

284094

PATENTE DE INVENCION

S.G. 161



Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de recuperación de cinc de residuos de fábricas de obtención de este metal".

Solicitante: SHERRITT GORDON MINES LIMITED, entidad canadiense, residente en 25 King Street West, Toronto, Ontario, Canadá.

Este invento se refiere a la extracción hidrometalúrgica de cinc, del material ferrítico, y, más especialmente, se relaciona con la recuperación del cinc de los residuos de las fábricas de preparación de este metal.

El procedimiento para la recuperación de cinc



284094

partiendo de residuos de fábricas de preparación de este metal, que lo contengan, en los que los residuos se lixivian en una serie de etapas con solución acuosa de ácido sulfúrico a temperatura elevada, se caracteriza por proporcionar en la primera etapa de lixiviación un agente reductor en cantidad suficiente, para reducir, por lo menos parte del hierro presente en los residuos, a un estado monovalente.

5.

La denominación "residuos de fábricas productoras de cinc" tal como se emplea en esta Memoria, se refiere a los residuos no disueltos que quedan cuando los sulfuros de cinc oxidados o casi completamente oxidados, se lixivian con una solución acuosa de ácido sulfúrico en el curso normal del procedimiento convencional de electro-
lisis del cinc.

10.

15.

En este proceso convencional, el óxido de cinc, tal como se obtiene en la tostación de sulfuros de cinc en una atmósfera oxidante, se lixivian con una solución acuosa de ácido sulfúrico. La solución de sulfato de cinc derivada de la operación de lixiviación, se purifica, y el cinc se recupera de la solución, por electrolisis. El ácido sulfúrico se regenera durante la electrolisis, y el electrólito "apurado", que puede contener un exceso de 150 g/litro de ácido sulfúrico libre, puede recircularse a la etapa de lixiviación del óxido de cinc.

20.

25.

Es bien sabido que durante la operación de tostación, por lo menos parte del hierro presente en el material de partida, se combina con el cinc para formar compuestos cinc-hierro tal como ferrita de cinc, que en general se cree que tiene la fórmula $ZnFeO_3$. Esta fe-

30.

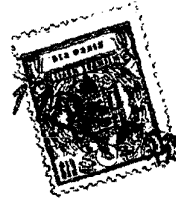


- rrita de cinc no se disuelve en la solución de ácido sulfúrico empleada en la etapa de lixiviación del óxido de cinc antes citada. Como resultado, el residuo de la etapa de lixiviación puede contener una cantidad apreciable
5. de cinc en forma de ferrita de cinc, insoluble en la etapa de lixiviación del óxido de cinc, y por tanto perdida para el procedimiento. Corrientemente contiene algo de sulfuro de cinc, dependiendo la cantidad real, de la elevación o grado de la operación de oxidación por tostación.
10. Corrientemente, estos residuos contienen alrededor de 20 a 25% de cinc, del que de 75 a 90% puede hallarse en forma de ferrita, y la mayoría del resto se encuentra presente en forma de sulfuro de cinc, El resto, corrientemente, contendrá también otros metales valiosos,
15. tales como plomo y plata no disueltos durante la operación de lixiviación.

- Se han sugerido distintos métodos para la recuperación de las cantidades de cinc de estos residuos, tal como, por ejemplo, la tostación del residuo con ácido sulfúrico concentrado, para solubilizar el contenido de
20. cinc, Se han sugerido también la lixiviación del residuo a temperaturas y presiones elevadas, con ácido sulfúrico concentrado. Sin embargo, ninguno de estos métodos ha resultado comercialmente aceptable, en primer lugar por
25. los serios problemas de corrosión y además por el elevado coste de adquisición del equipo resistente a la corrosión.

- Recientemente se ha descubierto que pueden conseguirse recuperaciones económicamente prácticas del contenido de cinc de los residuos de las fábricas de producción de este metal, lixiviando el residuo con una
- 30.

