

PATENTE DE INVENCION

374812

SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>C-22</u>
SUBCLASE <u>B</u>



Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la recuperación del plomo y plata contenidos en los residuos procedentes de la obtención electrolítica del zinc a partir de concentrados de zinc y/o de concentrados complejos.

=====

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

=====

Este invento tiene por objeto el proporcionar un procedimiento para la recuperación del plomo y plata, contenidos en los residuos resultantes de la fabricación de zinc electrolítico utilizando como materia prima ya concentrados de zinc ya concentrados

5.



complejos.

5. Por concentrados de zinc se entienden los comunmente aceptados como tales, o sea aquellos en los que la concentración de Zn es lo suficientemente alta como para permitir su recuperación por electrolisis.

10. Se entiende por concentrados complejos los obtenidos de una flotación global de minerales complejos sulfurados, los comunmente designados como "mixtos" dentro de una flotación selectiva de los mismos u otros similares. Análisis de estos concentrados dan valores que suelen oscilar de acuerdo con las cifras que se dan a continuación: 10-45% Zn; 3-40% Pb; 0-25% Cu; 0-5.000 gr/Tm. Ag; 5-30% Fe.

15. Es sabido que el zinc puede obtenerse a partir de los concentrados sulfurados de zinc, tostando dichos concentrados para obtener un producto calcinado que contiene el zinc en forma de óxido. Es también sabido que en el proceso normal para la obtención de zinc por electrolisis, el óxido de zinc se disuelve en una solución acuosa de ácido sulfúrico. La solución de sulfato de zinc resultando, se purifica y se electroliza posteriormente para recuperar el zinc, al mismo tiempo que el oxígeno liberado durante la electrolisis regenera ácido sulfúrico que se emplea para disolver más óxido de zinc. Este ácido conocido como "electrolito gastado" o "ácido de retorno" tiene una concentración que suele oscilar entre 150-200 gr/l. de H_2SO_4 .

30. Durante el proceso de tostación tanto de

374812



-3-

5. los concentrados de zinc como de concentrados complejos, el hierro se combina con el resto de los metales existentes dando compuestos, "ferritas", que en general responden a la fórmula $MeO.Fe_2O_3$, en la que Me representa cualquiera de los metales que acompañan al hierro en los concentrados.

10. Las ferritas $MeO.Fe_2O_3$, son insolubles en la solución acuosa de ácido sulfúrico utilizada en la lixiviación del óxido de zinc, en las condiciones normales existentes en las etapas de lixiviación para la recuperación del zinc por electrolisis. Cuanto mayor es la concentración en hierro del mineral concentrado tanto mayor es la cantidad de metales que pasan a la forma insoluble durante la tostación. Consecuentemente de las etapas de lixiviación se obtiene un residuo cuyo contenido en zinc puede oscilar dentro de márgenes muy amplios, digamos 15-35%, según que el material lixiviado sea concentrado de zinc normal, o por el contrario se trate de un concentrado complejo.

15. Son varios los procedimientos, que a lo largo de los últimos años se han venido proponiendo para la recuperación tanto del zinc, como del resto de los metales valiosos contenidos en estos residuos. Algunos no han pasado de meros ensayos de laboratorios; otros, han encontrado adecuada aplicación industrial. Tal es el caso del procedimiento cubierto por la patente española nº 304.601 "Un procedimiento de recuperación de zinc de las ferritas".

20. En todos los procedimientos propuestos, la disolución del zinc y del hierro va acompañada por la

25.

30.

374812

-4-



disolución simultánea y en proporciones elevadas de otros elementos valiosos, tales como Cd, Cu, etc.

- De todos los procedimientos queda un residuo final insoluble conteniendo un porcentaje muy elevado del Pb y Ag, y demás metales preciosos contenidos en los concentrados originales. El destino final de este residuo insoluble, procedente de la recuperación del zinc y de otros metales valiosos de los residuos de la obtención de zinc electrolítico a partir de concentrados minerales de zinc y de concentrados complejos, es casi invariablemente, su envío a una fundición de plomo o un horno de cubilote. No se conoce hasta ahora ningún procedimiento hidrometalúrgico a escala industrial para la recuperación del plomo, plata y resto de metales preciosos, aplicando a este tipo de producto.
- 5.
- 10.
- 15.

