

Int. Cl.: B01D; C22B

CONCEDIDA
PATENTE
DE
INVENCION
13 NOV. 1976

por "UN PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DEL RESIDUO DE FACTORIA DE CINCO", a favor de la firma canadiense COMINCO LTD., residente en 200 Granville Square, Vancouver, British Columbia (Canadá).

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

La invención se refiere a un método hidrometalúrgico perfeccionado para el tratamiento de residuos de factorias de cinc, para obtener una solución de sulfato de cinc sustancialmente libre de hierro.

5. La lixiviación de los minerales o concentrados de cinc es un método bien conocido para suministrar una solución de sulfato de cinc, de la cual el cinc puede ser recuperado por electrólisis. Sin embargo, una parte sustancial del cinc que está en el material que se está lixivando permanece, principalmente en forma de ferrita de cinc, en un residuo no disuelto que debe ser tratado
- 10.

**POOR
QUALITY**

ulteriormente para aportar una recuperación económicamente rentable del cinc que estaba inicialmente presente.

Han sido sugeridos varios métodos para la recuperación de los valores de cinc de estos residuos, por ejemplo,

5. pelo, tostar el residuo con ácido sulfúrico concentrado para solubilizar el valor de cinc. También, lixiviar el residuo a distintas temperaturas y presiones con ácido sulfúrico, tanto en condiciones oxidantes como reductoras, ha sido también sugerido. Sin embargo, ninguno de estos
10. métodos ha sido encontrado totalmente aceptable, principalmente porque no suministran una recuperación económicamente rentable del contenido de cinc y de azufre de los materiales utilizados para suministrar condiciones reductoras o para neutralizar el exceso de ácido.

15. De conformidad con esta invención, se aporta un proceso para el tratamiento de los residuos de las factorías de cinc con ácido sulfúrico que comprende: la lixiviación del residuo en una primera etapa, de lixiviación con ácido sulfúrico a presión atmosférica y a una temperatura superior a aproximadamente 50°C, en presencia de un exceso de un reductor de sulfuro en partículas tal como el sulfuro de cinc concentrado, con lo cual el hierro férrico en el residuo es reducido al estado ferroso, formando así una lechada de solución de sulfato cinc conteniendo un exceso de ácido sulfúrico y que tiene hierro ferroso y otras impurezas tales como germanio, indio, galio, antimonio y arsénico disueltas en la misma, y una mezcla de sólidos conteniendo residuo no disuelto de cinc, residuo conteniendo plomo insoluble y sulfuro de cinc sin
- 20.
- 25.

- reaccionar; separación de la solución de la mezcla de sólidos; lixiviación de la mezcla de sólidos en una segunda etapas de lixiviación de residuo a presión atmosférica a una temperatura superior a aproximadamente 60°C con
5. una solución de ácido sulfúrico de contenido de ácido sustancialmente más alto que la solución de ácido de la primera etapa de lixiviación, el reductor de sulfuro en partículas que no ha reaccionado en la primera etapa de lixiviación de residuo aportando las condiciones reductoras
10. para la segunda etapas de lixiviación; tratamiento de la lechada formada durante la segunda etapa de tratamiento del residuo por flotación y la separación entre líquidos y sólidos para separar un producto espumoso que comprende sulfuro de cinc sin reaccionar y azufre elemental, un producto de desecho que comprende ganga y un residuo conteniendo plomo, y una solución ácida; el reciclado de la solución ácida a la primera etapa de lixiviación de residuo;
15. el tratamiento de una parte de la solución de sulfato de cinc separada después de la primera etapa de lixiviación del residuo oxidando una pequeña parte del hierro ferroso de la mencionada parte de la solución; neutralización de esta parte de la solución con roca caliza para precipitar los sólidos conteniendo hierro oxidado, yeso y las impurezas anteriormente mencionadas; separación de los sólidos precipitados de esta parte de la solución; combinación
20. de esta parte con la parte restante de solución de sulfato de cinc que no haya sido tratada como anteriormente; oxidación del hierro ferroso en la solución combinada para precipitar los compuestos de hierro férrico; separación
- 25.

de los compuestos de hierro férrico de la solución resultante de sulfato de cinc; y recuperación de la solución de sulfato de cinc.

- En una realización preferente, esta invención
5. aporta un proceso para el tratamiento de los residuos de las factorías de cinc que se forman al lixiviar el calcinado de cinc con ácido sulfúrico y que comprende: la lixiviación en una primera etapa de lixiviación de residuos con una solución de ácido sulfúrico conteniendo 120 a 140 g/l
 10. de H_2SO_4 a presión atmosférica y a una temperatura entre 60°C y el punto de ebullición de la solución en presencia de un reductor de sulfuro de cinc, con lo cual el hierro férrico contenido en el residuo es reducido al estado ferroso, formando así una lechada de solución de sulfato de
 15. cinc conteniendo aproximadamente 10 a 20 g/l de H_2SO_4 , alrededor de 35 a 45 g/l de hierro ferroso y otras impurezas del grupo del germanio, indio, galio, antimonio y arsénico disueltas en la misma y una mezcla de sólidos conteniendo residuo de factoría de cinc sin disolver, residuo conteniendo
 20. plomo insoluble y reductor de sulfuro de cinc sin reaccionar; espesamiento de la lechada para separar una capa superior de solución de sulfato de cinc clarificada conteniendo el mencionado ácido sulfúrico, hierro ferroso e impurezas no disueltas, de una capa inferior conteniendo la
 25. mezcla de sólidos; lixiviación de la capa inferior así obtenida en una segunda etapa de lixiviación con una solución de sustancialmente más alto contenido de ácido que la solución utilizada en la primera etapa de lixiviación, a presión atmosférica y a una temperatura entre 60°C y el punto

