

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

10 ES

11	NUMERO
21	469.584
22	FECHA DE PRESENTACION
	8-5-78

10 A1

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

A1 469.584 790916 C 25 C 1/16

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
PD 0030	9-5-77	Australia

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

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN PROCEDIMIENTO PARA PRECIPITAR HIERRO EN FORMA DE JAROSITA"

71 SOLICITANTE (S)
ELECTROLYTIC ZINC COMPANY OF AUSTRALASIA LIMITED CMB: G 128

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
390 Lonsdale Street, Melbourne, Victoria, Australia

72 INVENTOR (ES)
Robert Vivian Pammenter y Curzon John Haigh

73 TITULAR (ES)

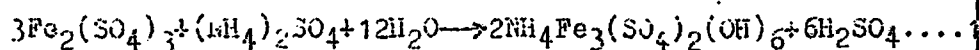
74 REPRESENTANTE
D. OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.- 68.940)

BAD ORIGINAL

Esta invención se refiere a la separación de hierro a partir de soluciones de sulfato al estado de jarosita contaminada con sólo cantidades pequeñas de metales no férricos. Los compuestos de jarosita se aproximan a la fórmula general $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ en la que A se escoge del grupo que consta de H_3O , Na, K y NH_4 . También pueden formarse jarositas mixtas y soluciones sólidas, que contienen más de un componente del grupo antes citado.

En procedimientos hidrometalúrgicos, en los que se forman compuestos de jarosita, tales compuestos constituyen habitualmente parte de un producto que puede contener también otros materiales, cuyos otros materiales pueden incluir por ejemplo ferrita de zinc, yeso, y sulfuro de zinc. Tales productos son denominados comúnmente "jarosita" y en esta Memoria Descriptiva la palabra "jarosita" se usa para significar compuestos puros, soluciones sólidas y mezclas de éstos con otros materiales, según pueda requerir el contexto.

La precipitación de hierro al estado de jarosita puede ser representado mediante la ecuación típica siguiente:



En la recuperación hidrometalúrgica de metales valiosos tales como zinc, níquel, cobalto y cobre a partir de menas, concentrados, residuos y otras materias primas, es necesario habitualmente separar hierro disuelto de soluciones de sulfatos de los metales, debido a que el hierro disuelto interfiere con las etapas subsiguientes de recuperación de metales. Aun cuando la invención tiene aplicación

particular en la recuperación hidrometalúrgica de zinc a partir de concentrados de sulfuro de zinc o menas oxidadas de zinc que contienen hierro soluble mediante el proceso de zinc electrolítico, no se limita a soluciones que contienen zinc, sino que se aplica también a la separación de hierro a partir de soluciones de sulfato que contienen otros metales valiosos.

Durante los últimos años, han sido propuestos diversos procedimientos para separar hierro disuelto de soluciones de sulfato mediante precipitación. La Patente Australiana Nº 401.724 describe un procedimiento para tratar residuos de una instalación de zinc que contienen ferrita de zinc que incluye lixiviar el residuo con ácido en caliente, en solución de ácido sulfúrico, para disolver zinc, hierro, y otros metales valiosos, seguido de calentamiento de la solución procedente de la lixiviación, clarificada, a una temperatura superior a 60°C en presencia de iones sodio, potasio o amonio, de modo que el hierro férrico es precipitado como un sulfato básico de hierro insoluble del tipo de jarosita. Se requiere un agente de neutralización para la precipitación de jarosita a temperaturas inferiores al punto de ebullición, a presión atmosférica.

Se requiere una alta acidez libre en la etapa de lixiviación con ácido en caliente con objeto de disolver la ferrita de zinc, pero el exceso de acidez libre afecta de modo adverso a la reacción de precipitación de la jarosita (véase ecuación 1 anterior). La acidez libre en la etapa de lixiviación con ácido en caliente puede hacerse disminuir en cierto grado, pero para mantener la extracción de zinc de la ferrita de zinc el tiempo de permanencia en

dicha etapa debe ser aumentado para compensar el descenso de acidez libre.

5 Sin embargo, a bajas acideces libres, el hierro férrico disuelto se hace inestable y tiende a hidrolizarse prematuramente y precipitar como jarosita. Esta jarosita contamina entonces y degrada la calidad de los sólidos sin disolver separados de la etapa de lixiviación con ácido en caliente. Estos sólidos sin disolver están enriquecidos en lo que respecta a plomo, plata y oro, y en muchas instala-
10 ciones de zinc electrolítico se separan para la recuperación subsiguiente de los metales contenidos. Cualquier degradación de calidad de estos sólidos con jarosita procedente de hidrólisis prematura es, por consiguiente, indeseable. Por esta razón, las acideces libres en la etapa de lixiviación con ácido en caliente se mantienen habitualmente por encima de 40 g/l, y este nivel de acidez retarda la precipitación de jarosita a temperaturas inferiores al punto de ebullición de la solución.

20 No obstante se ha encontrado que con objeto de precipitar suficiente hierro de la solución de lixiviación de modo que sea económicamente posible el tratamiento subsiguiente de la solución mediante procedimientos establecidos, es necesario calentar la solución de lixiviación a una temperatura situada por encima del punto de ebullición.
25 Una operación tal requiere el uso de autoclaves que son relativamente caros de instalar y hacer funcionar, y por consiguiente este procedimiento todavía no ha sido usado a escala comercial. No obstante, el precipitado de jarosita obtenido mediante este procedimiento es relativamente puro
30 y es especialmente adecuado para convertir en óxido férrico

co de calidad de pigmento o como alimentación para un alto horno de producción de hierro.

La Patente de Estados Unidos 3.434.947 describe un procedimiento en el que el hierro es precipitado al estado de jarosita a una temperatura hasta el punto de ebullición a presión atmosférica controlando el pH de la solución en menos de 1,5 mediante la adición de un agente de neutralización.

Se apreciará por los expertos en la técnica que el agente de neutralización usado en la operación de este procedimiento se requiere para dos trabajos, a saber:

1. Para neutralizar el ácido libre en exceso en la solución que entra en la etapa de precipitación de jarosita,

7

2. para neutralizar el ácido liberado según la ecuación (1) durante la precipitación de la jarosita.

El agente de neutralización más económico, que puede obtenerse fácilmente, disponible para los productores de zinc electrolítico es calcinado de óxido de zinc (calcina), o sinterizado producido por tostación de un concentrado de sulfuro de zinc. En los dibujos que se acompañan la Figura 1 ilustra un diagrama de procesos sencillo para este procedimiento, en el que se disuelven ferritas en residuos procedentes de una etapa de lixiviación neutra, en una etapa de lixiviación con ácido en caliente y el hierro disuelto resultante se precipita al estado de jarosita.

Este procedimiento tiene la ventaja de no necesitar el uso de un autoclave costoso, pero produce una jarosita contaminada con metales no férricos contenidos en

el residuo procedente del agente de neutralización añadido para controlar el pH en la etapa de precipitación de la jarosita. La cantidad de contaminación dependerá de la cantidad y calidad de la calcina o sinterizado usado como agente de neutralización.

La jarosita obtenida en el proceso de zinc electrolítico a partir de concentrados "normales" contiene típicamente: Zn de 2 a 6%; Fe aproximadamente 25 a 30%; Cu, 0,1 a 0,3%; Cr, 0,1 a 0,2%; Pb 0,2 a 2%; Ag, 10 a 150 ppm; Ca, 0,1 a 0,8%; Mg, 0,1 a 0,7%; SiO₂ 1 a 5%.

El residuo de jarosita, en efecto, contiene frecuentemente sólo 58 a 75 % de jarosita pura, siendo el resto ferrita de zinc y otros contaminantes.

El nivel de contaminación de la jarosita precipitada puede ser reducido lixiviándola con un ácido según se describe en la Patente Noruega 123.248. Sin embargo, el producto final contiene todavía niveles apreciables de zinc y plomo, que hacen que la jarosita sea inaceptable como materia prima para la fabricación de hierro o para conversión en óxido de hierro de calidad de pigmento.

La contaminación de jarosita por metales no férricos tóxicos origina problemas en la eliminación de jarosita como material de desecho. Cuando se almacena sobre tierra, debe tenerse gran cuidado en evitar contaminación de las zonas circundantes. Se han desarrollado diversos procedimientos para hacer inerte los metales no férricos contaminantes, tales como mezclar jarosita con cal o cemento, de modo que la jarosita pueda ser desecada sin riesgos. Tales procedimientos son caros y no han tenido un éxito total.

Agentes de neutralización "limpios" que no contienen cantidades apreciables de metales no férricos, tales como piedra caliza finamente molido, no son alternativas viables normalmente económicas para calizas o residuos que llevan ferrita de zinc, debido a su costo, las grandes cantidades requeridas por peso unitario de hierro precipitado y la adición substancial de yeso al residuo de jarosita que añade una carga grande a las operaciones de eliminación o hace que la jarosita sea inadecuada para la fabricación de pigmentos o de hierro.

Es conocido, según la técnica anterior, añadir una etapa adicional, denominada una etapa de pre-neutralización, entre la etapa de lixiviación con ácido en caliente, y la etapa de precipitación de jarosita, en la que el grado de la acidez libre de la solución es neutralizada mediante la adición de un agente de neutralización adecuado tal como caliza. Un diagrama de procesos típico se muestra en la figura 2 de los dibujos que se acompañan. El nivel al que puede hacerse disminuir la acidez libre en la etapa de pre-neutralización se limita típicamente a aproximadamente 30 gramos por litro por el hecho de que la hidrólisis prematura de hierro férrico disuelto tiene lugar en un grado creciente a medida que disminuye la acidez libre. Ya que los sólidos sin disolver procedentes de la etapa de pre-neutralización se recirculan por lo general a la etapa de lixiviación con ácido en caliente, cualquier producto procedente de hidrólisis prematura en la etapa de pre-neutralización debe ser disuelto en la etapa de lixiviación con ácido en caliente si los sólidos sin disolver recuperados de la etapa última no han de ser degradados. Esto, con frecuen-

cia, es difícil de practicar.

Se ha encontrado que enfriando la solución procedente de la etapa de lixiviación con ácido en caliente es posible estabilizar el hierro disuelto y evitar una hidrólisis prematura substancial, incluso cuando la concentración de ácido libre disminuye a un nivel bajo durante una etapa de pre-neutralización.

Se ha encontrado también que elevando la temperatura de soluciones procedentes de la etapa de pre-neutralización, y en presencia de por lo menos un ion de un grupo que contiene sodio, potasio y amonio, es posible precipitar una proporción substancial del hierro férrico disuelto al estado de jarosita sin necesidad de añadir agente de neutralización alguno distinto del que puede ser añadido como fuente de los iones antes citados.

Para operación discontinua de la etapa de precipitación de la jarosita, es ventajosa la recirculación de cristales de jarosita que actúan como núcleos de cristalización, ya que esto elimina el periodo de inducción durante el cual es bajo el grado de precipitación de jarosita. En operación continua se ha encontrado que la recirculación es ventajosa también porque la concentración de hierro férrico residual en la solución que sale del último recipiente de precipitación de jarosita es disminuida mediante la recirculación del precipitado de jarosita en una o más etapas, en una proporción de entre 50 y 400 gramos de jarosita por litro de solución de alimentación.

