

S/Ref.: GB: B949, Caso 1

N/Ref.: O.G. 13.264-PG

324720



PATENTE DE INVENCION

=====

324720

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"METODO DE TRATAMIENTO DEL RESIDUO DE UNA PLANTA DE CINC"

- - - - -

Solicitante: ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF, AUSTRALASIA LIMITED,
Entidad de nacionalidad australiana, con domici-
lio en 390 Lonsdale Street, MELBOURNE (Australia).

- - - - -

Inventores: D. Ralph Watt PICKERING y D. Curzon John HAIGH.

- - - - -

324720



Esta invención se refiere a un proceso relacionado con la extracción hidrometalúrgica del cinc del residuo de una planta de cinc. En esta solicitud, el término "residuo de planta de cinc" o simplemente "residuo" se refiere al material no disuelto que queda cuando el concentrado de sulfuro de cinc -
5.- tostado o casi completamente tostado es lixiviado con un licor que contiene ácido sulfúrico, en el curso normal del proceso electrolítico del cinc.

Es bien sabido que durante el proceso de tostación
10.- cualquier hierro contenido en el concentrado del sulfuro de cinc se combina en grado bastante extenso con el cinc para formar ferrita de cinc, considerada generalmente como de fórmula $ZnFe_2O_4$, la cual no se disuelve en grado apreciable en la operación normal de lixiviación. Como resultado, el residuo de la
15.- etapa de lixiviación, contiene comúnmente cantidades significantes de cinc en la forma ferrítica. Contiene también algo de sulfuro de cinc, dependiendo su cantidad efectiva de la profundidad y amplitud de la operación de tostación. El residuo puede contener también cantidades de otros compuestos me-
20.- tállicos valiosos tales como los de plomo, cadmio, plata y oro, que no hayan sido disueltos en la operación de lixiviado.

Por ejemplo, en el caso de los trabajos realizados por los solicitantes en Risdon, Tasmania, el residuo contenía cerca de un 22% de cinc, del cual el 75 al 90% estaba general-
25.- mente en la forma ferrítica y gran parte del resto en la forma de sulfuro de cinc.

El contenido de plomo del residuo era del orden del 5 al 7%.

El contenido de hierro en el residuo de la planta -
30.- de cinc presenta un problema en el desarrollo de cualquier pro-



324720

- ceso hidrometalúrgico, ya que el hierro combinado como ferrita es también disuelto en las condiciones de la extracción -- del cinc del residuo. Como quiera que el proceso de tratamiento del residuo de esta invención será incorporado, muy probablemente, en una planta electrolítica de cinc ya existente,
- 5.- es necesario purificar la solución del hierro disuelto, ya que en todas las plantas electrolíticas de cinc, la presencia de cantidades apreciables de hierro en solución interfiere con -- los procesos de producción del cinc electrolítico.
- 10.- En el lixiviado normal primario del óxido de cinc -- del calcinado, en las plantas electrolíticas de cinc, se disuelve algo de hierro, y este hierro debe ser subsiguiente retirado de la solución. Resulta ventajoso que se disuelva algo de hierro en la etapa de lixiviación, ya que muchas de las impurezas, que en otro caso serían tóxicas, como arsénico, antimonio, germanio y estaño son también eliminadas de la solución
- 15.- en la etapa de purificación del hierro. Aunque son varias las modificaciones con que se efectúa la operación normal del lixiviado en las distintas plantas, todas estas modificaciones tienen en común el requerimiento de disolver una pequeña cantidad
- 20.- de hierro, para que sean eliminadas estas impurezas que, en -- otra forma, resultarían tóxicas. En general, las operaciones primarias de lixiviado y purificación en las plantas de cinc electrolítico, son cuidadosamente controladas para mantener un
- 25.- equilibrio entre la disolución del hierro del calcinado de óxido de cinc y la eficiencia y limitaciones del paso de purificación del hierro.
- Como quiera que el proceso del tratamiento del residuo aquí descrito será integrado muy probablemente en una planta
- 30.- electrolítica de cinc, ya existente, con objeto de mantener

324720



el equilibrio antes mencionado, es conveniente minimizar el contenido de hierro de la solución de lixiviado que entra en la planta electrolítica procedente del proceso de tratamiento del residuo. El nivel exacto del hierro que puede ser tolerado dependerá de las dimensiones relativas del proceso de tratamiento del residuo.

5.-

Es un objeto de esta invención el extraer eficientemente el cinc presente como ferrita de cinc en el residuo de las plantas de cinc, a la vez que se minimiza el contenido en hierro de la solución resultante.

10.-

Se ha encontrado que lixivando el residuo en una solución que contenga ácido sulfúrico en exceso, con preferencia a una temperatura próxima a la del punto de ebullición de la solución a la presión atmosférica, puede disolverse sustancialmente todo el cinc y el hierro combinados como ferrita en el residuo.

15.-

Se ha encontrado también, que la solución resultante del lixiviado, con preferencia después de la separación de los sólidos residuales no disueltos, puede ser sustancialmente purificada del hierro disuelto mediante la adición de ciertos reactivos y el calentamiento de la solución a una temperatura entre 140 y 240°C. Bajo estas condiciones, el hierro puede ser precipitado de la solución hasta un grado tal, que la solución final contendrá menos de 3 gramos de hierro por litro.

