

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

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

Ref.: V. 345.574
DB. 32.523

PATENTE DE INVENCION

| | |
|-----------------------|--------------|
| NUMERO | 76833 |
| FECHA DE PRESENTACION | 29 DIC. 1978 |

ⓐ A1

| | | |
|----------------|-------------------|------------|
| ⓐ PRIORIDADES: | ⓑ FECHA | Ⓒ PAIS |
| ⓑ NUMERO | | |
| 78.802 | 30 Diciembre 1977 | Luxemburgo |

| | | |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| Ⓓ FECHA DE PUBLICIDAD | ⓔ CLASIFICACION INTERNACIONAL | Ⓔ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | C22B | |

Ⓜ TITULO DE LA INVENCION

"PROCEDIMIENTO PARA OBTENER UN PRODUCTO PLOMIFERO DE RESIDUOS MINERALES DE CINC FERRIFERO"

Ⓝ SOLICITANTE (S)

SOCIETE DE PRAYON

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

PRAYON - FORET - BELGIQUE

Ⓞ INVENTOR (ES)

Arnaud, Laurent DAVISTER - Wilhem, Engelhard PAVONET - Renaud, Ferdinand QUAPPERS

Ⓟ TITULAR (ES)

SOCIETE DE PRAYON

Ⓠ REPRESENTANTE

D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

BAD ORIGINAL

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para tratar residuos de minerales de cinc ferríferos que proceden de una lixiviación primaria de estos minerales por ácido sulfúrico, a fin de recuperar un subproducto plomífero, el cual procedimiento comprendé una lixiviación secundaria de este residuo; con ácido sulfúrico, en varios estadios con contracorriente, a una temperatura comprendida entre 85 y 100° Celsius, circulando los residuos sólidos de los estadios sucesivos desde el primero al último estadio, el último de los cuales constituye dicho subproducto plomífero, mientras que las soluciones separadas del segundo al último estadio se vuelven a emplear cada una en la lixiviación del estadio precedente, y constituyendo la solución mixta de los sulfatos de cinc y de hierro, separada en el primer estadio, el principal producto del tratamiento.

La lixiviación primaria consiste esencialmente en la disolución del óxido de cinc del mineral (mineral oxidado naturalmente o mineral sulfurado tostado) mediante ácido sulfúrico, de donde resulta, como producto, la solución de sulfato de cinc, de la que previa purificación, se separa el cinc por electrólisis, mientras que el residuo sólido de esta lixiviación primaria se somete, cuando se trata un mineral de zinc ferrífero, a la lixiviación secundaria, a fin de recuperar separadamente el cinc como solu-

ción de sulfato, el hierro como precipitado y el plomo como residuo final de sulfato de plomo insoluble.

El problema de tratar minerales de cinc fé-
rricos con los mejores resultados ha sido objeto de in-
5 tensas investigaciones y múltiples experimentaciones en la-
boratorio, en instalación experimental y en escala indus-
trial, lo que ha producido una abundante literatura sobre
la hidrometalurgia de estos minerales!

A título de ejemplo cabe citar las siguien-
10 tes patentes:

- patentes estadounidenses 1.362.166 (LAIST - 1920)
- 1.834.960 (MITCHELL - 1931)
- 1.973.295 (MYHREN - 1934)
- 2.754.174 (ROBERTS - 1956)
- 15 2.772.230 (HOLLANDER - 1956)
- 3.143.486 (PICKERING - 1964)
- 3. 493.365 (PICKERING -)
- 3.434.947 (STEINVEIT - 1965)
- 3.652.264 (BOBSON -1969)
- 20 3.434.798 (SIGGES - 1965)
- 3.985.857 (SIGGES - 1976)

De una experiencia industrial con más de
medio siglo de conocimientos generales científicos y técni-
cos y de la literatura citada más arriba, así como de otra
25 literatura cuya mención aquí no aportaría ninguna contribu-

ción adicional -, se desprenden las condiciones en las que parece que debe llevarse a cabo la hidrometalurgia de los minerales de cinc ferríferos:

- 5 - la lixiviación debe realizarse en circuito cerrado con precipitación electrolítica del cinc y recambio del ácido sulfúrico regenerado por electrólisis;
- 10 - la lixiviación debe efectuarse gradualmente en varios estadios, comenzando con una acidez débil o moderada, a temperatura moderada, a fin de disolver principalmente el cinc, aumentando luego gradualmente su corrosividad mediante la elevación de la acidez y de la temperatura, con el fin de disolver también el hierro y el cinc que está ligado en las ferritas;
- 15 - el ataque de las ferritas se efectúa con acideces de 50 a 300 ó 350 g/l H_2SO_4 , sobre todo en caliente, 80 a 100°C o más, teniendo en cuenta que una temperatura elevada permite una acidez más baja y disminuye el tiempo de reacción;
- 20 - el ataque a temperatura elevada, en autoclave, a 120 a 240°C, aunque muy eficaz, no es aplicable en la industria desde el punto de vista económico;
- 25 - aunque se hayan venido empleando hasta ahora procedimientos discontinuos, las condiciones económicas actuales exigen que se dé preferencia a los procedimientos continuos;

- para atacar las últimas fracciones de las ferritas, a la presión atmosférica, parece necesario el empleo de un exceso importante de ácido bastante concentrado a 200 -330 g/l H_2SO_4 , dejando de preferencia en el último estadio una solución de ataque final de 180 -200 g/l o mas, y un residuo sólido constituido esencialmente por la ganga insoluble del mineral, y el plomo en forma de sulfato;

- dado que por motivos de economía hay que utilizar solo una pequeña cantidad, bien determinada, de ácido sulfúrico fresco - el método de contracorriente se impuso muy pronto y su empleo se ha vuelto inexorable;

- el hierro disuelto se recoge esencialmente en una solución ácida, en la que se lo precipita, y a continuación se vuelve a introducir la solución de cine restante, pobre en hierro, en el estadio inicial de la lixiviación en que la acidez y el contenido en hierro son más bajos;

- en este mismo estadio, se separa la solución saliente hacia la electrolisis, después de que una neutralización precisa haya eliminado prácticamente todo el hierro, arrastrando el precipitado el arsénico, el antimonio y el germanio.

Se ha descubierto que en los procedimientos mencionados más arriba, el residuo final plomífero

obtenido en la práctica industrial está todavía muy contaminado con cinc, hierro y otros elementos que le quitan una gran parte del valor que tendría si fuese más puro.

5 Ningún procedimiento conocido, industrializado o no, no ha conseguido resolver de manera realmente satisfactoria el problema esencial de la hidrometalurgia de los minerales de cinc ferríferos, pese a que se hayan realizado numerosos intentos siguiendo todos los principios de tratamiento que deberían llevar a ello.

10 La mejor calidad de sulfato de plomo que se ha señalado es la de la patente estadounidense 3.434.798 (francesa 1.447.094 - alemana de la R.F.A. DAS 1.295.840) (1965), en la que se dice que en un ensayo de laboratorio se ha obtenido un residuo final del 24% de plomo, 1,15 %
15 de cinc y 3% de hierro mediante una lixiviación secundaria en discontinuo durante 2 horas, a 90 - 95°C, con una acidez inicial de 300 g/l H_2SO_4 y final de 200 g/l, utilizando un residuo inicial seco, y un gran exceso de ácido sulfúrico concentrado, diluido previamente a 300 g/l H_2SO_4 .

20 De los datos de esta patente cabe deducir que el consumo de ácido sulfúrico ha sido, por tonelada métrica de residuo, de 1.500 kg de H_2SO_4 , de los que 645 kg son ácido concentrado fresco, y el resto es ácido residual regenerado por electrólisis (ácido de retorno de
25 electrólisis).

A este propósito, es conveniente recordar un imperativo bien conocido pero poco tratado en la literatura, el de que en el conjunto hidrometalúrgico que comprende las lixiviaciones primaria y secundaria, la cantidad de ácido sulfúrico fresco que se puede introducir en la explotación del procedimiento es limitada y corresponde a la sustitución de los radicales SO_4 eliminados del circuito de fabricación por las precipitaciones del hierro y de las diversas impurezas, así como por diversas pérdidas, a lo que hay que deducir todavía el aporte de los radicales SO_4 solubles contenidos en el mineral tratado.

El consumo de ácido sulfúrico en las fábricas modernas ha pasado de 250 a 500 kg de H_2SO_4 por tonelada métrica de cinc producida a 150, 125, a incluso 100 kg ó menos de H_2SO_4 por tonelada de cinc. Estas cantidades reducidas son insuficientes para la práctica de diversos procedimientos descritos en la literatura citada más arriba.

El certificado de adición a la patente francesa 1.447.094 (que corresponde a la patente estadounidense 3.434.798 - SITGES). repite el método evidente de reducir el consumo de ácido sulfúrico fresco: lixiviación en varios estadios con contracorriente. Propone 2 estadios, eventualmente tres, reutilización de las condiciones de la patente de base: temperatura de 90 - 95°C, ataque final

con 300 g/l H_2SO_4 , pero también acidez final en el primer estadio que es superior solamente a 5 g/l H_2SO_4 . Todos los otros estadios de la lixiviación no se revelan y hay que concluir que dicho certificado se limita a exponer ideas generales bien conocidas por los expertos, sin exponer la realización práctica.

