



PATENTE DE INVENCION

19	ES	11	NUMERO	458091	10	A I
21		22	FECHA DE PRESENTACION	22 Abril 1977		

30	PRIORIDADES:	32	FECHA	33	PAIS
31	NUMERO				
	P 26 18 630.1		28 Abril 1976		República Federal Alemana

47	FECHA DE PUBLICIDAD	51	CLASIFICACION INTERNACIONAL	62	PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
			G22B		

64	TITULO DE LA INVENCION
	"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ZINC"

71	SOLICITANTE (S)
	KLOCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AKTIENGESELLSCHAFT y ENAF, EMPRESA NACIONAL DE FUNDICIONES

DOMICILIO DEL SOLICITANTE	5 Köln 80, Deuts-Mülheimer-Strasse 111 - Rep.Federal Alemana Casilla 4301 - La Paz (Bolivia)
---------------------------	---

72	INVENTOR (ES)
	1) Dipl.-Ing. ROBERT WEIGEL, de nacionalidad alemana 1) y 2) han cedido sus 2) Ing. Jorge Lera-Patino, de nacionalidad boliviana derechos a los solici- tantes.

73	TITULAR (ES)
	Las mismas solicitantes

74	REPRESENTANTE
	D. PABLO AGUDO OBRIGON

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE ZINC".

Memoria descriptiva

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de zinc a base de minerales de zinc oxidados y/o concentrados tostados de sulfuro de zinc, los cuales se lixivian, sometiéndose los resultantes residuos de lixiviación a un proceso de volatilización pirometalúrgico.

5

La obtención del zinc por vía técnica mediante lixiviación y electrólisis, desde su invención a principios de siglo, ha ido ganando en importancia, sobre todo al descubrirse las características favorables que para dicho tratamiento presentan preferiblemente aquellos concentrados de mineral con un contenido de zinc muy elevado y un grado especialmente destacado de pureza en cuanto a impurezas. Como "impurezas" en el sentido de la obtención de zinc mediante electrólisis se consideran, en primer lugar, el hierro y el ácido silícico así como el arsénico, antimonio, cobalto, níquel, germanio, cloro y flúor. Sin embargo, como estos elementos acompañan, casi sin excepción alguna, al mineral principal del zinc, la blanda de zinc, el problema a resolver pronto en los pasados 50 años que se aplica técnicamente el proceso de la electrólisis de zinc, era el de eliminar los efectos nocivos de estas "impurezas"

10

15

20

ya que, de lo contrario, producirían anomalías sensibles tanto en el proceso de lixiviación como en la separación electrolítica.

25 Por lo tanto, la rentabilidad del proceso electrolítico para la obtención de zinc depende en gran parte de la eliminación eficaz de las impurezas durante las etapas de la tostación y lixiviación.

30 Al principio de la aplicación técnica del proceso de electrólisis, cuando eran todavía disponibles minerales de zinc y concentrados de mineral especialmente puros y de alta calidad, y la contaminación sin reparos del medio ambiente mediante el depósito de residuos no llevaba consigo gastos económicos importantes, la clásica lixiviación neutra cumplía todas las necesidades.

35 Sin embargo, en vista de la necesidad de fundir en medida creciente blindas con un contenido elevado, por ejemplo, de hierro, añadiéndose a este hecho el problema de posibles variaciones en la composición del mineral, la aplicación del proceso de electrólisis era problemática y, en determinados casos, incluso resultaba prohibitiva por razones económicas.

40 Esta problemática comienza ya con la lixiviación primaria del material de tostación utilizado, puesto que en el tratamiento de los óxidos de zinc con ácido sulfúrico diluido, el hierro anteriormente disuelto es precipitado, al disminuir el grado de acidez hasta pH 3 - 4, después de haber

oxidado, en forma de hidróxido de hierro. Al mismo tiempo, en la floculación del hidróxido de hierro se precipita gran parte de los metales acompañantes que producen impurezas, tales como As, Sb y Co. Sin embargo, para lograr este efecto decisivo, es necesario añadir posteriormente un exceso de material de tostación, que depende de la cantidad de impurezas y del hierro, con la consecuencia inevitable de que ya no se disuelve el óxido de zinc contenido en este exceso. Por tal motivo, la recuperación asciende a un valor de aprox. 70 % hasta 90 % como máximo de la alimentación de zinc, por lo que se producen residuos de lixiviación con cantidades inadmisibles de zinc no disuelto.