- de ebullición de la solución, el reductor de sulfuro de cinc no reaccionado de la primera etapa de lixiviación suministrando las condiciones reductoras para la mencionada segunda etapa de lixiviación del residuo; tratamiento por
5. flotación de la lechada formada en la segunda etapa de lixiviación del residuo y separación de líquidos de sólidos para separar un producto espumoso constando de sulfuro de cinc sin reaccionar y azufre elemental, un producto residual comprendiendo ganga y un residuo conteniendo plo-
10. mo y una solución ácida; reciclado de esta solución ácida conteniendo sulfato de cinc, hierro ferroso y 120 a 140 g/l de H_2SO_4 hacia la primera etapa de lixiviación de residuo; tratamiento de por lo menos una parte de la solución clarificada de sulfato de cinc de la capa superior de la
15. primera etapa de lixiviación del residuo por oxidación de alrededor de 1 a 7% del hierro ferroso de esta parte de la solución; neutralización de esta parte de la solución con roca caliza a un pH aproximado de 4,5 para precipitar los sólidos conteniendo hierro oxidado, yeso y las otras
20. impurezas mencionadas; separación de los sólidos precipitados de esta parte de la solución de sulfato de cinc; combinación de esta parte con el resto de la solución de sulfato de cinc no tratado del modo anterior; oxidación del hierro ferroso de la solución combinada para precipitar los compuestos de hierro férrico; separación de los
25. compuestos de hierro férrico de la solución de sulfato de cinc resultante; y recuperación de la solución de sulfato de cinc.

De modo preferente, la solución de sulfato de

cinc es devuelta a la etapa de lixiviación de calcinado de cinc para la reacción del ácido sulfúrico contenido en la misma con calcinado de cinc y recuperación de la solución neutra de sulfato de cinc.

5. De modo conveniente, la solución ácida de la segunda etapa de lixiviación suministra el ácido sulfúrico utilizado para la primera etapa de lixiviación del residuo.

- De modo conveniente, el sulfuro de cinc no reaccionado conteniendo material y azufre elemental separado en la etapa de flotación son alimentados a un tostador en el cual es calcinado mineral de cinc.
- 10.

Preferentemente, el ácido sulfúrico utilizado en la segunda etapa de lixiviación del residuo es reforzado con ácido sulfúrico concentrado.

15. Preferentemente, por lo menos un tercio aproximadamente de la solución de sulfato de cinc, separada de la mezcla de sólidos después de la primera etapa de lixiviación de residuo, preferentemente como capa superior de la solución clarificada, es neutralizado para precipitar las impurezas, y la parte de la solución que no esté siendo tratada a través de una derivación neutralizadora, para combinarse con la solución purificada, antes de entrar en la etapa en que el hierro ferroso es oxidado y precipitado en forma de hierro férrico.
- 20.

25. De modo conveniente, la lechada procedente de la primera etapa de lixiviación del residuo es tratada, antes de separar la mezcla de sólidos como por ejemplo por espesamiento, con óxido de cinc o con calcinado de cinc para hacer disminuir el ácido en la lechada a alrededor de 2 a

3 g/l de H_2SO_4 y se purifica una solución clarificada de sulfato de cinc conteniendo 2 a 3 g/l H_2SO_4 , aproximadamente 35 a 45 g/l de hierro ferroso y otras impurezas disueltas.

5. Preferentemente, el reductor de sulfuro de cinc es un concentrado de cinc en partículas que ha sido molido antes de ser adicionado a la primera etapa de lixiviación del residuo.

10. Preferentemente, el hierro ferroso en solución de después de la separación de sólidos, precipitado en la etapa de neutralización con roca caliza, es oxidado en un autoclave para precipitar hematita, en una reacción que aumenta la acidez de la solución que contiene sulfato de cinc a alrededor de 60 a 70 g/l de H_2SO_4 , y la hematita es recuperada.

15. En el proceso de la presente invención, la lixiviación de los residuos de factoría de cinc se realiza en dos etapas a presión ambiente en condiciones reductoras y a una temperatura próxima al punto de ebullición de la solución. La reducción del hierro férrico es aportada por un exceso de sulfuro de cinc en partículas, conteniendo materiales tales como concentrado de cinc, que es adicionado a la primera etapa de lixiviación. Los sólidos separados después del primer tratamiento de lixiviación son tratados ulteriormente en la segunda etapa de lixiviación.

20. Una etapa de flotación extrae a continuación el concentrado de cinc y el azufre elemental formado durante la lixiviación, dejando un residuo que contiene plomo y plata. El residuo conteniendo plomo es separado de la solución que es

25.