Se ha realizado una experimentación industrial larga y extensa para determinar los detalles de las condiciones y parámetros operativos que podrían producir un residuo plomífero de calidad satisfactoria.

La instalación utilizada correspondía al esquema de la figura 2 y comprendía dos estadios de lixiviación secundaria, un decantador para separar el residuo del primer estadio en forma de caldo espeso y un decantador combinado con un filtro para separar el residuo final.

La lixiviación secundaria estaba injertada en el conjunto formado por la lixiviación primaria en un solo estadio neutro 1 A con electrólisis del cinc en 8A, que comprendía el ataque del mineral 01 A por una fracción 81 A del ácido de retorno de electrólisis, con reciclado en 1 A de las soluciones resultantes de la lixiviación secundaria, después de precipitar en 5A el hierro en forma de jarosita y decantar, filtrar y lavar ésta en 5 B y 5 C.

El residuo de lixiviación primaria contie-

nido en el caldo neutro 11 procedente de la reacción primaria 1 A, y recogido en la decantación 1 B en forma de caldo espesado 12, era alimentado a los reactores 2 A del primer estadio, y era atacado en ellos por la solución 22 que subía desde el segundo estadio.

El nuevo residuo separado en la decantación 2 B del ácido resultante 21 en forma de caldo espesado 22, era atacado de nuevo en los reactores 3 A del segundo estadio por una fracción 81 B del ácido de retorno de electrólisis, y por el suplemento 03 A de ácido sulfúrico fresco concentrado.

Después de decantar en 3 B el caldo resultante 31, se filtraba el caldo espesado 32 en 3 C, con lavado con agua 03 C, y el residuo 35 constituía el subproducto plomífero, mientras que los filtrados 34 se reciclaban, con la solución clara 33 del decantador 3 B, hacia los reactores 2 A del primer estadio.

La solución ferrífera 23, separada en el decantador 2 B, se trataba en 5 A para precipitar el hierro en forma de jarosita, y luego se separaba el precipitado por una decantación en 5 B, seguida de una filtración en 5 C, con lavado con agua 05 B tras lo cual se almacenaba la jarosita 57, mientras que los filtrados 54 y 55 eran reciclados, con la solución clara 52 del decantador 5 B, a la lixiviación primaria en 58.

Se comprueba que con dos estadios de lixiviación, no ha sido posible ni aproximarse a los resultados del ensayo con ataque único de la patente estadounidense 3.434.798. Esto es debido a que con dos estadios

5 la cantidad de ácido sulfúrico fresco admisible (se había admitido aquí 150 kg por tonelada de cinc), no permite alcanzar, ni mucho menos, la concentración de ataque de 300 g/l H_2SO_4 , especificada por dicha patente y por el certificado de adición anexo, al menos si se

10 mantiene únicamente el decantador como medio de separación del primer estadio. La adición de un filtro para esta separación debería permitir, como mínimo, comenzar el ataque final en el segundo estadio con una acidez

15 inicial de 300 g/l H_2SO_4 , sin garantía de que se pueda obtener el resultado deseado, puesto que es muy limitada la cantidad de ácido fresco concentrado que se puede utilizar, pero de todos modos el costo de este filtro para una gran cantidad de residuo de mala filtrabilidad

20 sería demasiado elevado y por lo tanto esta solución no es aceptable en la práctica.

Se llegó a la conclusión de que la solución económica debía buscarse en un trabajo en tres estadios y se orientaron las investigaciones en esa dirección.

25

No obstante, hay que señalar que la dependencia del certificado de adición respecto de la pa
tente de base es muy discutible. En efecto, no está
claro, sobre todo si se desea un procedimiento conti-
5 nuo, como se pueden ordenar los estadios múltiples pa
ra responder a las características esenciales de la
patente de base y se comprueba además que en la Repú-
blica Federal de Alemania se ha suprimido esa depen-
dencia en las reivindicaciones.

10

Una posible solución era tratar el
tercer estadio en discontinuo y aplicarle el ataque
de la patente de base comenzando con 300 g/l H_2SO_4 y
terminando con alrededor de 180 - 200 g/l. Se han rea-
lizado ensayos de esta vía, sobre 4 horas y sobre 16
15 horas de reacción. La pureza del sulfato de plomo era
muy insuficiente y además el procedimiento es industrial
mente inaplicable, pues el caldo obtenido, que todavía
era fluido a 95°C, se fija en masa cuando se enfría a
20 80°C, haciendo impracticable por las vías usuales la se
paración necesaria del sólido y el líquido. Se ha re-
conocido que este fenómeno es debido al sílice, que
se disuelve parcialmente cuando se quiere efectuar
a fondo la disolución de las ferritas de acidez fuer-
25 te.

una acidez suficiente en el primer estadio: después de un ataque de 2 a 4 horas, con una acidez de partida de alrededor de 150 g/l de H_2SO_4 , muy inferior a las acideces normales del ácido de retorno de las células y de la solución que sale del último estadio; y una acidez final del orden de 70 g/l H_2SO_4 , el residuo de este primer estadio es conveniente para ser tratado con éxito en el último estadio sin pasar por ningún estadio intermedio.

Sin embargo, esta manera de proceder no puede ser introducida en la práctica industrial actual, ya que se ha impuesto en ésta el procedimiento continuo, mientras que un primer estadio continuo de instalación normal no permite normalmente, ni con mucho, una aproximación a estos resultados del ataque discontinuo. Además, la fuerte acidez final es un obstáculo inadmisibile: en la fase de neutralización de la solución producida para la precipitación del hierro, habrá que utilizar una cantidad demasiado grande de mineral tostado, eventualmente de una calidad especial, de donde resulta una pérdida suplementaria de cinc en el precipitado ferrífero.

Tras un largo período de decepciones, después de haber demostrado que la lixiviación en dos estadios es inadecuada, la experimentación industrial prolongada ha permitido proponer en la presente patente la solución que se buscaba.

La finalidad principal del presente invento es realizar una lixiviación secundaria según un esquema bien definido con particularidades precisas que permite recoger un subproducto plomífero muy mejorado con respecto a los que se obtienen con las lixivaciones practicadas o propuestas anteriormente, y que, utilizando solo una cantidad de ácido sulfúrico fresco suplementario muy reducida, corresponde a la que requiere un procedimiento hidrometalúrgico completo moderno en que se han reducido fuertemente las pérdidas y las eliminaciones de radicales SO_4 .

El presente invento propone un procedimiento hidrometalúrgico industrial para tratar minerales de zinc mediana o fuertemente ferríferos, cuyo residuo final muy rico en plomo contiene, además, los metales pesados nobles del mineral, como el oro y la plata, cuya presencia aumenta el valor, pero que, en cambio, está muy poco contaminado con hierro y zinc, metales que lo devalúan, mientras que, además, una proporción apreciable de ganga, principalmente sílice y cal, ha sido eliminada. Por otra parte, queda casi anulada la pérdida de zinc en el residuo.

Con dicho fin, según el invento, después de la lixiviación primaria del mineral, generalmente en un solo estadio neutro, se realiza la lixiviación secundaria, de preferencia en continuo, en al menos tres estadios sucesivos con contracorriente, al menos el último, de los cuales reci

de el ácido sulfúrico en gran exceso respecto de los metales que son solubles en él, mientras que se mantienen acídicas sustancialmente constantes en cada uno de los estadios, pero crecientes desde el primer estadio al último, permaneciendo el primero por encima de la acidez que da una precipitación iniciadora de jarosita, y no excediendo el último la acidez que provoca una gelificación en masa al enfriamiento, durante un periodo de ataque en el último estadio de al menos 12 horas, al término del cual el residuo de materias sólidas separadas constituye el subproducto pluvífero de la calidad deseada.

Se ha reconocido que la acidez límite que provoca una gelificación en el último estadio varia de alrededor de 250 g/l a 300 g/l H_2SO_4 en combinación con un contenido de sólido que varia de 125 a 175 g/l para contenidos de sílice en el residuo primario que varían respectivamente del 6 al 1% SiO_2 aproximadamente, que corresponden respectivamente a alrededor de 40 y 10 g/l SiO_2 en la masa de reacción del último estadio, debiendo mantenerse además los contenidos de cinc y de hierro en la solución debajo de un límite de 70 g/l cada uno. Grandes contenidos de estos elementos son perjudiciales por un ataque intenso de las ferritas de cinc y favorecen el proceso de gelificación. En el último estadio se introduce primero todo el ácido concentrado admitido por el circuito de tratamiento cerrado, y se man

tiene la acidez deseada diluyendo por adición de un complemento de ácido de retorno de las células regulado con esta acidez.