20.-

La adición o la presencia de reactivos tales como los compuestos de potasio, sodio o amonio, bien sean solos o en mezcla, en la etapa de precipitación da lugar a la precipitación de hierro férrico, como los sulfatos dobles de hierro y del reactivo o reactivos determinados que se usen como precipitadores. Los sulfatos dobles se aproximan a la composición

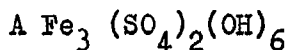
25.-

30.-

324720



de los miembros del grupo de compuestos de la jarosita que responden a la fórmula general.



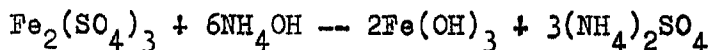
donde A puede ser potasio (K), sodio (Na), amonio (NH₄) o hidroxonio (H₃O).

5.-

La ventaja que se obtiene con el uso de estos reactivos como precipitantes del hierro, puede ser rápidamente apreciada si se hace una comparación entre las cantidades de, digamos, amoniaco requeridas para formar amonio-jarosita com-

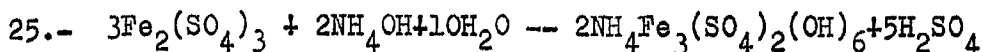
10.- paradas con las cantidades necesarias de amoniaco, si se usa como base, para producir la hidrólisis del hierro como hidróxido férrico --una forma en la que el hierro es frecuentemente retirado de las soluciones.

15.- Si se usa el amoniaco como base para precipitar hierro férrico de una solución que contenga sulfato férrico, las reacciones que se producen pueden ser representadas por la ecuación:



20.- así, la precipitación de cada mol de hidróxido férrico requiere la adición de tres moles de amoniaco.

Si, por otra parte, se emplea amoniaco en la forma que enseña esta invención para precipitar hierro férrico como la amonio-jarosita, las reacciones que ocurren pueden ser representadas por la ecuación:



o, si se emplea una sal como el sulfato amónico, las reacciones pueden expresarse por la ecuación:



30.- la precipitación del equivalente de seis moles de hidróxido férrico, cuando son precipitados como amonio-jarosita, requiere



324720

re solamente la adición de seis moles de amoniaco.

Así, puede verse que se necesitan nueve veces más amoniaco para precipitar el hierro férrico de la solución como hidróxido férrico, que el necesario para precipitar hierro férrico como amonio-jarosita.

Hay también que añadir a la diferencia que debe neutralizarse, en parte al menos, la acidez libre de la solución si ha de precipitarse el hierro férrico como hidróxido, mientras que las jarositas pueden ser precipitadas en soluciones que contengan ácido libre.

En la práctica, la situación es algo más complicada debido a que hay una tendencia para las jarositas mezcladas o mezclas de jarositas que se forman en soluciones ácidas, a que una parte del hierro se precipite como hidroxonio de jarosita (llamado también carfosiderita). Así la cantidad de amoniaco necesaria como reactivo para la precipitación del hierro como jarosita, bajo ciertas circunstancias, puede ser incluso menor de un noveno de la requerida para la precipitación de la cantidad equivalente de hierro en forma de hidróxido.

El método de la presente invención para el tratamiento de residuos de una planta de cinc, comprende, en general, los pasos de lixiviación del residuo en una solución que contenga ácido sulfúrico en exceso, el calentamiento de la solución de lixiviación a una temperatura elevada, y preferentemente a una temperatura por encima del punto de ebullición de la solución a la presión atmosférica, en presencia de iones tales que el hierro férrico sea precipitado como un sulfato doble insoluble del tipo de la jarosita, y la separación de la solución purificada del lixivado, conteniendo preferentemente menos de 3 gramos de hierro por litro, del compuesto de hierro precipitado. Los sólidos resi-



324720

- 5.- duales no disueltos pueden ser separados de la solución de lixiviado antes de pasar al paso de precipitación. La presencia de iones de potasio, sodio o amonio para precipitar el hierro de la solución resulta preferida, ventajosamente, en una cantidad de 0,5 a 3,0 veces los requerimientos estequiométricos para precipitar todo el hierro férrico. Durante el paso de precipitación, la cantidad de SO_4H_2 presente está comprendida, con preferencia, entre 20 y 75 gramos por litro.
- 10.- El paso de lixiviación comprende el tratamiento del residuo con una solución que contenga un exceso de ácido sulfúrico a una temperatura comprendida, preferentemente, entre 60°C y el punto de ebullición de la solución a la presión atmosférica. Cuando la temperatura se reduce por debajo de unos 80°C la extracción del cinc y hierro se hace progresivamente más baja. El ritmo de extracción de hierro y cinc del residuo, es rápido durante las etapas iniciales del proceso de una hornada, y la extensión de la extracción se incrementa a medida que es más extendido el periodo de lixiviación. La duración del periodo de lixiviación viene por tanto determinada por la máxima extracción de cinc que pueda conseguirse en un tiempo razonable. Se ha encontrado que se obtienen resultados satisfactorios cuando se conduce la lixiviación durante 6 horas a 95°C en hornada o en operación co-corriente continua, y para periodos más cortos en operación continua a contra-corriente.
- 15.- El hierro del residuo se disuelve también a medida que progresa la disolución del cinc. Generalmente se forma algo de sulfato ferroso por la reacción de parte del sulfato férrico de la solución con parte del sulfuro de cinc presente en el residuo. La formación de sulfato férrico se incrementa por lo general al aumentar la temperatura de lixiviación y al alargar el periodo de la -
- 20.-
- 25.-
- 30.-

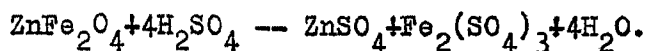
324720



misma.

