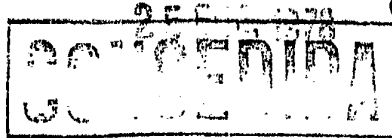


MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|-------|----|-----------------------|-----------|----|-----|
| 19 ES | 21 | NUMERO | 459.291 | 20 | A 1 |
| | 22 | FECHA DE PRESENTACION | 30-5-1977 | | |

| | | |
|-----------------|----------|---------|
| 30 PRIORIDADES: | 32 FECHA | 33 PAIS |
| 31 NUMERO | | |
| P 26 25 771.6 | 9-6-76 | R.F.A. |

| | | |
|------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|
| 47 FECHA DE PUBLICIDAD | 51 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C22B | |

54 TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE RESIDUOS QUE CONTIENEN HIERRO, PROCEDENTES DE LA ELECTROLISIS DE ZINC"

71 SOLICITANTE (S)

PREUSSAG AKTIENGESELLSCHAFT METALL (31068 K)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Kammelsberger Strasse 2, D-3380 Goslar, República Federal Alemana

72 INVENTOR (ES)

Dr. Kunibert Hanusch y Dr. Fritz Ensslin

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P-65.836)

1 La invención se refiere a un procedimiento -
para el tratamiento de residuos que contienen hierro -
procedentes de la electrólisis de zinc, mediante dis-
gregación a presión con agua.

5 En la obtención electrolítica de zinc se li-
xivía primeramente el mineral de zinc transformado en
óxido por tostación, con solución de sulfato de zinc -
en ácido sulfúrico (ácido de cubas), para disolver el
zinc que ha de obtenerse.

10 En esta lixiviación, según las temperaturas
y concentraciones de ácido empleadas en cada caso, se
disuelve también una cantidad mayor o menor de hierro.
Este hierro se precipita en la subsiguiente purifica-
ción por lixiviación, en una etapa separada, en forma
15 de hidróxido o/y sulfato de hierro básico (jarosita, -
glockerita). El precipitado se descarga, junto con el
residuo de lixiviación propiamente dicho, que contiene
considerables cantidades de zinc como ferrito de zinc
 $ZnO.Fe_2O_3$ difícilmente soluble en ácido, desde el cir-
cuito de lixiviación, mediante una separación sólido-
20 -líquido. Este producto mixto, que contiene también to-
da la ganga del mineral, insoluble en agua, se designa
en lo que sigue, abreviadamente, como residuo de hie--
rro.

25 En este residuo de hierro están concentrados
la totalidad del plomo presente en el mineral, en for-
ma de sulfato de plomo, así como la totalidad de los -
metales nobles. Además, se pueden encontrar en este re-
siduo los compuestos de zinc, cobre y cadmio no disuel-
30 tos en el ácido y también sulfatos de zinc --debido a

1 un lavado incompleto—.

El almacenamiento de este residuo de hierro en escoriales tropieza con considerables dificultades, por razones de protección del medio ambiente. Puesto -
5 que aquél, bajo la influencia de los agentes atmosféricos, cede al subsuelo tanto zinc como también ácido -- sulfúrico libre, su tratamiento para dar productos - - aprovechables o susceptibles de ser almacenados, representa un importante problema desde el punto de vista -
10 de la legislación, que es cada vez más estricta.

En la mayor parte de los procedimientos conocidos para el tratamiento de residuos de lixiviación - de la obtención de zinc, se procura conseguir una lixi-
viación de zinc mejorada, mediante el aumento del con-
15 tenido de ácido del agente de lixiviación, de la temperatura de lixiviación y del tiempo de lixiviación. Sin embargo, los óxidos dobles de zinc y hierro (ferritos) y los silicatos de zinc, que se forman en la tostación en lecho fluidificado del mineral, no son destruidos,
20 o lo son sólo parcialmente, por un tratamiento de lixi-
viación intenso como éste.

En la DAS 1 161 433 se describe un procedi-
miento para la recuperación de zinc desde un residuo - que contiene zinc y hierro, de la lixiviación con áci-
do sulfúrico de blendas de zinc tostadas, en el cual -
25 el residuo se lixivía en varias etapas con una solu- -
ción acuosa en ácido sulfúrico, a temperatura y pre- -
sión elevadas. El procedimiento conocido utiliza en la primera etapa de lixiviación un agente reductor en una
30 cantidad que es suficiente para reducir al estado diva

1 lente por lo menos una parte del hierro presente en el
residuo. Independientemente de que se trata aquí de un
procedimiento en varias etapas, la utilización de áci-
do sulfúrico es obligatoria.