En todo caso, se ha encontrado que el grado de ataque de las ferritas continúa progresando si se prolonga el ataque mordiente final bastante más de algunas horas (de 2 a 6 empleadas generalmente.) Una larga duración superior a las 6 horas y, de preferencia que alcance o supere las 12 horas e incluso las 18 horas es uno de los factores esenciales para la obtención de un residuo final de calidad. Este fuerte ataque final provoca una disolución parcial del sílice y la cal, considerada insolubles. En las condiciones medias del procedimiento del invento, el 40 al 50 de estos elementos se disuelven. Resulta que el caldo final es difícilmente filtrable, dando lugar a precipitaciones sobre las telas filtradoras e incluso a gelificaciones más o menos pronunciadas. Estos inconvenientes se evitan si se diluye y enfría el caldo hasta alrededor de 60°C con filtración lo que se hace ventajosamente mezclando en el una fracción del ácido de retorno de las células.

En lo que respecta al primer estadio, la precipitación parásita de jarosita comienza hacia 30 g/l H_2SO_4 con un contenido de hierro del orden de 35 g/l, y hacia 10 g/l H_2SO_4 si el contenido de hierro disminuye hasta 10 g/l. La acidez de trabajo que se elige en este estadio

determina, con el grado de ataque obtenido para el cinc y el hierro, en función de la composición del residuo de par
tida alimentado, el complemento de ácido que hay que intro
ducir en el segundo estadio, habida cuenta de los ácidos
5 ya introducidos en el último estadio en la reacción y en
la dilución del caldo final antes de su filtración.

En estas condiciones, la acidez de fun-
cionamiento del segundo estadio se estabiliza automática-
mente, pues todavía no es influenciada más que por la re-
10 partición de los volúmenes de reacción.

Hay que cuidar de mantener en el primer
estadio una acidez que no descienda en ningún punto a me-
nos de 5 g/l por encima de la acidez límite que provoca
la precipitación parásita de jarosita mencionada más arri-
15 ba, y con dicho fin se vigila el contenido de hierro en la
solución que determina dicho límite, mientras que en el ter-
cer estadio se sigue la cantidad de sílice, y se procura
mantener una acidez lo más constante posible a una distan-
20 cia de 10 a 15 g/l por debajo del límite que provoca la goli-
ficación.

Como ya se ha apuntado antes, es preferi-
ble la elaboración en continuo porque así lo imponen las con-
diciones económicas modernas. Por consiguiente, cada es-
tadio de lixiviación deberá constar el menos de dos reacto-
25 res de buena agitación en serie, a fin de reducir la pérdi-

da de eficacia debida a la continuidad de los caudales de alimentacion de los reactivos y de trasiego de los productos en un caldo mezclado que contiene particulas de residuos que han estado todavia poco tiempo en la masa en reaccion.

5 Se ha reconocido que dos reactores en serie son una solucion aceptable para los estadios distintos del primero, dado que el empleo de reactores suplementarios no aporta un suplemento de beneficio en relacion con las inversiones que exigen. En el primer estadio, dado el contenido todavia grande del residuo que entra en cinc y hierro, es preferible utilizar tres reactores en serie. Hay que introducir la totalidad de los reactivos de cada estadio en el primero de estos reactores, en el que se produce asi la reaccion mas intensa, siendo reducidas al minimo las fugas de particulas en tiempo de permanencia por los reactores que siguen. De este modo, en funcionamiento de regimen, se establece una acidez sustancialmente constante en cada uno de los reactores con una pequena caida de acidez de un reactor al siguiente, la cual se establece en 5 a 10 g/l.

10

15

20 H_2SO_4 en las condiciones normales de funcionamiento elegidas. Del ultimo reactor al decantador, la caida de acidez de funcionamiento es generalmente de 10 a 15 g/l H_2SO_4 .

25 El funcionamiento en continuo a acidez constante se caracteriza respecto de la practica mas general consistente en atacar en discontinuo con un gran exceso inicial de acido

y dejar evolucionar luego la reacción hasta una acidez con
siderablemente reducida.

Dado que los resultados obtenidos con los
minerales ferríferos tostados corrientes que contienen
5 del 56 al 62 % Zn, del 8 al 12% Fe, del 1,5 al 4 % Pb y del
0,5 al 3 % SiO₂ utilizando tres estadios con contracorrien-
te según el invento, son satisfactorios, se ha reconocido
que no se justificaban estadios suplementarios.

Las separaciones sólido-líquido que deben
10 efectuarse al fin de cada estadio constituyen también un
punto muy importante para la obtención de buenos resulta-
dos. Por razones económicas, se excluye la realización
de separaciones por filtración de los residuos todavía volu-
minosos y de filtrabilidad mediocre de los dos primeros es-
15 tadios, debiendo emplearse para ellos la decantación. Se
procurará, por tanto, mantener un buen funcionamiento regu-
lar de los decantadores utilizando con dicho fin los coab-
yuvantes conocidos de modo que se trasieguen caldos espesa-
dos con contenidos de sólidos mínimos de 350 g/l en los
20 residuos alimentados en el primer y segundo estadios de
250 g/l en el tercero, con valores preferidos respectivos
de alrededor de 400 g/l y 275 - 300 g/l. Contenidos meno-
res, en particular en la alimentación del tercer estadio,
entrañan el riesgo de que se haga imposible la obtención
25 de la alta acidez requerida en el último estadio para los

resultados óptimos, mientras que contenidos de sólido mucho más elevados, que por otra parte son con frecuencia prácticamente inalcanzables, podrían provocar la gelificación y una disminución relativa de la velocidad de las reacciones.

Para el suplemento de ácido sulfúrico fresco introducido en el último estadio, se utilizará de preferencia un ácido concentrado del comercio, alrededor del 96 al 98 % de H_2SO_4 , a fin de obtener en la solución que acompaña el residuo alimentado el aumento de la acidez al valor deseado.

La separación del residuo sólido final, muy reducido en volumen y en peso, desprovisto de una fracción importante de su sílice y de una filtrabilidad mucho mejor que los residuos anteriores, se realiza de manera satisfactoria sobre filtro prensa de dimensión relativamente reducida, después, sin embargo, de la dilución y el enfriamiento mencionados más arriba. Habrá que efectuar un buen lavado de la torta con alrededor de $2 m^3$ de agua por tonelada de residuo final, de manera que se arrastre el máximo, no solo la solución de impregnación, sino también cantidades apreciables de sílice.

De lo que precede resulta, según el esquema de realización preferido del invento, que el número de estadios es de tres y el ataque en continuo, con contra

corriente, se hace manteniendo en los reactores sucesivos
acidicos sustancialmente constantes, pero progresivamente
crecientes desde el primero hasta el último estadio, res-
pectivamente de 30 a 50 g/l en el primer estadio, de 120
5 a 150 g/l en el segundo y de 200 a 300 g/l H_2SO_4 en el ter-
cero, siendo las duraciones de reacción de 3 a 4 horas en
el primer estadio, de 2 a 3 horas en el segundo estadio y de
12 a 20 ó 25 horas en el tercer y cuarto estadios, eligién-
dose las acidicos de funcionamiento límites, baja en el pri-
10 nor estadio y alta en el último, en función de los conteni-
dos de hierro y de sílice, como se ha mencionado más arri-
ba.

En estas condiciones, un residuo de lib-
viación primaria que contenga alrededor del 45 % de cinc
15 + hierro y el 5 % de plomo, pierde en cada uno de los tres
estadios alrededor de la mitad al menos de su peso inicial,
dejando por lo tanto un residuo final cuyo peso es al menos
igual que alrededor de la octava parte del peso ^{del} residuo inicial.

Otros detalles y particularidades del in-
20 vento se ponen de relieve en la descripción hecha a conti-
nuación, a título de ejemplo no limitativo, de un esquema
-tipo de realización del procedimiento según el invento, el
cual se representa en la figura 1. En esta figura se mues-
tran todos los componentes del procedimiento global de tra-
25 tamiento, desde la precipitación electrolítica del cinc (in-

cluida ésta), pasando luego por la lixiviación secundaria, hasta la precipitación del hierro y la depuración de la solución antes de electrólisis.

5 El mineral tostado de partida contiene alrededor del 60% de cinc, 10 % de hierro y 2,5 % de plomo.

10 La cantidad de ácido sulfúrico fresco que se emplea, correspondiente a pérdidas y eliminaciones de radicales SO_4 del circuito de un nivel muy bajo, es solo de 80 a 125 kg por tonelada de cinc producida por electro-
lisis, esto es, 120 a 200 kg por tonelada de residuo de lixi-
vación primaria tratado, es decir 400 a 1.000 kg por ton-
elada de hierro contenida en el mineral. (Según la composi-
ción).

15 El subproducto plomífero obtenido contiene al menos del 40 al 45 % de plomo, esencialmente en forma de $PbSO_4$, y la suma de los contenidos de cinc y de hierro es inferior a la décima parte del contenido de plo-
mo, mientras que las cantidades de CaO y de SiO_2 restan-
tes son solo el 50 al 60 % de las cantidades contenidas en
20 el mineral tostado.