Se ha encontrado que un 10% aproximadamente de exceso de ácido sulfúrico sobre la cantidad estequiométrica requerida para disolver la ferrita de cinc contenida en el residuo, de -

5.- acuerdo con la siguiente ecuación, resulta una concentración satisfactoria del ácido:



Esta cantidad de exceso de ácido es suficiente para mantener un ritmo rápido de solución de la ferrita. Permite también
10.- que quede en la solución el suficiente ácido sulfúrico libre o no combinado para estabilizar el hierro férrico, previniendo así - la hidrólisis y precipitación del hierro en la etapa de lixiviación. La cantidad requerida de ácido libre para estabilizar el
15.- hierro férrico en solución incrementa con el aumento de la temperatura de lixiviado, con la concentración de sulfato férrico y con la concentración de cualquiera de los precipitantes, potasio, sodio o amonio que puedan estar ya en la solución.

Aun cuando pueden emplearse concentraciones más altas de ácido con el consiguiente incremento en el ritmo de disolución de la ferrita de cinc, con objeto de conseguir la máxima separación de hierro en la etapa de precipitación, deberá evitarse la demasía en el exceso.
20.-

En consecuencia, cuando se emplea una alta concentración del ácido en la etapa de lixiviación, el ácido puede ser parcialmente neutralizado por la adición de óxido de cinc calcinado u otro agente neutralizante adecuado, con anterioridad a la etapa de precipitación del hierro.
25.-

Aunque cualquier hidrólisis y precipitación del hierro durante la etapa de lixiviado no afecta seriamente al ritmo de extracción del cinc de la ferrita de cinc, podría contaminar los
30.-



324720

- sólidos residuales no disueltos. En el caso del solicitante, los sólidos residuales no disueltos constituyen una valiosa fuente de metales como plomo y plata, y cualquier contaminación innecesaria resulta por tanto indeseable. En una planta en la que se
- 5.- traten residuos que no contengan otros metales valiosos más que el cinc, la re-precipitación de parte del hierro de la solución durante la etapa de lixiviado no sería asunto digno de preocupación.
- Como quiera que el proceso de tratamiento de residuos
- 10.- aquí descrito será muy probablemente integrado en una planta electrolítica de cinc ya existente, hay una ventaja inmediata consistente en el empleo de electrólito agotado como solución lixivadora. No obstante, este proceso no queda restringido al empleo de electrólito agotado, y debe quedar entendido que incluye el uso
- 15.- de todas las soluciones de ácido sulfúrico con concentraciones de ácido mayores de 15 gramos de ácido sulfúrico por litro. Con concentraciones de ácido mayores de 300 gramos por litro, se presentan dificultades debido a los límites de viscosidad y solubilidad y, por tanto, este nivel de concentración de ácido representará prácticamente el límite superior.
- 20.- Si el proceso de tratamiento de residuos aquí descrito es incorporado a cualquier planta existente de cinc electrolítico cualquier pérdida de sulfato, ya sea en los procesos normales de la planta, o combinados como sulfatos dobles en la etapa de precipitación del proceso, podría ser beneficiosamente reemplazada
- 25.- con ácido sulfúrico concentrado que puede ser empleado para fortificar el electrólito agotado que se emplea en la etapa de lixiviación del proceso.
- En el caso del solicitante, la fortificación del electrólito agotado desde el valor normal de 95 gramos de ácido sulfúrico
- 30.-

324720



por litro hasta un total de 140 gramos por litro, se considera un nivel de fortificación adecuado.

Con este grado de fortificación y con una carga de sólidos de unos 110 gramos de residuo por litro, para dar una solución que contenga preferentemente de unos 25 a 35 gramos de hierro por litro, la concentración de ácido sulfúrico libre en la solución que sale de la etapa de lixiviación está comprendida entre 15 y 30 gramos por litro. Este nivel de ácido es justo el suficiente para evitar la hidrólisis del hierro durante la etapa de lixiviación bajo las condiciones preferidas para la misma.

La carga de sólidos puede variar, en otras circunstancias, entre 50 y 200 gramos por litro.

Después de la etapa de lixiviación, la solución que contiene cinc y hierro disueltos, es separada, preferentemente, de los sólidos residuales no disueltos. El método de separación no es importante, y puede ser realizado por el método más conveniente entre los disponibles. Aunque en el caso del solicitante es altamente deseable separar los sólidos residuales no disueltos, ya que constituyen un sub-producto valioso, esta necesidad no existe siempre. Si los sólidos residuales no disueltos no contienen cantidades significativas de metales potencialmente valiosos, no resulta necesario separarlos de la solución de lixiviado en esta etapa.

