



El presente invento concierne a un procedimiento de revalorización o aprovechamiento de los residuos de lixiviación de los materiales zincíferos con vistas a la recuperación de ciertos elementos, principalmente metales y en particular zinc.

En el procedimiento electrolítico de metalurgia del zinc, se someten los materiales zincíferos tales como las blendas tostadas, a la lixiviación en ácido sulfúrico diluído que proviene de las cubas o celdas de electrólisis. En el curso de esta operación, una parte no despreciable del zinc no es disuelta ya que se encuentra combinado en ciertos compuestos los cuales, tales como especialmente el sulfuro de zinc y las ferritas de zinc ($ZnOFe_2O_3$), son insolubles bajo las condiciones de lixiviación. Este zinc no solubilizado, acompañado por otros elementos tales como sobre todo plomo y plata, se encuentra después de decantación y/o filtración, en un residuo comunmente denominado "residuo de lixiviación".

El residuo de lixiviación contiene toda una serie de elementos: algunos de ellos son insolubles en ácido sulfúrico; entre estos, CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , son considerados como muy aprovechables, mientras que Pb , Ag , Sn , Au , son aprovechables; ciertos otros, reputados o considerados solubles en ácido sulfúrico, se encuentran no obstante en el residuo como consecuencia de las condiciones de trabajo de la lixiviación; entre estos, Zn , Cu , Cd son aprovechables; Fe , Mg , Cl , F , Na , K son considerados como no aprovechables; y As , Sb , Ge , Co , Ni son nefastos para las ulteriores operaciones.

Ya se conocen diferentes procedimientos que per-



miten disolver los elementos solubles y aprovechables antes mencionados, separar los elementos insolubles aprovechables y eliminar los elementos no solubles e incluso peligrosos.

5 El problema base del presente invento es proporcionar un procedimiento de recuperación a partir de los residuos de lixiviación, de zinc y de otros elementos, aprovechables o no.

10 Este problema es resuelto por el presente invento, que concierne a un procedimiento en el cual se somete al "residuo de lixiviación" a una lixiviación subsiguiente, a la presión atmosférica, a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de ebullición, utilizando una solución de ácido sulfúrico diluido cuya concentración de ácido libre inicial está comprendida entre 100 g/
15 litro y 250 g/litro, en cantidad igual a 2 a 5 veces la cantidad estequiométrica de ácido necesario para disolver el zinc contenido en dicho residuo de lixiviación, lo cual forma un lodo denominado en lo que sigue residuo plumboso que comprende los elementos insolubles aprovechables
20 tales como plomo, plata y oro, mezclado con una solución, a la cual se añade a continuación, a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de ebullición, un mineral sulfurado, que comprende especialmente sulfuro de zinc, en cantidad igual a 1,1 a 1,5 veces la cantidad
25 estequiométricamente necesaria para la reducción al estado ferroso del hierro férrico presente en dicha solución, se separa un residuo sulfuroso de dicha solución, que se oxida y del que se precipita el hierro allí contenido utilizando en calidad de oxidante preferente oxígeno del
30



5 aire necesario para la formación del óxido de hierro, a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de ebullición y añadiendo un agente neutralizador que contiene óxido de zinc tal como blenda tostada en cantidad deseada para mantener un pH de 1,7 a 3, de manera que el hierro al precipitar arrastra con él otras impurezas tales como arsénico, antimonio, germanio y flúor.

10 En el procedimiento según el invento, el tratamiento de la solución antes de la fase de precipitación del hierro puede efectuarse en varias fases distintas; así, se puede tener una fase de lixiviación o de disolución del zinc con separación del residuo plumboso, y una fase de reducción con separación del residuo sulfuroso. La separación de los residuos plumboso y sulfuroso y del precipitado a base de hierro se efectúa de manera conocida por una operación cualquiera, tal como por filtración, por decantación, o de cualquier otra manera. El residuo plumboso puede ser tratado a continuación por los métodos metalúrgicos usuales para extraer de él los elementos insolubles aprovechables tales como plomo, plata, estaño y oro que pueden ser recuperados de esta manera; en cuanto al residuo sulfuroso, puede ser tratado en primer lugar para extraer de él el azufre elemental que contiene, y/o puede ser tratado en hornos de tostación en mezcla con minerales sulfurosos.