5 El objetivo que persigue la invención es --
crear un procedimiento mejorado para el tratamiento de
residuos de hierro procedentes de la electrólisis de --
zinc, mediante disgregación a presión con agua, el --
cual, sin utilizar agentes disgregantes agresivos, por
10 un lado transforme el zinc, con alto rendimiento, des-
de el residuo de hierro --también desde el ferrito de
zinc-- a la forma soluble, así como convierta el cobre
y cadmio presentes y, finalmente, la parte principal --
del hierro en una forma aprovechable.

15 De acuerdo con la invención, se resolvió es-
te problema, tratando el residuo de hierro en un reci-
piente a presión, con agua a temperaturas de 250 a --
400°C, eventualmente después de añadir un agente oxi--
dante, para oxidar sulfuros eventualmente presentes de
20 cobre y cadmio, separando, después del enfriamiento, --
el producto disgregado en lejía y residuo sólido, y de
volviendo de nuevo al proceso de obtención de zinc, la
casi totalidad del sulfato del residuo de hierro, en --
forma disuelta, junto con la cantidad principal de --
25 zinc, cobre y cadmio, así como la totalidad de la le--
jía que contiene amonio en forma de sulfato de amonio.

El residuo sólido obtenido por filtración o
centrifugación, consiste en un óxido de hierro triva--
lente hematítico, de color rojo oscuro, en forma de un
30 polvo fácilmente sedimentable, con casi la totalidad --

1 de la plata y del plomo en forma de sulfato.

5 La lejía que se forma en el proceso de disgregación contiene, a excepción del sulfato combinado con plomo, los iones sulfato del material de partida en forma de sulfatos de zinc, cadmio y cobre, solubles en agua, así como en forma de ácido sulfúrico libre. - El contenido de hierro de esta lejía depende de la concentración del ácido sulfúrico libre que se forma y, - con ello, del grado de basicidad del residuo de hierro empleado y de la cantidad de agua añadida para la reacción.

10 En el procedimiento, se transportan a la lejía, en forma de sulfatos:

15 60 a 90% del zinc,
15 a 70% del cobre,
35 a 50% del cadmio,
5 a 15% del hierro
y la totalidad del amonio en forma de - - -
(NH₄)₂SO₄.

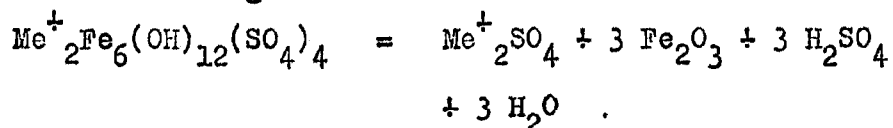
20 En el residuo de disgregación están contenidos:

25 85 a 95% del hierro en forma de Fe₂O₃,
98% del plomo como sulfato,
98% de la plata y aproximadamente
85% del arsénico como arseniato de hierro insoluble en ácidos y en agua.

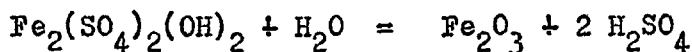
30 Se comprobó, además, que en el procedimiento de acuerdo con la invención, también los ferritos de zinc que se forman en la tostación, con la composición

1 x ZnO . y Fe₂O₃, que no son solubles en el procedimiento normal de lixiviación con ácido sulfúrico, se disgregan en su mayor parte para formar sulfato de zinc y óxido de hierro trivalente.

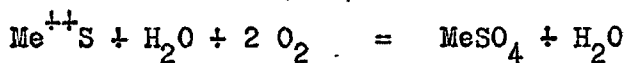
5 Algunas de las reacciones de disgregación pueden describirse, de una manera totalmente general, en la forma siguiente:



10



15



20

Me⁺⁺ significa en las fórmulas precedentes, un catión divalente, tal como Cu⁺⁺, Cd⁺⁺, Zn⁺⁺ etc., - mientras que Me⁺ significa cationes monovalentes, tales como K⁺, Na⁺ o NH₄⁺.

25

Mediante la adición de agentes oxidantes, tales como por ejemplo dióxido de manganeso, se puede aumentar esencialmente el rendimiento de cobre y cadmio combinados en forma de sulfuros, mediante la disgregación a presión.

30

A partir del residuo sólido que resulta según el procedimiento de acuerdo con la invención, se puede obtener por flotación un concentrado de plomo. - El óxido de hierro separado puede ser utilizado para -

1 la preparación de colores de pigmentos. Además, el re-
siduo puede emplearse sin separación del plomo, como -
adición o suplemento de hierro para un horno de cuba -
de plomo.