Con el fin de evitar gastos producidos por pérdidas de metal, se ha propuesto también mejorar el proceso hidrometalúrgico en la planta de lixiviación hasta obtener valores de recuperación de más de 90 % . En el pasado, se ha podido lograr este objetivo mediante la introducción de varias etapas de lixiviación consecutivas con condiciones de lixiviación y precipitación modificadas, en las que las concentraciones de ácidos y las temperaturas son, en parte, mucho más elevadas y se añaden medios de oxidación en forma de gas. Fue posible realizar este proceso sobre todo después de descubrir que se pueden precipitar cantidades considerables de hierro disuelto en la solución en forma de jarosita y goethita, y como residuo con buenas posibilidades de fil

tración, siempre que existen determinadas condiciones.

75 Sin embargo, estos procedimientos presentan el inconveniente de que el proceso de lixiviación en varias etapas exige gastos de inversión y operación enormes. Así, por ejemplo, el líquido de lixiviación cuya concentración está pre-
80 determinada por leyes teóricas, tiene que ser espesado en una instalación de evaporación separada hasta llegar a la concentración necesaria y mucho más elevada. Por otra parte, los múltiples procedimientos de lixiviación hacen necesaria la
instalación de equipos mucho más complejos en la planta de lixiviación de por sí, con lo que la situación en cuanto al control y mando de la operación se presenta mucho más difícil.

85 Finalmente, el inconveniente especialmente grave se ha revelado ser, sin embargo, el que el residuo resultante del procedimiento de elaboración de jarosita y/o goshita, destinado para el depósito, constituye unos desechos que
90 originan problemas considerables en cuanto a la protección del medio ambiente dado que contienen elementos nocivos, tales como combinaciones del arsénico, antimonio, talio, bismuto y similares, que son fácilmente lavados por la lluvia y, por esto, contaminan el agua subterránea al tratarse de un depósito abierto. Por este motivo, las plantas para la
95 lixiviación de minerales de zinc en varias etapas están cometidas, hoy en día, a un costo para el depósito admisible

de estos residuos de tal magnitud que ya no existen las ventajas económicas válidas hace algunos años que ofrece el proceso de fundición pirometalúrgico propio.

100 Por consiguiente, se recurrió a un método completamente diferente al adoptar el proceso de tratamiento pirometalúrgico de los residuos de lixiviación. A este respecto, toda una serie de procedimientos de tratamiento han sido propuestos, ensayos y también aplicados a escala industrial.

105 Estos se extienden desde el procedimiento Walz y Renn-Walz hasta los más diversos hornos de cuba, semicuba y de sinte rización , con y sin compresión previa. El objetivo siempre era mejorar la recuperación de zinc en total mediante la combinación del proceso de lixiviación hidrometalúrgico con

110 el de volatilización pirometalúrgico, realizándose la lixiviación y volatilización conjuntamente en un ciclo.

Como se sabe, según el principio utilizado para este procedimiento, el residuo de lixiviación, después de secado, se mezcla con aditivos escorificantes agregándose

115 carbono, se somete a la fundición reductora a temperaturas superiores a 1000 °C - volatilizándose el contenido de zinc en forma de vapor de metal -, se oxida a continuación en la corriente de gas y, finalmente, es recuperado en grupos colectores de polvo.

120 En esta etapa, los componentes metálicos y escorificantes no volátiles forman una fase de fusión completa

constituida por piedra y escoria. El polvo obtenido, muy rico en zinc y con contenido de óxidos y sulfatos, es enviado de nuevo a la etapa de lixiviación.

125

En los años 50, se consideró por primera vez como desfavorable este método de tratamiento ya que el residuo de lixiviación resultante de él se presenta, después del secado, en forma pulverulenta, de granos finísimos, que para el tratamiento térmico posterior necesita preferentemente un tratamiento preliminar, tal como la peletización, el briqueteado o la sinterización, una etapa de proceso ésta que es bastante costosa y aparatosa. Además, todos los grupos de horno mencionados disponen de una capacidad limitada y están dimensionados para los tamaños de plantas de zinc entonces en uso, con una producción de 50 - 80.000 toneladas/año de metal. Por otra parte, los procesos térmicos requieren, en parte, agentes de energía caros, tales como coque metalúrgico o fuel-oil. Tratándose, además, de una recuperación de metal térmica en varias etapas, durante las cuales no se puede evitar la formación de polvo y los gases de escape diluidos no pueden ser utilizados para su tratamiento industrial, estas variantes de proceso, al aumentar la capacidad de producción de las plantas de zinc, presentan una serie de desventajas que impidan su aplicación de forma económica. Constituyen un riesgo para el medio ambiente, exigen elevados costos de operación y mantenimiento así como de

130

135

140

145

inversión.