15

20

25

30 La manera prevista en el invento para oxidar y precipitar después el hierro es particularmente ventajosa, ya que permite obtener un precipitado bajo forma de hidróxidos de hierro semihidratados, tales como (Fe OOH) alfa y (FeOOH)gamma, la goethita y la lepidocrocita, que

21.12.68



son fácilmente filtrables o decantables; de esta manera son eliminadas todas las dificultades que se encuentran para la separación de un precipitado de hidróxido férrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$ obtenido por la neutralización de una solución de sulfato férrico con pH elevado, al mismo tiempo que se consume menos cantidad de agente neutralizador, o la pérdida de ácido sulfúrico y la adición de álcali en el caso en que, siguiendo ciertos métodos conocidos, se precipita el hierro bajo forma de jarosita en medio más ácido, o unos aparatos costosos y complicados en el caso en que el hierro es precipitado bajo fuerte presión y a alta temperatura. La solución de ácido sulfúrico diluido utilizada en la fase de tratamiento del "residuo de lixiviación" para la disolución del zinc, está constituida, preferentemente, por el ácido que proviene de las soluciones de electrólisis. Para la reducción, se utiliza ventajosamente blenda cruda. Se ha comprobado en el curso de esta operación que los sulfuros de zinc y de cobre se disolvían preferentemente a los sulfuros de Pb y de Fe, y con rendimientos metalúrgicos interesantes. Con esta operación, se pueden separar y extraer por lo tanto desde los minerales mixtos, el zinc y el cobre que están contenidos allí. Bajo las condiciones del invento, se obtienen rendimientos de reducción del hierro férrico en solución comprendidos entre 95 y 100%.

En cuanto a la fase de oxidación, hay que hacer observar que es acelerada por ciertos elementos catalizadores, especialmente el cobre y la sílice solubilizada así como el carbón activo. Se comprueba siempre en el caso del tratamiento de residuos de lixiviación, la presen-



cia de cobre en concentraciones tales que su acción catalítica sea suficiente.

5 Hay que hacer observar que se puede disociar en dos fases el tratamiento de la solución después de la reducción, consistiendo la primera fase en una neutralización del ácido libre, siendo la segunda la operación de precipitación del hierro propiamente dicho.

10 Esta neutralización puede efectuarse con blenda tostada o con otro agente neutralizador; el residuo de esta neutralización puede ser tratado ventajosamente en mezcla con el residuo de lixiviación en la primera fase del presente procedimiento.

15 Por otra parte, se han efectuado mediciones de las velocidades de decantación y de filtración del precipitado de hierro. Se han obtenido los valores siguientes: velocidad de decantación: superior a 4 cm/minuto; velocidad de filtración: 500 kg/m²/hora de residuo seco para una torta con un espesor de 10 mm y bajo una depresión de 500 mm de Hg.

20 En una forma de realización del invento, se aplica dicha oxidación y dicha precipitación a una solución que tiene una densidad que puede oscilar entre 1,20 y 1,50 un contenido de hierro de 50 g por litro como máximo, siendo la proporción Fe^{3+}/Fe^{2+} en esta solución inferior a 25 0,05, conteniendo dicha solución más de 300 mg/litro de cobre en calidad de catalizador, y siendo inferior a 200 mallas la granulometría del agente neutralizador.

30 El presente invento va a ser descrito ahora de manera más detallada pero no limitativa en el ejemplo siguiente, que concierne a un procedimiento ejecutado en



tres fases, a saber una fase de lixiviación o de disolución del zinc, una fase de reducción y una fase de neutralización, oxidación y precipitación del hierro.

Ejemplo. Primera fase.

5

45 litros de pasta de residuos de lixiviación que contiene 631 g/litro de productos sólidos lavados y secados han sido mezclados con 200 litros de ácido sulfúrico que proviene de cubas o células de electrólisis, (retorno de cuba o células). La mezcla ha sido agitada y mantenida durante 6 horas a una temperatura de 90 a 95°C.

10

Seguidamente, se han separado de ella el residuo plumboso y la solución. Se han analizado los diversos elementos en los productos de la carga, por una parte, y en el residuo plumboso y en la solución obtenida, por otra parte.

15

Los resultados están consignados en la tabla 1 siguiente, mientras que en la tabla 2 figuran los balances de ciertos elementos.