- a continuación devuelta a la primera etapa de lixiviación. La solución de sulfato de cinc descargada por la primera etapa de lixiviación del residuo y que contiene hierro ferroso y otras impurezas y aproximadamente un exceso de 10 a 20 g/l de ácido sulfúrico es separada de los sólidos y neutralizada a continuación, totalmente o en parte, en una o dos etapas, con roca caliza para precipitar las impurezas. El hierro ferroso que queda en la solución y el exceso de ácido sulfúrico es dirigido hacia la lixiviación del mineral calcinado o del concentrado, de cuya etapa se deriva el residuo de factoria de cinc tratado con este proceso y la solución de sulfato neutro de cinc.

- El proceso será ahora descrito detalladamente, haciéndose referencia al diagrama de proceso de fabricación adjunto, que también indica el proceso ya que está relacionado con el tratamiento más general del concentrado de cinc.

- El concentrado de sulfuro de cinc 10 es calcinado en el horno de tostación 11 con liberación de anhídrido sulfuroso 12. El concentrado calcinado 13 es tratado de modo convencional en un recipiente primario de lixiviación 14 con ácido sulfúrico obtenido de dos corrientes, el ácido de retorno 15, conteniendo alrededor de 140 g/l de H_2SO_4 , desde células electrolíticas y el ácido reciclado 16, conteniendo aproximadamente 60 a 70 g/l de H_2SO_4 , del proceso de la presente invención. La lechada 17 del recipiente primario de lixiviación 14 pasa al separador de sólidos-líquidos 18, desde el cual la solución neutra de sulfato de cinc 19 es dirigida a la purificación para ser

- utilizada como alimentación a las células electrolíticas. El residuo de factoría de cinc 20, que es tratado según el proceso de la presente invención, ontra primero en el recipiente de lixiviación de residuo 21 donde es lixivado
5. con una solución de ácido sulfúrico conteniendo aproximadamente 120 a 140 g/l de H_2SO_4 a presión atmosférica y a una temperatura entre 60°C y el punto de ebullición de la solución en presencia de un reductor en forma de sulfuro de cinc concentrado. El ácido sulfúrico es reci-
10. clado desde el proceso y entra en el recipiente 21 a través de la tubería 22, en tanto que la entrada del concentrado de cinc está indicada por la flecha 23.

- La lechada descargada por el recipiente 21 comprende una solución de sulfato de cinc conteniendo 10 a
15. 20 g/l de H_2SO_4 , 35 a 45 g/l de hierro ferroso, impurezas disueltas tales como germanio, indio, galio, antimonio y arsénico y sólidos no disueltos. Sigue la tubería 24 al espesador 25 para la separación en una capa superior de solución clarificada y una capa inferior conteniendo los sólidos no disueltos. Opcionalmente, la lechada puede seguir la tubería 47 hacia el neutralizador previo 48, como se expone a continuación y desde este punto
20. al espesador 25. La capa inferior del espesador, que contiene residuo de factoría de cinc sin disolver, ganga y sólidos insolubles generalmente conocidos como residuo de plomo así como el concentrado de cinc sin reaccionar, se desplaza a través de la tubería 26 hacia un
25. segundo recipiente de lixiviación de residuo 27. El ácido de retorno (de las células electrolíticas) que puede

- ser reforzado con ácido sulfúrico concentrado, entra en el recipiente 27 por la tubería 28. En este recipiente hay otra extracción de cinc y de hierro del residuo, en condiciones de reducción aprotadas por el concentrado de cinc.
5. A causa de la separación de la solución clarificada y de la adición del ácido de retorno, la solución del recipiente 27 tiene un contenido sustancialmente más alto de ácido y más bajo de cinc y de hierro que la solución del recipiente 21. Los compuestos más refractarios, tales como la
10. plumbhojarosita, son descompuestos. La lechada descargada por el recipiente 27 contiene aproximadamente de 120 a 140 g/l de H_2SO_4 y casi todo el hierro está en solución en estado ferroso. Esta lechada se desplaza a través de la tubería 29 a la célula de flotación 30 donde el sulfuro de cinc concentrado sin reaccionar y el azufre elemental formado por la reacción reductora son separados como producto de espumado. El residuo de plomo y la ganda quedan con los desechos. En esta etapa se utiliza una tecnología de flotación ya conocida. El producto de espumado se
15. desplaza a través de la tubería 31 al separador de sólidos-líquidos 32 del cual el azufre elemental y el sulfuro de cinc no reaccionado concentrado pueden ser alimentados al horno de tostación 11 y al subsiguiente proceso para la recuperación de los valores de metal y de azufre.
20. De este modo se evita la oxidación de estos valores de azufre para formar un sulfato de producto de desecho. El líquido que contiene la solución de sulfato de cinc y el ácido sulfúrico libre sale del separador 32 a través de la tubería 33 para ser devuelto directamente al recipient-
- 25.