5 Los siguientes ejemplos sirven para ilustrar
adicionalmente la invención.

EJEMPLO 1

10 300 g de residuo de hierro sin lavar y seco,
con los siguientes contenidos:

7% de zinc total,

3,3% de zinc soluble en agua,

30,1% de hierro,

1% de plomo,

15 11,3% de azufre

se disgregaron, después de añadir 500 ml de agua, du--
rante tres horas a 250°C y a una presión de aproxima--
mente 40 bares. Después de filtrar se obtuvieron 0,49
litros de producto filtrado con los consiguientes con-
tenidos:

20 33,2 g/litro de zinc,

8,6 g/litro de hierro,

145 g/litro SO_4^{2-} ,

176,8 g de residuo (sin lavar y seco).

25 El residuo contenía:

2,7% de zinc total,

2,3% de zinc soluble en agua,

1,8% de plomo,

48% de hierro,

30 5,6% de azufre (de éste 1,1% combinado con

1 zinc soluble en agua y 0,3% con plomo).

5 Del zinc insoluble en agua (11,1 g) contenido en total en el residuo de hierro empleado, estaban en forma soluble en agua, después de la disgregación en húmedo bajo presión, de acuerdo con la invención, 10,4 g ó 93,7%. El residuo de color rojo oscuro contenía 94% del hierro incorporado y 29,2% del azufre.

EJEMPLO 2

10 300 g de residuo de hierro sin lavar y seco, con los siguientes contenidos:

15 9,6% de zinc total,
2,5% de zinc soluble en agua,
27,2% de hierro,
7,8% de plomo,
0,36% de cobre,
0,15% de cadmio,
9% de azufre,
20 214 g/tonelada de plata

25 se disgregaron, después de añadir 500 ml de agua, durante una hora a 300°C y a aproximadamente 83 bares. Después de la filtración, se obtuvieron 0,325 litros de producto filtrado con los siguientes contenidos:

30 45 g/litro de zinc,
19,5 g/litro de hierro,
0,55 g/litro de cobre,
0,49 g/litro de cadmio,

1 144,4 g/litro de SO_4^{2-} ,
202 g de residuo.

El residuo, sin lavar y seco, contenía:

5 6,4% de zinc total,
2,48% de zinc soluble en agua,
34% de hierro,
12% de plomo,
10 0,45% de cobre
0,14% de cadmio,
6,1% de azufre (de éste 1,2% combinado con
zinc soluble en agua y 1,9% con plomo),
310 g/tonelada de plata.

15 Del zinc insoluble en agua presente en total
(21,3 g) se transformaron a una forma soluble en agua
mediante la disgregación bajo presión, por vía húmeda,
de acuerdo con la invención, 14,3 g ó 67,2%.

20 Del cobre empleado se disolvió solamente --
16,7%, y del cadmio solamente 35,6%. El residuo separa--
do contenía 84,2% del hierro empleado, la totalidad --
del plomo y de la plata, y 44% del azufre.

25 EJEMPLO 3

30 300 g de residuo de hierro sin lavar y seco,
con la misma composición que en el ejemplo 2, se dis--
gregaron, después de añadir 600 ml. de agua, durante --
cinco horas, a 300°C y a una presión de aproximadamen--
te 83 bares. Después de filtrar se obtuvieron 0,525 li

1 tros de producto filtrado con los consiguientes contenidos:

5 31,1 g/litro de zinc,
 12,8 g/litro de hierro,
 0,34 g/litro de cobre,
 0,33 g/litro de cadmio,
 90,7 g/litro de SO_4^{2-} ,
10 202,7 g de residuo.

 El residuo, sin lavar y seco, contenía:

 6,6% de zinc total,
 2,5% de zinc soluble en agua,
15 32,8% de hierro,
 11,6% de plomo,
 0,5% de cobre,
 0,1% de cadmio,
 6,2% de azufre (de éste 1,2% combinado con
20 zinc soluble en agua y 1,9% con plomo),
 300 g/tonelada de plata.

 Del zinc insoluble en agua, presente en total (21,3 g), se transformaron a una forma soluble mediante la disgregación bajo presión, por vía húmeda, -
25 de acuerdo con la invención, 13 g o 61%, del cobre se transformó a la forma soluble 16,7% y del cadmio se transformó a la forma soluble 37,8%. El residuo contenía 81,6% del hierro empleado, la totalidad del plomo
30 y de la plata, y 46,7% del azufre.

EJEMPLO 4

1

5

10

300 g de residuo de hierro sin lavar y seco, con la misma composición que en el ejemplo 2, se disgregaron, después de añadir 600 ml de agua y 15 g de MnO_2 , durante cinco horas, a $300^{\circ}C$ y a aproximadamente 83 bares. La adición de MnO_2 se hizo con el fin de oxidar a sulfatos los sulfuros de metales pesados eventualmente presentes. Después del tratamiento a presión y de la filtración, se obtuvieron 0,55 litros de producto filtrado con los siguientes contenidos:

15

34 g/litro de zinc,
0,44 g/litro de hierro,
1,3 g/litro de cobre,
0,4 g/litro de cadmio,
100,2 g/litro de SO_4^{2-} ,
206,9 g de residuo.

