

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 492**

51 Int. Cl.:

**C22B 19/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2011 E 11785513 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.12.2015 EP 2753721**

54 Título: **Procedimiento de purificación de óxido de cinc**

30 Prioridad:

**09.09.2011 US 201113229188**

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

**05.04.2016**

73 Titular/es:

**CANADUS CHEMICAL, LLC (100.0%)  
9261 Ravenna Road, Suite B-12  
Twinsburg, OH 44087, US**

72 Inventor/es:

**LAURIN, MICHEL y  
PASPEK, STEPHEN C.**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 565 492 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

Procedimiento de purificación de óxido de cinc

**Antecedentes**

5 La hidrometalurgia es un procedimiento para separar especies metálicas valiosas de otros materiales menos valiosos. El procedimiento implica la disolución de las especies metálicas valiosas en una solución acuosa, que a continuación se separa del residuo insoluble. Para aumentar la tasa de disolución iónica y para aumentar la carga de iones metálicos en la solución, una práctica común es el uso de una solución ácida o básica. Un ejemplo de una solución básica particularmente útil es una mezcla de hidróxido sódico en agua. También se pueden usar otros 10 materiales alcalinos, pero el coste relativamente bajo del hidróxido sódico normalmente hace que sea la opción más económica.

La solución acuosa cargada con metales disueltos se conoce como "licor fértil". Los metales disueltos se pueden recuperar a partir del licor fértil mediante uno o más medios, que incluyen: electrólisis, neutralización y extracción con disolvente inmiscible.

15 Durante décadas se han puesto en práctica algunos procedimientos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales valiosos. Los siguientes análisis y ejemplos se basan en la recuperación de óxido de cinc a partir de una materia prima mixta. El óxido de cinc básico soluble se separa de los materiales solubles no básicos. Los materiales no solubles incluyen (pero no se limitan a) metales y óxidos metálicos tales como hierro, óxido de hierro, níquel, cobalto, metales preciosos y óxidos no metálicos tales como sílice.

20 En la bibliografía existen varios procedimientos identificados para la recuperación de cinc a partir de mezclas de materias primas que contienen cinc. Estos procedimientos implican por lo general tres etapas genéricas:

1. Poner en contacto la materia prima que contiene cinc con base diluida para solubilizar el cinc de forma selectiva, normalmente a temperaturas elevadas
2. Separar el residuo de lixiviación de la solución básica por filtración, centrifugación u otros medios
- 25 3. Recuperar el cinc de la solución básica (licor fértil) mediante extracción electrolítica, neutralización u otros medios.

30 La etapa más difícil en este procedimiento es normalmente la separación del residuo de lixiviación del licor fértil. Es muy difícil eliminar por completo las partículas finas suspendidas en el licor fértil. La viscosidad y la tensión superficial relativamente elevadas del licor fértil hacen que la eliminación de estas partículas finas por filtración o centrifugación sea extremadamente lenta. Sin embargo, si esencialmente las partículas no se separan por completo del licor fértil, entonces contaminarán el producto rico en cinc en la siguiente etapa, haciendo que todo el procedimiento de purificación sea inútil.

35 Un artículo titulado "Recovery of Lead and Zinc from Electric Steelmaking Dust by the Cebedeau Process", de J. Frenay y col., resume intentos a escala comercial y piloto para separar cinc de las especies básicas insolubles. La alta viscosidad de las soluciones básicas altamente concentradas por lo general limita las operaciones comerciales hasta una concentración máxima de aproximadamente un 25 - 30 por ciento en peso de base.

El coste del procesamiento hidrometalúrgico depende en gran medida de la carga o concentración de la especie metálica disuelta en el licor fértil. A medida que la carga aumenta, la cantidad de licor que se debe procesar para producir una cantidad dada de producto disminuye, ahorrando capital y gastos de funcionamiento.

40 Las concentraciones más elevadas de base permiten mayores cargas de metales solubles en base en solución. Sin embargo, las concentraciones de base más elevadas también producen una solución significativamente más viscosa. Esta viscosidad más elevada dificulta el procesamiento corriente abajo incluyendo la separación del licor fértil del residuo de lixiviación.

45 Un número de procedimientos se han desarrollado para recuperar cinc a partir de diversos materiales de desecho usando hidrometalurgia, pero pocos han tenido éxito comercial. En gran parte, esto se debe al alto coste de recuperación de las especies metálicas disueltas del licor fértil. Algunas estrategias habituales para recuperación de metales incluyen:

- Electrólisis cuando una corriente eléctrica que fluye reduce los iones metálicos al metal y deposita los átomos metálicos en un electrodo.
- Neutralización del licor hasta un pH casi neutro para precipitar diversas sales, hidróxidos u óxidos metálicos.
- 50 • Extracción de iones o complejos metálicos con un disolvente inmiscible.

Todos estos procedimientos de recuperación de metal son relativamente caros.

