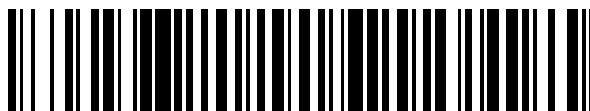


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 286**

51 Int. Cl.:

C22B 7/02 (2006.01)

C22B 58/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2014 PCT/FI2014/051028**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092150**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2014 E 14830534 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 3084024**

54 Título: **Método para separar indio y arsénico uno de otro**

30 Prioridad:

19.12.2013 FI 20136296

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.04.2021

73 Titular/es:

OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)

Rauhalanpuisto 9

02230 Espoo, FI

72 Inventor/es:

TAKALA, HEIKKI y

SAXÉN, BJÖRN

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 822 286 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para separar indio y arsénico uno de otro

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método y a una disposición procedimental para separar indio y arsénico de un material de partida que contiene zinc.

10 Antecedentes de la invención

Los procedimientos metalúrgicos, como el procedimiento Ausmelt TSL (Top Submerged Lance o lanza sumergida superior) forman humos, a partir de los cuales se obtiene un polvo que comprende óxidos metálicos, cuando se enfría el humo. El procedimiento de horno Ausmelt TSL es capaz de recuperar metales valiosos de materias primas, desechos o materiales intermedios de procedimientos metalúrgicos. Elementos como zinc, plomo, plata, germanio, cadmio, indio y arsénico se evaporan en el horno y se obtienen como óxidos de gases. El óxido de gases se lixivia posteriormente para recuperar los metales valiosos en los gases. Los antecedentes de la presente invención se aclararán con respecto a la producción de zinc y a un procedimiento de Ausmelt TSL, aunque la presente invención también es aplicable en otros procedimientos en los que ocurren problemas similares.

20 La presencia de arsénico e indio necesita una atención especial. El arsénico, que normalmente existe en el óxido de gases, se lixivia y debe eliminarse de la solución. Una práctica normal, por ejemplo, en una planta de zinc, es precipitar el arsénico junto con el hierro para formar un residuo de hierro final, como la jarosita, que se puede eliminar. Sin embargo, si se desea que los residuos de hierro formados en el procedimiento sean reciclados a través del horno TSL, el arsénico resultará en los gases y no en la escoria, lo cual hace imposible la aplicación del procedimiento de precipitación ya que la lixiviación de los gases disolverá el arsénico y lo devolverá al procedimiento de zinc. Se desea recuperar el indio lixiviado de los óxidos de gases como un producto valioso; sin embargo, la tecnología estándar para este propósito no es adecuada, como se explicará más adelante.

30 La publicación WO 2007/074207 divulga un método para recuperar indio a partir de una solución de zinc por precipitación. La publicación divulga el enrutamiento de una solución de sulfato de zinc generada en relación con la lixiviación de concentrado de sulfuro de zinc y que contiene hierro y metales raros, a una etapa de neutralización y precipitación en la que la solución se neutraliza a un intervalo de pH de 2.5 - 3.5 para precipitar el hierro trivalente en la solución y co-precipitar al menos un metal raro con el hierro. La publicación guarda silencio sobre la separación del arsénico.

35 La publicación WO 2012/049361 divulga un método para tratar una solución que contiene sulfato de zinc, de modo que al menos uno de los metales raros, como el indio, el galio y el germanio, pueda separarse de esta. Una parte de los metales a separar se puede precipitar de la solución de sulfato de zinc neutralizando la solución ácida y al menos una parte se cementa por medio de polvo metálico. Los precipitados sólidos que se forman se pueden combinar y tratar posteriormente de alguna manera adecuada para lixiviar los metales deseados.

45 Sin embargo, si en la solución están presentes tanto arsénico como indio y el indio se precipita del licor por la lixiviación al elevar el pH de la solución, esto también da como resultado la coprecipitación de arsénico. Por tanto, el precipitado obtenido mediante un método de la técnica anterior, es decir, elevando el pH, contendría tanto arsénico como indio y sería necesaria una etapa de tratamiento adicional para separar el valioso indio de los desechos de arsénico. La figura 1 muestra este fenómeno con más detalle. La Figura 1 ilustra los resultados de una prueba por lotes realizada según el procedimiento de la publicación WO 2012/049361, en el que el pH de la solución de la lixiviación de óxido de gases se elevó de modo escalonado. Se utilizó $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para neutralizar la solución hasta pH 2.5, después de lo cual se añadió polvo de zinc.

50 La precipitación de sulfuro con H_2S (sulfuro de hidrógeno) es un procedimiento posible para precipitar arsénico sin precipitar indio al mismo tiempo. Sin embargo, el uso de H_2S no es deseable por los aspectos de seguridad e higiene ocupacional. Además, la estabilidad del sulfuro de arsénico precipitado no es lo suficientemente alta para su eliminación. As_2S_3 es tóxico para los humanos y muy tóxico para los organismos acuáticos, ya que puede provocar efectos adversos a largo plazo en el medio acuático.