284094



solución de lixiviación de ácido sulfúrico , diluída, a temperatura elevada. Este procedimiento implica, en resumen, la aplicación de las condiciones siguientes:

5. a) El empleo de temperaturas elevadas superiores al punto normal de ebullición de la solución de lixiviación a la presión atmosférica; la proporción de extracción de cinc aumenta con la temperatura de reacción.
10. b) El empleo de ácido en exceso con respecto al necesario para la disolución del contenido de cinc en el residuo; la proporción de extracción de cinc aumenta con este exceso.
15. c) El empleo de condiciones de no-oxidación en una primera etapa de tratamiento de lixiviación a presión a elevada temperatura, seguido por una segunda etapa de tratamiento de lixiviación a presión a temperatura elevada y en condiciones de oxidación, tal como se consiguen manteniendo en recipiente de reacción sometido a una presión positiva parcial de oxígeno, para oxidar el ferroso disuelto o formado en la primera etapa, y
20. hacer entrar en solución cualesquiera cantidades pequeñas de cinc que permanezcan en el residuo.
25. En su forma preferida, este procedimiento comprende de las etapas de mezclar residuos de fábricas productoras de cinc, con ácido sulfúrico en solución, que puede obtenerse del electrolito descargado de las cubas en las que se electroliza el sulfato de cinc, para la producción de este metal con objeto de formar una pasta que contenga, con preferencia, de 10 a 30% de sólidos aproximadamente. La mezcla de reacción ha de contener un mí-
- 30.



- nimo de 150% aproximadamente de las necesidades estequiométricas de ácido del cinc que los residuos contienen en estado de sulfato de cinc, o sea, alrededor del 50% de exceso de ácido con respecto al necesario para combinarse con el cinc para transformarlo al estado de sulfato. Con preferencia, la transformación en pulpa se realiza a una temperatura igual o ligeramente inferior al punto de ebullición de la pasta a la presión atmosférica, para lixiviar parcialmente el residuo y reducir el contenido de ácido libre y, por tanto, disminuir el peligro de corrosión en la primera etapa de lixiviación a presión. El calor para esta transformación en pulpa, o digestión, puede suministrarse por vapor recuperado de la segunda etapa de lixiviación a presión, consiguiéndose así un ahorro apreciable en los costes del combustible para la calefacción.
- 5.
- 10.
- 15.

La pasta resultante, se calienta a continuación, sometida a agitación, y en ausencia de oxígeno, en un recipiente cerrado y a presión, a una temperatura superior al punto normal de ebullición de la solución a la presión atmosférica, con preferencia entre los límites de 150°C a 220°C aproximadamente, para conseguir un grado rápido de ataque del contenido de la ferrita de cinc del residuo.

20.

El hierro se disuelve también del material ferrítico en esta etapa de lixiviación, pero a la elevada temperatura empleada, el hierro férrico en solución se hidroliza con facilidad y se precipita prácticamente al estado de sulfato básico. El hierro ferroso puede disolverse de los residuos o formarse por una

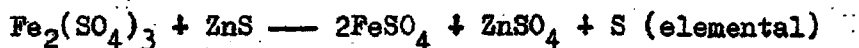
25.

30.

284094



reacción del tipo general



- Este sulfato de hierro ferroso, se oxida prácticamente por completo en la segunda etapa de lixiviación a presión, en la que la lixiviación se continúa a una temperatura elevada con preferencia desde 150°C a 200°C, aproximadamente, en presencia de oxígeno o de un gas que contenga oxígeno libre, tal como aire, y el hierro férrico resultante se hidroliza y se precipita de la solución al estado de sulfato básico del hierro, reduciendo así el contenido final de hierro de la solución de lixiviación.

- Una característica importante del procedimiento antes descrito, es el empleo de condiciones no oxidantes o neutras, tales como las creadas por una atmósfera de nitrógeno o vapor durante la disolución del cinc de los materiales ferríticos, en la primera etapa de lixiviación a presión.

- Se ha comprobado que la proporción de disolución de ferrita de cinc puede mejorarse apreciablemente, con un aumento correspondiente en la extracción y disolución de cinc en el procedimiento total, consiguiendo la aplicación de condiciones de reducción, más que las condiciones neutras que existen en la primera etapa de lixiviación, tales como las que se producen por la adición de agregados que funcionan como agentes reductores en las condiciones de la reacción de lixiviación. Para que estos agentes de reducción sean completamente eficaces, es necesario excluir el aire o el oxígeno de la primera etapa de lixiviación. En el tratamiento de residuos con deficiencia de sulfuro, pueden obtenerse

284094



beneficios en la proporción de reacción, mediante la introducción en la mezcla de reducción de agentes reductores tales como sulfuros adicionales, por ejemplo sulfuros de cinc, u otros reactivos, reductores normalmente no-presentes en las mezclas de reducción de este tipo.

5.