- Electrólisis requiere grandes cantidades de corriente eléctrica para reducir el metal desde un estado de valencia más elevado hasta metal. Además, si el producto final deseado es un óxido metálico, entonces el metal de base se debe someter a un procedimiento de oxidación para crear la forma de óxido.
  - 5 • La neutralización del licor fértil requiere grandes cantidades de reactivo. El procedimiento de neutralización destruye de forma eficaz el licor para extracción adicional, y crea una corriente de sal residual que se debe desechar.
  - La extracción con un disolvente inmiscible (tal como queroseno dopado con una amina orgánica) por lo general requiere un gran exceso de disolvente de extracción y procesamiento posterior de coste elevado para recuperar el metal del disolvente inmiscible.
- 10 La Patente de Estados Unidos n.º 4.005.061 de Lemaire desvela un procedimiento para eliminar cinc de electrolito de cinc/aire de batería agotado usando un disolvente miscible. El único material mencionado en la patente '061 se caracteriza como un "residuo", sin embargo, este sistema químico es, de hecho, un material agotado que contiene hidróxido potásico y cincato potásico además de un pequeño porcentaje de carbonato potásico y trazas de impurezas. El sistema descrito se dirige a baterías de celda de almacenamiento electroquímico que tienen un electrodo negativo de cinc y, por lo tanto, es diferente de y básicamente menos complejo que los materiales de residuo y productos secundarios metalúrgicos que son objeto de la presente solicitud. El electrolito se agota solamente porque el polvo de cinc metálico se ha oxidado al aire a cincato potásico. No se ha mezclado con otros materiales y solamente se ha producido una reacción química sencilla. Algunos residuos y productos secundarios metalúrgicos, catalizadores agotados, etc., por otra parte, son por lo general mezclas complejas que contienen un número de diferentes elementos químicos en concentraciones significativas, y que a menudo también contienen un número de diferentes aniones. La complejidad de estos materiales requiere etapas adicionales del procedimiento para separar el compuesto deseado de impurezas y compuestos indeseables. Además, no hay ninguna indicación ni sugerencia de que el procedimiento descrito sea útil en otros tipos de sistemas, en particular sistemas más complejos, o en la recuperación de otros compuestos anfóteros. Las solubilidades de diferentes compuestos que contienen metales anfóteros pueden variar de forma significativa. Por ejemplo, el sulfato de plomo solamente es soluble en solución concentrada de hidróxido sódico caliente, mientras que el sulfato de cinc es muy soluble en NaOH al 25 %, incluso a temperatura ambiente. La solubilidad de los haluros disminuye de forma significativa por encima de aproximadamente un 35 % de sosa cáustica a temperatura ambiente.

### Sumario de la invención

- 30 La presente solicitud se refiere a un procedimiento para recuperar cinc y óxido de cinc de una mezcla de metales, óxidos metálicos y otros materiales. El procedimiento de acuerdo con ciertas realizaciones comprende:
1. Disolución del cinc en una solución básica, por lo general con una concentración suficiente para disolver el cinc y además suprimir o prevenir la disolución de halógenos, sales y otras especies no deseadas.
  2. Separación de la solución básica que contiene el cinc disuelto de los materiales no disueltos.
  - 35 3. Purificación de la solución básica para eliminar materiales no deseados que no son cinc que son solubles en solución básica.
  4. Precipitación del cinc con un antidisolvente soluble tal como metanol.
  5. Regeneración de la solución básica y el antidisolvente mediante técnicas de separación tales como destilación o cristalización para recuperar una solución básica y un antidisolvente adecuado para reciclado dentro del procedimiento.

40 Una ventaja fundamental para este procedimiento es que el antidisolvente reduce la solubilidad del óxido de cinc en solución básica sin destruir la base. No la destruye químicamente como lo haría una. Esto hace posible la regeneración fácilmente tanto de la solución básica como del antidisolvente para reciclado dentro del procedimiento. Una ventaja adicional de este procedimiento es la capacidad de sobresaturar la solución con cinc en la dilución resultante con agua que es necesario para permitir la separación de sólidos del licor fértil.

45 El procedimiento hidrometalúrgico como se desvela en el presente documento puede aumentar la carga de cinc en corrientes de licor fértil, aumentando de este modo la capacidad de un procedimiento hidrometalúrgico, a la vez que se evitan grandes aumentos de viscosidad de modo que las operaciones corriente abajo pueden evolucionar sin impedimentos.

50 En soluciones básicas con una viscosidad relativamente baja se pueden conseguir concentraciones de cinc extraordinariamente elevadas poniendo primero en contacto en cinc o el óxido de cinc con una solución básica concentrada (si el cinc es metálico, también se debe añadir un agente de oxidación para oxidar el cinc), y a continuación diluyendo la solución con agua para conseguir la viscosidad deseada. De acuerdo con ciertos aspectos, se pueden obtener cargas de metal que son aproximadamente de 3 a 5 veces la carga de metal conseguida poniendo en contacto simplemente el metal u óxido metálico con base diluida.

Se podría esperar que mediante la adición de agua a una solución de base concentrada y reduciendo la concentración de base, el sistema llegaría a está sobresaturado en ión metálico disuelto, y se produciría precipitación. Los solicitantes han demostrado que, de forma bastante inesperada, los iones metálicos deseados permanecen en solución y no precipitan durante el procesamiento posterior.

## 5 **Breve descripción de las figuras**

La FIG. 1 es un gráfico de la solubilidad de óxido de cinc determinada de forma experimental en solución básica a concentraciones variables de NaOH en agua.

La FIG. 2 es un diagrama de flujo que ilustra un procedimiento para recuperar óxido de cinc de acuerdo con una realización de la invención.

## 10 **Descripción detallada**

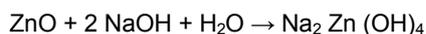
Todos los documentos mencionados, en parte relevante, se incorporan en el presente documento por referencia; la mención de cualquier documento no se debe interpretar como una admisión de que es técnica anterior con respecto a la presente invención.