25 En la lixiviación primaria con una sola fase neutra, el mineral de cinc ferrífero tostado O1A es atacado en un grupo de reactores I A por la fracción 81 A del ácido de retorno de electrólisis y luego por las solu-

ciones recicladas de la decantación V B y de la filtración V C de la jarosita, respectivamente la solución decantada 52 y los filtrados de solución madre 54 y de lavado 55. El plomo y los otros metales nobles, así como el hierro se quedan en estado de no disueltos, el resto de ellos en gran parte en forma de ferrita de cinc.

Al final de la reacción, la presencia de un cierto exceso de mineral tostado y de oxidante (aire oxígeno o bióxido de manganeso, por ejemplo) asegura la reprecipitación del hierro disuelto al comienzo del ataque y del que continúan las soluciones recicladas de la decantación de la filtración de la jarosita (52, 54, 55).

El caldo neutro resultante de la reacción se decanta en I B, el líquido que desborda 13, solución clara de sulfato de cinc a alrededor 150 g/l de cinc prácticamente exento de hierro, llamado "solución neutra", es tratado con polvo de cinc en reactores VI y VII A, donde se precipitan el cadmio, el cobre, el cobalto y otros metales más electropositivos que el cinc.

Después de filtrar estos precipitados en VI B y VII B, la solución purificada se somete en VIII a electrólisis, que separa el cinc en forma de depósitos catódicos, llamados "cátodos", dejando el electrolito o ácido de retorno más pobre en cinc a alrededor de 50 g/l, pero regenerado en acidez a alrededor de 180 g/l de H_2SO_4 . Los

átomos de cinc se funden luego para formar lingotes.

La lixiviación primaria, las purificaciones de la solución llamada "neutra" y la electrólisis, descritas así muy oscuramente, se realizan según técnicas conocidas.

El caldo espesado 12 del fondo del decantador I B que contiene alrededor de 400 g/l de sólidos con todo el hierro, el plomo y los otros metales pesados y nobles del mineral, la cal, la sílice, el arsénico, el antimonio, el germanio, etc., así como más del 5 % del cinc del mineral empleado, se somete entonces a la lixiviación secundaria en tres estadios con contracorriente, la cual constituye el objeto esencial del presente invento, y a lo largo de la totalidad de la misma se mantiene, en las diferentes soluciones, una temperatura de 85 a 100°C y de preferencia de 90 a 95°C.

En el primer estadio, el caldo espesado 12 y la solución 33, reciclada del segundo estadio procedente del decantador III B, se mezclan en los reactores II A en los que la acidez se mantiene, de preferencia, entre 30 y 50 g/l de H_2SO_4 . Al cabo de un tiempo de permanencia media de 3 a 4 horas, alrededor de la mitad al menos del residuo sólido tratado ha sido disuelta.

Después de decantación en II B, el caldo claro 23 con un título de alrededor de 65 g/l de cinc y 25 g/l de hierro es enviado en V A a la precipitación de la jarosi

ta, separándose luego esta por decantación V B, seguida de filtración V C, con un lavado con agua a razón de 1,5 m³ tonelada de sólido, y luego se evacúa del procedimiento (flecha 57), y el caldo claro del decantador V B y los filtrados de licor-madre 54 y de lavado 55 se reintroducen en la lixiviación primaria I A. La precipitación y la separación de la jarosita se realizan según técnicas conocidas.

El caldo espesado 22 a alrededor de 400 g/l de sólido se somete luego, en los reactores III A, al segundo ataque, con una duración media de 2 a 3 horas, donde se hace la adición al licor de impregnación de los líquidos 43 y 44, recogidos en la filtración y el lavado del residuo final del tercer estadio, y de una fracción 81 D del ácido de retorno, determina, en un líquido resultante con un título de 130 a 150 g/l de H₂SO₄, una nueva disolución de al menos alrededor del 50% del residuo entrante.

La decantación en III B da un licor ácido 33, que se recicla hacia los reactores II A del primer estadio mientras que el caldo espesado 32 de este segundo estadio a alrededor de 275 g/l de sólido, es sometido, en los reactores IV A del tercer estadio, al ataque más normal practicable con una solución que contiene 200 a 300 y de preferencia 240 a 280 g/l H₂SO₄, la cual solución se ha obtenido por mezcla con el líquido del caldo 32, de aci

do sulfúrico fresco 04 A y de un suplemento regulado de ácido de retorno 81 B que diluye el medio a la vez en H_2SO_4 , en cinc, en hierro, en SiO_2 y en materia sólida, de manera que se mantengan los contenidos respectivos en H_2SO_4 , cinc, hierro y materias sólidas por debajo de los límites fijados respectivamente en 250 - 300 g/l, 70 g/l, 125/175 g/l por encima de los cuales se ha encontrado que el caldo tiende a gelificarse en masa dependiendo el límite de acidez de la cantidad de sílice presente.

Después de un ataque de al menos 12 a 25 horas, el caldo del tercer estadio es diluido y enfriado, en IV B, por mezcla con una nueva cantidad de ácido de retorno 81 C, y luego es filtrado de nuevo en IV C. Después de lavado de la torta con agua 042.C, 2 m³ por tonelada de residuo final, esto es alrededor de 0,1 - 0,2 m³ por tonelada de cinc producido, se reciclan los filtrados 43 y 44 en el segundo estadio en III A. La torta lavada, cuyo peso es a lo sumo de alrededor de una octava parte del de la materia sólida alimentada en el primer estadio II A, constituye el subproducto plomífero, llamado "sulfato de plomo".

Alrededor de la mitad de los 8 a 8,5 m³ de ácido sulfúrico de retorno recogido a la salida de electrolisis, por cada tonelada de cinc producida, es reutilizado en la lixiviación primaria, en 81 A. Una pequeña

parte de la otra mitad se emplea para dilución en el tercer estadio en 81 B, y el resto se reintroduce en el segundo estadio (81 c + 81 D), del que alrededor de la tercera parte, 81 C, por la vía de dilución y enfriamiento del caldo final en IV B antes de la filtración IVC.

En la siguiente tabla 1 se indican los resultados tipos y medios de la fase final según el esquema de la figura 1 de la larga experimentación industrial en gran escala que ha sido necesaria para ultimar el invento, mientras que en la tabla 2 se indican los parámetros medios de explotación.

En la Tabla 3 que sigue se exponen los elementos numéricos que permiten la comparación de los resultados obtenidos con el procedimiento según la inversión, los resultados obtenidos con otros procedimientos o en el curso de diversas pruebas.

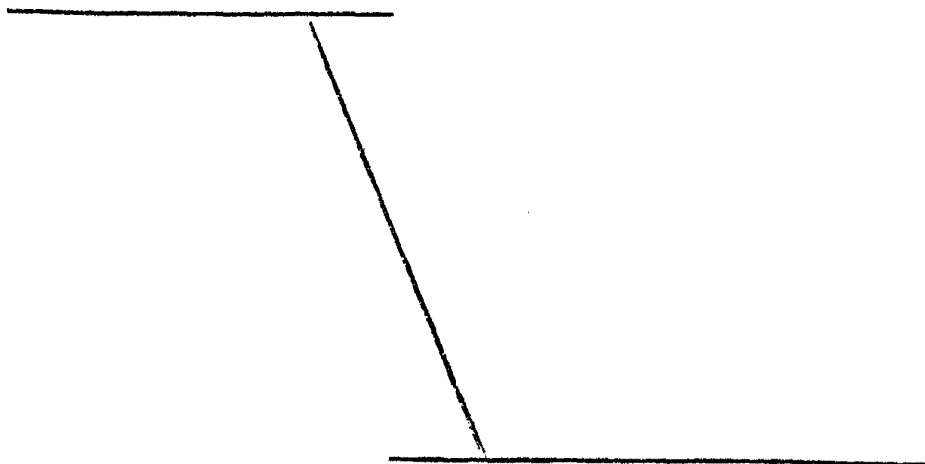


TABLA 1

A. BALANCE MEDIO MINIMO POR TONELADA DE RESIDUO TRATADO

Con el procedimiento según el invento en experimentación industrial en gran escala.

| | Lixiviación primaria (neutra) | | Lixiviación secundaria (ácida) | | |
|--|----------------------------------|---------|-----------------------------------|------------|-------------|
| | Mineral tostado | Residuo | 1er estadio | 2º estadio | 3er estadio |
| - <u>Sólidos:</u> (Kg) | | | | | |
| • Tratados o entrantes | 2.000 | | 1.000 | 500 | 250 |
| • Residuos | | 1.000 | 500 | 250 | 125 |
| - <u>Elementos contenidos:</u> (peso en Kg) | | | | | |
| • Cinc | 1.200 | 250 | 114 | 17,5 | 1,25 |
| • Hierro | 200 | 200 | 93 | 37,5 | 2,5 |
| • Plomo | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| • Sílice (SiO ₂) | 20 | 20 | 20 | 20 | 12 |
| • Cal (CaO) | 8 | 8 | 8 | 8 | 4,8 |
| • BaO | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| • Plata | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| - <u>Contenidos:</u> | | | | | |
| • Cinc % | 60 | 25 | 22,8 | 7 | 1,2 |
| • Hierro % | 10 | 20 | 18,6 | 15 | 2 |
| • Plomo % | 2,5 | 5 | 10 | 20 | 40 |
| • Sílice % | 1 | 2 | 4 | 8 | 9,6 |
| • Cal % | 0,4 | 0,8 | 1,6 | 3,2 | 3,84 |
| • BaO % | 0,25 | 0,5 | 1 | 2 | 4 |
| • Plata g/T | 100 | 200 | 400 | 800 | 1.600 |