Con el residuo de la planta de cinc del solicitante, los sólidos residuales no disueltos que permanecían después de la etapa de lixiviación, eran ricos con respecto a los sulfuros de cinc y cadmio, así como en metales valiosos tales como plomo, plata y oro. Es conveniente separar los sulfuros de los sólidos residuales y devolver estos sulfuros a la planta de tostación para un nuevo tratamiento. La flotación y el hidrociclón se muestra-

324720²



- ron como métodos satisfactorios para el tratamiento de separación. Mediante tales tratamientos, los sólidos residuales son separados en dos fracciones, es decir, una fracción rica de sulfuro de cinc y una segunda fracción todavía más enriquecida con
- 5.- respecto al plomo, plata y oro. Dependiendo de la composición original del residuo y del grado de enriquecimiento, la segunda fracción puede resultar adecuada para el tratamiento en una operación de fundición del plomo, o bien los metales valiosos pueden ser extraídos por otros procedimientos establecidos.
- 10.- La solución de lixiviado, preferentemente después de la separación de los sólidos residuales no disueltos, es pasada a la etapa de precipitación donde se añaden el reactivo o reactivos necesarios, y la solución es calentada en un recipiente a presión, tal como un autoclave, hasta una temperatura comprendida prefe-
- 15.- rentemente entre 140 y 240°C.
- En ausencia de reactivos de adición, la extensión de las reacciones y la composición de los compuestos de hierro precipitados de la solución rica de cinc dependerá de la temperatura a la que se ha calentado la solución y la composición de la
- 20.- misma. No obstante, en general, la precipitación del hierro contenido en la solución resultante no continúa lo suficiente para que la solución resultante quede lo bastante rebajada para su unión al circuito de una planta electrolítica de cinc ya existente. Aunque la extensión de la reacción puede ser aumentada por un
- 25.- incremento en la temperatura, las dificultades de operación, tales como la represión de la solubilidad del sulfato de cinc pueden hacerse más notables con temperaturas más altas.
- Uno de los principales objetos de la presente invención, es precipitar sustancialmente todo el hierro contenido en la fe-
- 30.- rrita de cinc a una temperatura moderada para que la solución pu-



324720

rificada contenga un mínimo de hierro férrico, ventajosamente menos de 5 y, con preferencia, menos de 3 gramos de hierro por litro.

- Mediante la adición de un reactivo o reactivos tales
- 5.- como los compuestos de potasio, sodio o amonio, sustancialmente todo el hierro puede ser precipitado como sulfato doble o compuesto de jarosita. La extensión de la precipitación es proporcional a la concentración de los iones de sodio, potasio o amonio en solución. Es también importante el tipo de compuesto
 - 10.- añadido. A temperaturas menores, en el rango de 60 - 200°C la jarosita potásica es considerablemente menos soluble que la jarosita sódica, la cual, a su vez, es menos soluble que la jarosita amónica. Sin embargo, a temperaturas por encima de unos - 170°C, la diferencia en solubilidad de las tres jarositas es muy
 - 15.- pequeña.

- Para una concentración fija de aditivos, la extensión de la precipitación es incrementada por un aumento en la temperatura y por la disminución del nivel de ácido libre en la solución. Así, la extensión de la precipitación puede ser aumentada
- 20.- por la adición de calcinados de óxido de cinc u otro agente neutralizador adecuado que reaccione con el ácido libre neutralizándolo, y ya quede en solución después de la etapa de lixiviado o bien sea liberado durante la etapa de precipitación. La adición de cantidades excesivas de calcinado de óxido de cinc deberá ser
 - 25.- evitada debido a la pérdida de algo de cinc en los sólidos residuales no disueltos, tal como el sulfuro de cinc presente originalmente en el calcinado.

- La cantidad de reactivo requerido para precipitar la mayoría del hierro férrico de una solución de lixiviado aumenta
- 30.- con el incremento en la concentración de hierro férrico. En par-

324720



5.- ticular, la concentración de hierro en la solución final después de la precipitación de la jarosita, es dependiente de la concentración residual de iones de potasio, sodio o amonio en la solución. Cuanto más alta sea la concentración de iones de potasio, sodio o amonio, más baja será la concentración final de hierro.

10.- Siempre que la precipitación de los sulfatos dobles sea conducida en el rango de 160 - 200°C, la adición de reactivos para dar un nivel de 0,5 a 3,0, pero con preferencia de 1,25 a 1,5 veces el requerimiento estequiométrico para precipitar todo el hierro férrico como compuesto de jarosita en una solución de lixiviado, resulta suficiente para hacer bajar la concentración final de hierro a menos de 3 gramos de hierro por litro. - Por ejemplo, con una solución de lixiviado que contenga 30 gramos de hierro férrico por litro, la concentración inicial de -

15.- reactivos correspondiente a 1,25 veces el requerimiento estequiométrico corresponde a 8,7 gramos de potasio por litro, 5,1 gramos de sodio por litro ó 4,0 gramos de amonio por litro. La formación y precipitación de los sulfatos dobles es rápida, por lo que la precipitación es completa, con un tiempo de retención de 20.- 60 minutos o menos.

25.- La elección de los reactivos es dependiente de diversos factores tales como la disponibilidad, coste, efectos de las concentraciones residuales sobre otros procesos integrados, y las circunstancias de economía en la recuperación del reactivo de la jarosita precipitada. El momento de la adición no tiene importancia química y puede hacerse en el punto más conveniente. Así, el reactivo puede ser inyectado directamente en el autoclave o añadido a la solución de lixiviado antes de la entrada en el autoclave, o puede ser añadido o encontrarse presente en la solución 30.- durante la etapa de lixiviación.