15 El siguiente procedimiento se describe para la recuperación de óxido de cinc a partir de un material mixto de materia prima. Un experto en la materia también podría aplicar estas técnicas a la separación de óxido de cinc a partir de otros metales y óxidos metálicos, incluyendo níquel, cobalto, manganeso y cobre, cuyo valor aumentaría básicamente y se separan del cinc. El procedimiento descrito también se puede usar para sustituir la purificación convencional del cinc durante la producción de cinc.

20 El material de materia prima que contiene el cinc se mezcla con una solución básica tal como una solución de hidróxido sódico. Si el cinc es metálico, también se debe añadir un agente de oxidación apropiado, tal como aire, para oxidar el cinc a  $Zn^{+2}$ . Normalmente las cargas más elevadas de metal disuelto se consiguen con una concentración más elevada de base. Algunas bases útiles de acuerdo con la presente invención son bases inorgánicas que son altamente solubles en agua (al menos un 25 % en peso) introducen un aumento de OH pero el catión no forma un complejo con el cinc. Algunos ejemplos específicos de bases que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, bases de metal alcalino tales como hidróxido sódico, hidróxido de litio e hidróxido potásico.

25 La Fig. 1 es un gráfico que ilustra la solubilidad de óxido de cinc en solución básica a concentraciones variables de NaOH en agua.

La reacción de óxido de cinc con solución de hidróxido sódico se puede describir como:



30 En una base molar, dos cationes de sodio se asocian con cada anión cincato divalente. Por lo tanto, se pueden disolver concentraciones más elevadas de cinc en concentraciones más elevadas de base. Esto aumenta de forma drástica la eficacia del procedimiento de extracción con disolvente y da como resultado cargas de cinc significativamente más elevadas.

35 Los datos de solubilidad que se muestran en la Fig. 1 indican claramente el aumento de la carga de óxido de cinc que se puede obtener usando una concentración más elevada de solución básica. Al aumentar la concentración de la solución básica de un 25 % a un 50 % se obtiene un aumento de aproximadamente seis veces. De acuerdo con ciertas realizaciones, se usa un hidróxido sódico concentrado en el que la solución puede contener NaOH en más de un 30 % en peso, en ciertos aspectos de la invención más de un 40 % en peso y además en otras realizaciones NaOH en más de un 50 % en peso.

40 Desafortunadamente, una solución con un 50 % en peso de base y aproximadamente 200 gramos de óxido de cinc disueltos por litro de solución básica es extremadamente viscosa - incluso a temperaturas casi de ebullición. La eliminación de las partículas finas suspendidas de tal solución es extremadamente difícil. Aunque en algunos casos es posible flocular y sedimentar sólidos a partir de soluciones de NaOH al 50 % que contienen más de 200 g/l de cinc.

45 De acuerdo con ciertos aspectos de la presente invención, se pueden conseguir concentraciones elevadas de iones de cinc que forman complejos en una solución básica relativamente diluida siguiendo una ruta específica o secuencia de etapas. Sin embargo, no todos los aspectos de la presente invención requieren una secuencia de etapas en particular. El diagrama de flujo proporcionado en la Fig. 2 ilustra un procedimiento para recuperar óxido de cinc de acuerdo con una realización de la invención.

50 Normalmente, los equilibrios de sólido-líquido son independientes de la ruta. El "estado final" es importante, y la ruta para conseguir ese estado final es irrelevante. De forma inesperada, los solicitantes han encontrado que una ruta específica permite que se produzcan cargas de cinc mucho más elevadas de lo esperado.

El procedimiento se aprovecha de tres fenómenos:

1. Las soluciones básicas concentradas disuelven más cinc que las soluciones básicas diluidas.
2. Cuando se añade agua a una solución concentrada de iones de cinc, diluyendo la base, el cinc no precipita rápidamente.
3. Las soluciones básicas diluidas son significativamente menos viscosas y más fáciles de manipular y procesar que las soluciones básicas concentradas.

Por lo tanto, al cargar la solución básica con cinc a concentraciones básicas elevadas y a continuación diluyendo la solución con agua para disminuir la concentración de base, se puede producir una solución tanto con carga de cinc elevada como con una viscosidad relativamente baja.

La viscosidad relativamente baja permite un procesamiento corriente abajo fácil, incluyendo separación de sólido-líquido (sedimentación, centrifugación, filtración, etc.).

Una solución básica de NaOH al 50 % en peso se satura con cinc con aproximadamente 600 gramos de óxido de cinc por litro de solución básica. La solución se puede diluir con agua hasta una concentración básica equivalente de NaOH de un 35 % en peso. La solución final creada siguiendo esta ruta contiene aproximadamente 420 gramos de óxido de cinc por litro de solución básica. Mediante comparación, disolviendo inicialmente el óxido de cinc en una solución básica con NaOH al 35% en peso, solamente se disuelven aproximadamente 220 gramos de óxido de cinc por litro de solución básica. La dilución a un 35 % de NaOH reduce la viscosidad de la solución y aumenta la separación de los residuos sólidos del licor fértil pero no aumenta de forma significativa la solubilidad de impurezas tales como sales de haluro.

De acuerdo con una realización de la presente invención, se puede obtener una carga de cinc aproximadamente tres veces mayor que la carga de cinc posible simplemente comenzando con una solución cáustica con base al 25 % en peso. Incluso se pueden conseguir mayores cargas finales de cinc usando una solución cáustica con más de un 50 % en peso de base. La concentración máxima de base y cinc se limita solamente por consideraciones de procesamiento, tales como una viscosidad excesiva.

