

3046011

PATENTE DE INVENCION



304601

Memoria Descriptiva

sobre

"Un procedimiento de recuperación de zinc de las ferritas".

Solicitante: ASTURIANA DE ZINC, S.A., entidad española, residente en:
S. Juan de Nieva, Castrillón, Oviedo.

Este invento tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la recuperación del zinc existente en forma de ferritas.

Es sabido que la fuente principal de zinc

304601



para la producción de zinc electrolítico, es la calcine producida por la tostación de los concentrados de sulfuro de zinc. Es también sabido que en el proceso normal para la obtención de zinc por electrólisis,

- 5. el óxido de zinc resultante de la tostación de los sulfuros de zinc, se disuelve en una disolución acuosa de ácido sulfúrico. La solución de sulfato de zinc resultante se purifica y se electroliza posteriormente para recuperar el zinc, al mismo tiempo que el oxígeno liberado durante la electrólisis regenera ácido sulfúrico que se emplea para disolver mas óxido de zinc. Este ácido conocido como "electrolito gastado" ó "ácido de retorno" tiene una concentración que suele oscilar entre 150-200 g/l. de H₂SO₄.

- 15. Durante el proceso de tostación de los concentrados de sulfuro de zinc, en los que al zinc acompañan otros metales como el cobre, cadmio, plomo y hierro, éste último se combina con ellos dando compuestos "ferritas", que en general se cree responden a la fórmula MeO.₂Fe₃O₄ en la que Me representa cualquiera de los metales citados.

Las ferritas de zinc ZnO.₂Fe₃O₄, son insolubles en la solución acuosa de ácido sulfúrico empleado en la lixiviación del óxido de zinc en las condiciones normalmente existentes en las etapas de lixiviación en las fábricas de zinc electrolítico. Cuanto mayor es la concentración en hierro del mineral concentrado, tanto mayor es la cantidad de zinc que pasa en la tostación a la forma insoluble. Consecuencia de esto, es la obtención de un residuo en la etapa de lixiviación con

30.

304601

- 3 -



- un contenido en zinc del 18-20%, combinado en su mayor parte en forma de ferritas y el resto en forma de sulfuro de zinc no tostado. A las ferritas de zinc acompañan ferritas de otros metales que tampoco se han solubilizado en la etapa de lixiviación. Son varios los métodos sugeridos para la recuperación del zinc de estos residuos. Tostación del residuo con ácido sulfúrico concentrado para descomponer las ferritas y convertir el zinc en sulfato de zinc fácilmente soluble. Lixiviación con ácido de retorno en autoclaves a 200-250°C modificando las condiciones de oxidación-reducción mediante el empleo de aditivos. Lixiviación con ácido de retorno a temperaturas moderadas facilitando la descomposición de las ferritas el empleo de limaduras de hierro y un subsiguiente proceso complicado de decantación, filtración y lavado. Ninguno de estos métodos han probado ser comercialmente factibles por lo complicado de las operaciones que entrañan y por el precio del equipo necesario que puede ser prohibitivo para su aplicación industrial. Así, algunos métodos propuestos no han pasado de su escala de ensayo experimental.

- La blenda sinterizada es un material apropiado para la obtención de zinc por procedimientos térmicos, pero no ocurre así si se trata de emplear para la obtención de zinc por vía electrolítica, no obstante la gran solubilidad del zinc contenido en la misma. La dificultad en este segundo caso estriba en la disolución simultánea del zinc y del hierro, que tiene lugar cuando se lixivía con la solución acuosa de ácido

304601

- 4 -



sulfúrico empleada en la operación de lixiviación en las fábricas de zinc electrolítico.

Es un objeto de esta invención el proporcionar un procedimiento por medio del cual se puede recuperar el zinc (es válido para otros metales) con contenido en las ferritas, al mismo tiempo que haciendo uso de la alta solubilidad del zinc contenido en la blenda sinterizada, se utiliza este material para la obtención de zinc electrolítico, dando lugar a rendimientos altamente satisfactorios.

El procedimiento que se propone consiste básicamente en:

5. a). Lixiviación de los residuos de las plantas de zinc constituidos principalmente por ferritas de este metal con ácido sulfúrico en exceso suficiente para que al finalizar la descomposición de las ferritas su concentración no sea inferior a 180-200 g/l de H_2SO_4 .
10. b) Separación por decantación ó filtración del residuo resultante de (a).
15. c) Dilución de la solución en (b) con ácido de retorno 150-200 g/l de H_2SO_4 .
20. d) Disminuir progresivamente la acidez de la solución resultante de (c) con blenda sinterizada hasta acidez 3-5 g/l de H_2SO_4 , previa oxidación con MnO_2 del Fe^{++} que pudiera existir.
25. e) Mantener la temperatura a 90-95°C.