324720²

- En el caso del solicitante se encuentran presentes cantidades significantes de iones de sodio y potasio en el electrólito agotado que sería usado normalmente como solución de lixiviado. Con tales soluciones de lixiviado es solo necesario aumentar la concentración de metales alcalinos hasta un nivel suficiente para precipitar bastante jarosita para hacer descender la concentración final de hierro al nivel deseado de menos de 3 gramos por litro. Esto puede hacerse con reactivos tales como el sulfato de potasio, carbonato sódico o amoniaco acuoso o gaseoso. La elección de reactivos y el nivel de adición dependerá, particularmente, del efecto que las concentraciones residuales de reactivos puedan tener en los procesos normales de una planta de cinc electrolítico en la que muy probablemente sería integrado el proceso de tratamiento de residuos.
- Aunque no es esencial la presencia de condiciones oxidantes para la precipitación del hierro férrico como sulfato doble, es conveniente el uso de una atmósfera oxidante en la etapa de precipitación. Durante la etapa de lixiviado se forma algo de sulfato ferroso por la reacción del sulfato férrico en solución con parte del sulfuro de cinc contenido en el residuo. El método más conveniente de eliminar este sulfato ferroso de la solución, es su oxidación para convertirlo en sulfato férrico que puede ser despues precipitado. La oxidación del sulfato ferroso o férrico puede ser efectuada en la etapa de precipitación mediante el empleo de una atmósfera oxidante. La atmósfera puede ser de oxígeno, aire, aire enriquecido en oxígeno o cualquier gas adecuado que contenga oxígeno libre en la cantidad requerida según la concentración de hierro ferroso. En el caso del solicitante, la oxidación del sulfato ferroso en la solución de lixiviado se efectúa a velocidad suficiente en la etapa de precipitación con una presión parcial de oxígeno en la fase de gas tan baja como $0,7031 \text{ Kg/cm}^2$.
- 5.-
- 10.-
- 15.-
- 20.-
- 25.-
- 30.-

324720



Después del paso de precipitación, la solución de lixivado, sustancialmente purificada de hierro disuelto, es enfriada y separada de la jarosita precipitada. Puede ser introducida en una etapa apropiada del circuito normal de la planta de cinc electrolítico. El método de enfriamiento y separación no es crítico, y puede hacerse por el que resulte más conveniente.

Debe hacerse notar que esta invención se refiere al empleo del proceso tanto en forma continua como en forma intermitente o de hornadas. La incorporación, o modificaciones, o adiciones en las etapas de lixiviación y precipitación, deberán ser consideradas como incluidas dentro del alcance de esta invención. Para economía de operación y simplificación del procedimiento, el proceso descrito resulta particularmente adecuado para el funcionamiento continuo. Tanto se trate de intermitente o de continuo, las características esenciales del proceso residen en un tratamiento de lixiviación de primera etapa en la que se disuelve la ferrita de cinc, seguido de una etapa de precipitación en la que la mayor parte del hierro disuelto es separado de la solución rica en cinc mediante precipitación como sulfato doble o compuesto de jarosita.

Como ilustración de la operación del proceso implicando la precipitación de jarosita potásica, anotamos el ejemplo siguiente:

EJEMPLO 1

27,252 Kg de residuo (conteniendo, sobre base en seco, el 31,8% de hierro, 20,2% de cinc, 5,6% de plomo, 2,45% de azufre como sulfato, 1,2% de azufre como sulfuro, y 13% de humedad) fueron lixiviadas con 19 litros de ácido sulfúrico diluido conteniendo 140 gramos de ácido sulfúrico por litro y 30 gramos de cinc por

324720



litro a 90°C durante 6 horas. Al final de este tiempo se dejó sedimentar la papilla y la solución de lixiviado se decantó de los sólidos sedimentados. La composición de la solución de lixiviado era de 63,4 gramos de cinc por litro, 24,5 gramos de ácido sulfúrico por litro, 30,5 gramos de hierro total por litro y 2,6 gramos por litro de hierro ferroso. El análisis de los sólidos sedimentados, indicó que el 82% del cinc y el 85% del hierro contenidos en el residuo original habían sido disueltos.

La solución de lixiviado fue luego diluida con un tercio de su volumen de agua para simular la condensación de vapor vivo que se habría empleado en un autoclave a gran escala para el calentamiento de la solución. Se añadió sulfato potásico a la solución diluida (47 gramos de cinc por litro, 18,4 gramos de ácido sulfúrico por litro, 23 gramos de hierro total por litro, 2 gramos de hierro ferroso por litro) a razón de 10,9 gramos de sulfato potásico por litro, lo que dio una concentración de iones de potasio de 4,9 gramos de iones de potasio por litro.

Esta solución fue bombeada después en forma continua a un autoclave de acero inoxidable calentado exteriormente a 160°C y bajo una presión parcial de oxígeno de 7,031 Kg/cm². La solución sobrefluía continuamente a un recipiente de recogida presurizado que se vaciaba periódicamente. El tiempo de retención en el autoclave fue de 25 minutos. Una vez alcanzada una concentración firme de hierro en el líquido sobrefluyente, según quedaba indicado por la toma de muestras, se detuvo la bomba de alimentación. La parada de la bomba convertía la marcha continua de simple etapa en operación intermitente, pero sin los inconvenientes del periodo variable de calentamiento. Se tomaban muestras con intervalos de 10 minutos; se enfrió, filtró y analizó.