Tampoco hay requisitos específicos para diluir la solución concentrada hasta solamente un 25 % en peso de concentración básica. Dependiendo de los requisitos de equipo de procesamiento corriente abajo, solamente se puede añadir agua suficiente para reducir la viscosidad hasta el nivel deseado. Desde un punto de vista práctico, la solución por lo general se diluirá hasta una concentración de aproximadamente un 15 - 30 % en peso de concentración básica. En otros casos, la solución se puede diluir hasta una concentración de aproximadamente un 30 - 35 % de concentración básica. Esta solución más básica, por ejemplo, puede ser particularmente útil si se van a separar halógenos del cinc. Por supuesto, algunas concentraciones fuera del intervalo especificado también están dentro del alcance de la presente invención.

Como se desvela en el presente documento, se puede añadir agua a una solución concentrada de cincato sódico proporcionando dilución y se produce una reducción de la viscosidad sin precipitar ninguna particular portadora de cinc. Los iones de cinc permanecen en solución a concentraciones mucho más elevadas que las predichas mediante la curva de solubilidad proporcionada en la Fig. 1. Esto permite la separación más fácil de partículas suspendidas a partir del licor fértil a la vez que se mantiene una carga elevada de cinc en solución.

En algunos aspectos, el procesamiento adicional se puede conseguir sin dilución del licor fértil. De acuerdo con otras realizaciones, el licor fértil se puede diluir mediante la adición de una cantidad de agua hasta un 30 % del peso de la solución de NaOH original para proporcionar una solución de baja viscosidad que facilita la separación adicional de sólido y líquido. El licor fértil se puede diluir con agua suficiente para reducir la viscosidad de la suspensión en al menos un 10 %, y de acuerdo con ciertos aspectos de la invención, en al menos un 50 % y en otros aspectos en al menos un 75 %.

Las cargas elevadas de cinc son importantes en el diseño de una planta hidrometalúrgica. Por lo general la tasa de disolución también aumenta con el aumento de la temperatura de la solución y aumentando la intensidad de la mezcla, ambas de las cuales favorecen el aumento de la transferencia de masa desde el sólido hasta el líquido. Cuanto más elevada sea la carga de cinc, menor es la tasa de base en circulación necesaria para la recuperación de una cantidad de cinc dada. Una reducción de la tasa de base en circulación tiene un impacto principal en el coste tanto de capital como de funcionamiento.

El licor fértil (solución básica que contiene el cinc disuelto) se puede separar del material residual mediante cualquier número de técnicas disponibles en el mercado que incluyen sedimentación, centrifugación y filtración.

Aunque el licor fértil se ha diluido, la carga de metal resultante todavía está por encima de la carga de metal que se podría haber conseguido si la solución no se hubiera concentrado previamente de forma tan elevada durante la etapa de extracción del procedimiento. En resumen, la solución está sobresaturada. Al crear tal solución sobresaturada, se puede aumentar la eficacia del procesamiento minimizando la cantidad de licor fértil que se debe procesar por unidad de metal recuperado.

Para reducir la cantidad de material que se debe manipular, el licor fértil se puede reconstituir, después de eliminar impurezas, hasta una concentración de base similar a la de la concentración inicial o similar a la misma. Como se usa en el presente documento, el término "reconstituido" se refiere a un aumento de la concentración de base del licor fértil hasta niveles que se aproximan a los de la solución de lixiviación inicial. De acuerdo con ciertas realizaciones, la solución preñada se reconstituye para obtener una concentración de base superior a aproximadamente un 25 %. De acuerdo con realizaciones en particular, la concentración de base se reconstituye hasta más de aproximadamente un 30 %, más de aproximadamente un 35 %, de forma más particular más de aproximadamente un 40 % y en ciertas realizaciones de aproximadamente un 50 % hasta más de un 50 % de base. Mediante la reconstitución del licor fértil hasta concentraciones de base más elevadas, la cantidad de solución que se debe procesar se reduce y la cantidad de antidisolvente necesario para precipitar el óxido de cinc también se reduce. La reconstitución de la solución para obtener una solución más concentrada se puede conseguir de acuerdo con procedimientos convencionales tales como evaporación.

Se debería indicar que ciertos materiales disueltos tales como cobre, plomo, alúmina, sílice, algunos halógenos y calcio se pueden eliminar de una solución de cincato sódico antes de la precipitación del antidisolvente mediante técnicas conocidas tales como precipitación, electrólisis o cementación. Esto da como resultado la producción posterior de un producto de óxido de cinc extremadamente puro. Los procedimientos de purificación exactos dependerán de la combinación de las impurezas y de las propiedades de la composición en particular. La precipitación con óxido de calcio u otros óxidos de metal alcalino y la cementación con cinc metálico son procedimientos particularmente útiles que se pueden usar con muchos materiales comunes. No siempre es necesario filtrar el producto de lixiviación antes de someter la composición a cementación y/o precipitación.

El óxido de cinc se puede precipitar a partir de un licor fértil mediante la adición de un antidisolvente soluble. Algunos antidisolventes son solubles en el licor fértil y fuerzan de forma eficaz al cinc disuelto a precipitar desde el licor fértil. Un antidisolvente soluble reduce la solubilidad del cinc en la solución básica, haciendo que las especies disueltas precipiten - normalmente como el óxido, hidróxido metálicos, o una mezcla de óxidos e hidróxidos.

A menudo, algunas moléculas de antidisolvente soluble tienen una parte de hidrocarburo no polar y una parte polar que contiene heteroátomos tales como oxígeno, nitrógeno o azufre. Esta funcionalidad polar es la que permite que el antidisolvente sea soluble con el licor fértil. Algunos ejemplos específicos de antidisolventes útiles en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, metanol, etanol, propanol, etc. El metanol es particularmente útil y produce precipitación de las especies disueltas a cantidades relativamente bajas.