Consideraremos el procedimiento dividido en dos fases:



- 1ª Fase: La realización práctica de la 1ª fase de este procedimiento se lleva a efecto tratando los residuos del tipo indicado, con solución acuosa de ácido sulfúrico 300 g/l. de H_2SO_4 previamente calentado a 90-95°C, preparado a partir de ácido de retorno de las cubas en las que se realiza la electrólisis del sulfato de zinc, y de ácido concentrado. Es posible la utilización de ácido de mas elevada concentración, pero con objeto de minimizar en lo posible los efectos de corrosión, se prefiere utilizar un mayor volumen y no una mayor concentración. La cantidad de residuos a tratar con un volumen determinado de ácido de esta concentración, se calcula teniendo en cuenta el consumo de ión SO_4^{2-} al pasar a sulfatos el zinc, hierro y metales presentes en las ferritas asegurando un exceso de ácido libre de 180-200 g/l de H_2SO_4 . Efectuando la lixiviación en estas condiciones, la descomposición de las ferritas tiene lugar en una extensión muy satisfactoria y en un tiempo relativamente corto (2 ó 3 horas suelen ser suficientes).

El residuo obtenido en esta primera fase del procedimiento que se propone es fácilmente separado por decantación y contiene metales valiosos tales como plomo y plata no disueltos durante la operación de lixiviación.

- 2ª Fase: La solución resultante de la 1ª fase, que junto con el zinc contiene el hierro disuelto del material ferrítico en esta etapa de lixiviación, se diluye con ácido de retorno procedente de las cubas



- electrolíticas previamente calentado a 90-95°C. El grado de dilución de esta solución como se verá mas adelante, depende del contenido en hierro de la mig ma. Esta solución resultante con 150-200 g/l. de
5. H_2SO_4 libre, se neutraliza progresivamente con blenda sinterizada hasta 3-5 g/l. de H_2SO_4 . Durante esta segunda fase del procedimiento que se describe, al hierro en solución procedente de la primera fase hay que añadir el que aporta la blenda sinterizada cuyo contenido en hierro se solubiliza simultáneamente con el
10. zinc. En las condiciones señaladas del procedimiento, el Fe de la solución empieza a separarse de la misma, hidrolizado en forma de sulfato básico aún cuando la acidez de la solución sea de 30-40 g/l. de H_2SO_4 .
15. El precipitado de sulfato básico de hierro es de forma granular, poco voluminoso y de fácil filtración y sedimentación, especialmente si esta última se favorece con la adición de algún floculante.
- Se decía que el grado de dilución de la solución obtenida en la 1ª fase del procedimiento dependía del contenido en hierro de la misma. Efectivamente concentraciones grandes de hierro requieren largo tiempo de precipitación para que el contenido de Fe en la solución de sulfato de zinc resultante sea apto
20. para su incorporación en el circuito normal del proceso de electrólisis. Igualmente las propiedades de sedimentación del sulfato básico de Fe formado, dependen de dicha concentración. En el transcurso de esta segunda etapa se oxidan con MnO_2 , las pequeñas cantidades de
25. Fe^{++} que pudieran existir.
- 30.

304601
- 7 -



Puede hacerse igualmente la dilución anteriormente citada con sulfato neutro de zinc y evitar así el concurso de la blenda sinterizada, La neutralización posterior en este caso, se hace con calcine ordinaria. Los ejemplos que a continuación se describen facilitarán el entendimiento de la práctica de este procedimiento.

5.

Ejemplo - 1.

10. Se tomaron 200 grs. (peso seco) de residuos de obtención de zinc con un contenido del 16,4% en zinc, y se lixiviaron durante dos horas a una temperatura de 95°C con un litro de ácido preparado (300 g/l. de H₂SO₄) en un vaso de laboratorio provisto de agitación. Transcurrido este tiempo se suprimió la agitación, separando el residuo por decantación. Este residuo fué lavado y secado.

15.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Peso del residuo seco de esta lixiviación
49,40 grs.

Análisis de este residuo:

20. Zinc total.....1,15%
Pb.....24,00%
Ag.....175,00 g/Tda.
Fe.....3,00%
S (total).....15,80%
25. S (sulfato).....15,08%

25.

Un balance de esta fase nos dió una recuperación del zinc contenido en el residuo original de 98,29%. La solución resultante de esta fase (205 g/l. de H₂SO₄) se diluyó primeramente con medio litro de agua empleada en el lavado del residuo anterior, com-

30.



pletandose un volumen de 4 litros con ácido de retorno.

Un análisis de esta solución dió lo siguiente:

H SO154,00 g/l.
_{2 4}
 Fe.....14,50 g/l

5. Esta nueva solución se calentó a 90°C, antes de empezar la adición de 486 Grs. de blenda sinterizada con 68,15% de Zn. Después de dos horas de añadir la blenda sinterizada, se añadieron 5 grs. de MnO para oxidar el Fe⁺⁺. Después de tres horas de
10. ₂ agitación se hicieron determinaciones de H SO y Fe.

Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

H SO18,00 g/l.
_{2 4}
 Fe..... 8,40 g/l.

- Es de notar aquí, pues, la precipitación
15. de la mayor parte del Fe, aún cuando la acidez era de 18,00 g/l. Después se añadieron gradualmente 30 grs. de sinterizada molida. A las 8 horas de agitación se hizo otra nueva determinación de H SO y Fe.

