

3er. CERTIFICADO DE ADICION

=====

407811

Int. Cl.: <i>C22B</i>

Memoria Descriptiva

sobre:

MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL nº 304.601, CONCEDIDA EL 15 DE OCTUBRE DE 1964, por UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE ZINC DE LAS FERRITAS EXISTENTES EN RESIDUOS.

Solicitante: ASTURIANA DE ZINC, S.A., entidad española, residente en:
San Juan de Nieva, -Castellón OVIEDO-

La presente invención tiene por objeto un procedimiento perfeccionado para la recuperación del zinc, contenido en las ferritas producidas en la tostación de concentrados de zinc y/o concentrados complejos que contengan zinc.

5. En el primer Certificado de Adición "Mejoras

POOR QUALITY

407811



-2-

5. introducidas en el objeto de la Patente principal n^o 304.601", de fecha 9 de julio de 1966, quedó perfectamente definido el término "concentrado complejo". También quedó definido el empleo de los iones sodio, potasio y amonio, consideradas individualmente o en conjunto, para la separación del hierro de las soluciones en forma de sulfato básico complejo.

En el 2^o Certificado de Adición, de fecha 14 de noviembre de 1970, quedó definido el procedimiento de disolver las ferritas en dos o más etapas en contracorriente.

10. El procedimiento que se propone en este 3^o Certificado de Adición a la Patente principal n^o 304.601, "Un procedimiento de recuperación de zinc de las ferritas", se base en el hecho de que la precipitación del sulfato básico complejo (jarosita) tiene lugar en un medio ácido muy superior al que se venía realizando hasta ahora, con lo que el porcentaje de zinc disuelto, al igual que otros metales (Cu, Cd), presentes en los concentrados antes mencionados, aumenta de un modo considerable, permitiendo al mismo tiempo una realización práctica industrial más fácil que cualquier otro procedimiento actualmente en uso.

20. Es sabido que la fuente principal de zinc 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 electrolisis, 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 electrolisis regenera ácido sulfúrico que se emplea de nuevo para disolver más óxido de zinc. Este ácido, conocido como "electrolito gastado" o "ácido de retorno", tiene una concentración que suele

25.

30.



oscilar entre 150-200 gr/l. H_2SO_4 .

Durante el proceso de tostación de los concentrados de sulfuro de zinc, es los que al zinc acompañan otros metales como cobre, cadmio, y hierro, éste último se combina con ellos dando compuestos "ferritas" que en general se cree responden a la fórmula $MeO.Fe_2O_3$, en la que Me representa cualquiera de los metales citados.

Las ferritas de zinc $ZnO.Fe_2O_3$, 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 convencional de las fábricas de zinc electrolítico.

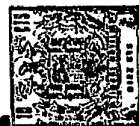
10. Cuanto mayor es la concentración en hierro del concentrado, tanto mayor es la cantidad que pasa en la tostación a la forma insoluble. Consecuencia de esto es la obtención de un residuo en la etapa de lixiviación con un contenido en zinc del 18-20%, combinado en su mayor parte en forma de ferritas y el resto en forma de sulfuro de zinc no tostado. A las ferritas de zinc acompañan ferritas de cobre y cadmio que tampoco se han solubilizado en la etapa de lixiviación.
- 15.

Se han propuesto varios procedimientos para el tratamiento de estos residuos. Todos ellos pueden quedar reducidos a dos; el que separa el hierro en forma de $FeO(OH)$ goethita, y el que separa el hierro en forma de sulfato básico complejo, tipo jarosita, $Me_2Fe_6(NO_4)_4(OH)_{12}$, en la que Me, puede ser Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ o H_3O^+ .

- 20.
- Solo consideramos los procedimientos que separan el hierro al estado de jarosita.
- 25.

Es sabido que la tecnología actual sobre este procedimiento de separación de Fe en forma de sulfato básico complejo, está un poco condicionado a la composición del concentrado de zinc original. La presencia de cantidades notables de plomo y plata en el concentrado de zinc, determina el esquema práctico a seguir en una

30.



determinada planta.