El antidisolvente soluble disminuye la solubilidad de las especies disueltas en el licor fértil, haciendo que precipiten. Sin embargo, el antidisolvente soluble no neutraliza ni destruye de forma permanente los componentes básicos de la solución. En su lugar, forma una nueva solución que se puede separar fácilmente para regenerar la solución básica y el antidisolvente.

La etapa de precipitación se realiza mejor muy por debajo del punto de ebullición del antidisolvente para evitar una excesiva vaporización del antidisolvente. La temperatura y la presión óptimas son una función de las propiedades físicas del antidisolvente.

La cantidad de metal precipitado (como un porcentaje del metal total en solución) por lo general aumenta a medida que la cantidad de antidisolvente aumenta. La cantidad de antidisolvente necesario variará basándose en las condiciones del procesamiento en particular y del antidisolvente usado. Por lo general, aproximadamente de 1 a 5 volúmenes de antidisolvente por 1 volumen de licor fértil causará la precipitación de más de aproximadamente un 90 % del óxido metálico en el licor fértil.

La proporción real de antidisolvente soluble con respecto a licor fértil es una función de la concentración de cinc en solución, la concentración de base en solución y la recuperación deseada en el procedimiento.

La precipitación comienza inmediatamente después de la adición del antidisolvente y se completa en unos pocos minutos. El tamaño de las partículas de óxido de cinc formadas inicialmente es  $< 2 \mu\text{m}$ . Si se permite que la suspensión se mezcle antes de separar el óxido de cinc del líquido, el tamaño de las partículas aumentará. Esto proporciona un procedimiento para producir productos de óxido de cinc de tamaños de partícula variables y áreas superficiales específicas. El tamaño de partícula y el área superficial específica son importantes en algunos usos del óxido de cinc.

Por lo general, cuanto mayor sea la concentración inicial de cinc en solución básica y mayor sea la concentración de sosa cáustica, mayor es el porcentaje de cinc que se recupera para una dosificación dada de antidisolvente.

Por lo general, una destilación sencilla recuperará los antidisolventes con puntos de ebullición de bajos a moderados del licor fértil agotado, regenerando tanto el antidisolvente como la solución básica. Para regenerar la solución básica y el antidisolvente también se puede usar recristalización y otros medios convencionales. Tanto la solución básica como el antidisolvente se pueden reciclar a continuación dentro del procedimiento para tratar el siguiente lote de material de materia prima.

Tal esquema de regeneración es significativamente menos caro que los que implican la destrucción de la solución básica a través de la reacción con ácido (formando una solución salina residual), seguido de la adquisición de base recién preparada para tratar el siguiente lote de material de materia prima.

5 La cristalización y la separación con membrana son ejemplos de procedimientos de regeneración que se pueden usar en esta etapa. También se pueden usar otros procedimientos de regeneración como lo podría determinar un experto habitual en la materia.

Ciertos aspectos de la presente invención se ilustran con más detalle mediante el siguiente ejemplo no limitante.

Ejemplo Específico para la Recuperación de Óxido de Cinc

10 La materia prima para esta demostración del procedimiento fue un polvo de la cámara de filtros de un fabricante de lingotes de latón. Se procesó para recuperar un óxido de cinc muy puro como se describe con detalle a continuación.

15 La materia prima, denominada en la industria "humo de latón", se formó durante la producción de aleaciones de latón. Contenía aproximadamente un 65 % de cinc, junto con cantidades menores de plomo, cobre y otros materiales. El material de materia prima se analizó usando ICP (Plasma Acoplado Inductivamente) para determinar las concentraciones de diversas especies metálicas. Un análisis de la materia prima se puede encontrar en la Tabla 1.

**Tabla 1**

<b>Muestra de Alimentación de ZnO</b>	
<u>Material</u>	<u>Resultados/Unidades</u>
B	0,34 %
Cd	0,18 %
Cu	0,62 %
K	0,41 %
Na	2,14 %
Pb	10,75 %
Si	0,15 %
Sn	0,69 %
Zn	65,3 %

Otros

Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Bi	0,01-0,1 %
Ti, Ni, As, Mo, Ag, Sb, W	0,001-0,01 %

20 Elementos buscados pero no detectados Zr, Be, Ca, Co, Ge, In, Nb, Sr, V.

Etapas 1: Disolución

25 Doscientos gramos de este material de materia prima se mezclaron con 650 gramos de una solución básica que contenía un 50 % de hidróxido sódico en peso. La mezcla de materia prima disolución básica se calentó a 100 °C durante aproximadamente una hora con agitación continua. Una gran parte del material de materia prima se disolvió en la solución básica. La carga de cinc calculada era un exceso de 250 gramos de cinc por litro de solución.

30 Después de una hora, la solución se enfrió hasta aproximadamente 50 °C, y se añadió una cantidad adicional de 325 gramos de agua, reduciendo la fuerza básica eficaz hasta el equivalente de un 33 % de base. No se observó precipitado. La carga de cinc en este punto en el procedimiento era un exceso de 167 gramos por litro. Obsérvese que la solubilidad del cinc en un 33 % de solución básica es solo de aproximadamente 145 gramos por litro, haciendo que esta solución esté sobresaturada como se ha descrito anteriormente.

Etapa 2: Separación de Sólido - Líquido

El licor fértil se separó del material residual por filtración a través de un filtro de fibra de vidrio a temperatura ambiente, usando un vacío para aumentar la tasa de filtración. Aproximadamente 10 gramos del residuo fino de color negro permanecían en el filtro.