Según una forma preferida de la presente invención se proporciona un procedimiento para precipitar hierro al estado de jarosita a partir de una solución de sulfato

que contiene hierro férrico, ácido libre y metales no férricos valiosos, caracterizado por las etapas de:

(1) enfriar la solución;

(2) neutralizar parcialmente la acidez libre, y clarificar después la solución;

(3) calentar la solución clarificada a una temperatura que no exceda del punto de ebullición a presión atmosférica, en presencia de por lo menos un ion seleccionado entre el grupo que consta de iones sodio, potasio y amonio, y en presencia de jarosita recirculada, y sin la adición de ningún otro agente de neutralización, de modo que substancialmente la totalidad del hierro férrico es precipitado al estado de jarosita; y

(4) separar la jarosita precipitada de la solución, obteniendo con ello una jarosita contaminada con sólo pequeñas cantidades de metales no férricos, y una solución que pueda ser tratada posteriormente mediante procedimientos establecidos para la recuperación, a partir de ella, de metales no férricos valiosos, disueltos.

Según otra forma preferida de la presente invención se proporciona un procedimiento para precipitar hierro férrico de una solución de sulfato en el que la solución de sulfato procede de una etapa de lixiviación con ácido en caliente en un proceso de zinc electrolítico y que después de separación de sólidos sin disolver contiene de 5 a 50, preferiblemente de 15 a 25, gramos de hierro férrico, por litro, de 30 a 100, preferiblemente de 35 a 70, gramos de ácido sulfúrico libre por litro, y por lo menos 20 gramos de zinc por litro así como también impurezas de metales no férricos incluyendo cadmio, cobre y níquel, caracterizado

por tratar dicha solución en un proceso de cuatro etapas que comprende:

(1) enfriar dicha solución a una temperatura comprendida entre 30 y 80°C;

5 (2) tratar la solución procedente de la etapa (1) en una o más fases con un agente o agentes de neutralización para disminuir la acidez libre de la solución a un valor comprendido entre 0,1 y 25, preferiblemente 2 a 15, gramos por litro, y separar de la solución los residuos o
10 agentes de neutralización sin disolver;

(3) calentar la solución clarificada procedente de la etapa (2) en una o más fases a una temperatura comprendida entre 80°C y el punto de ebullición de la solución a presión atmosférica, preferiblemente por encima de 95°C,
15 en presencia de por lo menos un ion escogido entre el grupo que consta de iones sodio, potasio y amonio, estando comprendida la proporción molar de dichos iones respecto a hierro férrico disuelto, entre 0,1 y 10, y en presencia
20 de jarosita recirculada, preferiblemente entre 50 y 400 gramos de jarosita por litro de solución, y sin adición de agente de neutralización alguno, distinto de cualquiera que pudiera ser añadido como fuente de los iones antes citados, de modo que substancialmente la totalidad del hierro férrico es precipitado al estado de jarosita; y (4) separar la
25 jarosita precipitada en la etapa (3) de la solución, mediante decantación, filtración y lavado; obteniendo con ello una jarosita contaminada con sólo cantidades pequeñas de metales no férreos, y una solución que puede ser tratada
30 posteriormente mediante procedimientos establecidos para la recuperación a partir de la misma de metales no férreos

valiosos, disueltos.

La etapa (1) de esta forma preferida de la presente invención puede ser llevada a cabo en una o más fases mediante diversos procedimientos. Así, la solución puede ser enfriada usando intercambiadores de calor, torres de enfriamiento, aspiradores, tubos rociadores u otros procedimientos adecuados, tanto aisladamente como conjuntamente, y puede hacerse de tal modo que se conserve la energía. La temperatura a la que se enfría la solución está comprendida entre 30 y 80°C. La estabilidad del hierro férrico disuelto aumenta al disminuir la temperatura; por consiguiente es preferible enfriar a una temperatura baja, para evitar la precipitación substancial de hierro férrico disuelto al estado de jarosita debido a hidrólisis prematura tanto en la etapa (1) como en la etapa (2). El grado en que puede ser tolerada la hidrólisis prematura depende del tratamiento subsiguiente de sólidos procedentes de la etapa (2).

La pre-neutralización en la etapa (2) puede ser llevada a cabo en una o más fases usando diversos agentes de neutralización adecuados. Para integrar con el proceso de zinc electrolítico, los solicitantes han encontrado que los gruesos del decantador procedentes de la etapa de lixiviación neutra o calcina son los agentes de neutralización más adecuados y pueden ser usados aisladamente o conjuntamente. La presente invención no se limita, sin embargo, a esta combinación o elección particular de agentes de neutralización.

Dependiendo del agente de neutralización usado, puede ser necesario separar residuos o el agente de neutralización sin disolver antes de proceder a la etapa (3).

En la etapa (3) del procedimiento, el hierro férrico disuelto es precipitado substancialmente al estado de jarosita calentando la solución clarificada que procede de la etapa (2) en presencia de iones sodio, potasio o amonio a una temperatura hasta el punto de ebullición a presión atmosférica. Son adecuadas temperaturas comprendidas entre 80°C y el punto de ebullición de la solución a presión atmosférica, preferiblemente las superiores a 95°C. El método de calentamiento puede ser mediante inyección de vapor a presión, combustión sumergida, calentamiento indirecto usando intercambiadores de calor adecuados, u otros métodos, tanto aisladamente como en combinación, conocidos por lo expertos en la técnica.

El grado de precipitación de hierro férrico y la concentración de hierro férrico disuelto en la solución que sale de la etapa (3) dependerá de varios factores. Algunos de éstos están relacionados y las condiciones óptimas escogidas dependerán de cómo el procedimiento de la presente invención puede ser integrado del mejor modo con el circuito de una instalación de zinc electrolítico nueva o existente.

Para obtener la precipitación máxima de hierro férrico disuelto, es preferible operar a una temperatura alta, un tiempo de permanencia largo, bajas concentraciones iniciales de hierro férrico y ácido libre, una concentración elevada de material adecuado que actúe como núcleo de cristalización, y una alta concentración de iones sodio, potasio y amonio. Se prefieren concentraciones de dichos iones que totalicen un exceso de 0,8 veces la cantidad estequiométrica para formar jarosita. Los iones antes citados pueden ser añadidos en forma de un compuesto básico soluble

al comienzo de o durante la etapa (3), de modo que dicho compuesto básico puede neutralizar entonces una parte del ácido libre en la solución en la etapa (3), permitiendo con ello una precipitación más completa del hierro férrico. El tiempo de permanencia debe estar comprendido preferiblemente entre 5 y 24 horas.

La concentración inicial de hierro férrico en la solución que entra en la etapa (3) debe estar comprendida preferiblemente entre 15 y 25 gramos por litro y la concentración inicial de ácido libre entre 2 y 15 gramos por litro.

En la etapa (4) del procedimiento, la jarosita se separa de la solución mediante procedimientos de separación de sólidos de líquidos, y se lava para eliminar la mayor parte de los metales no férricos disueltos arrastrados. Diversos procedimientos de separación de sólidos de líquidos y de lavado son bien conocidos para los expertos en la técnica.

La solución procedente de la etapa (4) puede ser enviada a la etapa de lixiviación neutra del proceso de zinc electrolítico o, alternativamente, puede ser tratada usando procedimientos conocidos, en una etapa separada de retirada de hierro, en la que se añade un agente de neutralización, el hierro ferroso es oxidado a hierro férrico, y la mayor parte o la totalidad del hierro férrico es precipitado, produciendo una solución de bajo contenido de hierro que se devuelve después al proceso de zinc electrolítico. Los sólidos procedentes de la etapa de separación de hierro pueden ser recirculados como agente de neutralización a la etapa (2) del procedimiento. Alternativamente, pueden ser

recirculados a la etapa de lixiviación neutra o a la etapa de lixiviación con ácido diluido del proceso de zinc electrolítico. Alternativamente, la totalidad de la pulpa de los gruesos del decantador o de la torta de filtro procedente de la etapa de separación de hierro puede ser recirculada a la etapa de lixiviación con ácido en caliente y añadirse calceína u otro agente de neutralización adecuado a la etapa de pre-neutralización.

La figura 3 muestra un ejemplo no limitativo típico de la forma preferida de la presente invención aplicada a la separación de hierro de una solución de sulfato que contiene hierro férrico que procede de la lixiviación de calceína de óxido de zinc. Con objeto de conservar la energía, se usa un intercambiador de calor para enfriar la solución en la etapa 1.

Bajo ciertas circunstancias es ventajoso diluir la solución recirculando una porción de la solución que rebosa procedente del decantador de jarosita a la etapa de pre-neutralización, con objeto de hacer disminuir la concentración de hierro férrico en la etapa de pre-neutralización. Puede ser ventajoso recircular una porción del reboso procedente del decantador de la lixiviación neutra a las etapas de pre-neutralización o de precipitación de jarosita, con objeto de diluir las soluciones en dichas etapas. La combinación óptima y el grado de dilución deseable dependerá de muchos factores y pueden ser evaluados en ensayos en la instalación. Todos tales modos de operación con recirculación caen dentro de la extensión de la presente invención, y el intervalo de acidez anteriormente indicado de 0,1 a 25 gramos por litro incluye el efecto de cualquiera de tales dilu-

5 ciones. La dilución en la etapa de pre-neutralización es ventajosa ya que hace disminuir la concentración de hierro férrico, lo que reduce la posibilidad de hidrólisis pre-
10 la etapa de precipitación de jarosita también es ventajosa ya que reduce la acidez independientemente de si el ácido se encontraba presente inicialmente o si se había formado como resultado de la reacción de precipitación de la jarosita. La figura 4 muestra un ejemplo no limitativo típico de la presente inversión con una solución de recirculación o solución neutra como diluyente en la etapa de precipitación de jarosita.

15 Alternativamente, puede ser ventajoso recircular una solución que se obtenga mediante neutralización parcial del ácido libre en la totalidad o parte de la solución que rebosa del decantador procedente de la etapa de precipitación de la jarosita de tal modo que la acidez sea reducida a un valor comprendido entre 0,1 y 30, preferiblemente de 0,1 a 10 gramos por litro, sin precipitación substancial
20 del hierro férrico que permanece disuelto en la solución. Este procedimiento de neutralización parcial se denomina más adelante en la Memoria etapa de post-neutralización. Para obtener los mejores resultados esta solución de post-neutralización debe ser recirculada a la etapa de precipitación de jarosita.

25 Se ha encontrado también que bajo ciertas circunstancias, por ejemplo si la acidez de la solución que procede de la etapa de lixiviación con ácido en caliente está ya en un nivel bajo adecuado, puede conseguirse una precipitación satisfactoria del hierro al estado de jarosita di-
30

luyendo adecuadamente la solución procedente de la etapa de lixiviación en caliente seguido de calentamiento de la solución diluida a una temperatura hasta el punto de ebullición a presión atmosférica en presencia de iones sodio, potasio o amonio o mezclas de estos iones y en presencia de jarosita recirculada, haciendo innecesarias con ello las etapas (1) y (2) del procedimiento anteriormente descrito.

Según otra forma de la presente invención se proporciona un procedimiento para precipitar hierro férrico al estado de jarosita procedente de una solución de sulfato que contiene hierro férrico, ácido libre y metales no férreos valiosos, caracterizado por diluir dicha solución con una solución diluyente de acidez baja de modo que la concentración de hierro férrico de la solución diluida está comprendida entre 5 y 35 gramos por litro y la concentración de ácido libre está comprendida entre 5 y 40 gramos por litro, calentar a una temperatura hasta el punto de ebullición a presión atmosférica en presencia de por lo menos un ion escogido entre el grupo que consta de iones sodio, potasio y amonio, en presencia de jarosita recirculada, sin la adición de agente de neutralización alguno de modo que substancialmente todo el hierro férrico es precipitado al estado de jarosita, seguido de separación de la jarosita de la solución que después se trata mediante procedimientos establecidos para la recuperación de metales no férreos valiosos disueltos, obteniendo con ello una jarosita contaminada sólo con pequeñas cantidades de metales no férreos.