Como se sabe el residuo final resultante de la descomposición de las ferritas de zinc, es un producto que contiene prácticamente todo el plomo y toda la plata contenida en el concentrado de zinc original. Por ello es de interés en algunas plantas, el adoptar un esquema de fabricación donde se recoge aisladamente este producto de gran interés económico.

10. Por otra parte, hasta la fecha, tanto las patentes, como la literatura publicada sobre la precipitación del hierro de las soluciones resultantes de la disolución de las ferritas de zinc y otros metales contenidos en los residuos de las plantas de zinc electrolítico, al estado de sulfatos básicos complejos, tipo jarosita, tiene lugar en un medio ligeramente ácido, pH 1,5. Así se describe, por ejemplo en la Patente española 304,601, noruega 108.047 y australiana 57013/65.

15. En estas condiciones es fácil que se presenten problemas de decantación y filtración. Estos problemas se derivan del hecho de que al trabajar industrialmente con soluciones debilmente ácidas que contienen concentraciones elevadas de hierro, se corre el riesgo de formar cantidades variables de $Fe(OH)_3$ junto con el precipitado de jarosita.

20. Por otra parte, la calcine empleada para rebajar progresivamente la acidez de la solución resultante de la disolución de las ferritas hasta pH 1,5, supone un porcentaje muy apreciable del total de calcine, que se emplea en unas condiciones de acidez en que la disolución de ferritas no tiene lugar, por lo que el porcentaje de zinc en el residuo aumenta considerablemente, al mismo tiempo que la recuperación total de zinc disminuye.

25. Este problema de pérdida de zinc en el residuo final de la planta, se hace realmente importante y digno de tener en
- 30.



cuenta en aquellas plantas en que por no contener los concentrados de zinc plomo y plata en concentración suficiente que justifique una etapa para su recuperación en el proceso de fabricación, o aún, siendo interesantes los valores de plomo y plata en el concentrado de zinc, no tiene la etapa de su recuperación por no aumentar los costos de inversión en equipo, realizan la precipitación de Pb/Ag y de hierro en una sola etapa, muy frecuentemente en batch, terminando a un pH de 5-5,5 la operación de lixiviación, por ejemplo como describe la Patente alemana 1948411-8.

10. Las plantas que operan de este modo, suelen eliminar la mayor parte del hierro en forma de sulfato básico complejo, dejando para el final una pequeña cantidad de este elemento que se elimina en forma de $Fe(OH)_3$, purificando así la solución de impurezas como el As, Sb, Ge, etc. antes de enviar la solución, previamente decantada y libre de sólidos, a la etapa siguiente de purificación.

15. El contenido en zinc de los residuos de las plantas que siguen este procedimiento suele oscilar entre el 10-15%, y su recuperación total, para un contenido en Fe en el concentrado de zinc del 10% no suele pasar del 90%.

20. El procedimiento que se propone, objeto de la invención, elimina felizmente estos problemas y conduce a resultados netamente satisfactorios y en todo caso, muy superiores a los conseguidos hasta ahora.

25. Este procedimiento se basa, tal y como se indicó anteriormente, en la eliminación del hierro en forma de sulfato básico complejo, previa oxidación con MnO_2 , aire u otro oxidante adecuado de Fe^{++} que pudiera existir en la solución, a una temperatura entre 50° y el punto de ebullición de la solución, a una acidez que oscila dentro de límites muy amplio 10-100 gr.1 H_2SO_4 y en presencia de los iones neutros ya citados Na, K, NH_4 , Li ó H_3O^+ .

30.

407811



Consideramos dos esquemas de aplicación del proceso, según se trate de una planta que aplique el procedimiento de lixiviación en toda su amplitud, o por el contrario, se trate de una planta que lo aplique en su forma más reducida, este es, en batch, y en una separación conjunta de Pb , Ag y Fe .

Está claro que caben otros muchos esquemas intermedios, todos ellos considerados dentro del objeto de esta invención.