- 5 A continuación se usó cementación para eliminar estaño, cadmio, plomo y cobre no deseados del licor fértil. La suspensión se calentó a 80 °C durante 30 minutos con agitación constante y a continuación se mezclaron aproximadamente 15 gramos de metal de cinc finamente pulverizado en el licor fértil. El polvo de cinc reaccionó con los iones de plomo y cobre en solución. Después de 30 minutos, los sólidos se separaron del licor fértil mediante filtración al vacío.
- 10 Para asegurar la pureza, el procedimiento de cementación mencionado anteriormente se repitió. Se salvaron pocos cambios en el aspecto del polvo de cinc durante la segunda cementación, lo que indica que todos los metales por debajo del cinc en la serie electromotriz habían reaccionado con el cinc metálico y se eliminaron del licor fértil.

Etapa 3: Precipitación de Óxido de Cinc con Anti Disolvente

- 15 El licor fértil se filtró como se ha mencionado anteriormente, se enfrió a temperatura ambiente y se trató con cuatro volúmenes de metanol a temperatura y presión ambientales. Un precipitado de color blanco se formó inmediatamente después de la adición del metanol al licor fértil.

- 20 Los sólidos precipitados se recuperaron de la mezcla de solución básica y antidisolvente agotados mediante filtración con vacío. En primer lugar, el filtrado se lavó con metanol para eliminar la sosa cáustica y a continuación se lavó repetidamente con agua caliente para eliminar cualquier solución básica o antidisolvente residuales, y a continuación se secó a 100 °C. Se recuperaron aproximadamente 150 gramos de polvo de color blanco brillante, seco.

- 25 El precipitado del producto se analizó usando ICP (Plasma Acoplado Inductivamente) para determinar las concentraciones de diversas especies metálicas. La muestra solo se lavó parcialmente. Por lo general, las operaciones a gran escala que usan lavado y purificación completos de la muestra proporcionarían muestras de pureza más elevada y menos impurezas. Las impurezas pueden disminuir hasta menos de 10 ppm. Los resultados para el producto de ZnO se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2**

<b>Muestra de Producto de ZnO</b>	
<u>Material</u>	<u>Resultados/Unidades</u>
Ca	0,23 %
Na	0,31 %
Si	0,28 %
Zn	79,1 %

Otros

Mg, Cr, Sn 0,01-0,1 %  
 B, Al, Mn, Fe, Ni, Cu, As, Sr, Sb, Pb 0,001-0,01 %

30

Elementos buscados pero no detectados Ag, Be, Bi, Cd, Co, Ge, In, Mo, Nb, Ti, V, W, Zr.

Etapa 4: Solución Básica y Regeneración de Anti-Disolvente

- 35 La mezcla de antidisolvente y base agotada se regeneró a continuación por destilación. Una etapa de la destilación dio como resultado una pureza de metanol de aproximadamente un 90 %. Se ha demostrado que tal solución de metanol y agua es un antidisolvente aceptable. Si se desea, la purificación adicional del metanol se puede conseguir mediante rectificación en una columna de destilación de múltiples etapas.

- 40 Los "fondos" de destilación o producto líquido pesado eran una solución básica que contenía aproximadamente un 35 % en peso de hidróxido sódico. El calentamiento adicional causaría la vaporización adicional de agua y la concentración del hidróxido sódico se podría aumentar fácilmente hasta un 50 % (o más) para uso en lotes posteriores de lixiviación de material sin procesar.

El aumento de la carga neta de metal da como resultado tanto equipo capital como ahorros en el coste del funcionamiento. Para recuperar la misma cantidad de metal se necesita menos solución, lo que conduce a tanques,