TABLA 1 (Continuación)

| - Porcentajes disueltos: | Sólo lixiviación primaria | Lixiviación secundaria global | Secundaria por estadio | | |
|--------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------|------|------|
| | | | 1ª | 2ª | 3ª |
| . Cinc | 79,2 | 99,5 | 54,2 | 84,6 | 92,8 |
| . Hierro | 0 | 98,75 | 53,5 | 59,7 | 93,2 |
| . Plomo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| . Sílice | 0 | 40 | 0 | 0 | 40 |
| . Cal | 0 | 40 | 0 | 0 | 40 |
| . BaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| . Plata | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

B. BALANCE TIPO POR TONELADA DE RESIDUO TRATADO

Con el procedimiento según el invento en experimentación industrial en gran escala.

| | Lixiviación primaria (neutra) | | Lixiviación secundaria (ácida) | | |
|---|-------------------------------|---------|--------------------------------|------------|-------------|
| | Mineral tostado | Residuo | 1er estadio | 2º estadio | 3er estadio |
| - <u>Sólidos:</u> (Kg) | | | | | |
| . Tratados o entrantes | 2.240 | | | | |
| . Residuos | | 1.000 | 400 | 185 | 118 |
| - <u>Elementos contenidos:</u> (peso en Kg) | | | | | |
| . Cinc | 1.300 | 305 | 84 | 11,1 | 0,95 |
| . Hierro | 280 | 280 | 92 | 25,9 | 2,1 |
| . Plomo | 52 | 52 | 52 | 52 | 52 |
| . Sílice (SiO ₂) | 25 | 25 | 25 | 25 | 12,5 |

(Continuación Tabla 1)

| | Lixiviación primaria (neutra) | | Lixiviación secundaria (ácida) | | |
|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|------------|-------------|
| | Mineral tostado | Residuo | 1er estadio | 2º estadio | 3er estadio |
| . Cal (CaO) | 9 | 9 | 9 | 9 | 4,5 |
| . BaO | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| . Plata | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 | 0,25 |
| - <u>Contenidos:</u> | | | | | |
| . Cinc % | 58 | 30,5 | 21 | 6 | 0,8 |
| . Hierro % | 12,5 | 28 | 23 | 14 | 1,8 |
| . Plomo % | 2,67 | 5,2 | 13 | 28,1 | 44,06 |
| . Sílice % | 1,12 | 2,5 | 6,25 | 13,5 | 10,6 |
| . Cal % | 0,4 | 0,9 | 2,25 | 4,86 | 3,8 |
| . BaO % | 0,18 | 0,4 | 1 | 2,16 | 3,4 |
| . Plata g/T | 111,6 | 250 | 625 | 1.350 | 2.118 |
| - <u>Porcentajes disueltos:</u> | <u>Sólo lixiviación primaria</u> | <u>Lixiviación secundaria global</u> | <u>Secundaria por estadio</u> | | |
| | | | <u>1ª</u> | <u>2ª</u> | <u>3ª</u> |
| . Cinc | 76,54 | 99,69 | 72,5 | 86,8 | 91,5 |
| . Hierro | 0 | 99,25 | 67,15 | 71,85 | 91,9 |
| . Plomo | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| . Sílice | 0 | 50 | 0 | 0 | 50 |
| . Cal | 0 | 50 | 0 | 0 | 50 |
| . BaO | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| . Plata | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

TABLA Nº 2

A. Parámetros operatorios medios de la campaña de experimentación industrial

Por tonelada de residuo primario tratado

| | Lixiviación primaria (neutra) | Lixiviación secundaria (ácida) | | |
|--|-------------------------------|--------------------------------|------------|-------------|
| | | 1er estadio | 2º estadio | 3er estadio |
| <u>A los reactores:</u> | | | | |
| Volumen específico m ³ /T/hora | - | 31,14 | 20,76 | 20,76 |
| <u>Número de reactores en serie:</u> | - | 3 | 2 | 2 |
| Volumen de caldos en tratamiento m ³ /T : | - | 9,6 | 8 | 1,1 |
| Tiempo de permanencia medio: | - | 3 h 15' | 2 h 36' | 18 h 30' |
| Acidez H ₂ SO ₄ g/l : | - | 45 35 | 140 130 | 240 230 |
| Contenido de sólido g/l: | - | env. 50 | env. 30 | env. 115 |
| Temperatura : | - | 90°C | 90°C | 95°C |
| Contenido del líquido g/l: | | | | |
| . Zinc | - | 70 - 80 | 50 - 60 | 40 - 60 |
| . Hierro | - | 20 - 30 | 10 - 15 | 35 - 40 |
| <u>A los decantadores:</u> | | | | |
| Volumen de caldo espesado después de decantación m ³ /T : | 2,50 | 1,25 | 0,91 | - |
| Contenido de sólido g/l : | 400 | 400 | 275 | - |

TABLA N° 2 (Continuación)
 B. Parámetros tipos de la campaña de experimentación industrial

| | Lixiviación primaria (neutra) | Lixiviación secundaria (ácida) | | |
|--|-------------------------------|--------------------------------|------------|-------------|
| | | 1er estadio | 2º estadio | 3er estadio |
| <u>A los reactores :</u> | | | | |
| Volumen específico m ³ /T/h. | - | 31,14 | 20,76 | 20,76 |
| Número de reactores en serie: | - | 3 | 2 | 2 |
| Volumen de caldos en tratamiento m ³ /T: | - | 9,5 | 7,9 | 0,85 |
| Tiempo de permanencia medio: | - | 3 h 17' | 2 h 38' | 24 h 25' |
| Acidez H ₂ SO ₄ g/l : | - | 50 40 | 145 135 | 245 235 |
| Contenido de sólido g/l: | - | env. 45 | env. 25 | env. 140 |
| Temperatura: | - | 92°C | 93°C | 96°C |
| Contenido del líquido g/l : | | | | |
| . Cinc | - | 75-85 | 50-60 | 40-60 |
| . Hierro | - | 25-35 | 10-15 | 20-35 |
| <u>A los decantadores:</u> | | | | |
| Volumen de caldo esposado después decantación m ³ /T: | 2,38 | 0,94 | 0,528 | - |
| Contenido de sólido g/l : | 420 | 425 | 350 | - |

TABLA 3

| | Análisis del residuo plomífero final | | | Grado de pureza $\frac{Zn + Fe}{Pb}$ | %disuelto con respecto al residuo primario | |
|--|--------------------------------------|-------|------|--------------------------------------|--|-------|
| | Zn % | Fe % | Pb % | | Zn % | Fe % |
| Según la invención: Promedio | 1 | 2 | 40 | 0,075 | 99,5 | 98,7 |
| Según la invención: Tipo | 0,8 | 1,8 | 44 | 0,059 | 99,7 | 99,25 |
| 2 fases: | 3 | 6 | 25 | 0,36 | 97,6 | 95,7 |
| 3 fases, siendo la primera con baja acidez: | 3 | 14 | 21 | 0,81 | 97,6 | 87,6 |
| 3 fases siendo la última según Pte. Francesa 1.447.094 | (4 h) 2 | 10,1 | 29 | 0,417 | 98,3 | 93,66 |
| 300 → 200 g/l H_2SO_4 | (16 h) 2,7 | 5,6 | 36,7 | 0,226 | 98,53 | 97,06 |
| Ejemplo de origen de la pat. francesa 1.447094 sobre residuo neutro. | 1,15 | 3 | 24 | 0,173 | 98,3 | 97,5 |
| 1 fase según pat. francesa 1.447.094 una nueva prueba directa sobre residuo neutro | 3,2 | 5,8 | 33 | 0,272 | 98,3 | 97,7 |
| Canada 787.853 | - | - | - | 1,50 | 82 | 85 |
| " | 13,5 | 12,5 | 25,5 | 1,02 | 83,6 | 89,9 |
| Belga 724.214 | 3,86 | 15,9 | 19,7 | 1,00 | 93,3 | 80,4 |
| Belga 673.023 | 1,3/2,6 | 13/26 | 25 | 0,572/1,144 | 98/99 | 80/90 |
| EEUU 1.834.960 | 5 | - | - | - | 84/87 | - |
| EEUU 1.973.295 | - | - | - | - | 85 | 85 |

Además según la invención disolución parcial (hasta 40-50%) de SiO_2 y CaO.