TABLA I

Análisis de los diferentes productos

Carga		Productos obtenidos			
Elemento	Residuo de lixiviación	Filtrado que acompaña al residuo de lixiviación	Retorno de célula (Líquido que proviene de electrólisis)	Residuo plumboso	Solución final
Zn total	20,21 %	160 g/l	48 g/l	3,86 %	85,2 g/l
Zn soluble en H ₂ O	0,19 %	-	-	0,32 %	-
Fe	28,6 %	-	-	15,95 %	26,7 g/l
Pb	8,43 %	-	-	19,74 %	-
Cd	0,12 %	330 mg/l	-	0,03 %	0,19 g/l
Cu	1,26 %	380 mg/l	-	0,18 %	1,47 g/l
Sn	0,15 %	-	-	0,4 %	-
Ge	0,0048 %	0,056 mg/l	0,01 mg/l	0,0034 %	3,86 mg/l
As	0,24 %	0,5 mg/l	0,125 mg/l	0,08 %	233,4 mg/l
Sb	0,06 %	0,6 mg/l	0,01 mg/l	0,046 %	30 mg/l
Ag	320 g/t	-	-	720 g/t	-
H ₂ SO ₄	0 g/l	0 g/l	162 g/l	-	-

TABLA I

Análisis de los diferentes productos

Carga

Elemento	Residuo de lixiviación	Filtrado que acompaña al residuo de lixiviación	Retorno que pro
Zn total	20,21 %	160 g/l	
Zn soluble en H ₂ O	0,19 %	-	
Fe	28,6 %	-	
Pb	8,43 %	-	
Cd	0,12 %	330 mg/l	
Cu	1,26 %	380 mg/l	
Sn	0,15 %	-	
Ge	0,0048%	0,056 mg/l	
As	0,24 %	0,5 mg/l	
Sb	0,06 %	0,6 mg/l	
Ag	320 g/t	-	
H ₂ SO ₄		0 g/l	

OS

Productos obtenidos

compañía lixiviación	Retorno de célula (líquido que proviene de electrólisis)	Residuo plumboso	Solución final
	48 g/l	3,86 %	85,2 g/l
	-	0,32 %	
	-	15,95 %	26,7 g/l
	-	19,74%	-
	-	0,03 %	0,19g/l
	-	0,18 ‰	1,47g/l
	-	0,4 ‰	
1	0,01 mg/l	0,0034 %	3,86mg/l
	0,125mg/l	0,08 %	233,4mg/l
	0,01 mg/l	0,046 %	30 mg/l
	-	720 g/t	-
	162 g/l	-	-



Peso de residuo plumboso lavado y secado = 35,1%.

Peso de residuo de lixiviación lavado y secado

El rendimiento de disolución del zinc, es decir la cantidad de zinc insoluble que ha sido solubilizado, es igual a:

5 Zn insoluble del residuo de lixivación mineral - Zn insoluble del residuo plumboso = 93,1%

Zn insoluble del residuo de lixiviación mineral

TABLA 2

10 Balances de ciertos elementos (%)

<u>Carga</u>	Fe	Pb	Ag	Cu	Cd	As	Sb	Ge
Filtrado que acompaña al residuo	0	0	0	4,23	29,58	0,03	7,39	11,29
15 Residuos de lixiviación minerales	100	100	100	95,76	70,41	99,94	92,59	88,70
Retorno de célula	0	0	0	0		0,03	0,01	0

Productos

20 Solución final	74,03	0	0	97,54	87,10	82,37	48,19	81,70
Residuo plumboso	24,04	100	98,78	6,17	7,21	15,18	32,23	28,42
Pérdida o sobrante	1,91	0	1,22	-3,72	5,69	2,44	19,57	-10,12

25 Segunda fase. A 175 litros de solución que provienen de la primera fase, se han añadido 4787 g de blenda cruda. Se ha mantenido la agitación durante 4 horas, variando la temperatura entre 95 y 100°C.

30 Al final de la operación, se han separado 175 litros de solución y se han recogido 2202 g de residuo



sulfuroso. Los análisis y balances de ciertos elementos están consignados en las tablas 3 y 4.

TABLA 3

5

Análisis de los diferentes productos

	CARGA		PRODUCTOS OBTENIDOS		
	Disolución antes de reducción	Blendas crudas	Disolución después de reducción	Residuo sulfuroso lavado	
	Cantidad	175 litros	4,787 g	175 litros	2 269 g
10	Zn total	85,2 g/l	57,70 %	95,99 g/l	14,10 %
	Zn soluble en H ₂ O		0,8 %		3,59 %
	Fe total	26,7 g/l	1,95 %	26,73 g/l	
	Fe ²⁺	2,5 g/l		25,73 g/l	
	Fe ³⁺	24,2 g/l		1 g/l	
15	Pb		3,10 %		5,95 %
	Cd	0,19g/l	0,19 %	230 mg/l	0,03 %
	Cu	1,47g/l	0,62 %	1,7g/l	0,57 %
	Ge	3,86mg/l	0,002 %	8 mg/l	0,007 %
	As	233,4 "	0,011 %	240 mg/L	0,05 %
20	Sb	30 "	0,015 %	41 mg/l	0,033 %
	H ₂ SO ₄	30 g/l		31 g/l	