Como puede apreciarse en el esquema 10 a las etapas normales de ácido de ataque (1), lixiviación neutra (2), lixiviación ácida caliente en dos etapas (3) y (4) y a contracorriente, se añade una precipitación de hierro en forma de sulfato básico complejo en dos etapas (5) y (6). En la primera de ellas la solución resultante del 10 ataque de la lixiviación ácida caliente de los residuos resultantes de la lixiviación neutra con una acidez entre 40-150 gr./l.

10.

H_2SO_4 y una concentración de Fe entre 10-50 gr./l. Fe se neutraliza con calcine (7) y sólidos resultantes de la segunda etapa de precipitación del Fe (3) hasta una acidez de 10-100 gr./l. H_2SO_4 , con lo que el Fe en solución, en presencia de iones neutros (9) a una temperatura 50-100°C., previamente oxidado, se separa de la solución en forma

15.

de sulfato básico complejo, fácil de decantar, fácil de lavar y filtrar, con un contenido en zinc de 1-3%, dependiendo esta cifra de la acidez en la que se realice la precipitación. La solución resultante de esta primera etapa, previamente decantada, se conduce a una segunda etapa (6), donde se continúa la neutralización con calcine (7) hasta

20.

una acidez 2-10 gr./l. H_2SO_4 , con lo que el hierro existente en la solución de entrada a esta etapa disminuye a 1-2 gr./l. El sólido previamente decantado (8) se envía a la primera etapa (5) donde las ferritas de zinc existentes serán prácticamente disueltas, dada la elevada acidez existentes, mientras que el sulfato básico complejo permanecerá

25.

inalterable, sirviendo de semillas de cristalización que facilitarán

30.



la eliminación del hierro en esta etapa.

El líquido decantado (10) se envía a la lixiviación neutra (2) para iniciar el proceso.

En el esquema 1, las etapas de decantación vienen representadas por la letra (d); la etapa de purificación viene representada por (p); con (f_1) se representa la etapa de filtración de jarosita y con (f_2) la etapa de filtración de Pb-Ag; en (11) se obtiene un residuo de jarosita y en (12) un residuo de Pb-Ag.

En el esquema 2, en donde (1) representa el ataque ácido, se aplica el proceso en forma más reducida. El ácido de retorno procedente de las cubas de electrolisis de zinc, con una acidez de 150-200 gr./l. H_2SO_4 se hace reaccionar en un tanque (2) con calcine (3) hasta disminuir su acidez a 10-100 gr./l. H_2SO_4 . Se calienta a 90-95°C y se añade MnO_2 para oxidar el Fe^{++} que pudiera existir en solución. Se añaden igualmente iones neutros (4) para facilitar la separación del Fe como sulfato básico complejo, así como el ácido concentrado que compensará el ión sulfato perdido con el residuo de Fe.

En estas condiciones, la disolución de ferritas de zinc y claro está, del óxido de zinc de la calcine, es prácticamente total, al mismo tiempo que el hierro precipita en forma de jarosita. Su decantación (5), filtración (6) y lavado se realiza en condiciones excelentes y el contenido en zinc de este residuo (r) muy bajo (1-5% Zn). La solución decantada (7), con una acidez de 10-100 gr./l. H_2SO_4 , se envía a neutralizar progresivamente con calcine (3) en una segunda etapa (8) hasta pH 5-5,5.

El Fe existente en dicha solución se separa en su mayor parte al estado de jarosita, mientras que el resto se separa al estado de $Fe(OH)_3$, dado el pH 5-5,5 que se alcanza al final. En estas condiciones la solución previamente decantada en (10), queda li-



bre, no solo de Fe sino también de todo el resto de impurezas, As, Sb, Ge etc. y apta para ser enviada a la etapa posterior de purificación (9) con polvo de zinc.

5. El sólido decantado (11) en esta segunda etapa de ataque (8) se envía a la primera etapa (2) donde se disuelven las ferritas de zinc en un gran porcentaje, dadas las condiciones de acidez y temperatura existente, al mismo tiempo que el hierro precipitado al estado de jarosita queda inalterable sirviendo de semilla para la formación de nuevos cristales de jarosita.