Se observa que en cada uno de los tres es
tadios de la lixiviación secundaria del procedimie
nto según el invento, el residuo tratado pierde al menos la mitad de
su peso y que el residuo final se reduce por tanto final-
mente a la octava parte del peso del residuo de partida, siendo
5 esta gran reducción en peso una condición esencial, puesto
que la cantidad de sólido en el tercer estadio debe ser
muy pequeña para que el ataque pueda producirse en ese esta-
dio con un volumen de ácido muy pequeño y con un contenido
10 de sólido practicable, de manera que, por una parte, se
obtenga en el tercer estadio una fuerte acidez con la peque
ña cantidad de ácido concentrado fresco admisible, y, por
otra parte, se permita una larga duración de ataque, al
menos de 12 a 25 horas, en un volumen de reactores indus-
15 trialmente todavía aceptable.

Si se comparan los porcentajes de extrac-
ción del cinc y del hierro en estos estadios sucesivos, se
observa que después del fuerte ataque del cinc, alrede-
dor del 80 %, en la lixiviación primaria, con el ataque nu-
20 lo del hierro, el ataque es moderado, alrededor del 55 %,
en el primer estadio de la lixiviación secundaria, tanto
para el cinc como para el hierro. En el segundo estadio,
la cantidad de cinc puesta en solución excede de nuevo nota-
blemente a la de hierro, aproximadamente 85% frente a 60%,
25 mientras que, en el tercer estadio, los porcentajes de ex-

tracción del hierro y del cinc son altos, cada uno de alrededor del 93 %, cifra tanto más considerable cuanto que se ha llegado a contenidos residuales extremadamente pequeños.

5 Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos con los que se encuentran en la citada literatura y los que ha dado la experimentación industrial en dos y tres estadios expuesta mas arriba se observa una mejora considerable del título del sulfato de plomo producido que, de 20 a 25 %, aumenta a 40 a 45 % de plomo. Además, la relación $\frac{Zn + Fe}{Pb}$, que puede considerarse como una medición de la pureza del sulfato de plomo producido, disminuye notablemente por debajo de 0,1, mientras que hasta ahora, en la escala industrial, no era posible disminuirla por debajo de 0,2.

15 Se observa asimismo que, con relación a las técnicas anteriores en que se elaboraba con una acidez elevada, se obtiene una reducción espectacular de la cantidad de ácido sulfúrico fresco utilizado. En un procedimiento global con pequeñas pérdidas y eliminaciones de radicales SO_4 , las grandes cantidades de ácido fresco requeridas por estas técnicas impondría un trasvase importante de solución de sulfato de cinc o de ácido de retorno para contrarrestar la introducción excedentaria de ácido en el circuito.

25 Los factores esenciales que producen el título elevado y la pureza de los sulfatos de plomo obtenidos son.

por una parte, el largo ataque por el ácido concentrado caliente, siendo sin embargo la concentración todavía su-
ficientemente baja para evitar la gelificación en masa
mencionada más arriba, y, por otra parte, conduciendo la
5 progresividad del ataque en los estadios sucesivos a una
reducción del peso del residuo, alimentado en el tercer
estadio, a menos de la cuarta parte del residuo procedente
de la lixiviación primaria, progresividad que condiciona la
reducción de la cantidad de ácido sulfúrico fresco que hay
10 que emplear para obtener la acidez deseada en un
volumen de caldo de ataque final fuertemente reducido.

Hay que señalar además, que la sílice y la cal que eran prácticamente insolubles en las condicio-
nes de las técnicas anteriores de lixiviación secunda-
15 ria, en este caso, como consecuencia de la eficacia particu-
lar de la lixiviación en el último estadio, se solubilizan
sensiblemente, hasta alrededor del 40 al 50 %, contribuyen-
do este fenómeno también a elevar el título del sulfato de
plomo en el subproducto.

20 Según el invento, todo el ácido sulfúrico
fresco que puede aceptar el circuito cerrado del proce-
dimiento hidrometalúrgico global se introduce, de preferen-
cia, en el tercer estadio, donde calienta instantáneamente
la masa por su absorción exotérmica del agua del medio am-
25 biente, lo que favorece la reacción de ataque de las ferritas

y de la sílice debido a la formación en la masa de "microclimas" más agresivos en los que la temperatura es más elevada.

Se observará que en la lixiviación intensa del residuo según el invento no es ya posible alcanzar el contenido de ataque de alrededor de 300 - 330 g/l H_2SO_4 que las técnicas anteriores consideraban el más favorable para un buen ataque de las ferritas, dado que esta lixiviación intensa implica la disolución simultánea parcial de la sílice y de la cal y que esta acidez provoca generalmente gelificaciones en masa del caldo, disolución y gelificación en masa desconocidas en las técnicas anteriores pero puestas de manifiesto en la experimentación en que está basado el presente invento.

Es de señalar, que en el último estadio, al final de la reacción, la dilución y el enfriamiento del caldo antes de su filtración producidos por la mezcla de ácido de retorno de electrólisis frío, en proporción de alrededor de 2/1, permite evitar fenómenos de gel o de solidificación en los filtros.

Por último, una tabla 4 muestra los resultados comparativos de dos ensayos de ataque en el último estadio:

- a) según la técnica clásica de ataque en discontinuo con una cantidad determinada de ácido de partida tal que una acidez inicial de 300 g/l H_2SO_4 se reduzca a

± 200 g/l al final;

- b) según una técnica de acidez constante igual a la media de las dos cifras de mas arriba.

TABLA Nº 4

Para 1.000 Kg de residuo tratado

I. Ataque con acidez decreciente (300 g/l 200 g/l H₂SO₄ durante 6 horas

| | Residuo de partida | | Al cabo de 2 horas | | 4 h. | | 6 h. | |
|--------------------------------|--------------------|-----|--------------------|-------|-----------|-------|-----------|------|
| | Contenido peso | | Contenido | peso | Contenido | peso | Contenido | peso |
| | | kg | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 300 g/l | - | 231 g/l | - | 208 g/l | - | 200 g/l | - |
| Zn | 5,5 % | 55 | 2,1 % | 17 | 2 % | 13,1 | 1,8 % | 11 |
| Fe | 15,0 % | 150 | 11,6 % | 94,2 | 10,1 % | 66,2 | 9,8 % | 60 |
| Pb | 19,0 % | 190 | 23,4 % | 190,0 | 29 % | 190,0 | 31,0 % | 190 |

El ataque se efectúa a 95°C. En el enfriamiento, la masa se fija hacia 80°C.

II Ataque con acidez constante media (250-255 g/l H₂SO₄)

| | Residuo de partida | | Al cabo de 2 h. | | 4 h. | | 6 h. | |
|--------------------------------|--------------------|------|-----------------|-------|-----------|-------|-----------|-------|
| | Contenido | Peso | Contenido | peso | contenido | peso | contenido | peso |
| | | kg | | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 250 g/l | - | 255 g/l | - | 254 g/l | - | 252 g/l | - |
| Zn | 5,5 % | 55 | 2,7 % | 19 | 1,9 % | 11,6 | 1,3 % | 7,2 |
| Fe | 15,0 % | 150 | 13,4 % | 94,3 | 8,7 % | 53,0 | 5,5 % | 30,0 |
| Pb | 19,0 % | 190 | 27,0 % | 190,0 | 31,2 % | 190,0 | 34,5 % | 190,0 |

La masa no se fija en el enfriamiento.

Los resultados del segundo ensayo con acidez constante media no son mucho mejores que los del primero, en que el ataque se ha iniciado con una corrosividad mucho más fuerte. La masa del ataque discontinua a partir de 15 300 g/l H₂SO₄ permanece fluida en caliente, pero se fija cuando se enfría a alrededor de 80°C, haciendo impracticable una separación sólido-líquido. En cambio, la masa del ataque con acidez media constante no se fija al producirse el enfriamiento.

20 Aunque la realización preferida del invento corresponde al principio de base del ataque continuo en tres estadios con contracorriente, las particularidades del funcionamiento del último estadio del invento se pueden combinar, evidentemente, con un primer estadio con ataque discontinuo y este conjunto entra también en el ámbito de la 25

presente solicitud de patente, según las particularidades expuestas más arriba. En el caso de un ataque discontinuo en el primer estadio, es posible obtener algunas veces en 2 horas resultados suficientes para tratar el residuo directamente en las condiciones del último estadio.

En lo que respecta al consumo de ácido sulfúrico que figura en las diversas tablas, hay que señalar lo siguiente: Los consumos varían en la práctica con las formas en que se encuentran los compuestos insolubles de cinc y de hierro del residuo primario. En efecto, éste puede contener proporciones apreciables de sulfatos básicos que se disuelven en la lixiviación secundaria, con los que los radicales $SO_4^{=}$ correspondientes disminuyen otro tanto el consumo de ácido de retorno de electrólisis, mientras que el consumo en el primario es aumentado en la misma cantidad por tanto el consumo global de las dos lixivitaciones primaria y secundaria no se modifica. En el caso presente, en las tablas, ha sido necesario, para establecer comparaciones válidas, considerar que todos los residuos primarios tenían una composición ideal exacta de radicales $SO_4^{=}$. (Como caso particular, hay que señalar la composición habitual del residuo del ejemplo de la patente francesa 1.447.094 para el que el consumo de ácido que se deduce de los datos de la patente es sólo la mitad del que corresponde al caso ideal en que el hierro y el cinc se encuentran

en forma de óxidos sin radicales $SO_4^{=}$ en el residuo tratado).