Según otra forma preferida de la presente invención, se proporciona un procedimiento para precipitar hierro férrico de una solución de sulfato en que la solución

de sulfato procede de una etapa de lixiviación con ácido en caliente en el proceso de zinc electrolítico y que después de separación de sólidos sin disolver contiene de 5 a 50, preferiblemente de 15 a 25, gramos de hierro férrico por litro, de 30 a 100, preferiblemente de 30 a 50, gramos de ácido sulfúrico libre por litro y por lo menos 20 gramos de zinc por litro así como también impurezas de metales no férricos incluyendo cadmio, cobre y níquel, caracterizado por diluir dicha solución con una solución diluyente que contiene de 0 a 15 gramos de hierro férrico por litro, de 0 a 30, preferiblemente de 0 a 10, gramos de ácido sulfúrico libre por litro, y por lo menos 20 gramos de zinc por litro, siendo la proporción de la solución diluyente respecto a dicha solución tal que se forma una solución diluida que contiene de 5 a 35, preferiblemente de 5 a 20, gramos de hierro férrico por litro, de 5 a 40, preferiblemente de 5 a 20, gramos de ácido sulfúrico libre por litro, y por lo menos 20 gramos de zinc por litro, calentar dicha solución diluida a una temperatura comprendida entre 80°C y el punto de ebullición de la solución a presión atmosférica, preferiblemente por encima de 95°C, en presencia de por lo menos un ion escogido entre el grupo que consta de iones sodio, potasio y amonio, estando comprendida la proporción de dichos iones respecto a hierro férrico disuelto entre 0,1 y 10, en presencia de jarosita recirculada, preferiblemente entre 50 y 400 gramos de jarosita por litro de solución diluida, y sin adición de agente de neutralización alguno, distinto de alguno que pudiera ser añadido como fuente de dichos iones, de modo que substancialmente todo el hierro férrico es precipitado al estado de jarosita y sepa-

rar la jarosita de la solución por decantación, filtración y lavado, obteniendo con ello una jarosita que se trata posteriormente mediante procedimientos establecidos para la recuperación de metales no férreos valiosos disueltos y jarosita contaminada sólo con pequeñas cantidades de metales no férreos. La figura 5 muestra un ejemplo no limitativo, típico de esta forma preferida del procedimiento según la presente invención.

También es ventajoso si por lo menos una porción de la solución procedente de la etapa de precipitación de jarosita, después de separación de la jarosita, se mezcla de un modo controlado con un agente de neutralización, preferiblemente calcina de óxido de zinc, para producir una solución que contiene de 0 a 30, preferiblemente de 0 a 10, gramos de ácido sulfúrico por litro y separación después de cualquier residuo procedente del agente de neutralización, usando por lo menos una porción de la solución así obtenida como solución diluyente.

La solución que queda de la etapa de precipitación de jarosita no tratada de este modo, pasa ventajosamente a tratamiento posterior en el proceso de zinc electrolítico así como el resto de la solución tratada no recirculada como diluyente.

La etapa de post-neutralización puede ser llevada a cabo sin enfriar la solución, y se ha encontrado que es preferible un tiempo de permanencia corto para evitar la precipitación substancial del hierro restante como jarosita. Los agentes de neutralización adecuados pueden incluir rebose del decantador procedente de la etapa de lixiviación neutra, calcina, piedra caliza o cal, y éstos pueden ser

usados individualmente o en combinación. Dependiendo del agente de neutralización usado, puede ser deseable separar residuos o agente de neutralización sin disolver antes de recircular la solución. La etapa de post-neutralización posterior puede ser llevada a cabo sobre parte o la totalidad de la solución que rebosa del decantador de jarosita, pasando el exceso sobre el necesario para la recirculación, al tratamiento posterior.

Tal tratamiento posterior podría ser una etapa de lixiviación neutra efectuada de un modo bien conocido para los expertos en la técnica o una segunda etapa de precipitación de jarosita, efectuada bajo condiciones similares en lo que respecta a temperatura, la presencia de iones procedentes de un grupo que contiene sodio, potasio y amonio y en presencia del núcleo de cristalización de jarosita recirculada tal como se usa en la etapa de precipitación de jarosita de la presente invención.

Será evidente para los expertos en la técnica que se necesita que la dilución no ocurra antes del comienzo de la etapa de precipitación de jarosita, sino que las dos soluciones (solución de sulfato y solución diluyente) pueden entrar en la etapa de precipitación de jarosita por separado en las proporciones necesarias para producir una solución diluida con la composición deseada, de modo que la dilución y precipitación de jarosita tengan lugar dentro de la misma etapa.

Resultará claro también, que por lo menos una de las dos soluciones que forman la solución diluida puede ser calentada antes de la dilución, de modo que la temperatura de la solución diluida esté en la temperatura deseada para

la precipitación de jarosita o por encima de ella, evitando con ello la necesidad de calentar la solución diluida a la temperatura deseada.

5 La figura 6 ilustra un ejemplo no limitativo de esta forma preferida del procedimiento según la presente invención.

10 Una de las ventajas de la presente invención sobre la técnica anterior es que la precipitación de jarosita se regula por sí misma y no se requiere un sistema complejo de control del pH para regular la adición de un agente de neutralización durante la precipitación de jarosita. La jarosita precipitada posee propiedades uniformes de sedimentación y filtración todo lo cual conduce a un procedimiento que es sencillo de llevar a cabo, y produce jarosita con propiedades físicas y químicas uniformes.

15 La jarosita producida mediante el procedimiento de esta invención está contaminada con sólo pequeñas cantidades de metales no férreos y por consiguiente puede desecharse como producto residual con menos problemas de contaminación ambiental. Similarmente, es una materia prima más adecuada para otros procesos de fabricación tales como la producción de hierro en lingotes o pigmentos.

20 Para la producción de hierro en lingotes la jarosita producida según la presente invención puede ser sinterizada o nodulizada a temperaturas elevadas para descomponer la jarosita, produciendo simultáneamente un óxido de hierro aglomerado. Dado que muchos metales no férreos se volatilizan durante la sinterización o nodulización a temperaturas elevadas, el contenido de metales no férreos del producto del proceso de sinterización o nodulización será

menor del esperado basado en el contenido de metales no fé-
rreos de la jarosita cargada al proceso de sinterización o
nodulización. Además, según la técnica anterior se conocen
técnicas, cloruración por ejemplo, que inducen la volatili-
zación adicional de muchos de los metales no férricos duran-
te la sinterización o nodulización, por consiguiente estas
técnicas pueden ser usadas para producir un óxido de hierro
aglomerado de pureza aún mayor, si se desea.

Un ejemplo de operación del procedimiento de la
presente invención con sinterización del producto de jarosita
para formar un óxido de hierro aglomerado, se proporciona
en el Ejemplo 5.

Para la producción de óxido férrico de calidad
de pigmento, la jarosita producida mediante la operación
de la presente invención puede, por ejemplo, ser calcinada
según el procedimiento descrito en la Solicitud de Patente
Australiana N° 83973/75. Debido a que la jarosita producida
mediante el procedimiento de la presente invención está
contaminada con cantidades más pequeñas de metales no fé-
rreos que las jarositas obtenidas corrientemente en insta-
laciones comerciales de zinc electrolítico, es evidente que
el óxido férrico producido mediante calcinación de tales
jarositas estará menos contaminado que el corrientemente
obtenido por la calcinación de jarosita producida comercial-
mente. Si la jarosita antes de la calcinación contiene sodio
o potasio, puede ser deseable someter el óxido férrico
a un procedimiento de lavado adecuado para separar las sa-
les solubles incluyendo las de sodio y potasio que pueden
estar presentes. La solución que contiene tales sales solu-
bles puede devolverse, si se desea, a la etapa de precipita-

ción de jarosita.

Es posible también someter el producto de jarosita a una conversión hidrotérmica en óxido férrico calentando la jarosita con agua (o ácido sulfúrico diluido) en un autoclave a una temperatura comprendida entre 140 y 260°C. Bajo estas condiciones la jarosita se convierte en óxido de hierro de alta pureza, finamente dividido, eminentemente adecuado para usar como pigmento. La ventaja de este procedimiento es que durante el tratamiento en autoclave, el ácido sulfúrico y los cationes Na^+ , K^+ ó NH_4^+ combinados originalmente en el precipitado de jarosita son liberados y quedan en la solución que puede ser separada del óxido férrico mediante procedimientos normales después de descargar del autoclave. Esta solución, puede ser recirculada con ventaja, preferiblemente en retroceso, a la etapa de pre-neutralización del circuito de la instalación de zinc electrolítico. Aquí se neutraliza un exceso de acidez y los cationes se encuentran disponibles para la precipitación de más jarosita.

Un ejemplo que ilustra la conversión hidrotérmica de jarosita en óxido de hierro de alta pureza se proporciona en el Ejemplo 6.

Resultará evidente para los expertos en la técnica que tanto la velocidad como la extensión de la precipitación de la jarosita en el procedimiento de la presente intervención pueden aumentarse adicionalmente mediante la adición deliberada de agentes de neutralización a la etapa de precipitación de jarosita. La cantidad de agente de neutralización requerido para conseguir la misma extensión de precipitación de hierro sería mucho menor del que pudiera re-

querirse en la operación del procedimiento de jarosita según la técnica anterior. La adición de agentes de neutralización para aumentar la precipitación de jarosita en asociación con la operación del procedimiento presente cae dentro de la extensión de la presente invención.

Los agentes de neutralización que pudieran ser usados dependerían de si la jarosita ha de volverse a tratar o desecharse como producto residual. Para que sea adecuada para volverse a tratar la jarosita debe poseer un contenido de metales no férreos muy bajo, y pueden ser usados agentes de neutralización que no dejan residuo, incluyendo agentes de neutralización tales como óxido de zinc, sulfato básico de zinc, carbonato de zinc, óxido férrico e hidróxido férrico.

Si la jarosita ha de ser desechada como material residual, pueden ser adecuadas pequeñas cantidades de agentes de neutralización tales como piedra caliza o cal que no contengan metales no férreos perjudiciales para el medio ambiente. La adición de pequeñas cantidades de agentes de neutralización tales como calcina que dejan un residuo que contiene metales férreos no tóxicos podría ser llevada a cabo en asociación con el procedimiento de esta invención, y la jarosita producida de este modo estaría menos contaminada con metales no férreos que la jarosita producida según la técnica anterior.

Para ilustrar la operación de la presente invención se indican los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

Una solución de lixiviación, típica, de alta pro-

porción de ácido que contenía:

5	Zn	78 g/l
	Fe ⁺⁺⁺	15,2 g/l
	H ₂ SO ₄	55 g/l
	NH ₄ ⁺	3,2 g/l

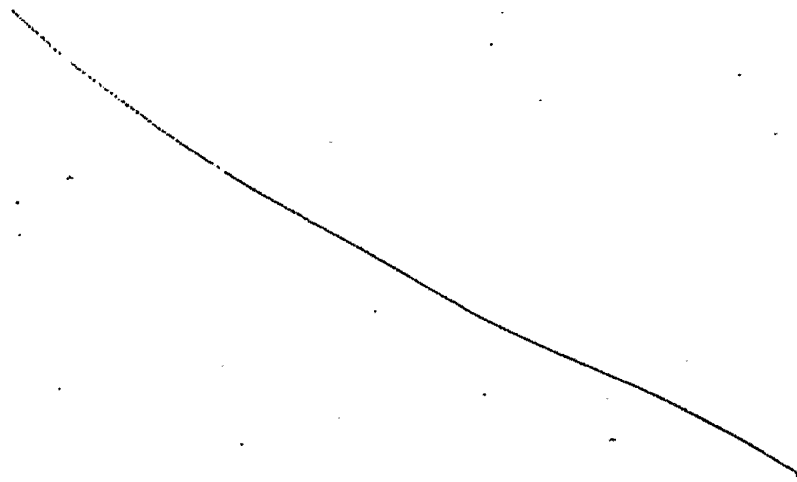
se enfrió a 50°C y se neutralizó con calcaína.