Se realizaron experimentos idénticos a 180 y 200°C, res



324720

pectivamente, usando soluciones frescas de composición igual en cada operación. Los análisis de las muestras tomadas a los 0, 20 y 60 minutos de haber detenido la bomba de alimentación, se anotan a continuación para cada una de las tres temperaturas de operación:

5.-

Composiciones de la solución, gramos por litro

Temperatura °C	160			180			200		
Tiempos de la muestra, minutos	0	20	60	0	20	60	0	20	60
Hierro total	3,8	1,8	1,2	2,6	1,2	0,8	1,8	0,8	0,7
Hierro ferroso	0,2	0,05	0,03	0,2	0,04	0,02	0,2	0,1	0,01
Cinc	49,6	49,6	49,8	49,6	49,6	49,6	49,6	49,4	49,4
Acido sulfúrico	50,0	53,6	54,8	53,2	55,6	56,4	54,8	56,8	58,0
15.- Potasio	1,25	-	0,75	1,0	-	0,7	1,0	-	0,6

La composición del hierro precipitado en compuesto fue del 0,2% de cinc, 7,2% de potasio, 33% de hierro, 39,5% de sulfato. El examen con rayos X demostró que la única fase mayor presente era el sulfato doble, jarosita potásica.

20.-

Como ilustración de la operación del proceso, anotamos el ejemplo siguiente obtenido a escala de planta piloto:

EJEMPLO 2

25.-

Una papilla de ácido sulfúrico diluido y residuo de la planta de cinc (con una composición del 20-22% de cinc, 30-33% de hierro, 6-7% de plomo, 1-3% de azufre como sulfuro), con un contenido de 5,67 Kg de residuo por 3,785 litros de papilla, era introducida continuamente al ritmo de 181,83 litros por hora dentro del primero de cuatro tanques de lixiviación unidos en serie.

30.-

Al mismo tiempo, una solución de ácido sulfúrico diluido, con una



324720

concentración de 140 gramos de ácido sulfúrico por litro, era bombeada al mismo tanque de lixiviación a razón de 22,71 litro por minuto.

- Los tanques de lixiviación, provistos de deflectores y agitadores, fueron mantenidos a 90-95°C empleando bien vapor vivo o indirecto. Según el tipo de calefacción empleado, el tiempo medio de retención en los tanques de lixiviación fue de 9-10 horas. El sobrefluente del cuarto tanque de lixiviación penetraba en un espesador donde los residuos sólidos eran separados de la solución de lixiviado. La composición media de la solución de lixiviado que salía como sobrefluente del espesador era de 16-20 gramos de cinc por litro, 25-30 gramos de hierro total por litro, 2-5 gramos de hierro ferroso por litro y 15-25 gramos de ácido sulfúrico por litro. La composición media de los sólidos filtrados y lavados del espesador (es decir, los sólidos no disueltos), era del 12-15% de cinc, 23-28% de plomo, 10-15% de hierro, 8-12% de azufre total, 3-9% de azufre como sulfuro y como azufre elemental.

- La solución de lixiviado fue bombeada continuamente a un autoclave de tres etapas mantenido a 180°C mediante inyección de vapor vivo. La presión total se mantuvo a 14,06 Kg/cm² en el interior del autoclave, mediante el empleo de oxígeno comprimido. Se bombeó directamente al interior de la primera etapa del autoclave amoníaco acuoso al 25%, a razón de 1,25 veces el requerimiento estequiométrico para precipitar todo el hierro de la solución de lixiviado como sulfato doble, jarosita amónica. De no haberse producido precipitación, este ritmo de inyección hubiera dado lugar a una concentración de iones de amonio en la solución de entre 3,3 y 4,1 gramos por litro, dependiendo su nivel exacto de la concentración inicial de hierro. La precipitación del sulfato doble fue rápida, pero se requirió un tiempo de retención de más de

324720



30 minutos para completar la oxidación del hierro ferroso al estado férrico, y para conseguir una concentración de hierro sustancialmente constante en la etapa final.

- 5.- La composición media de la solución después de la precipitación del sulfato doble fue de 1-3 gramos de hierro total por litro, 0,1-0,4 gramos de hierro ferroso por litro, 13-18 gramos de cinc por litro, y 30-50 gramos de ácido sulfúrico por litro, dependiendo las cifras exactas del tiempo de retención y de la composición de la solución de lixiviado. Un análisis típico del sulfato doble precipitado fue del 0,2% de cinc, 34% de hierro, 3% de amoniaco como NH_4 , 40% de sulfato. Además, cantidades pequeñas pero significantes de sodio, potasio y calcio se encontraron presentes en cantidades que dependían de la composición original del residuo. El examen de difracción con rayos X que la fase mayor precipitada era jarosita amónica.
- 10.-
- 15.-

La hoja esquemática simplificada de dirección de los flujos en el dibujo que se acompaña, ilustra la forma en la que el proceso de tratamiento de residuos de esta invención podría ser integrado en una planta de cinc electrolítico existente. Las referencias numéricas existentes en dicho esquema representan:

- 20.-
- 1.-CONCENTRADO DE SULFURO DE CINCO
(Conteniendo compuestos de hierro como impurezas)
 - 2.-TOSTACION.
 - 3.-LIXIVIACION.
 - 25.- 4.-SEPARACION
LIQUIDOS-SOLIDOS.
 - 5.-RESIDUO.
 - 6.-SOLUCION.
 - 7.-PROCESO DE PURIFICACION DE LA SOLUCION.
 - 30.- 8.-ELECTROLISIS.
 - 9.-ELECTROLITO AGOTADO.
 - 10.- H_2SO_4 .