Es de señalar, por último, que el consumo de ácido sulfúrico fresco aumenta o disminuye según que disminuya o aumente la cantidad de radicales $SO_4^{=}$ solubles contenidos en el mineral tratado en la lixiviación primaria.

= . =

REIVINDICACIONES

10 Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones.

15 1.- Procedimiento para obtener un producto plomífero de residuos minerales de cinc ferrífero esencialmente procedentes de una lixiviación primaria de minerales de cinc oxidados, en particular minerales de cinc tostados, cuya lixiviación primaria comprende el ataque de estos minerales con ácido sulfúrico, y la separación del residuo primario y de la solución de sulfato de cinc resultante, cuya
20 solución se somete, previa depuración, a una electrólisis para extraer el cinc, comprendiendo una lixiviación secundaria de este residuo primario mediante ácido sulfúrico, a una temperatura comprendida entre 85 y 100 °C.
25 en varios estadios con contracorriente, produciendo cada estadio un residuo sólido y una solución ácida que contiene

sulfatos de cinc y de hierro, circulando los residuos sólidos de los estados sucesivos desde el primer estadio al último, constituyendo el residuo obtenido en este último estadio el subproducto plomífero deseado, reciclándose la solución ácida procedente del primer estadio, previa eliminación sustancial del hierro, a la lixiviación primaria, mientras que las soluciones resultantes de los otros estadios se utilizan cada una para el ataque del estadio precedente caracterizándose porque en el último estadio se trata reactivamente el residuo sólido del penúltimo estadio durante un periodo de al menos 12 horas mediante una solución cuya acidez, comprendida entre 200 y 300 g/l H_2SO_4 , se regula a un valor sustancialmente constante, eligiéndose el valor de esta acidez, así como el contenido de sólido de la masa en reacción en función del contenido de sílice en esta masa, correspondiendo una concentración ácida y un contenido de sólidos elevados o bajos, respectivamente, a un contenido de sílice bajo o alto, regulándose además la solución ácida reaccionante de manera que los contenidos de cinc y de hierro se mantengan a ésta por debajo, cada uno, de un límite de 70 g/l.

2.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque se regulan las acedeces y cantidades de las soluciones, y las duraciones de ataque de los residuos en los estadios anteriores al últi

no de tal manera que se obtiene, al final del penúltimo es-
tadio, un residuo cuya cantidad se reduce en al menos el
70 % con respecto a la del residuo inicial tratado en el
primer estadio de la lixiviación secundaria, siendo alimen-
5 tado el residuo separado en el penúltimo estadio con una
concentración de al menos 250 g/l de materia sólida.

3.- Procedimiento de conformidad con una
cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado
porque, para un contenido global de SiO_2 en la masa de
10 reacción en el último estadio de la lixiviación secundaria
que varía de 10 a 40 g/l se mantiene en este estadio una aci-
dez sensiblemente constante (≈ 10 g/l H_2SO_4) y un conteni-
do de sólidos regulados, respectivamente, por debajo de máxi-
mos que varían, respectivamente, de 300 a 250 g/l H_2SO_4 y
15 175 a 125 g/l de materia sólida.

4.- Procedimiento de conformidad con una
cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque
se regulan las concentraciones en ácido, cinc, hierro y ma-
terias sólidas en el último estadio de la lixiviación secun-
20 daria por adición de una cantidad determinada de ácido sulfú-
rico fresco concentrado a alrededor del 96-98 %, y de una
cantidad variable de ácido sulfúrico diluido a 150 a 200 g/l
 H_2SO_4 .

5.- Procedimiento de conformidad con la rei-
25 vindicación 4, caracterizado porque se introduce en el últi-

no estadio una cantidad de ácido sulfúrico concentrado del orden de 75 a 150 kg, y de preferencia de 80 a 125 kg por tonelada de cinc producida en la electrolisis.

5 6.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el caldo resultante del último estadio de la lixiviación secundaria al final de la reacción, se enfría hasta una temperatura de alrededor de 60°C y se diluye mezclando con un ácido a 150-200 g/l H_2SO_4 y luego se filtra, tras lo cual se lava la torta resultante que constituye el sub-
10 producto plomífero, mientras que la solución ácida residual es reintroducida en el penúltimo estadio, efectuándose dicha solución con una relación de alrededor de 2/1, suficiente para evitar una gelificación de la sílice en la fil-
15 tración!

7.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la solución separada en el primer estadio de la lixiviación secundaria, que contiene sulfatos de cinc y
20 de hierro, se neutraliza hasta un pH superior a 1,2 para precipitar el hierro, el precipitado obtenido se separa y se lava, y la solución residual se recicla a la lixiviación primaria mientras que la solución global de sulfato de cinc que resulta de esta última se somete a electrolisis
25 para separar el cinc, y luego se reutiliza la solución re

siduaZ de esta electrólisis, que contiene 40 a 50 g/l de Zn y 150 a 200 g/l de H_2SO_4 , como ácido diluido en las lixiviaciones primaria y secundaria, de manera que se forma un circuito cerrado para el ácido sulfúrico del tratamiento, y la adición en este circuito de ácido fresco concentrado suplementario para compensar pérdidas de radicales SO_4^{---} , que exceden los aportados por sulfatos solubles de los minerales tratados, se efectúa esencialmente en el último estado de la lixiviacion secundaria.

8.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la reactividad en el primer estado se realiza, durante un periodo de 2 a 6 horas, con una solución que se mantiene constantemente con una acidez superior a un valor mínimo en función de su contenido de hierro, esto es 30 g/l de H_2SO_4 para 35 g/l de hierro, y 10 g/l de H_2SO_4 para 10 g/l de hierro, regulándose dicha acidez por adición en el estado precedente, de una tercera porción, variable, de ácido diluido a 150-200 g/l H_2SO_4 , como complemento de las dos porciones ya introducidas en el ataque del último estado y en la dilución enfriamiento que precede a la filtración del residuo final.

9.- Procedimiento de conformidad con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y 8, caracterizado porque la lixiviacion secundaria se efectúa mediante ata

ques discontinuos en al menos dos estadios, realizándose las separaciones solido-liquido que terminan la lixiviación primaria y cada uno de los estadios de la lixiviación secundaria distintos del último de tal manera que, en cada estadio de la lixiviación secundaria, la fase alimentada que contiene el residuo posea un contenido de sólido de al menos 250 g/l.

10. Procedimiento de conformidad con una de las reivindicaciones 1 a 7 y 8, caracterizado porque se efectúa la lixiviación secundaria en continuo, en al menos tres estadios, separando, después de cada estadio, una fase solución y una fase que contiene el residuo sólido, comprendiendo la separación después del último estadio una filtración con lavado de la torta obtenida, siendo la concentración en materias sólidas de las fases que contienen los residuos sólidos por lo menos de 250 g/l a la entrada del último estadio y por lo menos de 350 g/l a la entrada de cada uno de los estadios precedentes pasando la mezcla reaccionante, que contiene el residuo, en cada uno de los estadios, sucesivamente a través de por lo menos dos zonas de reacción separadas, con volúmenes sensiblemente iguales siendo el tiempo de permanencia medio de por lo menos 12 horas en el último estadio y por lo menos de 2 horas en los otros estadios, introduciéndose las soluciones, así como las porciones de ácido sulfúrico diluido alimentadas

a los estadios que no son el último, en la primera de dichas zonas de reacción, de manera que se provoque, por reacción con los residuos, una caída de acidez de 5 a 10 g/l de una zona a la siguiente de un mismo estadio y de 10 a 15 g/l entre la última zona de cada uno de estos estadios y una zona de decantación prevista para recoger el residuo sólido que debe ser alimentado en el estadio siguiente.

11.- Procedimiento de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque su realización comprende tres estadios, el primero de los cuales posee tres zonas de reacción en serie, el segundo 2 y el tercero 3, con funcionamiento en continuo por contracorriente, efectuándose las separaciones líquido-sólido al final de los estadios distintos del último por decantación de manera tal que los residuos sólidos entran por lo menos a 350 g/l en el primer y segundo estadios y por lo menos a 250 g/l en el tercer estadio, introduciéndose 80 a 125 kg de H_2SO_4 de ácido concentrado fresco en el último estadio por cada tonelada de cinc producida en la electrólisis, siendo introducida en cada uno de los dos últimos estadios una fracción de la solución ácida residual de esta electrólisis a 150-200 g/l H_2SO_4 , empleándose el resto en la lixiviación primaria de manera que se mantengan las acideces comprendidas entre 30 y 50 g/l H_2SO_4 en el primer estadio, 130 a 150 g/l en el segundo, y 200 a 300 g/l en el último, siendo

Las acidez de funcionamiento sustancialmente constantes en cada una de las zonas de reacción, y permaneciendo en el primer estadio por encima de un límite ligado al contenido de hierro de la solución y en el último estadio por debajo de un límite ligado al contenido de sílice según las prescripciones de las reivindicaciones precedentes, siendo los tiempos de permanencia medios de 3 a 4 horas en el primer estadio, de 2 a 3 horas en el segundo y de 12 a 25 horas en el último, efectuándose la separación del residuo final del último estadio por filtración con lavado, y estando precedida la filtración por una dilución-enfriamiento del caldo final del tercer estadio por mezcla con una parte de solución ácida de electrólisis a 150-200 g/l introducida en este último estadio.