Después de la separación de sólidos sin disolver el análisis de la solución fué el siguiente:

10	Zn	109 g/l
	Fe ³⁺	14,8 g/l
	H ₂ SO ₄	4,8 g/l

15 Esta solución se mantuvo después a 50°C durante 20 horas y no precipitó hierro.

20 Al cabo de este periodo la solución se calentó a 100°C y se mantuvo en esta temperatura durante 6 horas. Se añadió hidróxido amónico para mantener la concentración de amonio aproximadamente constante. Se precipitaron sólidos de jarosita y después de separación y lavado, las aguas madres y los sólidos lavados y secos fueron analizados como sigue:



	Solución Fe^{3+}	4,0 g/l
	H_2SO_4	22,2 g/l
	NH_4^+	3,3 g/l
	Sólidos Hierro	32,4%
5	Zinc	0,46%
	Zinc soluble en agua	0,0045%
	Plomo	0,035%
	NH_4	2,8%
	Cu	0,016%
10	Cd	0,001%
	Ca	0,05%
	Mg	menos de 0,01%
	SiO_2	menos de 0,01%
	Hg	0,23 ppm
15	Ag	4 ppm

Será evidente para los expertos en la técnica que la jarosita precipitada es de mucha mayor pureza que la obtenida normalmente. (véase el análisis típico dado en la página 5.).

20

EJEMPLO 2

Se analizó una solución de lixiviación de alto contenido de ácido después de neutralización preliminar y de adición de hidróxido de amonio y se encontró que contenía:

25

Fe^{+++}	=	25,8 g/l
H_2SO_4	=	12,9 g/l
NH_4	=	5 g/l

30

Esta solución se dividió en 6 partes, y se trató

del siguiente modo:

Parte 1 : Se mantuvo con agitación a 100°C sin sembrar.

Parte 2 : Se mantuvo con agitación a 100°C con 50 g/l de jarosita como núcleos de cristalización.

5

Parte 3 : Se mantuvo con agitación a 100°C con 100 g/l de jarosita como núcleos de cristalización.

Parte 4 : Se mantuvo con agitación a 100°C con 200 g/l de jarosita como núcleos de cristalización.

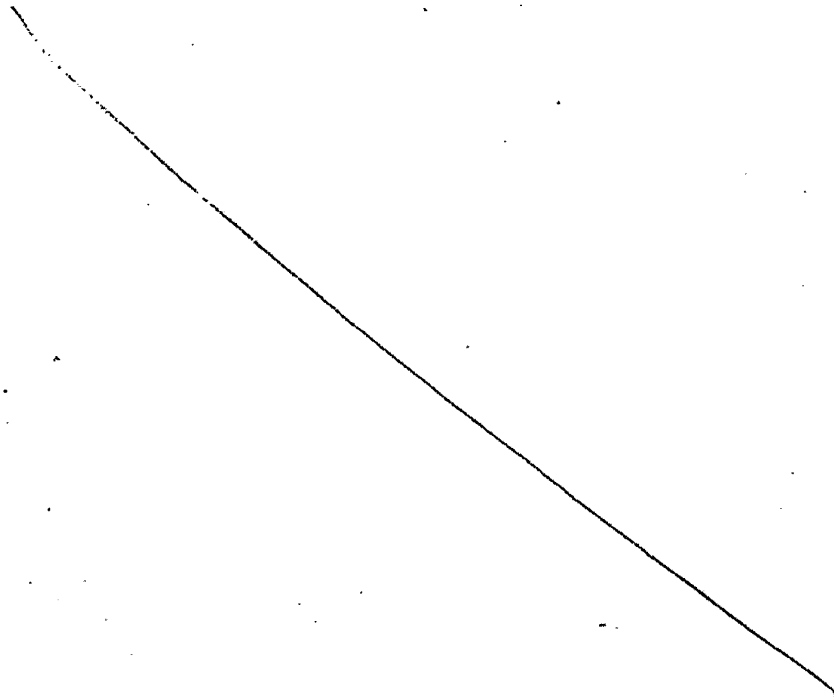
10

Parte 5 : Se mantuvo con agitación a 100°C con 300 g/l de jarosita como núcleos de cristalización.

Parte 6 : Se diluyó con un volumen igual de solución neutra de $ZnSO_4$ y se mantuvo con agitación a 100°C con 150 g/l de jarosita como núcleos de cristalización.

15

Se tomaron muestras a intervalos regulares, se filtró, y se determinó la concentración de hierro férrico en las muestras de filtrado con los resultados siguientes.



Por- cio- nes.	1	2	3	4	5	6		
	No se sembró	50 g/l sembrados	100 g/l sembrados	200 g/l sembrados	300 g/l sembrados	Diluido + 150 g/l sembrados		
Tiem- po								
(hrs)	Fe ⁺⁺⁺ , conc. g/l	Fe ⁺⁺⁺ , conc. g/l	Fe ⁺⁺⁺ , conc. g/l	Fe ⁺⁺⁺ , conc. g/l	Fe ⁺⁺⁺ , conc. g/l	Fe ⁺⁺⁺ , conc. g/l de solu- ción dilui- da.	Fe ⁺⁺⁺ , conc. g/l de solu- ción primiti- va.	
5								
10	½	25,7	18,7	18,5	17,5	15,0	5,5	11,0
	1	24,9	17,7	16,6	15,5	12,7	4,3	8,6
	2	24,0	16,3	14,2	12,9	11,7	3,8	7,6
	3	23,0	15,2	12,7	11,9	11,0	3,5	7,0
	4	22,2	14,5	12,0	11,2	10,4	N.D.	N.D.
15	5	21,2	13,4	11,5	10,5	9,7	N.D.	N.D.
	6	20,1	12,9	11,1	10,0	9,3	N.D.	N.D.

N.D. = No se determinó

20 Puede apreciarse que la dilución y la adición de jarosita como núcleos de cristalización conduce a grados mejores de precipitación de hierro férrico.

EJEMPLO 3

25 Una solución de lixiviación típica de alto contenido de ácido, semejante en composición a la usada en el Ejemplo 1, se enfrió a 50°C y el ácido en exceso fué neutralizado con calceína. Después de la separación de los sólidos sin disolver el análisis de la solución fué el siguiente:

Zn	97 g/l
Fe ³⁺	16,4 g/l
H ₂ SO ₄	4,5 g/l
NH ₄ ⁺	2,9 g/l

5

Esta solución se bombeó después continuamente a una velocidad de 2 litros/hora al primero de una serie de cuatro recipientes de reacción de acero inoxidable calentados por vapor, cada uno de los cuales estaba equipado con placas de desviación y un agitador mecánico. La pulpa que rebosó de cada recipiente se hizo pasar al siguiente en la serie. El volumen de cada recipiente era de 6,0 litros y la temperatura de cada recipiente se mantuvo en 100°C por inyección de vapor en las camisas exteriores de los recipientes.

10

15

La inyección de vapor se controló automáticamente mediante el uso de termistores suspendidos en la pulpa en los recipientes. Se añadieron hidróxido amónico y agua para mantener aproximadamente constante la concentración de amonio y para compensar las pérdidas por evaporación.

20

Una vez hecho funcionar el procedimiento durante 12 horas y alcanzadas las condiciones de estado estacionario, se recogieron muestras de pulpa de cada recipiente, se filtró y se analizaron los filtrados.

Se obtuvieron los resultados siguientes.

25

<u>Recipiente N°</u>	<u>Fe³⁺ g/l</u>	<u>H₂SO₄ g/l</u>	<u>NH₄⁺ g/l</u>
1	11,5	9,1	-
2	10,5	13,1	-
3	9,1	15,3	-
4	7,4	17,9	3,2

30

23058

El ensayo antes descrito se repitió en un segundo experimento en el que jarosita producida en el primer ensayo se recirculó continuamente al primer recipiente de reacción en una proporción equivalente a 100 g de jarosita por litro de solución de alimentación.

Después de haber hecho funcionar el experimento durante 12 horas y alcanzadas las condiciones del estado estacionario se recogieron muestras de pulpa de cada recipiente, se filtró, y se analizaron los filtrados. Se obtuvieron los resultados siguientes.

Recipiente N.º	Fe ³⁺ g/l	H ₂ SO ₄ g/l	NE ₄ ⁺ g/l
1	6,1	16,8	-
2	4,7	17,5	-
3	4,0	18,4	-
4	3,5	18,9	3,4

Se repitió el ensayo antes descrito en un tercer experimento en el que sólidos de jarosita fueron recirculados continuamente al primer recipiente en la proporción de 150 g de jarosita por litro de solución de alimentación. En todos los otros aspectos el experimento era idéntico a los anteriores.

Una vez hecho funcionar el experimento durante 12 horas y establecidas las condiciones del estado estacionario, se recogieron muestras de pulpa de cada recipiente, se filtró y se analizaron los filtrados. Se obtuvieron los resultados siguientes:

Recipiente nº	Fe^{3+} g/l	H_2SO_4 g/l	NH_4^+ g/l
1	6,2	16,6	-
2	4,5	18,6	-
3	3,9	20,7	-
5 4	3,2	21,0	3,5

Estos tres experimentos ilustran el efecto beneficioso que tiene el recircular núcleos de cristalización de jarosita sobre la reducción de la concentración final de hierro férrico.

10

EJEMPLO 4

Se hizo reaccionar con calcina de óxido de zinc, a 90°C, una solución que contenía:

15

$$\begin{aligned} Fe^{+++} &= 6,6 \text{ g/l} \\ H_2SO_4 &= 32,7 \text{ g/l} \\ NH_4^+ &= 3 \text{ g/l} \end{aligned}$$

Se separó el residuo y la solución resultante se analizó encontrándose que contenía:

20

$$\begin{aligned} Fe^{+++} &= 6,5 \text{ g/l} \\ H_2SO_4 &= 3,8 \text{ g/l} \end{aligned}$$

25

500 ml de esta solución se mezclaron después con 500 ml de solución típica que procedía de la etapa de lixiviación en caliente de una instalación de zinc, que contenía

$$\begin{aligned} Fe^{+++} &= 21,2 \text{ g/l} \\ H_2SO_4 &= 40,4 \text{ g/l} \end{aligned}$$

30

Después se añadió solución de NH_4OH a las soluciones reunidas para completar el amoníaco que podría haber-

se consumido en la precipitación de jarosita. La solución resultante contenía

5

$$\text{Fe}^{+++} = 13,8 \text{ g/l}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 20,1 \text{ g/l}$$

$$\text{NH}_4^+ = 4 \text{ g/l}$$

Esta solución se calentó a 100°C y se añadieron, como núcleos de cristalización, 120 gramos de jarosita. Después de 5 horas la solución se separó de la jarosita, se analizó y se encontró que contenía

10

$$\text{Fe}^{+++} = 7,05 \text{ g/l}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 31,75 \text{ g/l}$$

Esta solución se hizo reaccionar después con calina a 90°C, se separó el residuo y se analizó la solución encontrándose que contenía

15

$$\text{Fe}^{+++} = 7,05 \text{ g/l}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 5,8 \text{ g/l}$$

Esta solución se calentó a 100°C y se añadió jarosita como núcleo de cristalización en la proporción de 120 g/l para precipitar hierro al estado de jarosita en una segunda etapa. Después de 3 horas se separó la solución de la jarosita, se analizó y se encontró que contenía

20

$$\text{Fe}^{+++} = 2,0 \text{ g/l}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 = 14,3 \text{ g/l}$$

25

Así pues el contenido de hierro férrico de la solución primitiva se redujo desde 20 g/l a 2,0 g/l; una separación global de hierro férrico disuelto del 90%.