324720

- 11.-LIXIVIADO DEL RESIDUO.
- 12.-SEPARACION DE LIQUIDOS-SOLIDOS.
- 13.-ETAPA DE PRECIPITACION.
- 14.-REACTIVO
- 5.- (K, Na ó NH₄) añadido para precipitar sulfato doble de hierro. (Jarosita).
- 15.-SEPARACION DE LIQUIDOS-SOLIDOS.
- 16.-SULFATO DOBLE DE HIERRO PRECIPITADO (jarosita).
- 17.-SOLUCION ACIDA CONTENIENDO CINCO DISUELTOS DEL RESIDUO.
- 10.-

N O T A

La Patente de Invención que se solicita para España, por veinte años de acuerdo con la vigente Legislación deberá recaer sobre: "METODO DE TRATAMIENTO DEL RESIDUO DE UNA PLANTA DE CINCO", con Prioridad de la Demanda de Patente en Australia Nº - 57.013/65, de fecha 31 de Marzo de 1.965, según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

- 1ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, que contengan ferrita de cinc que comprende los pasos de lixiviación del residuo con una solución que contenga ácido sulfúrico en exceso, el calentamiento de la solución lixivadora a una temperatura elevada en presencia de iones de forma que el hierro férrico es precipitado como un sulfato doble insoluble del tipo de la jarosita, y la separación de la solución de lixiviado purificada del compuesto de hierro precipitado.
- 2ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, según la reivindicación 1ª, en el que la solución de lixiviado es calentada a una temperatura por encima del punto de ebullición de la solución a la presión atmosférica, para precipitar

324720 26



un sulfato doble insoluble del tipo de la jarosita.

- 3ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, en el cual los residuos sólidos no disueltos son separados de la solución de lixiviado después del paso de lixiviación.
- 5.- 4ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los iones son iones de potasio, sodio o amoniaco.
- 10.- 5ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la precipitación es conducida en presencia de una cantidad de iones de potasio, sodio o amonio de 0,5 a 3,0 veces los requerimientos estequiométricos para precipitar todo el hierro férrico.
- 15.- 6ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con la reivindicación 5ª, en el cual la precipitación es conducida en presencia de una cantidad de iones de sodio, potasio o amonio de 1,25 a 1,5 veces los requerimientos estequiométricos para precipitar todo el hierro férrico.
- 20.- 7ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad de ácido sulfúrico libre presente durante el paso de precipitación está comprendida entre 20 y 75 - gramos por litro.
- 25.- 8ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual es conducida la lixiviación a una temperatura comprendida entre 60°C y el punto de ebullición de la solución a la presión atmosférica.
- 30.- 9ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de



324720

cinc, de acuerdo con las reivindicaciones precedentes, en el cual el paso de precipitación es conducido a una temperatura comprendida en el rango de 60 a 240°C.

5.- 10ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con la reivindicación 9ª, en el cual el paso de precipitación es conducido a una temperatura comprendida en el rango de 140°C a 240°C.

10.- 11ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con la reivindicación 10ª, en el cual el paso de precipitación es conducido a una temperatura comprendida en el rango de 160 a 200°C.

15.- 12ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual, la solución tratada en el paso de precipitación contiene iones de potasio, sodio, o amonio los cuales están presentes en el residuo que se está tratando.

20.- 13ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la solución tratada en el paso de precipitación contiene iones de potasio, sodio o amonio que estaban presentes en la solución inicial de lixiviación.

25.- 14ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la solución tratada en el paso de precipitación contiene iones de sodio, potasio o amonio que fueron añadidos como amoniaco gaseoso en el paso de lixiviación.

30.- 15ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la solución tratada en el paso de precipitación contiene iones de potasio, sodio o amonio que fueron añadidos como compuestos o como amoniaco gaseoso en el paso de preci-

324720 2



pitación.

- 16^a.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el precipitado producido en el paso de precipitación contiene sulfatos dobles sustancialmente puros o mezclas de sulfatos dobles de hierro y potasio, sodio o amonio, cuya composición es aproximadamente igual a la del grupo de compuestos de la jarosita.
- 5.- 17^a.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual, la precipitación hace descender la concentración de hierro en la solución purificada a menos de 5 gramos de hierro por litro.
- 10.- 18^a.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual, la precipitación hace descender la concentración de hierro en la solución purificada a menos de 3 gramos de hierro por litro.
- 15.- 19^a.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que un agente neutralizante es añadido a la solución antes o durante el paso de precipitación para reaccionar con y neutralizar el ácido sulfúrico libre e incrementar así la extensión de la precipitación de los sulfatos dobles.
- 20.- 20^a.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con la reivindicación 19^a, en el cual el agente neutralizante es óxido de cinc calcinado.
- 25.- 21^a.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la solución de lixiviado es tratada con un -
- 30.-

324720



gas portador de oxígeno para convertir los iones ferrosos en el paso de precipitación de iones férricos.