TABLA 4

Balance del Zinc y del hierro

<u>Carga</u>	Zn	Fe
Solución	84,85 %	97,66 %
5 Blenda cruda	<u>15,15 %</u>	<u>2,45 %</u>
Total	100,00 %	100,00 %
 <u>Producto</u>		
Solución	95,06 %	98,15 %
10 Residuo sulfuroso	1,81 %	1,71 %
Pérdida o sobrante	<u>3,13 %</u>	<u>0,14 %</u>
Total	100,00 %	100,00 %

De estas tablas se pueden deducir los rendimientos de disolución del zinc y del hierro contenidos en la blenda cruda:

Rendimiento de disolución del zinc: 88,07%

Rendimiento de disolución del hierro: 26,80%

La cantidad de azufre al estado de sulfuro añadido con relación a la cantidad estequiométrica necesaria para reducir el hierro férrico presente a hierro ferroso, asciende a 1,25.

El rendimiento de reducción del hierro férrico a hierro ferroso es de 95,88%.

Tercera fase.

A 175 litros de solución que proviene de la segunda fase se han añadido lentamente, durante 4 horas, 13,338 g de blenda tostada cuya granulometría era inferior a 200 mallas; esta operación ha tenido lugar a una temperatura de 90°C y el pH ha sido mantenido entre 1,7 y 3.

Después se ha inyectado aire en una cantidad



igual a cinco veces la cantidad estequiométrica necesaria para oxidar el hierro.

5 Seguidamente, se ha separado la solución del residuo. Los análisis de ciertos elementos de los productos de partida de esta operación y de los productos obtenidos han dado los resultados recogidos en la tabla 5 mientras que la tabla 6 indica los balances.

TABLA 5

10

Análisis de los diferentes productos

	CARGA		PRODUCTOS OBTENIDOS	
	Disolución antes de oxidación	Blendas tostadas	Disolución después de oxidación	Precipitado de hierro
Cantidad	175 litros	13 338 g	175 litros	10 662 g
15 Zn	95,99 g/l	70,62 %	152,1965 g/l	4,62 %
Fe total	26,73 g/l	2,62 %	3,05 g/l	42 %
Fe ²⁺	25,1 g/l			
Fe ³⁺	1 g/l			
Cd	230 mg/l	0.043%	262 mg/l	0,01 %
20 Cu	1,7 g/l	0,117%	1,52 g/l	0,67 %
Ge	8 mg/l	0,0049%	0,55 mg/l	0,014%
As	240 mg/l	0,038%	0,02 mg/l	0,39 %
Sb	41 mg/l	0,012%	1,56 mg/l	0,094%
F	241 mg/l		60,75 mg/l	0,28 %

25



TABLA 6

Balance de ciertos elementos (en %)

		Zn	Fe	Cu	As	Sb	Ge	Cd	F
<u>CARGA</u>									
5	Solución	72,88	93,19	94,61	89,08	81,16	69,00	85,82	100
	Blenda tostada	27,12	6,81	5,34	10,92	18,84	31,00	14,18	
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Productos obtenidos

10	Solución	101,59	10,63	84,93	0,01	3,13	4,67	100,72	25,2
	Precipitado de hierro	1,88	89,08	22,93	89,96	115,39	72,02	2,71	70,7
	Pérdida o sobrante	-3,47 +	0,29	-7,86	10,13	-18,52	23,31	-3,43	4,1%
	Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

15 Dos balances son particularmente interesantes de establecer; estos son:

Por una parte, el rendimiento de disolución del zinc contenido en el agente neutralizador que ha sido disuelto; se obtiene:

20 Zn del agente neutralizador - Zn del precipitado de hierro =

$$\frac{27,12 - 1,88}{27,12} = 93,0\%$$

Zn del agente neutralizador

25 Por otra parte, la pérdida de cobre debida al hecho de que una parte del cobre de la solución ha precipitado; se obtiene:

Cu contenido en el precipitado - Cu contenido en el agente neutralizador =

30 Cu de la solución de partida

$$\frac{22,93 - 5,34}{94,61} = 18,54 \%$$



5 El presente invento permite, entre otras cosas, evitar el desprendimiento de gases peligrosos tales como la arsenamina, debido al hecho de que para la reducción se utiliza blenda cruda en lugar de metales. Se ha observado, por otra parte, que cuando se efectúa la reducción por medio de un mineral complejo de zinc, plomo, hierro y cobre, son los sulfuros de zinc y de cobre los que sirven para la reducción. Este hecho puede contribuir a la revalorización o aprovechamiento del zinc y del cobre contenidos en tal mineral.