- te de lixiviación 21 o a través de las tuberías 39, 35, del espesador 26 y de la tubería 32 como está representado. Los desechos de la célula de flotación 30 son dirigidos a través de las tuberías 34 y 35 al espesador 36, desde
5. donde la capa superior se desplaza hacia el separador de líquidos-sólidos 37 para la recuperación del plomo y de la plata en un residuo sólido. Estas separaciones permiten una recuperación más económica de los valores de plata y plomo de un residuo no diluido por un exceso de sulfuro de cinc concentrado y también permite el reciclado de los valores de cinc sin acumulación de valores de plomo y plata en el circuito. El líquido de este separador se desplaza a través de las tuberías 38 y 39, y 35 hacia el espesador 36. La solución de la capa superior del espesador de
10. desechos, conteniendo una solución de sulfato de cinc, hierro ferroso y ácido sulfúrico en exceso es devuelta a través de la tubería 22 al recipiente de lixiviación 21.
15. La solución de la capa superior procedente del espesador 25 es tratada para la extracción del hierro y otras impurezas disueltas. La neutralización de la solución, que contiene un exceso de hasta 20 g/l de ácido sulfúrico, y la oxidación del hierro al estado férrico son necesarios. En procesos anteriores del ramo, es usual neutralizar el
20. exceso de ácido sulfúrico con óxido de cinc o concentrado de cinc calcinado. El cinc pasa a la solución como sulfato de cinc pero una parte importante del cinc no es disuelta y puede perderse en el precipitado de hierro. En una modificación del presente proceso, la solución en la lechada procedente del primer recipiente de lixiviación 21 y con-
- 25.

- teniendo aproximadamente 10 a 20 g/l de H_2SO_4 se desplaza directamente a través de la tubería 24 al espesador 25 para la extracción de los sólidos y desde este punto a través de la tubería 40 al tratamiento de neutralización
5. con roca caliza en el recipiente 41 para precipitar las impurezas disueltas. En otra modificación del proceso, la lechada procedente del recipiente de lixiviación del residuo 21 fluye a través de la tubería 47 al neutralizar
10. previo 48 en el cual se adiciona óxido de cinc o calcinado de cinc en cantidad suficiente para disminuir la acidez de la lechada hasta alrededor de 2 a 3 g/l de H_2SO_4 y desde este punto a través de la tubería 49 al espesador 25. El recipiente 48 posee un pequeño agitador. El uso de un óxido de cinc finamente dividido o de partículas de calcinado de cinc asegura una rápida neutralización. La cantidad de agente neutralizante es determinada por medio de determinaciones de acidez antes y después del recipiente
15. 48. El residuo formado en esta neutralización es separado con el primer residuo de lixiviación hacia el interior del espesador 25, capa baja, y se hace avanzar a través de la tubería 40 la solución clarificada que contiene alrededor
20. de 2 a 3 g/l de H_2SO_4 . La neutralización de sólo una parte del exceso de ácido en la lechada para mantener un exceso de 2 a 3 g/l de H_2SO_4 en la lechada que entra en el espesador 25 evita la precipitación de la solución, en esta
25. etapa, de impurezas, disueltas que deben ser extraídas por el tratamiento con roca caliza. Se evita el reciclado de estas impurezas por precipitación y separación con la capa baja del espesador y a continuación la disolución en

ácido añadido a la segunda etapa de lixiviación del residuo.

- La solución de la capa alta del espesador 25 fluye a través de la tubería 40 para ser parcial o totalmente neutralizada en el recipiente 41. Aquí, se añade un agente neutralizante tal como roca caliza para llevar la solución a un pH 4,5 aproximadamente. Se permite que un poco de hierro, aproximadamente 1 a 7% del hierro contenido en la solución, sea oxidado y precipitado. Las impurezas tales como el germanio, indio, galio, antimonio y arsénico son precipitados conjuntamente con este hierro y el yeso que se forma en la neutralización de la roca caliza. La cantidad de roca caliza necesaria puede ser disminuida por neutralización previa con óxido de cinc o calcinado de cinc en el recipiente 48. La precipitación en dos etapas, como descrita por S. Tsunoda y colaboradores en el documento A 73-65 de la Metallurgical Society of AIME permite la recuperación económica del germanio, indio y galio, así como de un producto de yeso relativamente puro. El precipitado es extraído de la solución en el separador de líquido-sólido 42, en tanto que la solución conteniendo hierro férrico y cinc se desplaza a través de la tubería 43 al recipiente de oxidación y precipitación 44. Sin esta precipitación y extracción, las impurezas se acumulan en las soluciones cíclicas hasta formar concentraciones inadmisibles. Su nivel puede ser mantenido suficientemente bajo si parte de la solución procedente del espesador 25 es neutralizada en el recipiente 41. En este caso, la solución no tratada puede
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

fluir a través del by-pass 45.

5. En el recipiente 44, el hierro es oxidado al estado férrico siendo precipitado en forma de hematita, goetita, jarosita o sulfato básico de hierro. Un proceso anterior en el ramo, por ejemplo, el de la patente canadiense 724.592 para formar sulfato básico de hierro, el de la patente canadiense 873.262 para formar goetita o el de la patente canadiense 787.853 para formar jarosita puede ser utilizado. Preferimos precipitar hierro férrico en forma de hematita según el proceso descrito en el Metallurgical Society Paper A73-65, en el cual el hierro es oxidado y precipitado a presión para formar hematita en una solución moderadamente ácida. Después de la extracción del precipitado de hierro del separador líquidos-sólidos 46, 10. la solución de sulfato de cinc conteniendo ácido sulfúrico (aproximadamente 60 a 70 g/l de H_2SO_4 con precipitación de hematita) y aproximadamente 1 a 5 g/l de Fe es devuelta al recipiente de lixiviación primaria 14 a través de la tubería 16. 15.