Se ha comprobado también que el perfeccionamiento en los grados de reacción en las condiciones anteriores, depende de la severidad de las condiciones de reducción impuestas. Por ejemplo, se ha observado que la adición de una pequeña cantidad de sulfato de hidrazina a un residuo que contenía 3% de azufre en forma de sulfuro, daba por resultado un aumento en la proporción de extracción de cinc, en ausencia de oxígeno, con respecto a la conseguida con el residuo solo. Análogamente,

10.

la adición de dióxido de azufre, cinc en polvo, u otros agentes o agregados reductores, dotados de propiedades reductoras en las condiciones de reacción, tiene un efecto análogo. Se ha obtenido una proporción aumentada de extracción de cinc, mediante la adición de agentes reductores en el tratamiento de residuos casi exentos por completo de azufre en estado de sulfuro.

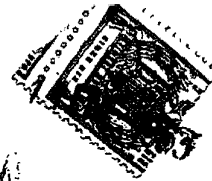
15.

20.

Como resultado de la adición de estos agentes reductores para facilitar la descomposición de la ferrita de cinc, la cantidad de hierro ferroso formada durante la reacción, aumenta. Si se añade una cantidad suficiente de agente reductor, todo el hierro presente en el residuo primitivo puede disolverse en la solución en forma de sulfato ferroso. La separación de los dos componentes de la ferrita de cinc, de los residuos, dá por resultado un enriquecimiento de los residuos en el con-

25.

30.



tenido del metal valioso insoluble y, si se desea, los sólidos restantes pueden separarse de la solución, por ejemplo por filtración, antes de someterse aquella a la segunda etapa de lixiviación para la eliminación del hierro por oxidación y electrolisis. Los sólidos separados después de la primera etapa de tratamiento por lixiviación, pueden tratarse luego, si se desea, por cualquier medio convencional para la recuperación de cualquier componente valioso asociado con aquellos, tal como plomo y plata.

La formación de grandes cantidades de hierro ferroso en la primera etapa de lixiviación, precisa corrientemente mayores períodos de reacción en la segunda etapa oxidante de lixiviación, para la separación del hierro. Corrientemente, existirá algún punto en el que la mejora en el grado de reacción en la primera etapa, se neutraliza por los mayores períodos de reacción precisos en la segunda etapa de oxidación por lixiviación. El modo de aplicar el procedimiento perfeccionado a que este invento se refiere, o sea, la cantidad de agente reductor añadida y posiblemente la separación líquido-sólido entre etapas, depende normalmente de consideraciones específicas de aplicación y económicas, que pueden determinarse con facilidad teniendo en cuenta el material específico sometido a tratamiento.

Los ejemplos siguientes aclaran la práctica de este invento, y los resultados perfeccionados susceptibles de obtenerse con el mismo.

Ejemplo 1

Una mezcla de residuos de obtención de cinc,

2840941E-1963



- que contenía 21,5% de cinc, se tostó en condiciones de oxidación, para reducir el azufre en estado de sulfuro, a una proporción de 0,9 a 0,04%. A parte del producto calcinado por tostación se le añadió un 2,75% de concentrado de sulfuro de cinc con un contenido de 50,2% de este metal y de 31% de azufre al estado de sulfuro, para producir un contenido total de azufre en estado de sulfuro de 0,9%. Dos muestras del residuo tostado, una con adición de concentrado de sulfuro de cinc y otra sin ella, se lixiviaron separadamente con ácido sulfúrico acuoso, en un autoclave de 4,5 litros de capacidad, a 180°C y a una presión parcial de nitrógeno de 3,5 kg/cm². El contenido de sólido de la mezcla de reacción era de 126 g/litro en cada uno de los casos. La solución de lixiviación usada, estaba constituida por electrolito recirculado de la fábrica de cinc, con una concentración inicial de ácido sulfúrico de 105 g/litro. Las muestras se retiraron del autoclave durante cada ensayo y se determinó el contenido de cinc de las tortas de filtro lavadas y secadas de las muestras filtradas. El contenido de lixiviación de las tortas lavadas, se utilizó para corregir los cambios de peso real de los residuos durante los ensayos, y para facilitar así el cálculo de las extracciones de cinc en el momento de la toma de muestras.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- Los resultados se indican en la tabla siguiente

284094



TABLA 1

	<u>Minutos a 180°C</u>	<u>% de cinc extraído</u>	
		<u>Sin concentrado de sulfuro anadido</u>	<u>Con adición de 2,75% de concentrado</u>
	30	36	36
5.	60	40	44
	120	43,5	54
	240	53,5	70

Se observará que la proporción de extracción de cinc y de disolución, se aumenta de 53,5% a 70% en peso del cinc contenido en el material de partida, por la adición de azufre al estado de sulfuro, a la mezcla de reacción.