30

EJEMPLO 5

Una típica solución de lixiviación de alto contenido de ácido, similar en composición a la usada en el Ejemplo 1, se enfrió a 55°C y la acidez libre en exceso se neutralizó con calicina. Después de separar los sólidos sin disolver la solución se almacenó en un depósito de mantenimiento de 15 m³.

El análisis de la solución fue el siguiente:

Zn	97,6 g/l
H ₂ SO ₄	6,3 g/l
Fe ⁺⁺⁺	13,0 g/l
NH ₄ ⁺	3,3 g/l

Esta solución se bombeó después continuamente a una velocidad de 1,7 litros por minuto al primero de tres recipientes de reacción con duelas de madera revestidos de plomo, con placas de desviación, agitados mecánicamente, dispuestos en serie de modo de rebosara pulpa de cada recipiente al siguiente de la serie. El volumen de cada recipiente era de 200 litros. Serpentes de vapor de agua de acero inoxidable sumergidos en cada depósito fueron usados para mantener una temperatura de 100°C en cada recipiente. Se añadieron hidróxido amónico y agua a los tres recipientes para mantener aproximadamente constante la concentración de ion amonio y compensar las pérdidas por evaporación.

El rebose del tercer recipiente se recogió en un decantador a escala pequeña a partir del cual se separaron sólidos de jarosita sedimentados, se sometió a un lavado

Co	< 0,01%
Ni	< 0,01%
Hg	0,46 ppm.

5 La jarosita obtenida en esta operación y que
 contenía 8,3% de humedad, se sometió después a una serie
 de ensayos de sinterización en crisol, usando o bien un
 crisol de succión de área superficial de 0,04 m² ó de
10 0,1 m². La jarosita se mezcló previamente con piedra cali-
 za, coque y finos de retorno procedentes de ensayos preli-
 minares, y se sometió a ignición por medio de carbón vege-
 tal en el crisol pequeño y mediante una campana de ignición
 calentada por aceite en el crisol mayor. En todos los su-
 sayos se dejó que la masa sinterizada se enfriara en el
15 crisol y después se dejó caer cinco veces desde una altura
 de 2 metros sobre una placa de acero recogiendo difere-
 tes fracciones de tamizado. La fracción del tamiz de + 6
 mm, menos la cantidad de la capa de sclera, se tomó como
 el producto sinterizado, mientras que la fracción del ta-
20 miz de -6 mm se usó como finos recirculados en operaciones
 posteriores.

 Un resultado típico obtenido usando un 30% de
 finos recirculados, 36% de coque, 8% de piedra caliza y
 una altura de lecho de 30 cm fué la producción de un sin-
25 terizado granular, sin polvo, duro, de grano fino, en un
 grado equivalente a una producción específica de sinteriza-
 do de 7,2 toneladas de sinterizado por m² de superficie de
 parrilla por 24 horas.

 Un análisis típico del sinterizado fué el siguien-
30 te

Por decantación en dos etapas con agua, se filtró y se almacenó en montones.

Este experimento se efectuó 24 horas por día durante cuatro días, al cabo de cuyo periodo se había acumulado una cantidad de varios kilogramos de jarosita.

Los análisis típicos de la jarosita producida y de la solución que sale del último recipiente de reacción se citan seguidamente.

10	Solución	Zn	97,2 g/l
		H ₂ SO ₄	21,8 g/l
		Fe ³⁺	7,6 g/l
		NH ₄ ⁺	3,4 g/l

Sólidos de Jarosita:

15	Zn total	0,75%
	Zn soluble en agua	0,49%
	CaO	0,34%
	MgO	0,04%
20	Al ₂ O ₃	0,008%
	SiO ₂	0,25%
	Fe	31,9%
	SO ₄	40,35%
	NH ₄	2,5%
25	Pb	0,21%
	Cd	0,002%
	As	0,14%
	Cu	0,007%
	Cl	0,0015%
30	Mn	0,05%

5

Fe	58-59%
S total	0,14 - 0,23%
Ni	0,0045%
Zn	1,0 - 1,4%
Pb	0,05 - 0,08%
As	0,03 - 0,05%
Sb	0,01%

10

El análisis indica que un sinterizado tal podría ser mezclado con mineral de alta calidad para la producción de hierro en lingote.

EJEMPLO 6

15

Talavia en otra variante del procedimiento de la presente invención, una muestra de jarosita producida en un experimento discontinuo idéntico al descrito en el Ejemplo 1 se calentó con agua en un autoclave de acero inoxidable durante 4 horas a 235°C. Después de descargar del autoclave el producto de óxido férrico finemente dividido se separó de la solución por filtración, se lavó, se secó y se analizó. Los análisis de la jarosita original y del producto de óxido férrico se proporcionan a continuación, juntamente con el análisis de un óxido férrico, pigmento, típico, producido a partir de jarosita.

20

Composición en tanto por ciento

<u>Elemento</u>	<u>Fe</u>	<u>Zn total</u>	<u>Pb</u>	<u>Cu</u>
Jarosita	32,5	0,24	0,04	< 0,01
Oxido férrico	64,0	0,02	0,12	0,002
Fe ₂ O ₃ pigmento	60,0	0,5	> 0,5	0,1

El tamaño medio de partícula del óxido férrico era 0,2 micrometros, que, juntamente con el bajo nivel de impurezas, hace que este material sea eminentemente adecuado como pigmento.

5

EXPLICACION DE LAS REFERENCIAS NUMERICAS DE LOS DIBUJOS

Figura 1

Lixiviación neutra seguida de lixiviación con ácido en caliente y precipitación de jarosita según la técnica anterior:

10

1 = Electrolito gastado.

2 = Calcina

3 = Lixiviación neutra

15

4 = Pulpa

5 = Separación

6 = Electrolito gastado

7 = H_2SO_4

8 = Sólidos residuales

20

9 = Lixiviación con ácido en caliente

10 = Calcina

11 = Iones de NH_4^+ , Na^+ , K^+

12 = Pulpa

13 = Precipitación de jarosita

25

14 = Pulpa

15 = Separación

16 = Jarosita (+ Residuo)

17 = Solución de retorno

18 = Solución neutra a purificación y electrólisis

Figura 2

Pre-neutralización, lixiviación con ácido en caliente y precipitación de jarosita según la técnica anterior:

- 19 = Residuo
- 20 = Lixiviación con ácido en caliente
- 21 = Separación
- 22 = Electrolito gastado
- 23 = H_2SO_4
- 24 = Lixiviación con ácido fuerte en caliente
- 25 = Separación
- 26 = Residuo de plomo/plata
- 27 = Calcina
- 28 = Pre-neutralización
- 29 = Separación
- 30 = Recirculación de residuo
- 31 = Calcina
- 32 = Iones de NH_4^+ , Na^+ , K^+
- 33 = Precipitación de jarosita
- 34 = Separación
- 35 = Jarosita (+ Residuo)
- 36 = Solución para lixiviación neutra.

Figura 3

Una realización típica del procedimiento según la reivindicación 3, seguido de calcinación de la jarosita e hematites, según la reivindicación 14.

- 37 = Solución caliente procedente de la etapa de lixiviación con ácido en caliente.
- 38 = Intercambiador de calor
- 39 = Pre-neutralización.
- 5 39a= Calcina
- 40 = Solución.
- 41 = Separación.
- 42 = Sólidos.
- 43 = Iones de NH_4^+ , Na^+ , K^+ .
- 10 44 = Precipitación de jarosita.
- 45 = Suministro de calor (vapor).
- 46 = Separación.
- 47 = Recirculación de jarosita.
- 48 = Solución para tratamiento posterior.
- 15 49 = Sólidos.
- 50 = Filtro.
- 51 = Jarosita.
- 52 = Calcinación.
- 53 = Hematites.
- 20 Figura 4
- Una realización típica del procedimiento con reciclo de solución según la reivindicación 4ª y sinterización de jarosita según la reivindicación 16ª.
- 25 54 = Solución caliente procedente de la etapa de lixiviación con ácido caliente.
- 55 = Intercambiador de calor.
- 56 = Pre-neutralización.
- 57 = Separación.
- 30 58 = Solución.

- 59 = Sólidos.
60 = Electrolito gastado.
61 = Calcina.
62 = Aire.
5 63 = Lixiviación neutra.
64 = Separación.
65 = Sólidos.
66 = Solución.
67 = Solución de $ZnSO_4$ para recuperación de zinc.
10 68 = Recirculación de solución diluyente.
69 = Suministro de calor (vapor).
70 = Precipitación de jarosita.
71 = Iones de NH_4^+ , Na^+ , K^+ .
72 = Separación.
15 73 = Solución.
74 = Sólidos.
75 = Recirculación de jarosita.
76 = Filtro.
77 = Jarosita.
20 78 = Sinterización.
79 = Sinterizado para la producción de hierro en lingotes.

Figura 5

- Una realización típica del procedimiento según
25 la reivindicación 6ª, con conversión hidrotérmica de jarosita según la reivindicación 15ª.
80 = Suministro de calor (vapor).
81 = Solución caliente procedente de lixiviación con ácido en caliente.
30 82 = Precipitación de jarosita.

- 83 = Recirculación de jarosita.
 84 = Separación.
 85 = Sólidos.
 86 = Filtro.
 5. 87 = Jarosita.
 88 = Conversión hidrotérmica.
 89 = Hematites.
 90 = Iones de NH_4^+ , Na^+ , K^+ .
 91 = Solución.
 10 92 = Aire.
 93 = Lixiviación neutra.
 94 = Electrolito gastado.
 95 = Calcinas.
 96 = Separación.
 15 97 = Sólidos
 98 = Solución.
 99 = Solución de ZnSO_4 para recuperación de zinc.
 100 = Solución diluyente.

20 Figura 6

Una realización típica del procedimiento con neutralización parcial de rebose de decantador de jarosita según la reivindicación 7ª, con dilución y precipitación de jarosita en una etapa única según la reivindicación 8ª, con calentamiento de la solución diluyente antes de la dilución según la reivindicación 9ª y con eliminación de jarosita como material residual según la reivindicación 17ª.

101 = Iones de NH_4^+ , Na^+ , K^+ .

102 = Solución caliente procedente de lixiviación con áci-

30

23058

do en caliente.

- 103 = Precipitación de jarosita.
104 = Recirculación de jarosita.
105 = Separación.
5 106 = Sólidos.
107 = Filtro.
108 = Jarosita para desecnar.
109 = Solución.
110 = Post-neutralización.
1c 111 = Separación.
112 = Sólidos
113 = Aire.
114 = Lixiviación neutra.
115 = Solución de $ZnSO_4$ para recuperación de zinc.
15 116 = Separación.
117 = Sólidos.
118 = Calcina.
119 = Electrolito gastado.
120 = Calcina.
20 121 = Solución.
122 = Solución diluyente.
123 = Calentador de vapor.
124 = Vapor.