20. La marcha preferente del proceso, excepto la etapa de neutralización previa será ahora descrita más detalladamente y será relacionada con las composiciones dadas en la tabla 1.

Tabla 1

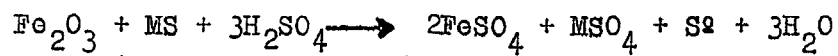
25. Composición típica de sólidos (%) y soluciones (g/l)
Proceso de lixiviación de residuos de factoría
DE CINC

	Zn	Pb	% Fe	% S	H ₂ SO ₄
Alimentación a la primera etapa de lixiviación					
Residuo de cinc de factoría					
5.	(%)	19,7	5,9	31,4	-
	Concentrado de cinc (%)	53	1,5	8,0	33,0
	Acido de retorno (g/l)	50	-	-	150
Productos					
Primera capa superior de espesador de lixiviado					
10.	(g/l)	85,1	0	36,7	15
Residuo plomo y plata					
	(%)	4,7	30,1	2,7	25,3
	Sólidos de flotación (%)	30,7	0,8	8,1	59,9
Residuo de neutralización					
15.	una sola etapa (%)	1,9	0	2,8	-
	Precipitado de hematita (%)	0,6	0	59,0	-
Solución de la hematita					
	pptn (g/l)	81,8	0	3,35	59,3

20. El azufre indicado para el concentrado de cinc está principalmente en forma de bivalente activo en compuestos tales como FeS, ZnS y PbS. El azufre en el residuo de plomo y plata es primariamente un sulfato, en tanto que el azufre en los sólidos de flotación es primariamente reductor concentrado de cinc sin reaccionar y azufre elemental.
- 25.

La lixiviación con ácido caliente del residuo de factoría de cinc se realiza en un depósito con agita-

5. ción a aproximadamente 95 °C. La cantidad de concentrado de cinc que es añadida a la solución lixivadora suministra normalmente aproximadamente 1,2 a 1,4 veces el azufre estequiométrico en sulfuro que se necesita para reducir el hierro férrico del residuo al estado ferroso, según la reacción de la ecuación:



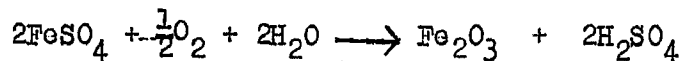
10. El licor lixivador para esta primera etapa de lixiviación del residuo de cinc de factoría es la solución derivada de la segunda etapa de lixiviación, después de haber sido extraídos el exceso de concentrado de cinc, el azufre elemental y el residuo que contiene plomo y plata. Contiene aproximadamente 120 a 140 g/l de H_2SO_4 . Hemos observado que cuando se adiciona insuficiente sulfuro de azufre en la primera etapa de lixiviación, algo de sulfato férrico permanece en solución. Durante la extracción de hierro más adelante en el proceso, este sulfato férrico tiende a formar un precipitado que es relativamente difícil de separar por filtración o por medio de sedimentación.
15. Sin embargo, una gama entre 1,0 y 1,6 veces el requerimiento estequiométrico de azufre en forma sulfurosa es generalmente aceptable. En la primera etapa de lixiviación del residuo, aproximadamente 75 a 80% de la ferrita es disuelta en alrededor de 2 horas. Hemos observado que el tiempo de disolución es más corto y el exceso necesario de reductor es menor si el concentrado de cinc, que es normalmente un producto de flotación de alrededor del 80% inferior a la malla 200 (74 micrones de diámetro) es molido para disminuir el tamaño de partícula, es decir, a
- 20.
- 25.

- alrededor de menor de la malla 325 (44 micrones de diámetro) aproximadamente el 90%, antes de ser adicionado a la primera etapa de lixiviación del residuo. La lechada que sale de esta etapa contiene 10 a 20 g/l de exceso de H_2SO_4 suficiente para mantener el cinc disuelto en solución. El tratamiento de la lechada en un espesador da como resultado una capa superior que es una solución conteniendo aproximadamente 70 a 90 g/l de cinc y alrededor de 30 a 45 g/l de hierro ferroso.
- 5,
10. Los sólidos en la capa inferior del espesador, comprendiendo sulfuro concentrado de cinc no consumido, azufre elemental, residuo de cinc de factoría no diherido, residuo insoluble de plomo y ganga, son tratados en una segunda etapa de lixiviación con ácido caliente. Aquí, se aumenta la acidez por la adición del ácido de retorno de las células electrolíticas, reforzado, en caso necesario, con ácido sulfúrico concentrado. Entre 80°C y el punto de ebullición de la solución y a presión atmosférica, el empleo de suficiente ácido reforzado para suministrar 120 a 140 g/l de ácido sulfúrico libre, completa la disolución de por lo menos 95% del cinc y del hierro del residuo original.
- 15.
- 20.

- La lechada procedente de la segunda etapa de lixiviación de residuo es tratada por flotación para separar el azufre elemental y el concentrado de sulfuro de cinc adicionado no consumido del residuo conteniendo plomo y plata. Estos valores de metal son recuperados más económicamente de los desechos de flotación. También, el concentrado de cinc no consumido puede ser devuelto a los hor-
- 25.