Ejemplo 2

Se mezclaron 43 g de residuo de una fábrica de cinc, que contenía humedad, 22% de cinc sobre la base del peso en seco, y 2,5% de azufre al estado de sulfuro, con 2 g de sulfato de hidrazina y 300 g de electrolito apurado de la fábrica de cinc, que contenía 107 g de ácido sulfúrico por litro. Esta mezcla se calentó en un autoclave de acero inoxidable, con agitación, a 160°C y se conservó a esta temperatura durante 60 minutos. Después de enfriar, la mezcla reaccionada se retiró del autoclave, se filtró, se lavó y se secó. El contenido de cinc del residuo sólido, que pesaba 33,5 g se comprobó que contenía 5,2% indicando una extracción de cinc del 79%. La extracción correspondiente de un ensayo duplicado en atmósfera de nitrógeno sin adición de hidrazina, fué de 63% solamente.

El ejemplo 3 indica el efecto perfeccionado de la adición de dióxido de azufre a la primera etapa



de lixiviación.

284094

Ejemplo 3

- Una mezcla de electrolito de fábrica de cinc, apurado, que contenía 57,8 g de cinc por litro y 90 g de ácido sulfúrico por litro, se saturó parcialmente con dióxido de azufre a la temperatura ambiente. Una parte de esta solución se trató con iodato potásico y se analizó para averiguar el ácido sulfúrico. Se comprobó que era de 141 g de H_2SO_4 por litro, indicando un contenido de dióxido de azufre equivalente a 51 g de H_2SO_4 por litro. Se cargaron 300 cc de esta solución, junto con 37 g de residuo seco que contenían 2,6% en peso de azufre al estado de sulfuro, y 22% en peso de cinc, en un autoclave de acero inoxidable de un litro de capacidad, que se cerró y se calentó, con agitación de la pasta, a 100°C. Se desarrolló una presión de 2,8 kg/cm² de dióxido de azufre, en el autoclave a esta temperatura, por el descenso de solubilidad del dióxido de azufre en la solución a 100°C. Después de 60 minutos a 100°C, el autoclave se purgó con oxígeno y la temperatura se aumentó a 180°C. Esta segunda etapa de lixiviación se continuó durante 60 minutos a 180°C, bajo una presión parcial de oxígeno suministrada alimentando una corriente de oxígeno en el autoclave, a 8,40 kg/cm². El autoclave se enfrió, y el contenido se retiró, se filtró y se analizó. El contenido de cinc del residuo no disuelto, que pesaba 38, g, era de 1,8% indicando una extracción de cinc del 92%. El contenido de hierro del filtrado era de 3,6 g/l, indicando que la oxidación e hidrólisis del hierro era adecuada con 60 minutos a 180°C.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.



5. Por comparación, cuando se añadió ácido sulfúrico, en una cantidad equivalente al dióxido de azufre del ejemplo 3, en lugar de este dióxido de azufre, en igualdad de las demás condiciones, constituyendo el vapor producido la atmósfera durante la primera etapa de tratamiento, el peso de residuo no disuelto fué de 37 g. El contenido de cinc de este residuo fué de 3,19% indicando una extracción de 82,5% solamente. El contenido de hierro del filtrado era de 5 g/l.
10. Esta comparación evidencia que el empleo de dióxido de azufre en la primera etapa de un procedimiento de lixiviación a presión, de dos etapas, dá lugar a una extracción de cinc muy mejorada.
15. En dos ensayos análogos al ejemplo 3, en uno de los cuales se añadió dióxido de azufre, y en el otro un equivalente de ácido sulfúrico, los ensayos se terminaron al final de la primera etapa de lixiviación, y los contenidos del autoclave se separaron y analizaron. En el ensayo en que se utilizó dióxido de azufre, el
20. peso de residuo sin disolver fué de 12 g. y contenía, en peso, 18% de cinc, 1% de hierro y 8,3% de azufre al estado de sulfuro. Estos resultados indican una extracción de cinc de 73% y de muestran que el cinc férrico se ha disuelto prácticamente en la primera etapa de
25. lixiviación.
30. En el ensayo de comparación en el que se añadió ácido sulfúrico en lugar de dióxido de azufre, el peso de residuo no disuelto fué de 24 g y contenía 17% de cinc, indicando una extracción de solamente 56% del cinc.