150 En base a estos conocimientos, el objetivo de la
presente invención es simplificar de nuevo el proceso de li-
xivación, combinándolo oportunamente con un proceso de tra-
tamiento térmico del residuo de lixivación tal que con una
recuperación total óptima del zinc se produzcan unos desechos
absolutamente inofensivos que pueden depositarse. En un
155 proceso de lixivación simple, de una etapa, la cantidad de
zinc fácilmente soluble del material de tostación de zinc
se llevada, a un costo mínimo, a la fase líquida. El residuo
de zinc resultante, rico en zinc, deberá someterse con to-
dos sus metales acompañantes a un proceso térmico tal que
no presente las desventajas arriba descritas de los proce-
160 sos utilizados anteriormente.

Se ha mencionado ya que el residuo de lixivación
secado se caracteriza por su finura extraordinaria. La pre-
sente invención se basa en el supuesto de que esta condición
específica puede ser aprovechada para un tratamiento favora-
165 ble y económico.

Este objetivo lo logra la invención al producir-
se, después de la lixivación neutra del material de tosta-
ción de mineral de zinc, un residuo de lixivación con una
cantidad elevada de zinc no disuelto; a continuación, este
170 residuo es secado y, bajo condiciones reductoras, y en esta-
do de suspensión, puesto en contacto con gases calientes,

precipitándose la cantidad de zinc así como la cantidad
existente de las demás combinaciones de metales fácilmente
volátiles y precipitándose en forma de óxidos mezclados,
175 mientras que los metales y combinaciones de metales no vo-
látiles se producen en forma de escoria o piedra. Al final,
los óxidos mezclados son sometidos a una lixiviación neutra.
Para llevar a cabo una realización favorable del proceso de
acuerdo con la presente invención, está previsto efectuar
180 la lixiviación neutra del material de tostación de mineral
de zinc en una etapa.

A este respecto, otra ventaja que se presenta es
la de que la neutralización de la lejía neutra hasta un
grado de acidez correspondiente a pH de aprox. 5, preferi-
185 blemente 5,5, continúa hasta que se precipita el hierro
existente en la solución y son igualmente decantados los
iones metálicos de otros metales acompañantes que se encuen-
tran en solución con las combinaciones de hierro flocculan-
tes.

Una constitución apropiada del procedimiento de
190 acuerdo con la invención se caracteriza por el tratamiento
pirometalúrgico del residuo de lixiviación en un ciclón de
fundición. De este modo, la invención combina la lixivig-
ción neutra, que no presenta inconvenientes en cuanto a la
técnica de los aparatos y del proceso, con el proceso piro-
195 metalúrgico de una "reacción de sólidos en gas", siendo los

sólidos distribuidos en forma pulverulenta y finísima. Dicho procedimiento ha sido reconocido como óptimo tanto funcional como económicamente. Así se supera un prejuicio que tienen muchos expertos y, además, se evitan las desventajas que presenta cada una de las etapas de procedimiento por sí sola.

Al realizar el proceso pirometalúrgico conforme a la intención de la presente invención se logra calentar el material fino y fluidificable a la temperatura de fundición elevada de aprox. 1450°C, de manera espontánea, desarrollándose el proceso térmico/químico en estado de "suspensión libre" de sólidos/gas dentro de un breve periodo y con un resultado óptimo. Por ello se explica la diferencia significativa en los volúmenes de reacción requeridos, comparados, por ejemplo, con un horno Wulz, el cual requiere un volumen del horno de 2 m³ por tonelada/día, mientras que en un ciclón de fundición, por ejemplo, es suficiente un volumen de reacción de 1 m³ para un caudal de 25 toneladas/día. Por lo tanto, existe una relación de 50 : 1 aprox. entre los volúmenes de reacción, por lo que se ahorran en gran medida costos de inversión y espacio, aparte de que la reacción es altamente intensiva, y por tanto, rápida.