- nos de tostación del tratamiento primario sin reciclar los valores de plomo y plata. Con el espesamiento y el secado de los desechos de la célula de flotación, se obtiene un residuo de plomo conteniendo aproximadamente 30% de
5. Pb, 3% de Fe y 5% de Zn. La composición de este residuo varía con la concentración de los metales y de la ganga insoluble que se encontraba originalmente en el concentrado de cinc. El ácido libre de la solución descargada por la segunda etapa de lixiviación de residuo no es afectado
10. por las separaciones de flotación y de espesador de sólidos. La solución de sulfato de cinc conteniendo 120 a 140 g/l de H_2SO_4 es reciclada a la primera etapa de lixiviación para su reacción con el residuo de factoría de cinc.
15. La solución de la capa superior del espesador después de la primera etapa de lixiviación de residuo también contiene impurezas bajo la forma de germanio, antimonio, etc. Tendrá lugar una acumulación de estas impurezas en la solución de reciclado a menos que sean extraídos.
20. Esta extracción se realiza neutralizando toda o parte de la solución con roca caliza a aproximadamente un pH 4,5, permitiendo que una pequeña parte de hierro ferroso aproximadamente 1 a 7%, se oxide y precipitando conjuntamente estas impurezas con el hierro férrico así formado.
25. Si son altos los niveles de impurezas, la oxidación y precipitación de más hierro promoverá una mayor eliminación. Con la subsiguiente preferida precipitación del hierro en forma de hematita, que se efectúa en una solución fuertemente ácida, puede resultar ventajoso neutralizar

- tan sólo un tercio de la solución de la capa superior procedente del espesador de la primera etapa de lixiviación del residuo. La solución que no está siendo neutralizada pasa a través del bypass del neutralizador para combinarse con la solución neutralizada antes de entrar en la etapa de precipitación del hierro. En trabajo continuo, la solución que entra en la etapa de oxidación y neutralización será neutra o ligeramente ácida (alrededor de 10 g/l de H₂SO₄ libre). El ácido libre formado al producir la hematita por oxidación y precipitación, reacción según la ecuación
- 5.
- 10.



- aumenta la acidez en el auroclave a aproximadamente 60 a 70 g/l de H₂SO₄, asegurando con ello las condiciones para la precipitación de hematita cristalina filtrable.
- 15.

- El proceso según la presente invención ofrece ventajas sobre procesos anteriores del ramo. La digestión del residuo de factoría de cinc en dos etapas de lixiviación reductora es más rápida que la digestión en los procesos lixividores de oxidación o no reductores, siendo más completa que los procesos que utilizan una etapa de lixiviación reductora en combinación con la lixiviación en condiciones oxidantes o no reductores. El empleo del proceso de la presente invención también permite la separación de un volumen sustancial de solución después de la primera etapa de lixiviación y el tratamiento de los compuestos restantes refractarios y difíciles de digerir con más ácido concentrado durante la segunda etapa de lixiviación. Ya que el hierro no es separado ni durante ni des-
- 20.
- 25.

- pués de la segunda etapa de lixiviación, nada del ácido sulfúrico presente en esta lixiviación y en la subsiguiente separación necesita ser neutralizado. Este ácido es devuelto, después de la separación de los sólidos, a la primera etapa de lixiviación de residuo. De este modo, el ácido sulfúrico relativamente concentrado procedente de la segunda etapa de lixiviación de residuo no es conducido a la etapa de neutralización con roca caliza, sino que es útilmente consumido en la primera etapa de lixiviación del residuo. Se obtienen beneficios de lixiviación de la segunda etapa con ácido fuerte sin el correspondiente aumento de consumo de roca caliza durante la neutralización. El concentrado de sulfuro de cinc adicionado que no ha sido consumido y el azufre elemental son devueltos al proceso primario de tostación de concentrado sin reciclar los valores de plomo y plata. Con la preferida precipitación del hierro bajo forma de hematita, no es necesario neutralizar la solución purificada hasta las gamas de pH difíciles de controlar que son necesarias para suministrar una fácil filtración o una rápida sedimentación de precipitados tales como la goetita, la jarosita y el sulfato básico de hierro. El ácido sulfúrico formado durante la oxidación del hierro ferroso es utilizado para la lixiviación del concentrado de cinc tostado.
5. Aunque puede ser utilizado óxido de cinc conteniendo material en la etapa de neutralización para la extracción de germanio, antimonio, etc., se prefiere la roca caliza menos costoso porque los productos de su reacción no contienen metales valiosos que no puedan ser eco-
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

- nómicamente recuperables de los productos de desecho. La introducción del calcinado de óxido de cinc como agente neutralizador en el proceso, en esta etapa, también introduce ferrita de cinc no tratada, contenida en el calcinado, con la consiguiente pérdida de valores de cinc para los sólidos separados.
- 5.

REIVINDICACIONES

- Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente británica nº 40112/74 del 13 Septiembre de 1974.
- 10.