1

REIVINDICACIONES

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:

5

10

15

20

25

1ª.- Un procedimiento para precipitar hierro en forma de jarosita a partir de una solución de sulfato que contiene hierro férrico, ácido libre y metales no férricos valiosos, caracterizado por las etapas de: (1) ajustar la composición de la solución mediante al menos uno de los procedimientos siguientes: (a) enfriar la solución, neutralizando parcialmente la acidez libre, y a continuación clarificar la solución, y (b) diluir la solución con una solución diluyente de baja acidez, (2) calentar la solución así ajustada a una temperatura que no sobrepasa el punto de ebullición a la presión atmosférica, en presencia de al menos un ión seleccionado del grupo consistente en iones sodio, potasio y amonio, y en presencia de jarosita recirculada y sin adición de ningún agente neutralizante adicional, de modo que sustancialmente la totalidad del hierro férrico sea precipitado en forma de jarosita y (3) separar la jarosita precipitada de la solución, produciéndose así una jarosita contaminada con solo cantidades secundarias de metales no férricos, y una solución que puede ser tratada por métodos establecidos para la separación de metales no férricos valiosos contenidos en ella.

30

2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado por las etapas de: (1) enfriar la solución; (2) neutralizar parcialmente la acidez libre y clarificar

02098

1 después la solución; (3) calentar la solución clarificada
a una temperatura que no excede del punto de ebullición
a presión atmosférica, en presencia de por lo menos un ion
5 seleccionado entre el grupo que consta de iones sodio, po-
tasio y amonio, y en presencia de jarosita recirculada, y
sin la adición de ningún otro agente de neutralización,
de modo que substancialmente todo el hierro férrico es pre-
cipitado al estado de jarosita; y (4) separar la jarosita
10 precipitada de la solución; obteniendo con ello una jarosita
contaminada con sólo pequeñas cantidades de metales
no férreos, y una solución que puede ser tratada poste-
riormente mediante procedimientos establecidos para la
recuperación a partir de ella de metales no férreos va-
liosos, disueltos.

15 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 2ª
en el que la solución de sulfato procede de una etapa
de lixiviación con ácido en caliente en un proceso de
zinc electrolítico y que después de separación de sólidos
20 sin disolver contiene de 5 a 50, preferiblemente de
15 a 25, gramos de hierro férrico por litro, de 30 a 100,
preferiblemente de 35 a 70, gramos de ácido sulfúrico li-
bre por litro, y por lo menos 20 gramos de zinc por litro,
así como también impurezas de metales no férreos incluyen-
do cadmio, cobre y níquel; caracterizado por tratar dicha
25 solución en un proceso de cuatro etapas que comprende:
(1) enfriar dicha solución a una temperatura comprendida
entre 30 y 80°C; (2) tratar la solución procedente de la
etapa (1) en una o más fases con un agente o agentes de
neutralización para disminuir la acidez libre de la solu-
30 ción a un valor comprendido entre 0,1 y 0,25, preferible-

1 mente 2 y 15, gramos por litro, y separar de la solución
los residuos o agentes de neutralización sin disolver;
(3) calentar la solución clarificada procedente de la
etapa (2) en una o más fases a una temperatura comprendi-
5 da entre 80°C y el punto de abullición de la solución a
presión atmosférica, preferiblemente por encima de 95°C,
en presencia de por lo menos un ion escogido entre el
grupo que consta de iones sodio, potasio y amonio, estau-
do comprendida la proporción molar de dichos iones res-
10 pecto a hierro férrico disuelto entre 0,1 y 10, y en pre-
sencia de jarosita recirculada, preferiblemente entre
50 y 400 gramos de jarosita por litro de solución, y sin
adición de agente de neutralización alguno distinto de
cualquiera que pudiera ser añadido como fuente de los
15 iones antes citados, de modo que substancialmente todo
el hierro férrico es precipitado al estado de jarosita;
y (4) separar la jarosita precipitada en la etapa (3) de
la solución, mediante decantación, filtración y lavado;
obteniendó con ello una jarosita contaminada con sólo
20 cantidades pequeñas de metales no férreos, y una solución
que puede ser tratada posteriormente mediante procedimien-
tos establecidos para la recuperación a partir de la mis-
ma de metales no férreos valiosos, disueltos.

25 4ª.- Un procedimiento suostancialmente según la
reivincación 2ª ó la reivindicación 3ª, en el que la so-
lución después de la etapa (2) y antes de la etapa (3)
se diluye con una solución diluyente que contiene de 0 a
30 gramos de ácido sulfúrico por litro para formar una
solución diluida que contiene de 0,1 a 25 gramos de ácido
30 sulfúrico por litro.

1 5ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado por diluir dicha solución con una solución
diluyente de acidez baja de modo que la concentración de
5 hierro férrico de la solución diluida está comprendida
entre 5 y 35 gramos por litro y la concentración de ácido
libre está comprendida entre 5 y 40 gramos por litro, ca-
lentar a una temperatura hasta el punto de ebullición a
presión atmosférica en presencia de por lo menos un ion
escogido entre el grupo que consta de iones sodio, potasio
10 y amonio, y en presencia de jarosita recirculada, sin la
adición de agente de neutralización alguno, de modo que
substancialmente todo el hierro férrico es precipitado al
estado de jarosita, seguido de separación de la jarosita
de la solución, obteniendo con ello una jarosita contami-
15 nada sólo con pequeñas cantidades de metales no féreos,
y una solución que puede tratarse posteriormente mediante
procedimientos establecidos para la recuperación a partir
de ella de metales no féreos valiosos.

20 6ª.- Un procedimiento según la reivindicación 5ª,
en el que la solución de sulfato procede de una etapa de
lixiviación con ácido en caliente en el proceso de zinc
electrolítico y que después de separación de los sólidos
sin disolver contiene de 5 a 50, preferiblemente de 15 a
25, gramos de hierro férrico por litro, de 30 a 100, pre-
25 feriblemente de 30 a 50, gramos de ácido sulfúrico libre
por litro, y por lo menos 20 gramos de zinc por litro,
así como también impurezas de metales no féreos, inclu-
yendo cadmio, cobre y níquel, caracterizado por diluir
dicha solución con una solución diluyente que contiene
30 de 0 a 15 gramos de hierro férrico por litro, de 0 a 30,

1 preferiblemente de 0 a 10, gramos de ácido sulfúrico libre
por litro y por lo menos 20 gramos de zinc por litro,
siendo la proporción de la solución diluyente respecto a
dicha solución tal que se forma una solución diluida que
5 contiene de 5 a 35, preferiblemente de 5 a 20, gramos de
hierro férrico por litro, de 5 a 40, preferiblemente de
5 a 20, gramos de ácido sulfúrico libre por litro, y por
lo menos 20 gramos de zinc por litro, calentar dicha so-
lución diluida a una temperatura comprendida entre 80°C
10 y el punto de ebullición de la solución a presión atmosfé-
rica, preferiblemente por encima de 95°C, en presencia de
por lo menos un ion escogido entre el grupo que consta de
iones de sodio, potasio y amonio, estando comprendida la
proporción molar de dichos iones respecto a hierro férrico
15 disuelto entre 0,1 y 10, en presencia de jarosita re-
circulada, preferiblemente entre 50 y 400 gramos de jaro-
sita por litro de solución diluida, y sin adición de agen-
te de neutralización alguno, distinto de alguno que pudie-
ra ser añadido como fuente de dichos iones, de modo que
20 substancialmente todo el hierro férrico es precipitado
al estado de jarosita, y separar la jarosita de la solu-
ción por decantación, filtración y lavado, obteniendo con
ello una jarosita contaminada sólo con cantidades pequeñas
de metales no férreos, y una solución que puede ser trata-
25 da posteriormente mediante procedimientos establecidos
para la recuperación a partir de ella de metales no fé-
rreos valiosos.

30 7ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 4ª a 6ª, en el que por lo menos una por-
ción de la solución procedente de la etapa de precipita-

1 ción de jarosita después de la separación de la jarosita
se mezcla de un modo controlado con un agente de neutra-
lización, preferiblemente calcina de óxido de zinc, obte-
5 niendo una solución que contiene de 0 a 30, preferiblemen-
te de 0 a 10, gramos de ácido sulfúrico por litro, y des-
pués de separación del residuo del agente de neutraliza-
ción, por lo menos una parte de la solución así producida
se usa como solución diluyente.

8ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
10 reivindicaciones 4ª a 7ª, en el que la solución diluyen-
te se añade directamente a la etapa de precipitación de
jarosita de modo que la dilución y la precipitación de
jarosita tienen lugar dentro de la misma etapa.

9ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
15 reivindicaciones 4ª a 8ª, en el que por lo menos una de
las dos soluciones que forman dicha solución diluida se
calienta antes de diluir a una temperatura tal que la
temperatura de las soluciones reunidas es por lo menos
la temperatura requerida en la etapa de precipitación
20 de jarosita.

10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 2ª a 9ª, en el que una porción de la
solución procedente de la etapa de precipitación de jaro-
sita, después de separar la jarosita, se recircula a una
25 etapa anterior del procedimiento.

11ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las
reivindicaciones 2ª a 10ª, en el que una solución que
contiene metales no férreos valiosos y una concentración
baja de ácido libre, se recircula a una etapa anterior
30 del procedimiento.

1

12^a.-- Un procedimiento substancialmente según una cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 11^a en el que al menos una porción de la solución procedente de la etapa de precipitación de jarosita, después de separar la jarosita, se trata con un agente de neutralización para reducir la acidez libre a un valor comprendido entre 0,1 y 30, preferiblemente entre 0,1 y 10, gramos de ácido sulfúrico por litro, se separa de cualquier residuo formado a partir del agente de neutralización, y a una temperatura hasta el punto de abullición a presión atmosférica, en presencia de por lo menos un ion escogido entre el grupo que consta de iones sodio, potasio y amonio, y en presencia de jarosita recirculada, se precipita hierro férrico adicional al estado de jarosita sin la adición de agentes de neutralización, seguido de separación de la jarosita de la solución que puede tratarse posteriormente mediante procedimientos establecidos para la recuperación a partir de ella de metales no féreos, valiosos.

5

10

15

20

13^a.-- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la extensión de precipitación de la jarosita se aumenta mediante la adición deliberada de una pequeña cantidad de agente de neutralización a la etapa de precipitación de la jarosita, dependiendo la elección del agente de neutralización del método de disposición de la jarosita.

25

14^a.-- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 13^a, en el que la jarosita producida se convierte por calcinación en óxido de hierro de alta calidad, adecuado para usar como pigmento, seguido

30

02098

1 de lavado para separar sales solubles en agua, con recirculación del líquido de lavado a una etapa anterior del procedimiento.

5 15^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 13^a, en el que la jarosita producida se somete a una conversión hidrotérmica calentando la jarosita en un autoclave a una temperatura comprendida entre 140 y 260°C, seguido de separación de los productos sólido y solución con recirculación de la solución a una etapa anterior del procedimiento y la producción de óxido de hierro de alta calidad.

10 16^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 13^a, en el que la jarosita producida se mezcla con reactivos apropiados y se sintetiza para obtener un producto estable adecuado para la producción de hierro en lingotes.

15 17^a.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 2^a a 13^a, en el que el precipitado de jarosita se desecha como un material residual.

20 18^a.- Un procedimiento para precipitar hierro en forma de jarosita.