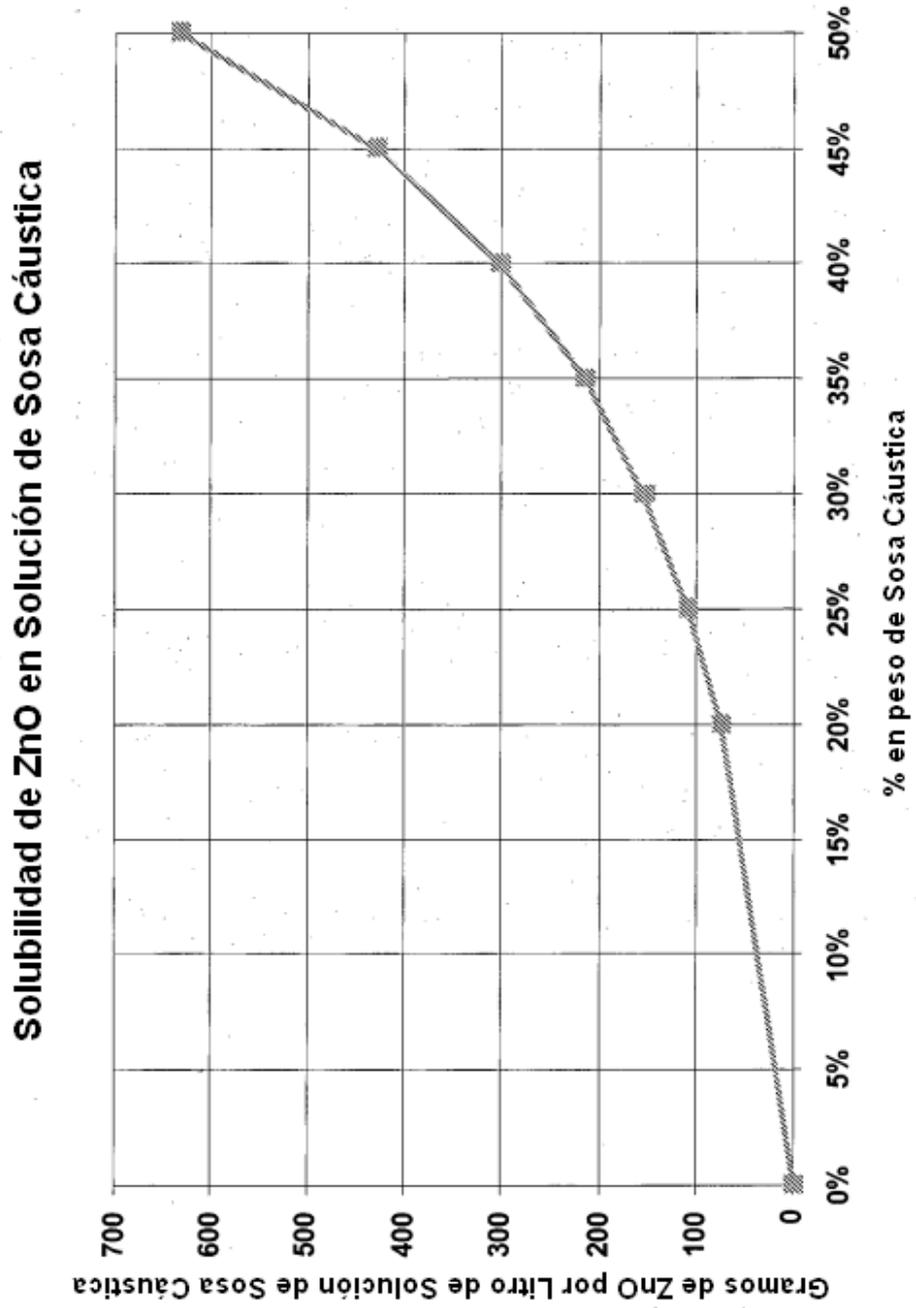
bombas, filtros, etc., más pequeños. También se necesita menos energía térmica lo que da como resultado la reducción de los costes de funcionamiento.

5 Al no aumentar la viscosidad del licor fértil de forma significativa, se puede ser capaz de continuar usando el mismo equipo corriente abajo del procedimiento de lixiviación sin impedimento para la transferencia de masa. Esto da como resultado un aumento significativo de la tasa de producción a través de toda la planta hidrometalúrgica.

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de separación de óxido de cinc a partir de una materia prima que contiene una mezcla de metales y compuestos metálicos que comprende las siguientes etapas:
  - 5 a. lixiviar, y oxidar si el cinc está presente como el metal, una materia prima que contiene cinc con una solución básica inorgánica concentrada que contiene más de un 25 % en peso de base para formar una suspensión en la que la base contiene un catión que no forma un complejo con cinc;
  - b. opcionalmente, diluir la suspensión con una cantidad de agua suficiente para reducir la viscosidad de la suspensión facilitando de este modo la separación de un licor fértil que contiene cinc disuelto de materiales insoluble;
  - 10 c. separar los materiales insolubles del licor fértil; y
  - d. precipitar óxido de cinc del licor fértil mediante la adición de un antidisolvente al licor fértil.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende adicionalmente: e. recuperar el óxido de cinc precipitado del licor fértil agotado, que también comprende opcionalmente: f. regenerar dicha solución básica y dicho antidisolvente para reutilización, y que también comprende opcionalmente: g. repetir las etapas a a f.
- 15 3. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que dicha etapa de lixiviación se realiza a temperaturas superiores a la temperatura ambiente y menores o iguales al punto de ebullición de la suspensión, o en el que dicha etapa de lixiviación se realiza a temperaturas superiores al punto de ebullición normal de la suspensión y a presiones superiores a 1 atmósfera.
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha solución básica comprende hidróxido sódico, en el que preferentemente la solución de hidróxido sódico comprende más de un 35 % de NaOH en peso.
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la etapa b opcional se omite.
- 25 6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 en el que la suspensión se diluye con agua hasta una concentración equivalente de un 35 % básica, en el que preferentemente la suspensión se diluye hasta una concentración equivalente de un 25 % básica.
7. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que dicho antidisolvente comprende metanol, preferentemente, en el que de aproximadamente uno a cinco volúmenes de antidisolvente se añaden para cada volumen de licor fértil, opcionalmente en el que dicho antidisolvente causa la precipitación de más de aproximadamente un 90 % de óxido metálico en el licor fértil.
- 30 8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la etapa c comprende adicionalmente la reconstitución de dicho licor fértil después de separar el licor fértil de dichos materiales insolubles.
9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes que comprende adicionalmente: eliminar componentes disueltos no deseados de dicho licor fértil, preferentemente en el que dichos componentes se eliminan mediante al menos una de entre precipitación y cementación.
- 35 10. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4 y 6-9 en el que dicha suspensión se diluye mediante la adición de al menos un 30 % de agua en base al peso original de agua en la suspensión.
- 40 11. Un procedimiento de separación de cinc a partir de una materia prima que contiene cinc que comprende las siguientes etapas:
  - a. poner en contacto una materia prima que contiene cinc con una solución básica inorgánica concentrada que comprende una base, en la que la base contiene un catión que no forma un complejo con cinc, para formar una suspensión, en el que la suspensión comprende materiales no disueltos y un licor fértil que contiene materiales disueltos;
  - 45 b. separar el licor fértil que contiene cinc disuelto de materiales insolubles;
  - c. purificar el licor fértil para eliminar materiales solubles que no son cinc en la solución básica; y
  - d. precipitar óxido de cinc del licor fértil purificado mediante la adición de un antidisolvente al licor fértil, preferentemente
- 50 que comprende adicionalmente: e. recuperar el óxido de cinc precipitado del licor fértil agotado, preferentemente en el que el óxido de cinc precipitado se filtra, se lava para eliminar sosa cáustica y se seca, opcionalmente en el que el procedimiento comprende adicionalmente: f. regenerar dicha solución básica y dicho antidisolvente para reutilizar sometiendo dicho licor agotado a destilación, y que además comprende opcionalmente: g. repetir las etapas a a f.
12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 en el que dicha etapa de contacto se realiza a temperaturas elevadas.