Es objeto de esta invención el proporcionar un procedimiento por medio del cual se pueden recuperar el plomo, plata y resto de metales preciosos contenidos en los residuos resultantes de la fabricación de zinc electrolítico, utilizando como materia prima ya concentrados de zinc propiamente dichos, ya concentrados complejos, alcanzando rendimientos altamente satisfactorios.

20.

En el caso de Asturiana de Zinc, S.A., planta de zinc electrolítico, en cuyos laboratorios e instalaciones, los solicitantes han realizado todas sus investigaciones y ensayos, emplea como materia prima los dos tipos de concentrados ya mencionados.

25.

En ambos casos, después de la etapa de lixi-

30.

374812



-5-

viación convencional y de la aplicación a los residuos resultantes de esta etapa de lixiviación, del procedimiento "Un procedimiento de recuperación de zinc de las ferritas", obtiene un producto final cuyo análisis tipo es el siguiente.

5.

Zn total	1,49%	As = 0,006%	Mn = 0,34%
Pb	18%	Sb = 0,01%	Ag = 650 gr/l
Cu	0,12%	Ge = 0,0005%	Ni = 0,0005%
Cd	0,011	Fe = 3%	Co =

10.

CaO = 15,85%; MgO = 1,45%; S-total = 15,80%; S-SO₄ = 15,08
R insoluble = 4,68%

Está claro que estos porcentajes pueden variar dentro de límites muy amplios, dependiendo siempre de la composición original de los concentrados.

15.

En este residuo la plata se encuentra en su mayor parte en forma de cloruro y el plomo en forma de sulfato de plomo. Se ha comprobado la existencia de una pequeña cantidad de plata al estado de sulfuro.

20.

El procedimiento que se propone se basa en el hecho de que tanto el cloruro de plata como el sulfato de plomo, se disuelven en un exceso de anión cloruro formando los complejos clorurados correspondientes.

25.

Existen varios factores que afectan esta disolución.

Podemos citar entre estos, concentración de Cl⁻, acidez, sustancias que transforman el Ag₂S en ClAg y temperatura.

30.

En el transcurso de nuestros ensayos hemos llegado a las conclusiones siguientes:



a) La disolución de Pb y Ag, aumenta con la concentración de iones Cl^- presentes en la solución. Por esta razón se prefiere el empleo de una solución saturada de $ClNa$ en agua.

5. b) Se ha comprobado que el acidular la solución de cloruros aumenta grandemente la recuperación de Ag. Se ha probado el efecto del H_2SO_4 . Este presenta el inconveniente de que se introducen iones SO_4^{2-} en solución, que al ir acumulándose puede llegar a perjudicar la solubilidad del Pb. Este inconveniente puede subsanarse con la adición de $CaCl_2$ que lo elimina de la solución al formarse $CaSO_4$. El ClH presenta la ventaja de añadir mas iones Cl^- a la solución ayudando a compensar las pérdidas tanto mecánicas como de otro tipo que pudieran ocurrir durante la realización práctica del procedimiento.
- 10.
- 15.

- c) Se ha comprobado que la presencia de ciertas sustancias tales como los cloruros de cobre que transforman el Ag_2S en $AgCl$ actúan favorablemente en la disolución de Ag.
- 20.

- d) La temperatura actúa favorablemente en la velocidad de disolución del Pb y Ag. No obstante este factor requiere un especial cuidado, para evitar la separación del cloruro de plomo al disminuir su solubilidad en la temperatura.
- 25.

- e) El tiempo de lixiviación está determinado por la solubilidad de los cloruros de Pb y Ag, en las condiciones existentes en cada caso.

- De esta solución ambos metales se separan en forma de sal insoluble tal como el sulfuro o bien
- 30.