Los resultados fueron los siguientes:

20. H SO4,00 g/l.
_{2 4}
 Fe.....1,30 g/l

- Se dió por terminado el ensayo. Parada la agitación, se añadió solución de "separán" (floculante) para facilitar la sedimentación, la cual se realizó
25. satisfactoriamente.

Los resultados fueron los siguientes:

Peso del residuo lavado y seco.....288,70 grs.

Análisis de este residuo:

- Zinc total.....1,60%
30. Fe.....29,60%
- So36,84%
₄

304601

- 9 -



Balance completo del ensayo: **304601**
Grs. de Zn en el residuo original: 200x16,40%

= 32,80

Grs. de Zn en la sinterizada: 486x68,15%

5.

= 331,20

Grs. de Zn en la sinterizada molida: 30x69,50%

= 20,80

Total de Zn en la materia prima 384,80 grs.

Grs. de Zn en el primer residuo: 49,4x1,15%

= 0,56

10.

Grs. de Zn en el segundo residuo: 228,7x1,6%

= 3,66

Total..... 4,22

Total Zn recuperado: 384,80 - 422 = 380,58 grs

% de Zn recuperado = $\frac{380,58}{384,80} = 98,90\%$

15.

Ejemplo - 2.

Se trataron 200 grs. de residuos de obtención de zinc con un contenido de 17% en Zn siguiendo exactamente el método descrito en el ejemplo 1.

Los resultados fueron:

20.

Peso del residuo.....50,2 g/l.

% Zn en el residuo.....1,21%

% Zn recuperado.....98,23%

Se diluyó primeramente con $\frac{1}{2}$ litro de agua

25.

empleada en el lavado del residuo anterior completándose un volumen de 4 litros con solución neutra de sulfato de zinc.

Acidez de la solución resultante.....44 g/l
H₂SO₄
2 4

Fe en la solución.....14,5 g/l
Fe



304601

Esta nueva solución se calentó a 95°C antes de adicionar progresivamente 170 grs. de calcine flash con 66,88% de Zn. Después de 8 horas de agitación un análisis de la solución dió:

- 5. Acidez.....5 g/l H₂SO₄
- Fe.....1,1 g/l Fe

Se dió por terminado el ensayo. Se añadió solución de separán para facilitar la sedimentación del sulfato básico de hierro la cual se realizó satisfactoriamente.

- 10. Peso del residuo lavado y seco.....168,5 g/l
- % Zn en este residuo.....3,39%

Balance de zinc de este ensayo:

- 15. Grs. de Zn en el residuo original..200x17%
34,00 gr.
- Grs. de Zn en la calcine flash 170x66,88%
113,69 gr.
- Total Zn en la materia prima 147,69 gr.

- 20. Grs. de Zn en el primer residuo 50,2x1,21%
0,60 gr.

- Grs. de Zn en el segundo residuo 168,50x3,39%
5,71 gr.
- Total Zn en residuos 6,31 gr.

Total Zn recuperado 147,69 - 6,31 = 141,38 gr.

- 25. % de Zn recuperado: $\frac{141,38}{147,69} = 95,7\%$

Como fácilmente se deduce de estos ejemplos descritos, este procedimiento supone un consumo extra de ácido concentrado. La dificultad que pudiera suponer una acumulación de ión SO₄²⁻ en el circuito normal de la planta, queda resuelta al quedar compensada esta

30.

304607

- 11 -



adición extra con la eliminación en forma de sulfato básico de hierro.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del
5. invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no altere su principio fundamental. siendo lo que constituye la esencia del referido invento
10. y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre: "UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE ZINC DE LAS FERRITAS"; caracterizándose por lo siguiente:
15. 1ª.- Un procedimiento de recuperación de zinc de las ferritas, caracterizado porque se efectúa la lixiviación de los residuos de las plantas de zinc, constituidos principalmente por ferritas de este metal, con ácido sulfúrico en exceso suficiente para que al finalizar la descomposición de las ferritas su concentración no sea inferior a 180-200 g/l. se separa por
20. decantación o filtración el residuo que resulta; se diluye la solución obtenida con ácido de retorno, de 150-200 g/l. de ácido sulfúrico; la solución obtenida se neutraliza con blenda sinterizada hasta alcanzar
25. una acidez de 3-5 g/l. de ácido sulfúrico, efectuándose previamente la oxidación del ión ferroso que pudiera existir mediante bióxido de manganeso; durante todo el proceso la temperatura se mantiene entre 90-95°C.
30. 2ª.- Un procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la dilución

304601

- 12 -



antes citada se efectúa con sulfato neutro de zinc, llevándose a cabo entonces la neutralización hasta una acidez de 3-5 g/l de ácido sulfúrico con calcine flash.

5. 3ª.- Un procedimiento de recuperación de zinc de las ferritas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 12 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

2 OCT. 1964

ASTURIANA DE ZINC, S.A.,

J. GÓMEZ ARBO Y MODER