13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11 o 12 en el que dicha solución básica comprende hidróxido sódico, en la que preferentemente la solución de hidróxido sódico comprende más de un 35 % de NaOH en peso.
14. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-13 en el que dicho antidisolvente comprende metanol, en el que preferentemente de aproximadamente uno a cinco volúmenes de antidisolvente se añaden para cada volumen unitario de licor fértil.
15. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-14 en el que la etapa b comprende un procedimiento de separación seleccionado entre el grupo que consiste en sedimentación, filtración, centrifugación y combinaciones de los mismos, y/o en el que opcionalmente la etapa b comprende adicionalmente la reconstitución de dicho licor fértil después de separar el licor fértil de dichos materiales insolubles.
- 10 16. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11-15 en el que la solución básica comprende de aproximadamente un 25 % a un 50 % de base en peso.



**FIG. 1**

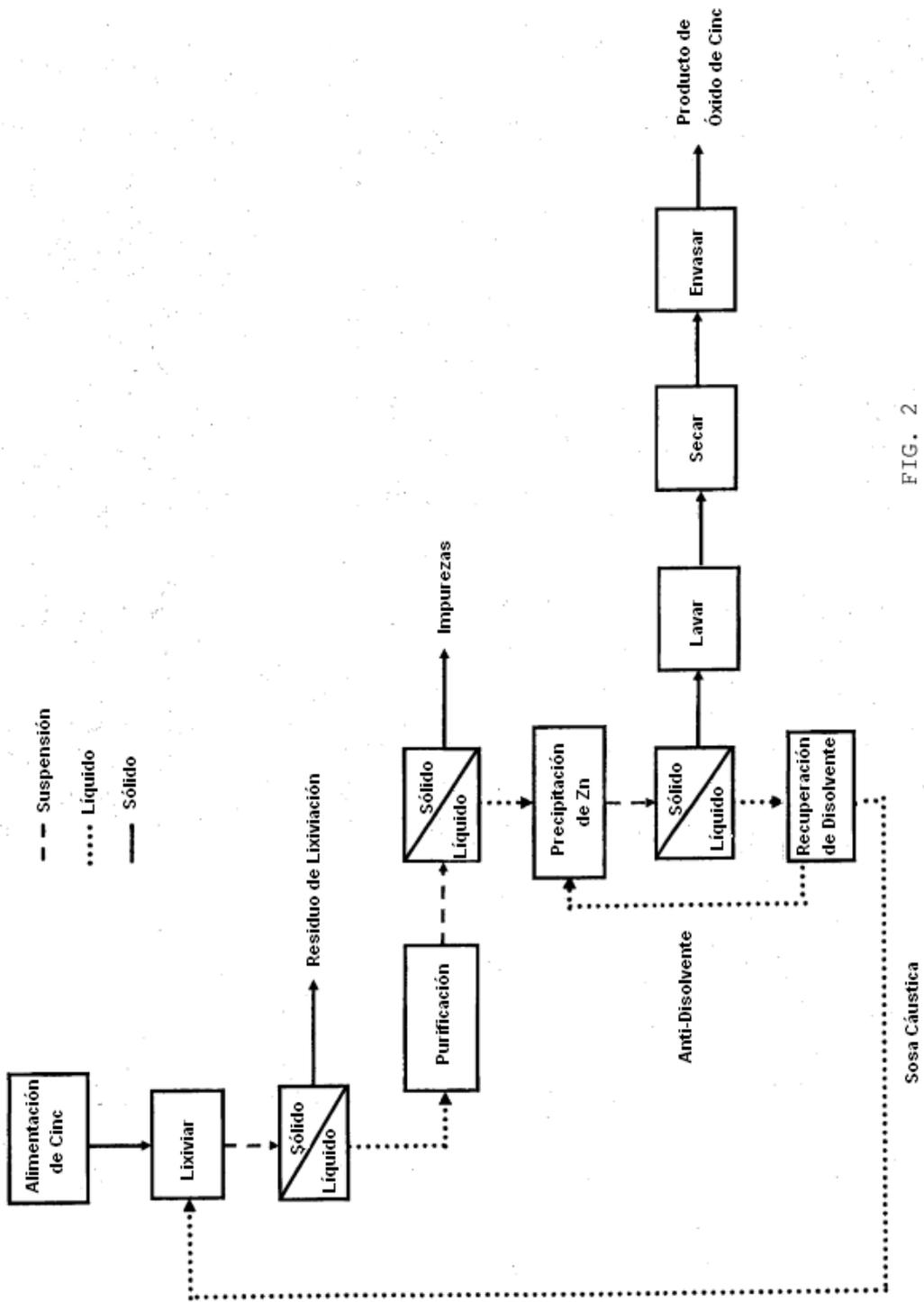


FIG. 2