10 En el curso de la fase de precipitación del hierro, se comprueba una eliminación de ciertas impurezas, tales como arsénico, antimonio, germanio y fluor, bastante mejor que por otros procedimientos conocidos.

15 Se sobreentiende que el invento no está limitado al ejemplo más arriba descrito y que se pueden aportar en el mismo diversas modificaciones sin salir del alcance del invento definido por las reivindicaciones siguientes.

20 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica, con fecha 20 de Noviembre de 1968, bajo el número D. 41.993, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

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

25 Los puntos de Invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud



de Patente de Invención en España por Veinte años, son los siguientes:

12.- Procedimiento de aprovechamiento de los residuos de lixiviación de materiales zincíferos tales como los residuos de lixiviación de las blendas tostadas con vistas a la recuperación de ciertos metales y en particular del zinc, que consiste en someter a su vez a estos residuos de lixiviación a una lixiviación subsiguiente a la presión atmosférica y a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de ebullición utilizando una solución de ácido sulfúrico diluido cuya concentración inicial de ácido libre está comprendida entre 100 g/l y 250 g/litro en cantidad igual a 2, a 5 veces la cantidad estequiométrica de ácido necesaria para disolver el zinc contenido en dicho residuo de lixiviación, lo cual forma un lodo denominado residuo plumboso que comprende elementos insolubles aprovechables tales como plomo, plata y oro, mezclado con una solución a la cual se añade seguidamente, a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de ebullición, un mineral sulfurado que comprende especialmente sulfuro de zinc en cantidad igual a 1,1 a 1,5 veces la cantidad estequiométricamente necesaria para la reducción al estado ferroso del hierro presente al estado férrico en dicha solución, se separa un residuo sulfuroso de dicha solución, que se oxida y del que se precipita el hierro allí contenido utilizando como oxidante oxígeno del aire necesario para la formación del óxido de hierro, a una temperatura comprendida entre 50°C y la temperatura de ebullición, y añadiendo un agente neutralizador que contiene óxido de zinc, tal como blenda tostada en cantidad deseada



para mantener un pH de 1,7 a 3, de manera que el hierro al precipitar arrastra con él otras impurezas tales como arsénico, antimonio, germanio y flúor.

5 2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza blenda cruda para la reducción.

10 3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para reducir el hierro en solución, se utiliza un mineral sulfurado mixto de zinc, cobre, plomo y hierro del que se disuelven el zinc y el cobre.

4º.- Procedimiento según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se ejecuta al menos en dos fases distintas.

15 5º.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se ejecuta en dos fases distintas que comprenden una fase de disolución del zinc y de reducción del hierro y una fase de precipitación del hierro.

20 6º.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se ejecuta en tres fases, a saber una fase de disolución del zinc con separación del residuo plumboso, una fase de reducción del hierro del estado férrico al estado ferroso por el agente reductor, una fase de neutralización del ácido libre, y de oxidación y de precipitación del hierro.

25 7º.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se ejecuta en cuatro fases, a saber una fase de disolución del zinc, una fase de reducción del hierro del estado férrico al estado ferroso por el agente reductor, una fase de neutralización del ácido libre después de reducción, y una fase de oxidación y de precipita-

30



ción del hierro.

5 8º.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque se ejecuta en tres fases, a saber una fase de disolución del zinc y de reducción del hierro del estado férrico al estado ferroso, una fase de neutralización del ácido libre y una fase de oxidación y de precipitación del hierro.

10 9º.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se oxidada y se precipita el hierro a partir de una solución que tiene una densidad de 1,20 a 1,5, un contenido de hierro de 50 g/litro como máximo, siendo inferior a 0,05 la proporción Fe^{3+}/Fe^{2+} en esta solución, conteniendo dicha solución más de 300 mg/litro de cobre en calidad de catalizador y porque la granulometría del agente neutralizador es inferior a 200 mallas.

15 10º.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las diversas operaciones de lixiviación subsiguiente, de reducción y de adición del agente neutralizador en el curso de la oxidación tienen cada una una duración de varias horas, comprendida preferentemente entre 4 y 6 horas.

20 11º.- Procedimiento de aprovechamiento de los residuos de lixiviación de materiales zincíferos.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.



Esta Memoria consta de 18 hojas escritas a máquina por una sola cara.

9 ENE 1969

Madrid,

P.A.

Alberto de Elorza
P. A. Foras

PSO/.

21.12.68