374812 . 6



-7-

mediante cementaciones sucesivas de acuerdo con su posición en la serie electroquímica de los elementos.

5. En el primer caso, después de eliminar el ión Cl' mediante lavado, los sulfuros de Pb y Ag, pueden enviarse a una fundición para la recuperación de ambos metales según los métodos usuales.

En el segundo caso, se puede separar la plata de la solución que contiene el plomo y la plata como complejos clorurados, con cemento de plomo.

10. Esta cementación es prácticamente instantánea y es suficiente un poco de agitación en el líquido para producirla. Se obtiene así un producto cuyo contenido en Ag puede ser superior al 80%. De este producto se puede recuperar la plata por los procedimientos usuales como copelación, disolución y posterior cementación sobre cobre, etc.
- 15.

El plomo de la solución se separa con el empleo de zinc metálico. Se obtiene así, un producto cuyo contenido en Pb es superior al 99%. Este cemento de plomo presenta unas características óptimas para su transformación posterior en óxido de Pb.

20. La recuperación posterior del zinc empleado en la cementación del plomo, se realiza separándolo en forma de sal insoluble. Lavando previamente su contenido en cloruros, el compuesto de zinc se incorpora de nuevo a la producción electrolítica del mismo.
- 25.

30. En los ejemplos que se detallan a continuación se puede apreciar la influencia de dos de los factores arriba mencionados, acidez y presencia de $ClCu$, al mismo tiempo que aclaran la realización práctica de



este procedimiento.

Ejemplo 1^o-

5. Se toman 300 gr. (peso seco) de residuo con un contenido del 18% en Pb y 550 gr/Tm. Ag. Se lixivieron con dos litros de solución saturada de ClNa , a la temperatura ambiente y durante dos horas en un vaso de laboratorio previsto de agitación. Pasado este tiempo se paró la agitación, se separó el sólido y se lavó.

10. El producto sólido de esta primera lixiviación se volvió a tratar con dos litros de una nueva solución saturada de ClNa . Se agitó durante dos horas a la temperatura ambiente. Pasado este tiempo la agitación se separó el producto sólido por filtración, se lavó y se secó.

15. Los resultados obtenidos fueron:

Análisis de la solución procedente de la primera lixiviación:

$$\text{Pb}^{++} = 9,50 \text{ gr/l.}$$

$$\text{Ag}^+ = 0,004 \text{ gr/l.}$$

20. Segunda lixiviación:

$$\text{Pb}^{++} = 9,50 \text{ gr/l.}$$

$$\text{Ag}^+ = 0,004 \text{ gr/l.}$$

Peso del residuo final = 265 gr.

Análisis de este residuo:

25. $\text{Ag} = 562 \text{ gr/Tm.}$

$$\text{Pb} = 6,03\%$$

Estas cifras dan un rendimiento de disolución de Pb y Ag de 70,3% y 9,6% respectivamente.

30. Se repitió el ensayo en las mismas condiciones con la sola excepción de la adición de 2 ml.

374812



-9-

de HCl (densidad 1,19) en cada etapa de lixiviación.

Los resultados obtenidos fueron:

Análisis de la solución procedente de la 1ª lixiviación:

5. $Pb^{++} = 14,0 \text{ gr/l.}$
 $Ag^+ = 0,065 \text{ gr/l.}$

Segunda lixiviación:

$Pb^{++} = 10,2 \text{ gr/l.}$
 $Ag^+ = 0,007 \text{ gr/l.}$

10. Peso del residuo final = 253 gr.

Análisis de este residuo:

Pb = 2,2%
Ag = 85 gr/Tm.

15. Estas cifras superan un rendimiento de disolución para el Pb y Ag del 89,6% y 87,4% respectivamente.

Ejemplo 2º-

20. Se tomaron 300 gr. (peso seco) de residuos con un contenido del 18% en Pb y 550 gr/Tm. de Ag. Se lixiviaron con dos litros de solución saturada de ClNa, acidificada con 2 ml. de HCl ($d = 1,19$), a la temperatura ambiente y durante dos horas en un vaso de laboratorio previsto de agitación. Pasado este tiempo se paró la agitación, se separó el sólido y se lavó.