10. La segunda etapa se realiza en condiciones de temperatura y oxidación similares a la primera.

15. Como puede apreciarse, a pesar de la simplicidad del esquema, se obtienen mas recuperaciones de zinc y resto de metales (Cu, Cd) contenidos en los concentrados de zinc, muy similares a los obtenidos con el procedimiento reseñado en el esquema nº 1. Presenta la desventaja con relación a aquel en que el residuo de Pb/Ag permanece con el residuo de jarosita.

- N O T A -

20. 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 un 3er. Certificado de Adición, por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL nº 304.601, CONCEDIDA EL 15 DE OCTUBRE DE 1964, POR: UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERACION DE ZINC DE LAS FERRITAS EXISTENTES EN RESIDUOS; caracterizándose por lo siguiente:

30. 14.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 304.601, concedida el 15 de octubre de 1964, por: un procedimiento de recuperación de zinc de las ferritas, que compren



- de tratar los residuos de las plantas de obtención de zinc electrolítico, en al menos una etapa, con una solución de ácido sulfúrico para disolver el zinc y metales contenidos en tales residuos, obtener una solución resultante que contenga sulfato de zinc y sulfatos de los demás metales disueltos, separar el residuo no disuelto de dicha solución; caracterizadas porque la solución resultante, una vez añadidos a la misma iones Na^+ , K^+ ó NH_4^+ , se neutraliza en una primera etapa con óxido de zinc (calcine) u otro agente adecuado que contenga zinc, hasta alcanzar una acidez de 10-100 gr/l H_2SO_4 , con lo que parte del hierro contenido en dicha solución se separa de la misma en forma de sulfato básico complejo, decantar dichos sólidos antes de ser separados por filtración, neutralizar en una segunda etapa la solución libre de sólidos con calcine u otro agente neutralizante que contenga zinc, hasta una acidez de 2 - 10 gr/l H_2SO_4 , para que el hierro que permanece en solución se separe de la misma en forma de sulfato básico complejo, decantar dichos sólidos antes de ser enviados a la primera etapa de neutralización donde sirven como semilla de cristales de sulfato básico complejo de Fe que facilitan la eliminación de hierro en la primera etapa para obtener una solución final con un contenido en Fe de 1 - 3 gr/l. que se agrega al circuito normal existente en las fábricas de zinc electrolítico, manteniendo una temperatura comprendida entre 60° y el punto de ebullición de la solución durante todo el proceso, oxidando con MnO_2 u otro agente adecuado cualquier cantidad de Fe^{2+} que pudiera existir o formarse durante el proceso.
10. 20.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque los sólidos resultantes de la segunda etapa se eliminan del proceso enviándolos directamente a filtrar.
15. 30.- Mejoras según la reivindicación 10, caracterizadas porque los sólidos de la segunda etapa son enviados a la primera etapa de la lixiviación ácida caliente.
20. 30. *[Handwritten signature]*



- 4.- Mejoras según la reivindicación 1ª, caracterizadas porque la disolución del óxido de zinc y ferritas que contiene la calcine, se realiza, en una primera etapa, con ácido de retorno concentrado si fuera necesario, a una temperatura entre 50°C y el punto de ebullición de la solución, hasta una acidez comprendida entre 10-100 g/l H₂SO₄, en presencia de iones Na⁺, K⁺, ó NH₄⁺, oxidando con MnO₂ u otro oxidante apropiado el Fe⁺⁺ que pudiera existir en la solución; se precipita en estas condiciones parte del hierro en forma de sulfato básico complejo; se separa por decantación los sólidos de esta etapa que una vez filtrados constituyen el residuo de Fe, Pb y Ag; se envía la solución libre de sólidos a una segunda etapa donde se neutraliza progresivamente con calcine hasta un pH de 5-5,5, a una temperatura entre 50°C y el punto de ebullición de la solución, en presencia de iones Na⁺, K⁺ ó NH₄⁺ oxidando con MnO₂ u otro oxidante apropiado el Fe⁺⁺ que pudiera existir, con lo que parte del Fe se precipita en forma de sulfato básico complejo y el resto en forma de Fe(OH)₃ que purificará la solución resultante haciéndola apta para ser enviada a la etapa siguiente de purificación con polvo de zinc; se separa por decantación los sólidos resultantes de esta etapa que serán enviados a ser tratados en la primera etapa para disolver tanto el óxido de zinc como las ferritas de este metal así como las ferritas de Cu y Cd existentes en los mismos, mientras que el precipitado de sulfato básico complejo permanecerá inalterable sirviendo de semilla de cristales para facilitar la separación del hierro presente en la solución en forma de sulfato básico complejo, enviándose la solución de la segunda etapa a la etapa de purificación con polvo de zinc.
- 5.- Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal nº 304.601, concedida el 15 de octubre de 1964, por: Un procedimiento de recuperación de zinc de las ferritas existentes en residuos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e