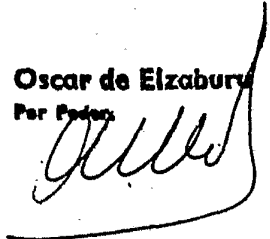
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de cuarenta y nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15. DIC. 1978

P.A.

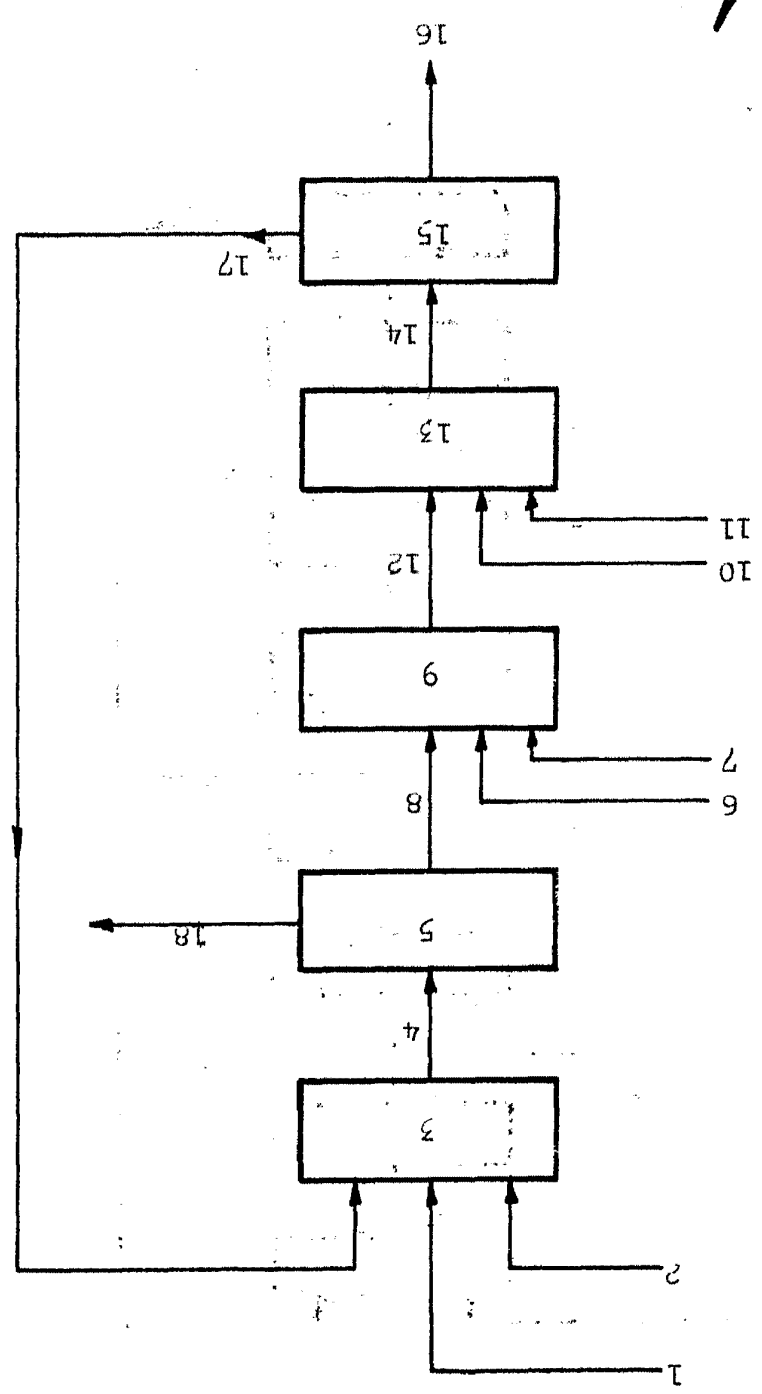
Oscar de Elizabury
Por Poder.



11128
VGD.

Oscar de Elzabur
Por Fides

105-1

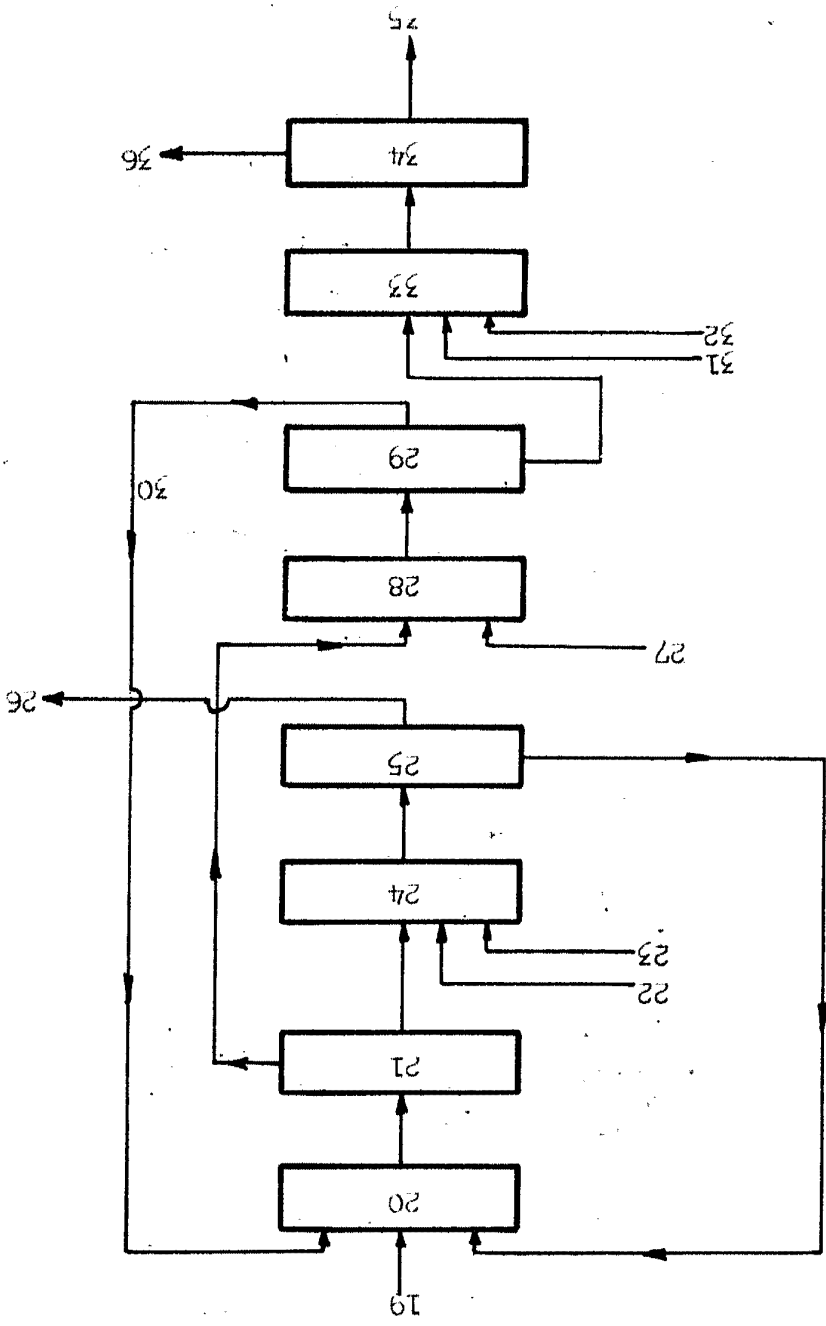


68940

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

Handwritten signature and stamp: "K. J. ...".

FIG. 2



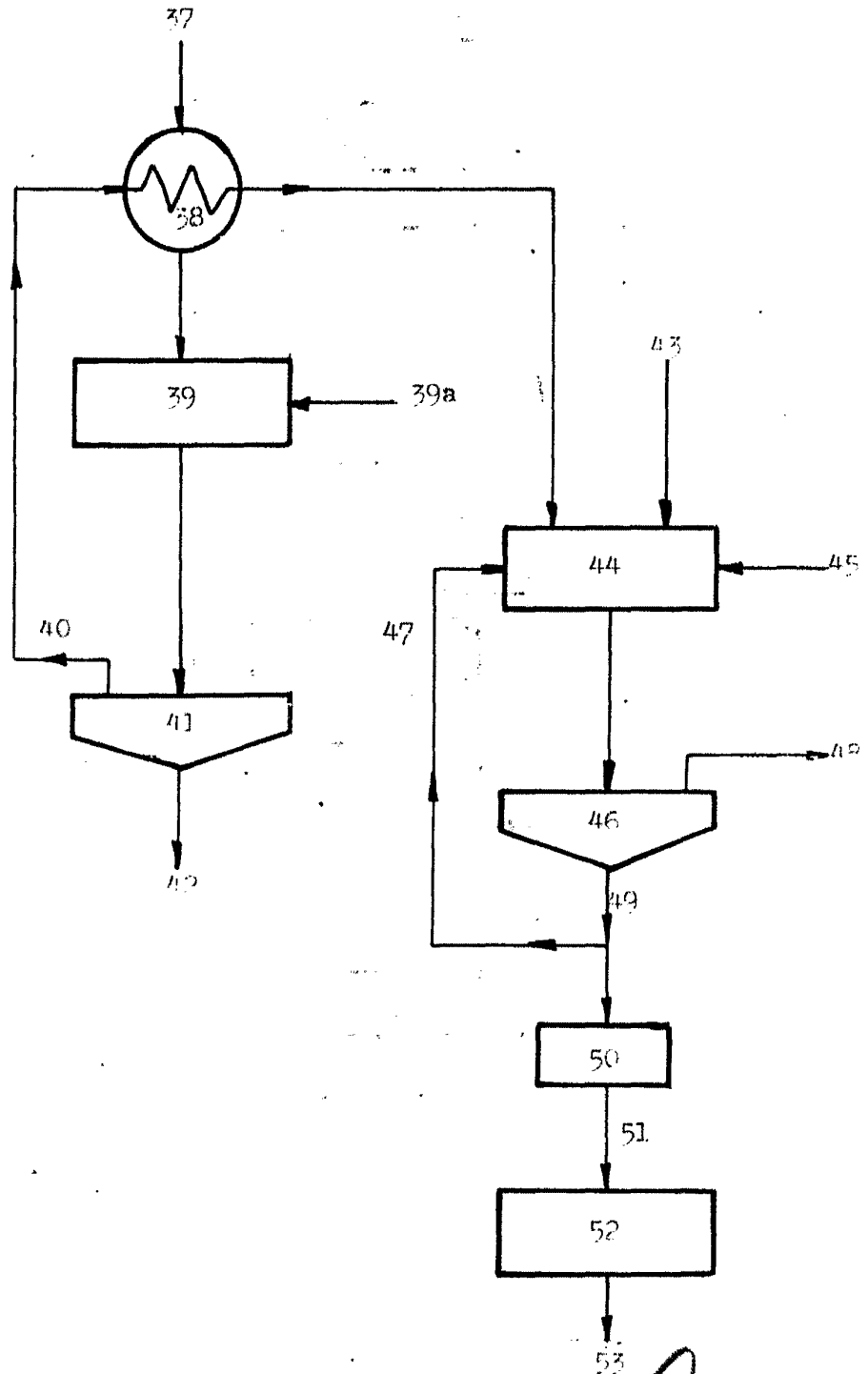


FIG. 3.