Para una organización ventajosa del procedimiento tras el invento se ha previsto que los óxidos mezclados obtenidos por vía pirometalúrgica se someterán - separados

225 del material de tostación de mineral de zinc - a una lixiviación neutra en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, disolviéndose preferentemente el porcentaje principal de óxido de zinc contenido de forma especialmente soluble en los óxidos mezclados, mientras que se obtienen residuos de lixiviación que contienen los demás metales valiosos en forma concentrada.

230 Se aprecia otra ventaja más en el invento, por el hecho de que durante el proceso separado de lixiviación y precipitación de los óxidos mezclados se lleva a cabo la lixiviación así como la precipitación -según la capacidad de lixiviación y precipitación de los diferentes componentes - de manera tal que los contenidos de componentes valiosos difícilmente solubles son concentrados sucesivamente.

240 Resulta favorable además el procedimiento según la invención por el hecho de que los óxidos mezclados se presentan en forma de una aglomeración compuesta de partículas finísimas con una superficie activa óptima, resultando de ello una característica favorable para la lixiviación y la precipitación, es decir que los óxidos mezclados contienen componentes diferentes en forma especialmente soluble.

245 De este hecho resulta finalmente también la posibilidad ventajosa de dirigir el procedimiento según la invención de manera que los óxidos mezclados sean utiliza

250 dos durante la lixiviación primaria del material de tostación de zinc al final de la neutralización con un valor pH de 2 o, preferentemente, mayor a 2.

El ejemplo que a continuación se describe facilitará el entendimiento de esta invención.

Ejemplo:

255 En un recipiente de lixiviación provisto de agitación se introduce un material de tostación de mineral de zinc que acusa la siguiente alimentación de metales valiosos:

Zn = 47,52 %	S = 29,28 %
Cd = 0,20 %	Br = 0,23 %
Pb = 1,08 %	As = 0,03 %
260 Cu = 0,44 %	Ag = 151 g/t
Fe = 11,80 %	resto = 3,50 % aprox.

(el resto contiene materiales de lastre en forma de SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , etc.).

265 El material de tostación es molido hasta el 70% < 75 μ (200 mesh) y se introduce en un recipiente de lixiviación provisto de agitación. La lixiviación neutra se comienza con un contenido de ácido de unos 115 grs./l de ácido sulfúrico libre y se procede hasta alcanzar un punto neutro para la solución de sulfato de zinc de pH 8,5. Se añade 270 material de tostación a la solución de ácido hasta alcanzar este valor pH. La temperatura de lixiviación oscila entre 50 y 70°C.

Esperando la pulpa se obtiene unos residuos de unos 490 kg o del 49 %, respectivamente, correspondientes a una tonelada de material de tostación.

275

Estos residuos se componen de la manera siguiente: (en relación a la sustancia seca)

	$ZnO = 14,8 \%$	$CuO = 0,71 \%$
	$ZnS = 3,4 \%$	$CdO = 0,09 \%$
280	$ZnSO_4 = 5,2 \%$	$As_2O_3 = 0,24 \%$
	$ZnO, Fe_2O_3 = 50,5 \%$	$MnO_2 = 0,38 \%$
	$Fe(OH)_3 = 8,7 \%$	$Ag_2O = 600 \text{ g/t}$
	$PbSO_4 = 5,7 \%$	resto = 3,20 % aprox.

(El resto se compone de SiO_2 , Al_2O_3 , $CaSO_4$, H_2O etc.)

285

Estos residuos son secados y se presentan entonces en forma pulverulenta de granos finísimos. Se mezcla con coque menuda finísimo (200 mesh aprox.) y se conduce de agda continuo a un ciclón de fundición, en suspensión con aire precalentado.

290

A los residuos de granos finísimos se les añade, además del coque menuda mencionado, SiO_2 y FeS_2 que sirven para la formación de escoria y piedra.

295

Después de salir del reactor de fundición se separan los gases y los productos de fusión completa. Los gases calientes pasan a una cámara de recombustión en la que se recaldan mediante alimentación de aire el contenido de carbono así como los vapores de metal volátiles, es decir

que tiene lugar una combustión.

300

Los gases pasan a un filtro, a través de un enfriador, en el que los polvos de óxido de metal arrastrados con contenido de componentes volátiles en alta concentración son recuperados como óxido mezclado.