1. Un procedimiento para el tratamiento del residuo de factoría de cinc, formado al lixiviar calcinado de cinc con ácido sulfúrico, caracterizado por comprender las etapas de: lixiviación del residuo en una primera etapa de lixiviación con una solución de ácido sulfúrico a presión atmosférica y a una temperatura superior a aproximadamente 60°C, en presencia de un reductor de sulfuro de cinc en exceso, con lo cual el hierro férrico del residuo es reducido al estado ferroso, formando así una lechada de solución de sulfato de cinc conteniendo ácido sulfúrico en exceso y teniendo hierro ferroso y otras impurezas del grupo del germanio, galio, indio, antimonio, y arsénico disueltas en la misma, y una mezcla de sólidos conteniendo residuo de cinc no disuelto, residuo insoluble conteniendo plomo y sulfuro de cinc no reaccionado; separación de la solución de la mezcla de sólidos; Lixiviación de la mezcla de sólidos en una segunda etapa de lixiviación de residuo a presión atmosférica y a una temperatura superior a aproxi-
- 15.
- 20.
- 25.

- madamente 60°C con una solución de ácido sulfúrico que sea de contenido de ácido sustancialmente más elevada que la solución de ácido utilizada en la primera etapa de lixiviación, el sulfuro de cinc no reaccionado de la primera etapa de lixiviación del residuo suministrando las condiciones reductoras en la segunda etapa de lixiviación del residuo; tratamiento de la lechada formada en la segunda etapa de lixiviación del residuo por flotación y separación de líquidos-sólidos, para separar un producto de espuma comprendiendo sulfuro de cinc no reaccionado y azufre elemental, un producto de desecho comprendiendo ganga y un residuo conteniendo plomo y una solución ácida; reciclado de la solución ácida a la primera etapa de lixiviación de residuo; tratamiento de por lo menos una parte de la solución de sulfato de cinc separada después de la primera etapa de lixiviación del residuo oxidando una pequeña parte del hierro ferroso de la mencionada parte de la solución; neutralización de esta parte de la solución con roca caliza para precipitar los sólidos conteniendo hierro oxidado, yeso y las otras impurezas mencionadas; separación de los sólidos precipitados de esta parte de la solución; combinación de esta parte con la parte restante de solución de sulfato de cinc no tratada de este modo; oxidación del hierro ferroso en la solución combinada para precipitar los compuestos de hierro férrico; separación de los compuestos de hierro férrico de la solución de sulfato de cinc resultante; y recuperación de la solución de sulfato de cinc.

2. Un procedimiento según la reivindicación an-

- terior, caracterizado por comprender las etapas de: lixiviación del residuo en una primera etapa de lixiviación del residuo con una solución de ácido sulfúrico conteniendo 120 a 140 g/l de H_2SO_4 a presión atmosférica y a una temperatura entre 60°C y el punto de ebullición de la solución en presencia de un exceso de un reductor de sulfuro de cinc, con lo cual el hierro férrico es reducido al estado ferroso en la solución, formado así una lechada de solución de sulfato de cinc conteniendo alrededor de 10 a 20 g/l de H_2SO_4 , aproximadamente 35 a 45 g/l de hierro ferroso y otras impurezas del grupo germanio, indio, galio, antimonio y arsénico disueltas en la misma y una mezcla de sólidos conteniendo residuo de factoría de cinc no disuelto, residuo insoluble conteniendo plomo y reductor de sulfuro de cinc sin reaccionar; espesamiento de la lechada para separar una capa superior de solución de sulfato de cinc clarificada conteniendo el mencionado ácido sulfúrico, hierro ferroso e impurezas disueltas, de una capa inferior conteniendo la mezcla de sólidos, lixivando la capa inferior así obtenida en una segunda etapa de lixiviación del residuo con una solución que sea sustancialmente de más alto contenido de ácido que la solución de ácido utilizada en la primera etapa de lixiviación de residuo, a presión atmosférica y a una temperatura entre 60°C y el punto de ebullición de la solución, el reductor de sulfuro de cinc sin reaccionar de la etapa primera de lixiviación del residuo suministrando las condiciones reductoras en la mencionada segunda etapa de lixiviación del residuo; tratamiento de la lechada formada en la segunda etapa de lixi-
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.

- viación del residuo por flotación y separación de líquidos-sólidos, para separar un producto de espuma comprendiendo sulfuro de cinc sin reaccionar y azufre elemental, un producto de desecho comprendiendo ganga y un residuo conteniendo plomo y una solución ácida; reciclado de esta solución ácida conteniendo sulfato de cinc, hierro ferroso y 120 a 140 g/l de H_2SO_4 a la primera etapa de lixiviación del residuo; tratamiento de por lo menos una parte de la capa superior de solución de sulfato de cinc clarificada de la primera etapa de lixiviación del residuo oxidando aproximadamente 1 a 7% del hierro ferroso en esta parte de la solución; neutralización de esta parte de la solución con roca caliza a aproximadamente un pH 4,5 para precipitar los sólidos conteniendo hierro oxidado, yeso, y las otras impurezas mencionadas; separación de los sólidos precipitados de esta parte de la solución de sulfato de cinc; combinación de esta parte con el resto de la capa superior de la solución de sulfato de cinc no tratada de este modo; oxidación del hierro ferroso en la solución combinada para precipitar los compuestos de hierro férrico; separación de los compuestos de hierro férrico de la solución de sulfato de cinc resultante; y recuperación de la solución de sulfato de cinc.
5. 10. 15. 20. 25.
3. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la solución de sulfato de cinc obtenida después de la separación de los compuestos de hierro férrico es devuelta a la etapa de lixiviación del calcinado de cinc para la reacción del ácido sulfúrico contenido en la misma con calcinado de cinc y recuperación de

la solución neutra de sulfato de cinc.