20

El residuo, sin lavar y seco, contenía:

25

4,8% de zinc total,
1,4% de zinc soluble en agua,
35,8% de hierro,
11,1% de plomo,
0,2% de cobre,
0,09% de cadmio,
10,8% de azufre (de éste 0,7% combinado con zinc soluble en agua y 1,7% con plomo),
300 g/tonelada de plata.

30

1 Al igual que en el ejemplo 2, se transformó
 en una forma soluble en agua, 67,2% del zinc insoluble
 en agua presente en total. La adición de MnO_2 hizo, --
 además, que, en contraposición con el ejemplo 2, la --
 5 porción soluble del cobre contenido aumentara a 66,7%,
 y la del cadmio a 48,9%. El residuo separado contenía
 90,8% del hierro empleado, la totalidad del plomo y de
 la plata, así como 42,2% del azufre.

10

EJEMPLO 5

15

900 g de residuo de hierro sin lavar y seco,
 con la misma composición que el ejemplo 2, se trata--
 ron, después de añadir 1.950 ml de agua, durante cinco
 horas a 300°C y aproximadamente 83 bares, en un auto--
 clave con agitador. Después de la filtración, se lavó
 el residuo y se analizó.

Este contenía (datos en porcentaje en masa):

20

| | |
|----------------------|-------|
| Zinc | 7,8 |
| Zinc soluble en agua | 0,008 |
| Plomo | 12,9 |
| Cobre | 0,56 |
| Cadmio | 0,13 |
| Hierro | 35,2 |
| 25 Plata | 0,025 |
| Azufre | 4,0 |

30

De los metales valiosos se habían disuelto,
 con relación a la carga:

| | | |
|---|--------|-------|
| 1 | Zinc | 54,8% |
| | Cobre | 13,5% |
| | Cadmio | 51,8% |

5

EJEMPLO 6

900 g de residuo de hierro sin lavar y seco, con la misma composición que en el ejemplo 2, se trataron en un autoclave con agitador, añadiendo 45 g de MnO_2 y 1.950 ml de agua, durante cinco horas a 300°C y aproximadamente 83 bares.

10

Después de la filtración, se lavó el residuo, se secó y se pesó.

Este contenía (datos en porcentaje en masa):

| | | |
|----|----------------------|-------|
| 15 | Zinc | 5,2 |
| | Zinc soluble en agua | 0,006 |
| | Plomo | 12,0 |
| | Cobre | 0,23 |
| | Cadmio | 0,10 |
| 20 | Hierro | 39,0 |
| | Plata | 0,025 |
| | Azufre | 3,60 |

25

A partir del peso del residuo de 290 g, se puede calcular que de los metales valiosos (con relación a la carga) se disolvieron las siguientes porciones:

| | | |
|----|-------|-------|
| 30 | Zinc | 66,5% |
| | Cobre | 59,3% |

1

Cadmio 58,5%

5

La adición del agente oxidante MnO_2 produjo, en comparación con el ejemplo 5, un aumento de la disolución de los metales considerados.

10

REIVINDICACIONES

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

20

1ª.- Procedimiento para el tratamiento de residuos que contienen hierro, procedentes de la electrólisis de zinc, mediante disgregación a presión con -- agua, caracterizado porque el residuo de hierro se trata en un recipiente a presión con agua a temperaturas de 250 a 400°C, después de enfriar se separa el producto disgregado en lejía y residuo sólido, y se devuelve de nuevo al proceso de obtención de zinc, la casi totalidad del contenido de sulfato del residuo de hierro, en forma disuelta, parcialmente como sulfato de zinc, de cobre y de cadmio o de ácido sulfúrico libre, así -- como la totalidad del amonio en forma de sulfato de -- amonio.

25

30

2ª.- Procedimiento según la reivindicación --



1 1ª, caracterizado porque se oxidan parcialmente los --
sulfuros de cobre y de cadmio.

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación -
2ª, caracterizado porque la oxidación de sulfuros tie-
ne lugar con ayuda de dióxido de manganeso.

10 4ª.- Procedimiento para el tratamiento de re-
siduos que contienen hierro, procedentes de la electró-
lisis de zinc.


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

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

Madrid, 08 JUN 1977

P.A.

Oscar de Elzaburu
Per Petr.



20

25

F C M