5.- 22ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual, se deja que la solución de lixiviado después del paso de precipitación se una con el licor circulante en una planta electrolítica de cinc.

10.- 23ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la carga de sólidos en el paso de lixiviación está comprendida entre 50 y 200 gramos de residuo por litro.

15.- 24ª.- Método de tratamiento del residuo de una planta de cinc, de acuerdo con la reivindicación 23ª, en el cual la carga de sólidos en el paso de lixiviación es de unos 110 gramos de residuo por litro dando una solución que contiene de 25 a 35 gramos de hierro por litro aproximadamente, siendo la concentración de ácido sulfúrico libre en la solución que sale del paso de lixiviación de 15 a 30 gramos por litro aproximadamente.

20.- 25ª.- "METODO DE TRATAMIENTO DEL RESIDUO DE UNA PLANTA DE CINC".

Según queda descrito en la presente memoria descriptiva que consta de veinticuatro hojas, acompañada de sus correspondientes dibujos.

Madrid, 26 MAR. 1966

ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA LIMITED.

P.P.

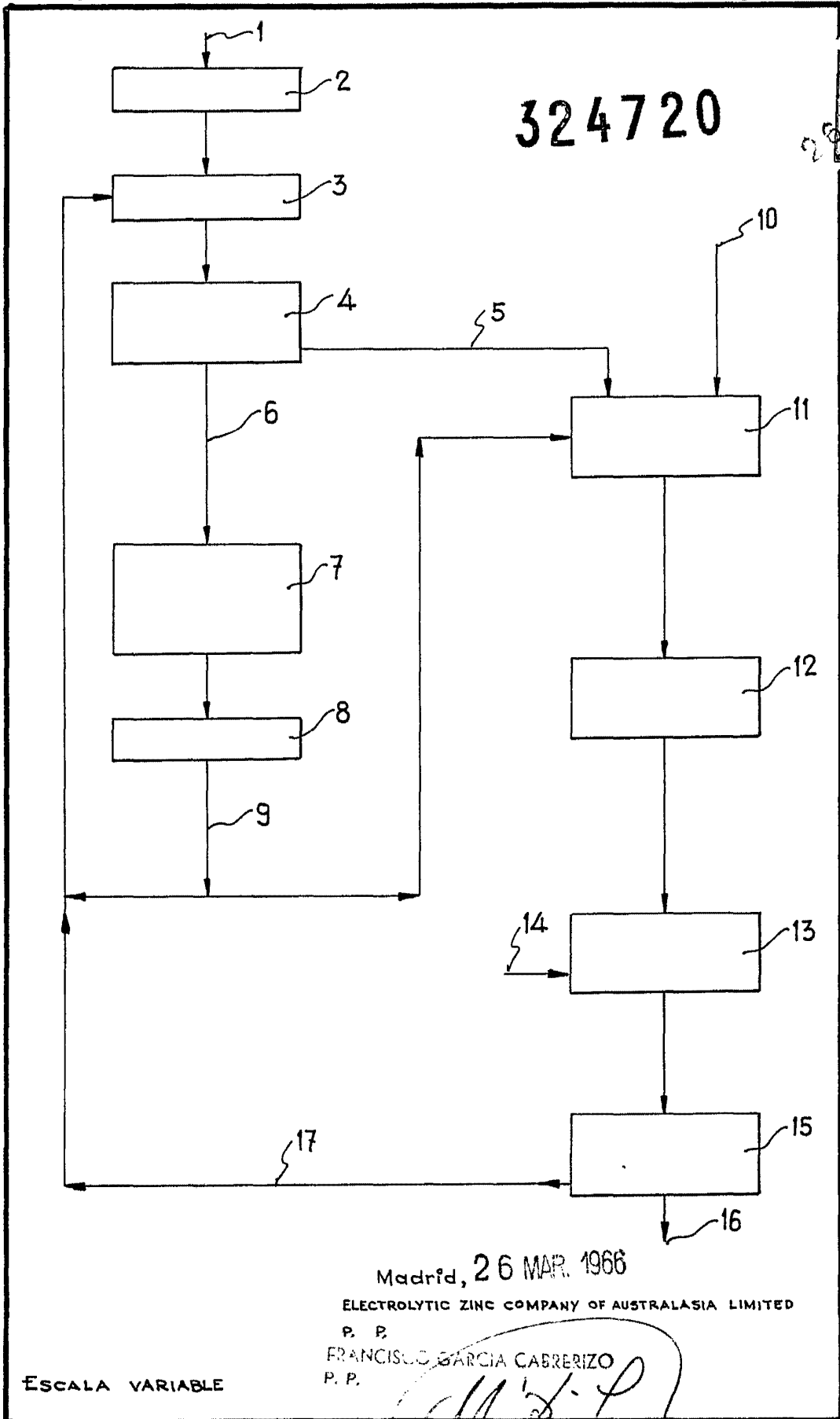
FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P. P.

Firmado: M.ª Dolores Jorquera

324720

324720



Madrid, 26 MAR. 1966

ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA LIMITED

P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO

P. P.

ESCALA VARIABLE

Firmado: M.^a Dolores Jorquera