12.- Procedimiento para obtener un producto pónifero de residuos minerales de cine ferrífero

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 47 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, a 29 DIC. 1978

P.º.



nc.

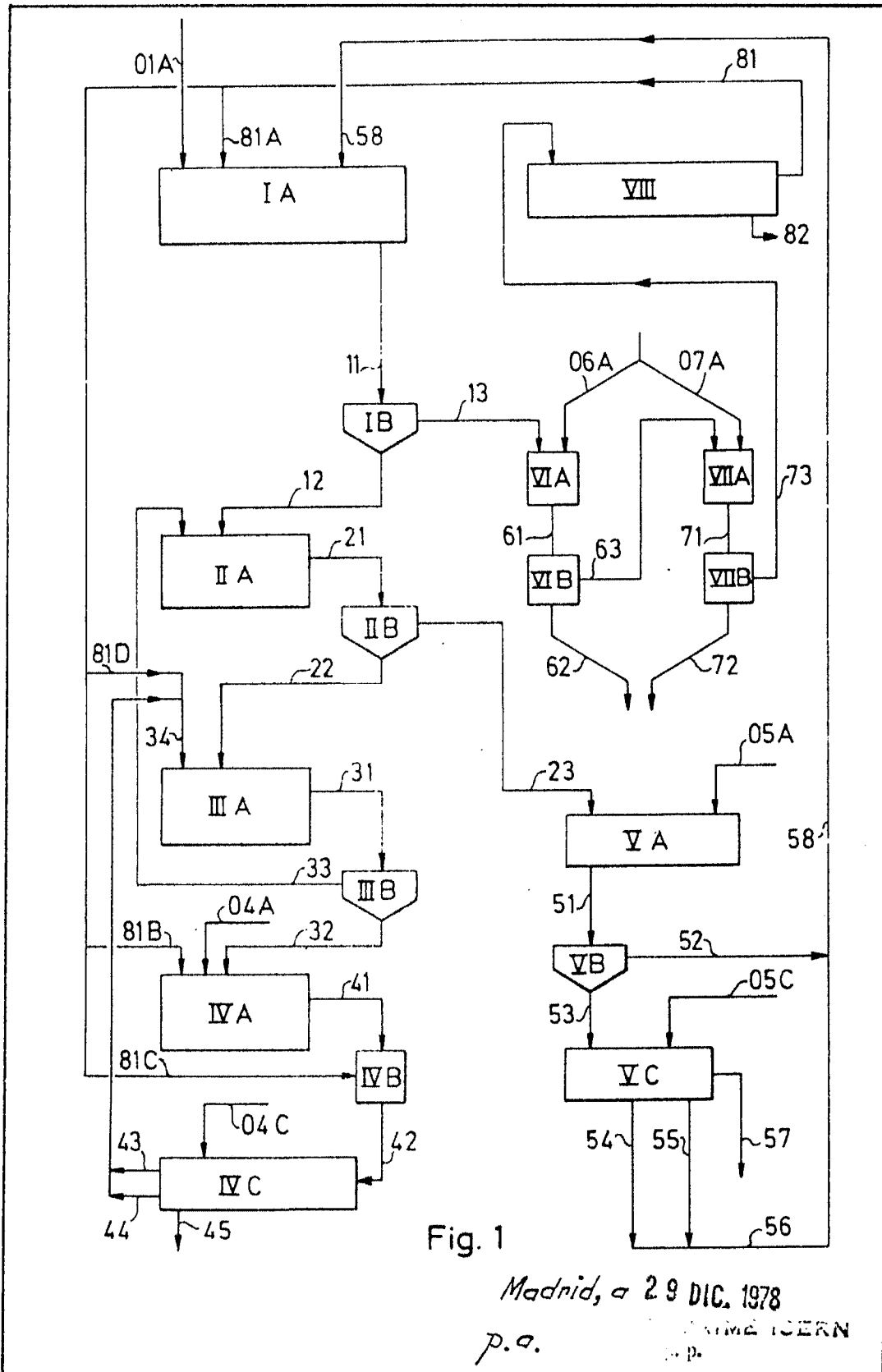


Fig. 1

Madrid, a 29 DIC. 1978

p.a.

JESUS PICAZO

[Signature]
Firmado: JESUS PICAZO

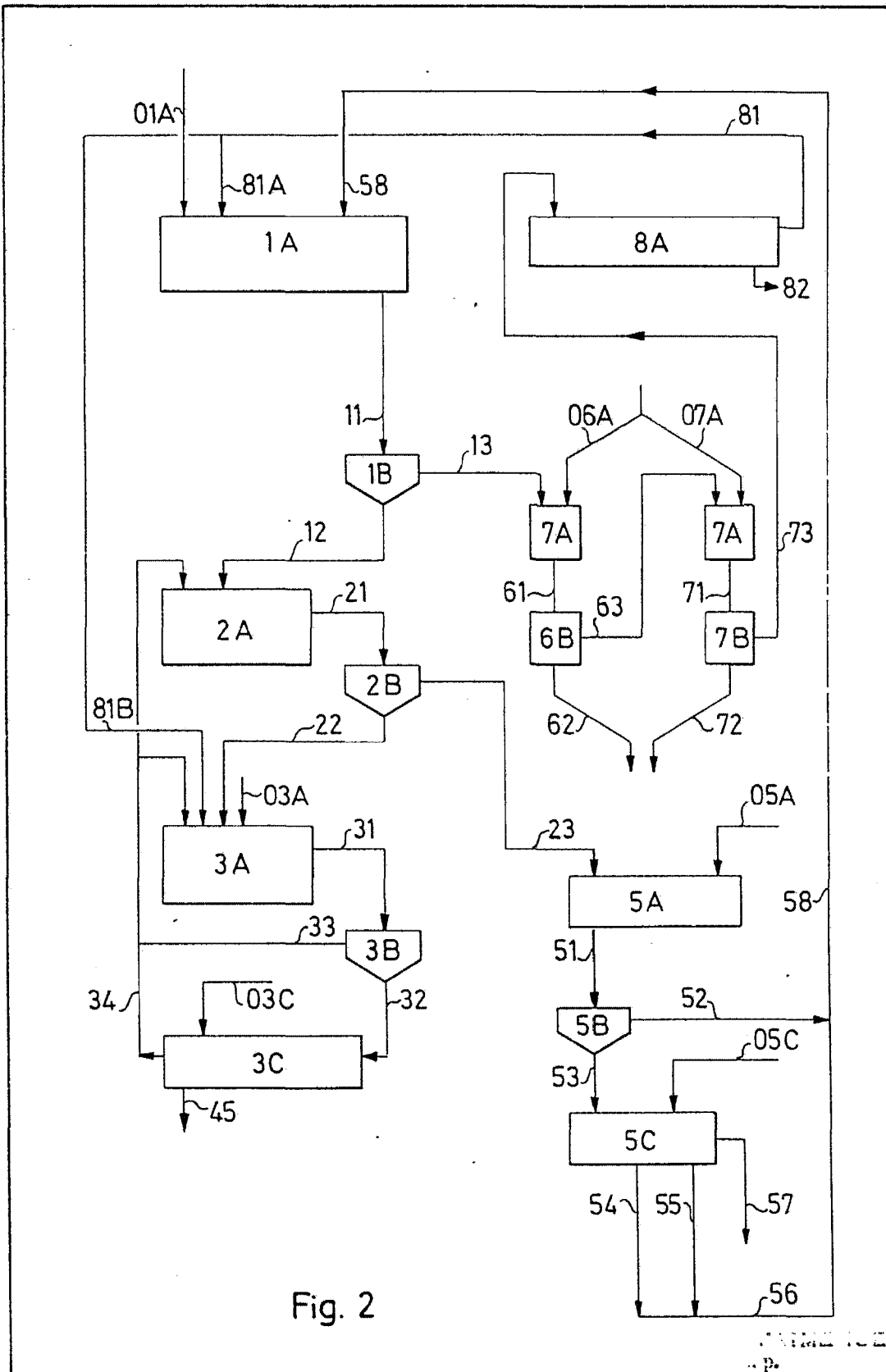


Fig. 2

Madrid, a 29 DIC. 1978

p.o.

Firmado: JESUS PICAZO