25. El producto sólido de esta primera lixiviación se volvió a tratar con dos litros de una nueva solución saturada de ClNa y acidificada con 2 ml. de HCl ($D = 1,19$). Se agitó durante dos horas a la temperatura ambiente. Pasado este tiempo se paró la agitación, se separó el producto sólido por filtración,

30.



se lavó y se secó.

Los resultados obtenidos fueron:

Análisis de la solución procedente de la 1ª lixiviación:

5. $Pb^{2+} = 14,68 \text{ g/l.}$

$Ag^+ = 0,065 \text{ gr/l.}$

Análisis de la solución procedente de la 2ª lixiviación:

10. $Pb^{2+} = 9,72 \text{ gr/l.}$

$Ag^+ = 0,008 \text{ gr/l.}$

Peso del residuo final = 235 gr.

Análisis de este residuo:

$Pb = 2,2\%$

$Ag = 82 \text{ gr/Tm.}$

15. Estas cifras dan un rendimiento de disolución de Pb y Ag de 90% y 88% respectivamente.

Se repitió el ensayo en las mismas condiciones, con la sola excepción de la adición de 5 gr. de ClCu en cada etapa de lixiviación:

20. Los resultados obtenidos fueron:

Análisis de la solución procedente de la 1ª lixiviación:

$Pb^{++} = 14,68 \text{ gr/l.}$

$Ag^+ = 0,0714 \text{ gr/l.}$

25. Análisis de la solución procedente de la 2ª lixiviación:

$Pb^{++} = 9,72 \text{ gr/l.}$

$Ag^+ = 0,007 \text{ gr/l.}$

Peso del residuo final = 235 gr.

30. Análisis de este residuo:



Pb = 2,2%

Ag = 35 gr/Tm.

Los rendimientos de disolución así obtenidos han sido:

5. Pb = 90%

Ag = 95%

-N O T A-

10. Descrita suficientemente la naturaleza del 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 alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DEL PLOMO Y PLATA CONTENIDOS EN LOS RESIDUOS PROCEDENTES DE LA OBTENCION ELECTROLITICA DEL ZINC A PARTIR DE CONCENTRADOS DE ZINC Y/O DE CONCENTRADOS COMPLEJOS; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª.- Procedimiento para la recuperación del plomo y plata contenidos en los residuos procedentes de la obtención electrolítica del zinc a partir de concentrados de zinc y/o de concentrados complejos, caracterizado porque se someten dichos residuos a una

25. lixiviación con una solución de cloruros, acidulada, preferiblemente en presencia de sustancias que favorezcan la oxidación de los sulfuros de los metales presentes en los residuos, a una temperatura comprendida entre la temperatura ambiente y la de ebullición,

30. en una o varias etapas.



2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la lixiviación se realiza con una solución, preferentemente saturada, de cloruros, acidificada.

5.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la lixiviación se realiza en presencia de cloruros de cobre.

10.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el plomo y plata presentes en la disolución, se separan en forma de sales insolubles.

5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la plata y el plomo presentes en la disolución, se separan por cementación, preferiblemente con plomo y zinc, respectivamente.

15.

6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5ª, caracterizado porque el zinc empleado para cementar el plomo se separa de la solución como sal insoluble.

20.

7ª.- Procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque la sal insoluble de zinc obtenida, previo lavado para la eliminación de cloruros, se incorpora como materia prima a la obtención de zinc electrolítico.

25.

8ª.- Procedimiento para la recuperación del plomo y plata contenidos en los residuos procedentes de la obtención electrolítica del zinc a partir de concentrados de zinc y/o de concentrados complejos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

374812



- 13-

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

Madrid,

6 JUL. 1970

ASTURIANA DE ZINC, S.A.

L. GOMEZ ACEBO Y MODEY

v. n. Firmado: F. Hernández Ruiz