Oscar de Elvira
Ingeniero

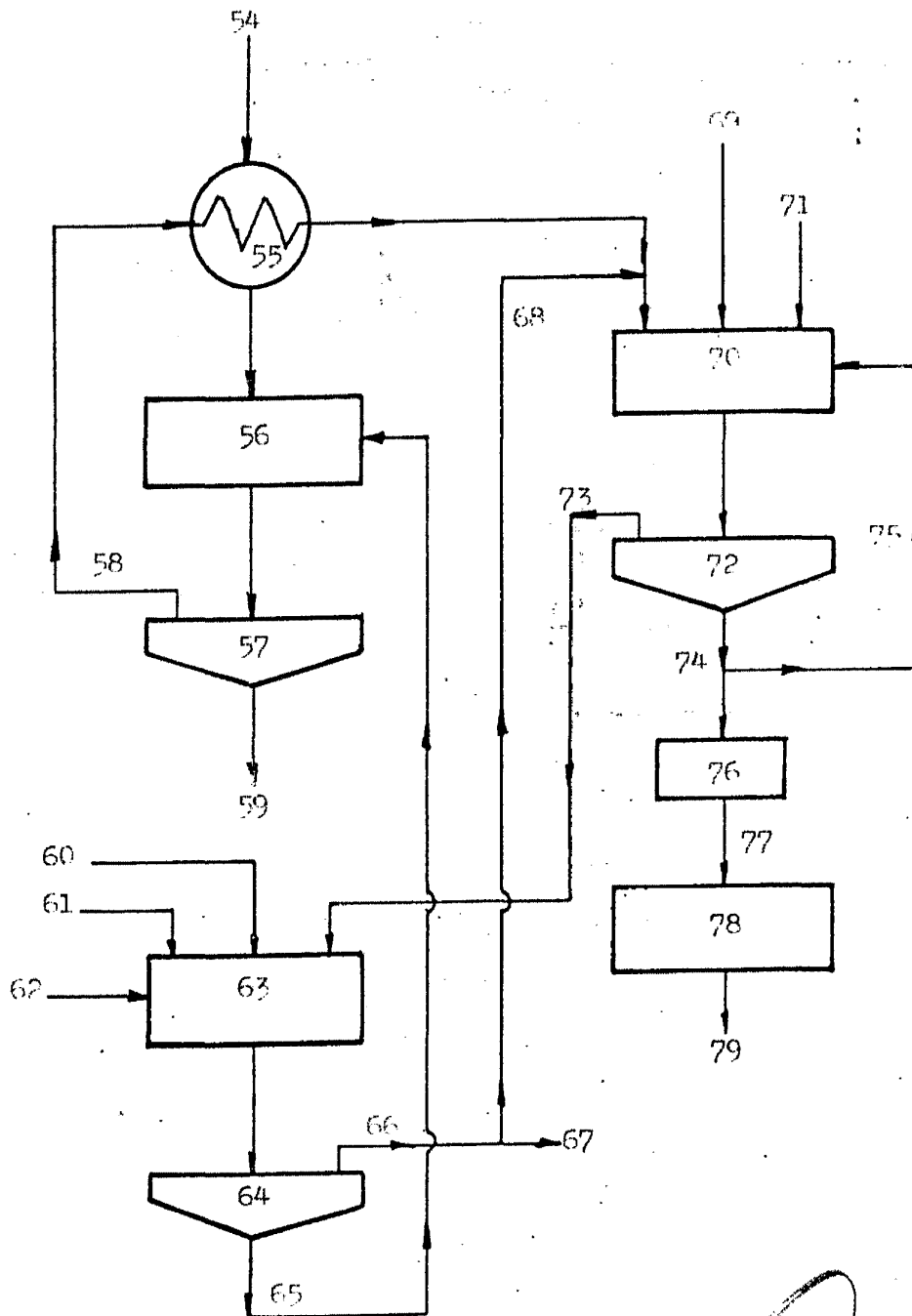
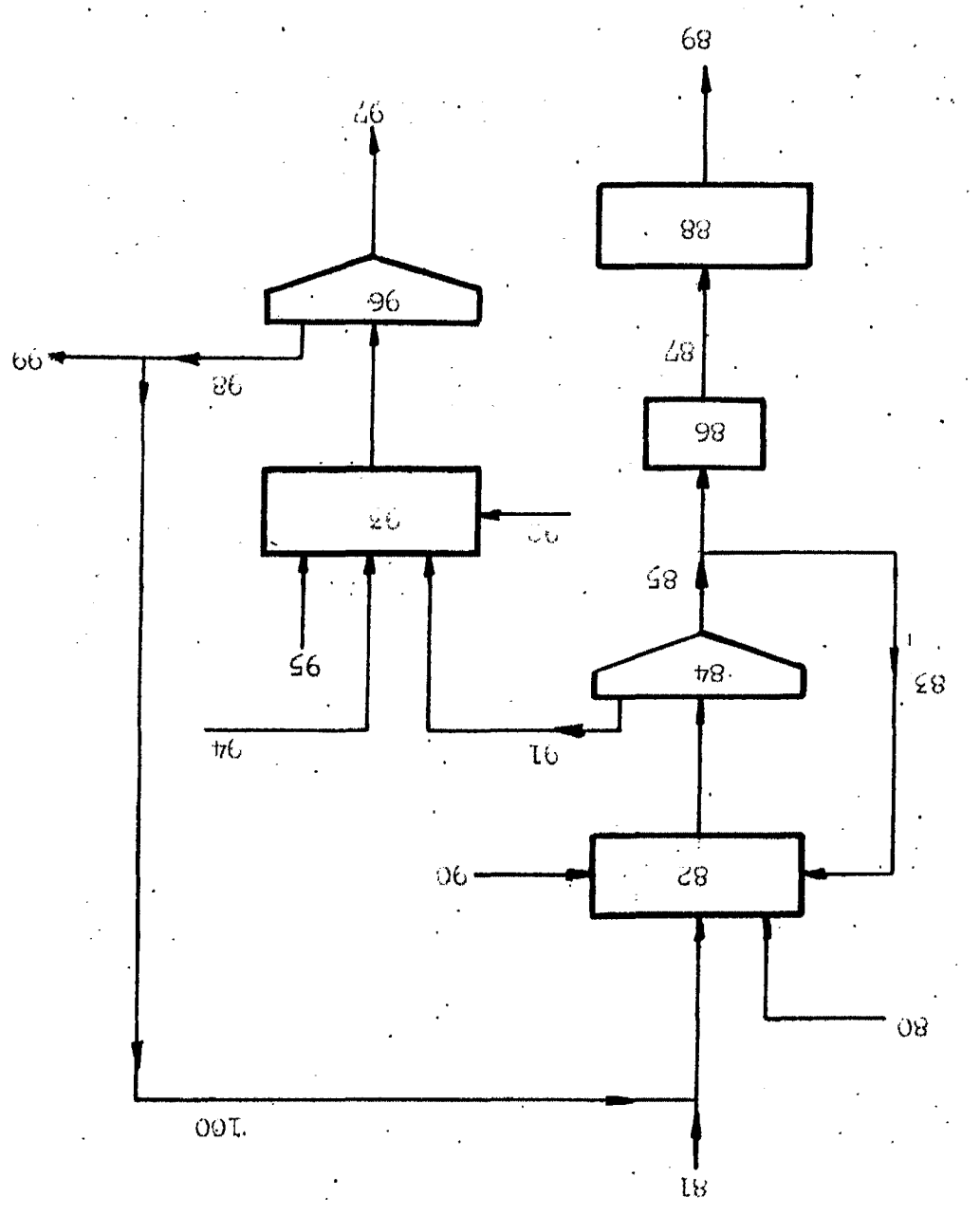


FIG. 4.

Clara de Elizabeth
Por Federa

Handwritten signature and stamp at the top left of the page.

Fig. 5



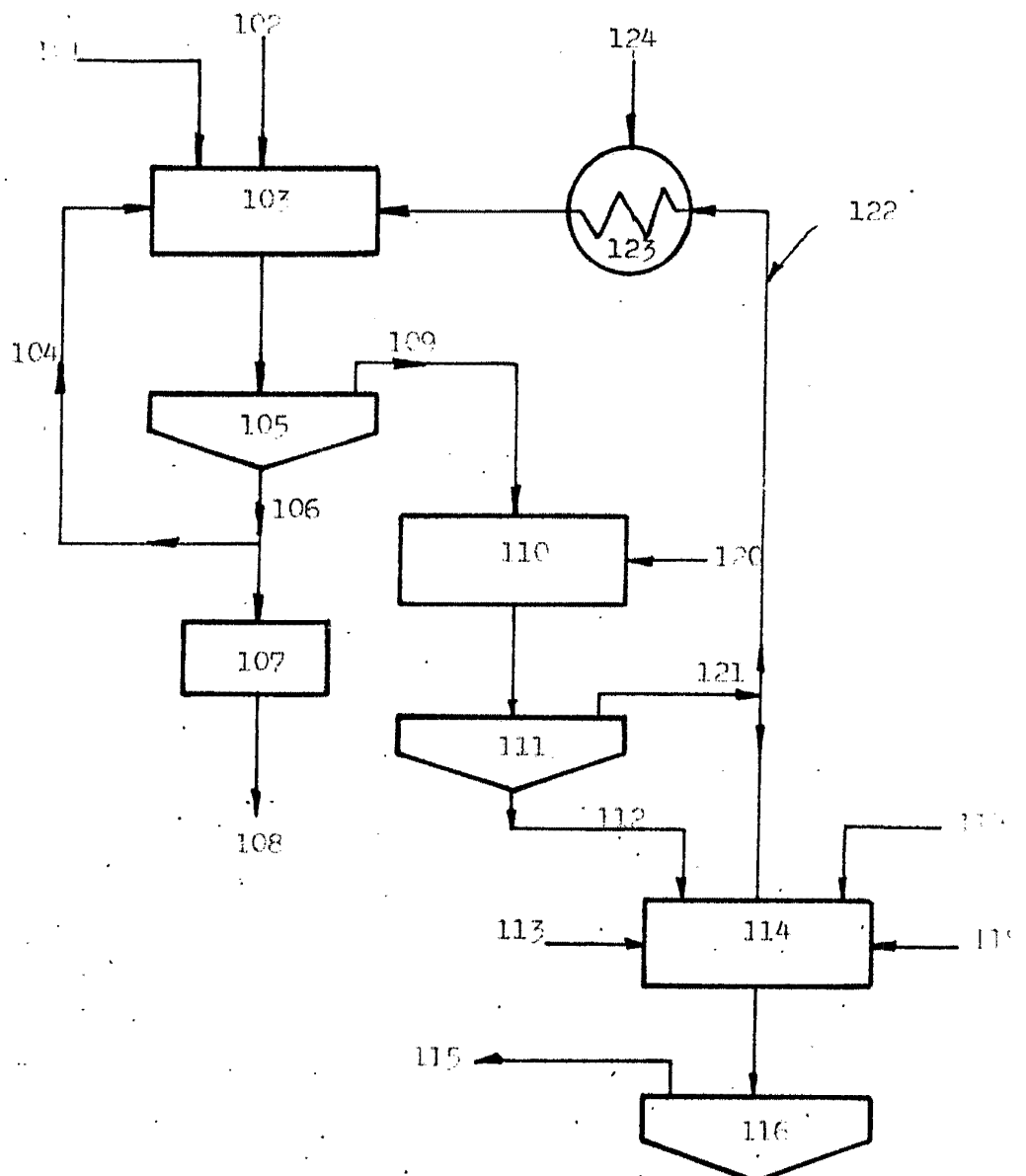


FIG. 6.

Oscar de Elzaburu
Por Poder.