Los resultados de estos últimos ensayos indican que los beneficios a conseguir por el empleo de dióxido de azufre como agente reductor, son pronunciados en la primera etapa de un proceso de lixiviación a presión, de dos etapas, y que la segunda etapa se relaciona principalmente con la oxidación y la disolución del sulfuro de cinc contenido en el residuo, y con la oxidación y la hidrólisis consiguiente del hierro disuelto.

Las ventajas resultantes del uso de una condición reductora en la primera etapa de tratamiento, comprenden el grado aumentado de ataque de la ferrita de cinc contenida en el residuo; la posibilidad de tratar tipos distintos de residuos en condiciones normales por la adición controlada de agentes de reducción, y la temperatura de reacción puede reducirse, si se desea, obteniendo sin embargo resultados mejorados en cuanto a proporciones y a la perfección de la reacción. Además, si el agente reductor utilizado es un compuesto de azufre, puede luego convertirse en ácido sulfúrico en la segunda etapa de lixiviación de oxidación, para compensar total o parcialmente las pérdidas de dicho ácido resultante de la precipitación de los sulfatos férricos básicos.

Se comprenderá que pueden introducirse modificaciones en el procedimiento perfeccionado de este invento, sin separarse del alcance del mismo, definido por la reivindicaciones siguientes:

N O T A

Descrita la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse



- constar que el procedimiento anteriormente indicado es susceptible de modificaciones de detalle en cuanto no alteren sus principios fundamentales. También se hace constar que el invento corresponde a una prioridad de patente presentada en Australia con fecha Ser. No. 13245/62 de 11 de enero de 1962, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita
5. Patente de Invención en España por veinte años: "PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE CINCO DE RESIDUOS DE FABRICAS DE OBTENCION DE ESTE METAL"; caracterizándose por lo siguiente:
10. 1ª.- Procedimiento de recuperación de cinc de residuos de fábricas de obtención de este metal, que contengan cinc-hierro, caracterizado, porque el residuo se lixivia en una serie de etapas con solución acuosa de ácido sulfúrico a temperatura elevada y por agregar a la primera etapa de lixiviación un agente reductor,
15. 20. en cantidad suficiente para reducir por lo menos parte del hierro presente en el residuo, a un estado monovalente.
25. 2ª.- Procedimiento de recuperación de cinc de residuos de fábricas de obtención de este metal, caracterizado porque el residuo se lixivia en una serie de etapas con solución acuosa de ácido sulfúrico a temperatura elevada y por agregar a la primera etapa de lixiviación un agente reductor elegido del grupo constituido por dióxido de azufre, sulfuros metálicos, polvo de metal elemental e hidrazina, en cantidad suficiente para
- 30.



reducir por lo menos parte del hierro presente en el residuo a un estado monovalente.

3^a.- Procedimiento de recuperación de cinc

de residuos de fábricas de obtención de este metal, ca-

5. caracterizado porque el residuo se lixivía en una serie de etapas con solución acuosa de ácido sulfúrico a temperatura elevada, y por agregar a la primera etapa de lixiviación un agente reductor en cantidad suficiente para reducir por lo menos partes del hierro presente en el residuo, a un estado monovalente; por continuarse la primera etapa de lixiviación para obtener la extracción óptima de cinc del residuo, y su disolución en la solución de lixiviación, y, en una segunda etapa de lixiviación, hacer reaccionar la mezcla de sólidos y la solución de lixiviación con oxígeno a temperatura elevada, para formar y precipitar sulfato básico de hierro de la solución de lixiviación.

4^a.- Procedimiento de recuperación de cinc de

residuos de fábricas de obtención de este metal, carac-

20. terizado porque el residuo se lixivía en una serie de etapas, con solución acuosa de ácido sulfúrico a elevada temperatura, y por agregarse a la primera etapa de lixiviación un agente reductor en cantidad suficiente para reducir por lo menos parte del hierro presente en el residuo, a un estado monovalente; por separar el residuo no disuelto de la solución de lixiviación, por hacer reaccionar la solución de lixiviación, a temperatura elevada, con oxígeno, para formar y precipitar sulfato de hierro básico de la misma, y por separar de la solución de lixiviación el sulfato de hierro básico.

11ENE



284094

5ª.- Procedimiento de recuperación de cinc de residuos de fábricas de obtención de este metal, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

11ENE 1963

Madrid,

SHERRATT GORDON MINES LIMITED,

J. GÓMEZ ACEBO Y MODESTO