305

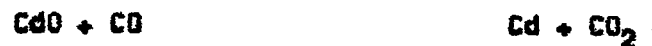
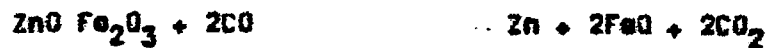
Los productos de fundición son recogidos en un hogar de sedimentación en el que se realiza la separación de escoria y piedra. En la piedra se concentran los metales no volátiles, como por ejemplo, cobre, níquel y metales valiosos, mientras que la ganga y la mayor parte del hierro pasa a la escoria.

310

Los óxidos mezclados son producto de las siguientes reacciones químicas:

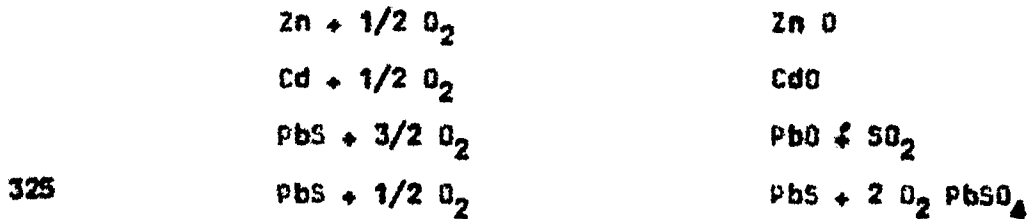


315



320

La combustión secundaria de los vapores de metal da como resultado:



El óxido mezclado obtenido en el colector de polvos tiene la siguiente composición:

$ZnO = 75,3 \%$	$CdO = 0,9 \%$
$PbO = 13,3 \%$	$As_2O_3 = 0,8 \%$

330 El resto de un 9,7 % se compone de impurezas arrastradas como por ejemplo, Fe_2O_3 , C, SiO_2 , etc.

Los óxidos mezclados se someten a una lixiviación y precipitación, como fue descrito ya más arriba, siendo la separación de los componentes relativamente fácil.

335 **REIVINDICACIONES**

1). Procedimiento para la obtención de zinc a base de minerales oxidicos de zinc y/o concentrados de mineral de sulfuro de zinc tostados, sometiéndose los minerales o concentrados de la lixiviación a un proceso de volatilización pirometalúrgico, caracterizado por el hecho de que tras una lixiviación neutra del material de tostación del mineral de zinc no disuelto se obtiene un residuo de la lixiviación con un alto contenido de zinc no disuelto, secándose posteriormente este residuo de lixiviación y siendo puesto, bajo condiciones de reducción, en estado de suspensión, en contacto con gases calientes, volatilizándose el porcentaje de zinc, así como el

porcentaje de los demás compuestos, mientras que los metales y los compuestos de metal no volátiles se presentan como escoria o piedra, y sometiéndose finalmente los óxidos mezclados a una lixiviación neutra.

350

2). Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la lixiviación neutra del material de tostación de mineral de zinc se realiza en una etapa.

355

3). Procedimiento según reivindicación 1 o 2, caracterizado porque se realiza la neutralización de la lejía neutra a un grado de acidez correspondiente a un valor pH de 5 aprox., preferentemente 5,5 hasta precipitarse el hierro en solución y precipitarse también iones de metal en solución, de otros metales acompañantes, juntamente con los compuestos de hierro separados en flúculos.

360

4). Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado por el tratamiento pirometalúrgico del residuo de lixiviación en un ciclón de fundición.

365

5). Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque los óxidos mezclados obtenidos por vía pirometalúrgica se someten a una lixiviación neutra en una solución de ácido sulfúrico ligeramente ácido separados del material de tostación de mineral de zinc, disolviéndose preferentemente el porcentaje principal de óxido de zinc contenido de forma especialmente soluble en los óxidos mezclados, mientras que se obtiene un residuo de

370

lixiviación que contiene los demás metales valiosos en forma concentrada.

375 6). Procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque durante el proceso separado de lixiviación y precipitación de los óxidos mezclados se lleva a cabo la lixiviación así como la precipitación -según la capacidad de lixiviación y precipitación de los diferentes componentes- de manera tal que los contenidos de componentes valiosos difícilmente solubles son concentrados sucesivamente.

385 7). Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque los óxidos mezclados se utilizan durante la lixiviación del material de tostación de mineral de zinc al final de la neutralización con un valor pH de 2, preferentemente mayor a 2.

8). "PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE ZINC".

Esta memoria consta de 16 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 22 de Abril de 1.977

