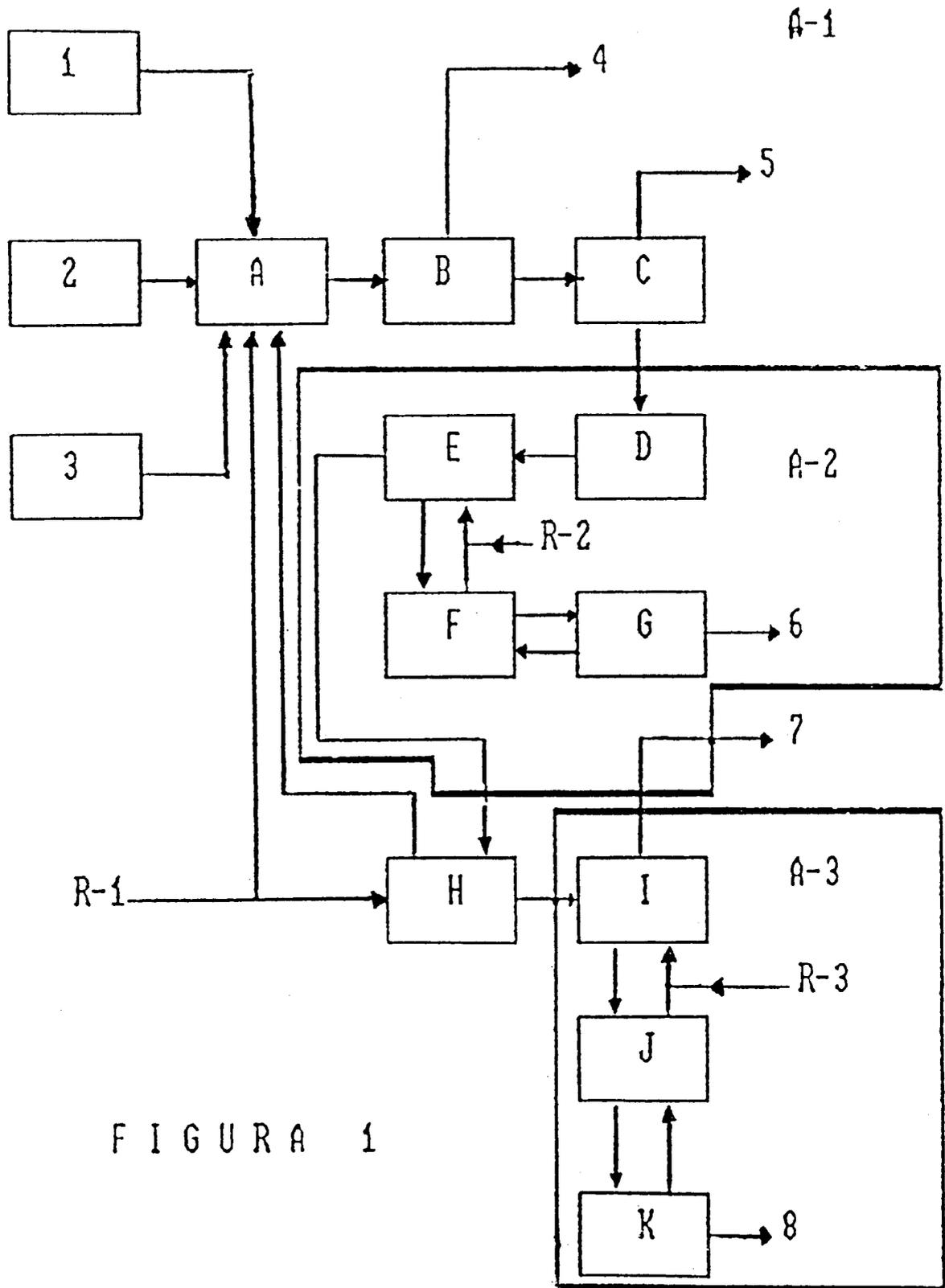
40

45

50

55

60





## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>: C22B 3/38, 3/30 // C22B 19:00, 17:00, 15:00

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES-A-2005142 (QUIMICA DE PORTUGAL E.P. (QUIMIGAL) Y LABORATORIO NACIONAL DE ENGENHARIA E TECNOLOGIA INDUSTRIAL (LNETI)) * Todo el documento *	1
A	FR-A-2338997 (MX-PROCESSER REINHARDT & CO.) * Todo el documento *	1
A	US-A-4339348 (KENNECOTT CORPORATION) * Todo el documento *	1
A	EP-A-339558 (HENKEL CORPORATION) * 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