5. 4. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la solución ácida de la segunda etapa de lixiviación del residuo suministra el ácido sulfúrico utilizado en la primera etapa de lixiviación del residuo.

10. 5. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque el sulfuro de cinc no reaccionado y el azufre elemental separados en la etapa de flotación son secados y alimentados a un horno de tostación en el cual es calcinado el concentrado de cinc.

15. 6. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado porque el ácido sulfúrico utilizado en la segunda etapa de lixiviación del residuo es reforzado con ácido sulfúrico concentrado.

20. 7. Un procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque por lo menos una tercera parte de la solución de sulfato de cinc separada de la mezcla de sólidos después de la primera etapa de lixiviación del residuo es neutralizada para precipitar las impurezas y la parte de la solución que no es así tratada pasa a través de un bypass del neutralizador para combinarse con la solución purificada antes de entrar en la etapa en la cual el hierro ferroso es oxidado y precipitado en forma de hierro férrico.

25.

8. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque por lo menos una tercera parte de la capa superior de solución clarificada de sulfato de cinc procedente de la primera etapa de lixiviación del residuo

es neutralizada para precipitar las impurezas, y la parte de la solución que no está siendo tratada pasa a través de un bypass del neutralizador, para combinarse con la solución purificada antes de entrar en la etapa en que el hierro ferroso es oxidado y precipitado en forma de hierro férrico.

5. 9. Un procedimiento según la reivindicación 7 u 8 caracterizado porque toda la mencionada solución de sulfato de cinc es neutralizada con roca caliza para precipitar las mencionadas impurezas.

10. 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la lechada de la primera etapa de lixiviación del residuo es tratada, antes de la separación de la mezcla de sólidos, con óxido de cinc o calcinado de cinc para neutralizar, sin precipitar otras impurezas ya mencionadas, parte del mencionado exceso de ácido sulfúrico.

15. 11. Un procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque la lechada procedente de la primera etapa de lixiviación del residuo es tratada, antes de la separación de la mezcla de sólidos, con óxido de cinc o calcinado de cinc para disminuir el ácido en la lechada hasta aproximadamente 2 a 3 g/l de H_2SO_4 , y es purificada una solución de sulfato de cinc clarificada conteniendo 2 a 3 g/l de H_2SO_4 , aproximadamente 35 a 45 g/l de hierro ferroso y otras impurezas.

20. 12. Un procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el hierro ferroso en solución después de la separación de sólidos precipitados en la neu-

tralización con roca caliza es oxidado en una autoclave para precipitar hematita, en una reacción que eleva la acidez de la solución conteniendo sulfato de cinc hasta aproximadamente 60 a 70 g/l de H_2SO_4 , siendo recuperada la hematita.

5.

13. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el reductor de sulfuro de cinc está constituido por concentrado de cinc en partículas que se moliden antes de ser adicionado a la primera etapa de lixiviación del residuo.

10.

14. Un procedimiento para el tratamiento del residuo de factoría de cinc.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 27 páginas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

15.

Madrid, a 12 Septiembre de 1975.

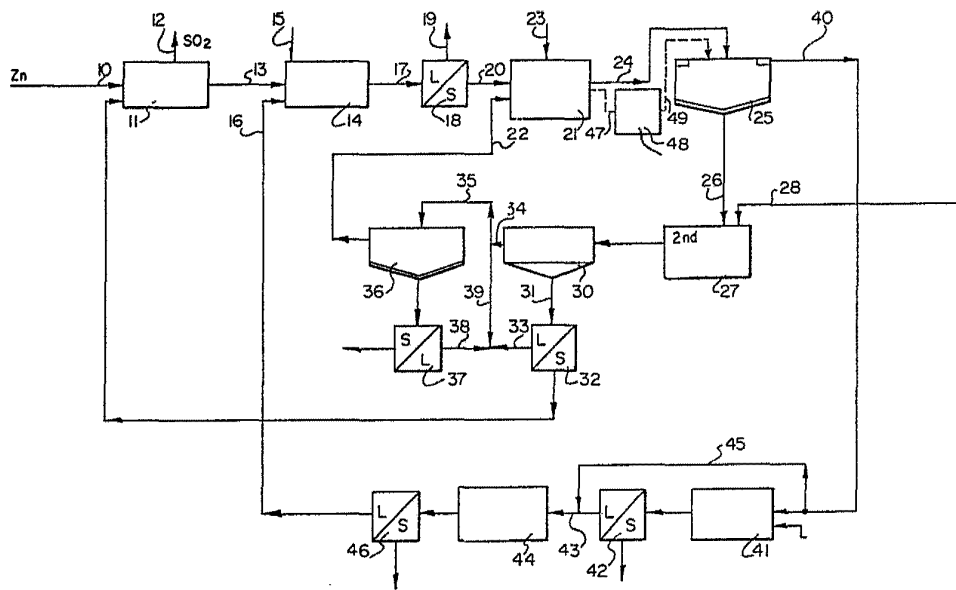
p.a.

JAIME ISEAN

p. a.

Firmado: JOSE L. MORA

File No 2278-74



Madrid, a 12 SET. 1975

p. a.

JAMIE
P. P.
[Signature]

Firmado: JOSE L. MORR