407811

-11-



ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

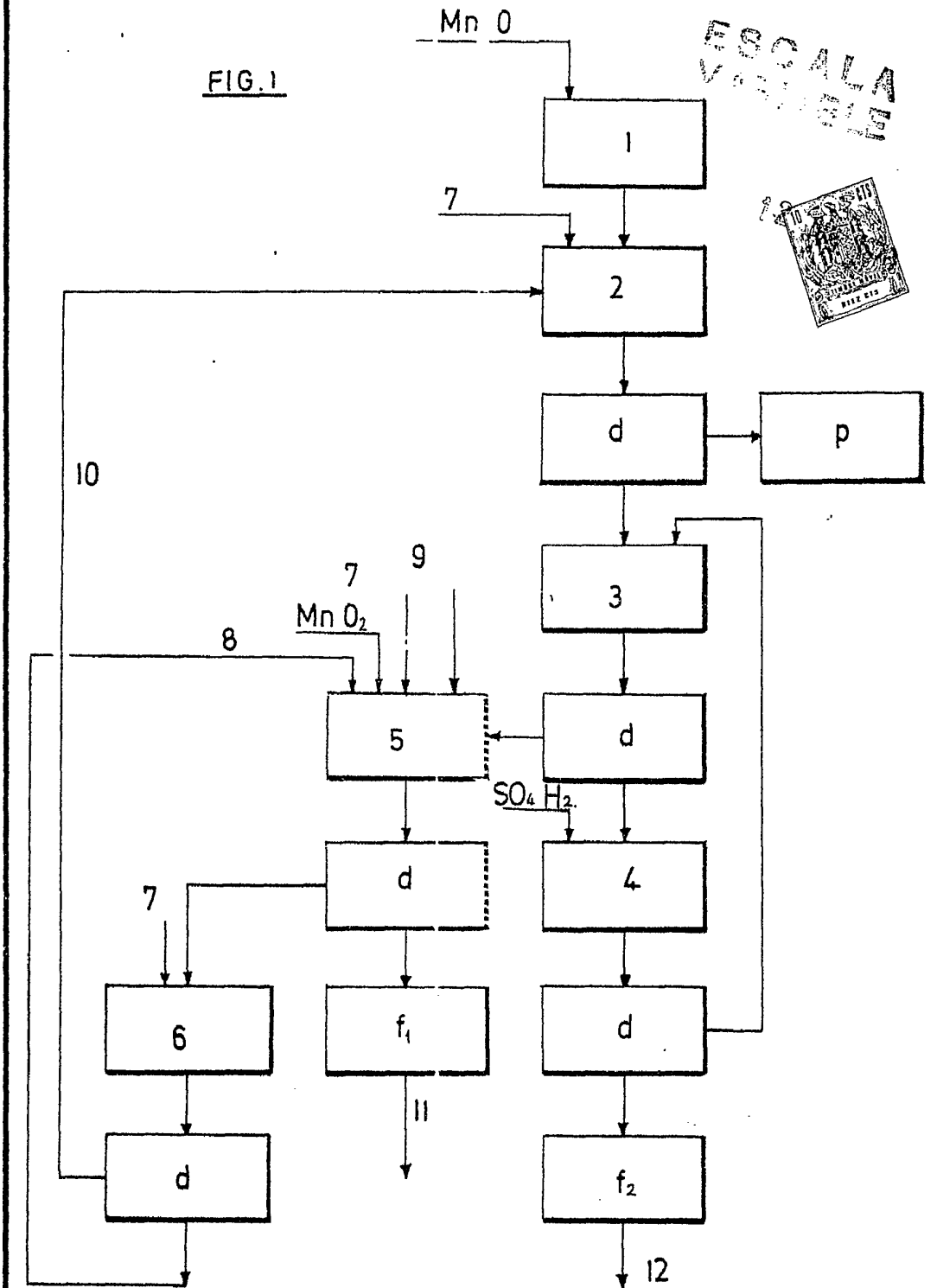
15 ABR. 1975

ASTURIANA DE ZINC, S.A.

A. GOMEZ ACEBS Y MOJER
Firmado: L. García Fernández

407811

FIG. 1

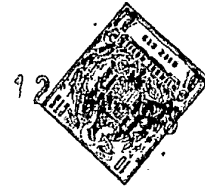


ESCALA



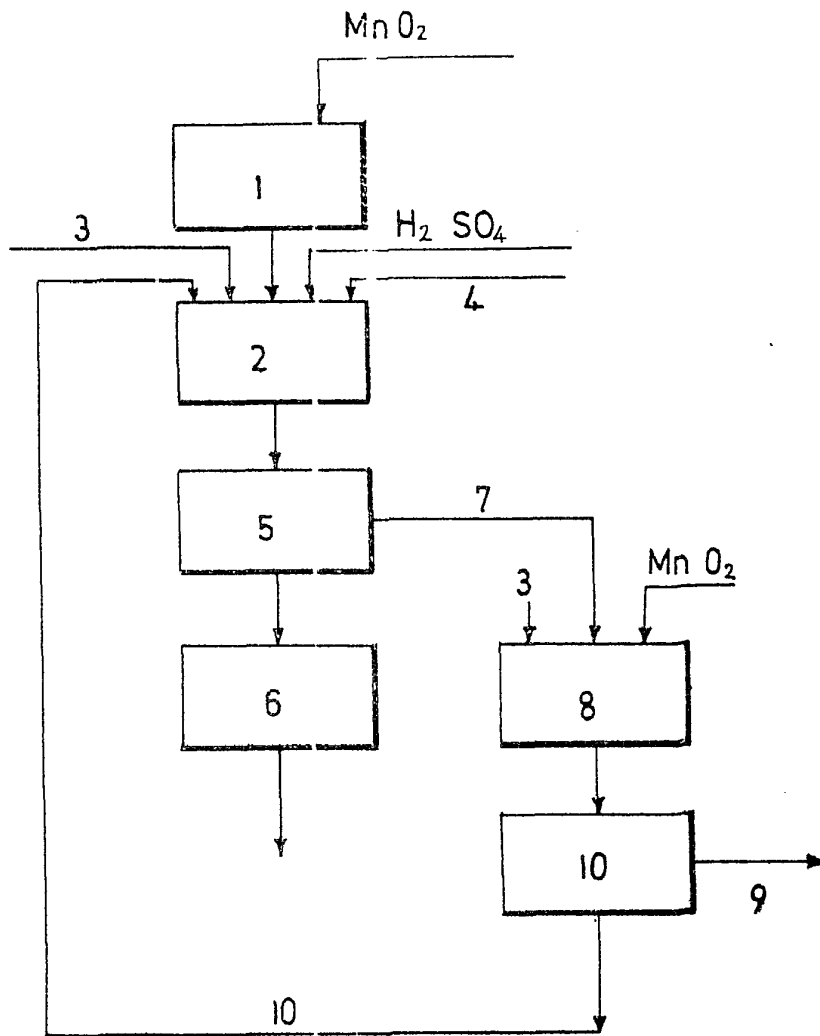
12 JUN. 1973
Madrid
F. GOMEZ ACEVO Y CIA.
Sociedad Filarmónica de Gasteiz

407811



ESCALA
VARIABLE

FIG. 2



12 JUN. 1973

Madrid

I. GOMEZ ACELLO Y BODEY
p. p. Firmados L. Garcia Fernández