60 Ke et al. divulgan en Recovery of metal values from copper smelter flue dust [Recuperación de valores metálicos del polvo de chimenea de fundición de cobre], Hydrometallurgy, 12 (1984) 217 - 224, un procedimiento para la recuperación de metales a partir de un polvo de fundición de cobre que contiene zinc y plomo. Después de la lixiviación, el indio se recupera mediante extracción con disolvente, seguida de precipitación con arseniato férrico, y el Cd y el Zn se recuperan mediante procedimientos tradicionales. Un inconveniente de este procedimiento es que toda la solución en el procedimiento debe tratarse en la extracción con disolvente para el indio. Todo el zinc lixiviado del material de partida está en la misma solución que el indio y, especialmente si el contenido de zinc es alto, el zinc será co-extraído junto con el indio, lo cual no se desea.

La selectividad del pH entre el zinc y el indio en un procedimiento de lixiviación fue presentada anteriormente por A.M. Alfantazi y R.R. Moskalyk, Processing of indium: a review [Tratamiento de indio: una reseña], Minerals Engineering 16 (2003) 687 - 694.

5 Zhou et al. divulgan en Recovering In, Ge and Ga from Zinc Residues [Recuperación de In, Ge y Ga a partir de residuos de Zn], en JOM, junio de 1989, un procedimiento de extracción por disolvente para recuperar indio, germanio y galio.

10 Se sabe que el arsénico se elimina de una solución por reducción a forma elemental sólida (As). La cementación de arsénico con polvo de zinc se describe en (Masuda, H., Sato, S, Kudo, Y., Shibachi, Y., "Installation of arsenic removal in the mematite process" [Instalación de eliminación de arsénico en el procedimiento de mematita], Simposio Internacional de Yazawa, Metallurgical and Materials Processing, Principles and Technologies, High Temperature Metal Production [Tratamiento metalúrgico y de materiales, Principios y tecnologías, producción de metales a alta temperatura], Volumen 2, 2003, p. 99 - 109.

15 El documento CN 101660054 A divulga un procedimiento para extraer indio metálico de los residuos de desecho generados por la fundición de plomo y zinc. El procedimiento comprende las etapas de una lixiviación a baja temperatura y baja en ácido para eliminar los metales solubles en ácido y una lixiviación a alta temperatura y alta en ácido para obtener indio.

20 El documento CN 101629246 A describe un procedimiento para recuperar zinc e indio a partir de polvo de hollín calcinado de zinc. El procedimiento comprende una etapa de lixiviación neutra, una etapa de lixiviación con ácido débil y una etapa de lixiviación con perácido.

Breve descripción de la invención

25 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento y una disposición de procedimiento para implementar el procedimiento a fin de paliar las desventajas anteriores. Los objetos de la invención se consiguen mediante un procedimiento que se caracteriza por lo que se enuncia en las reivindicaciones independientes. Las formas de realización preferidas de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

30 La invención se basa en la idea de lixiviación selectiva para separar el indio y el arsénico uno de otro. Más específicamente, la invención se basa en la idea de realizar primero una etapa de lixiviación con poco ácido para un material de partida que contiene zinc, tal como un material de partida que contiene óxidos de gases, en el que al menos se lixivian zinc y arsénico, pero no se lixivia indio. Después de la etapa de lixiviación con poco ácido se realiza una lixiviación con mucho ácido para la materia sólida obtenida de la lixiviación con poco ácido. En la lixiviación con mucho ácido se lixivia el indio y se obtiene un residuo sólido, típicamente de Pb y Ag. La lixiviación selectiva se ilustra en la Figura 2, donde se representa gráficamente la recuperación por lixiviación de diversos metales en función del pH. Los datos provienen de una prueba de lixiviación por lotes en la que el pH se reduce con la adición escalonada de ácido.

40 El procedimiento para separar indio y arsénico de un material de partida que contiene zinc comprende las siguientes etapas:

45 - una etapa de lixiviación con poco ácido, en la que el material de partida se pone en contacto con un primer licor de lixiviación en un pH de 2.5 - 5 y a una temperatura superior a 40°C para obtener una primera solución de lixiviación que comprende en forma lixiviada una primera parte de arsénico y zinc,

- una primera etapa de separación sólido-líquido para separar la materia sólida de la primera solución de lixiviación,

50 - una etapa de lixiviación con mucho ácido, en la que la materia sólida se pone en contacto con un segundo licor de lixiviación en pH inferior a 2.5 para obtener una segunda solución de lixiviación que comprende en forma lixiviada indio y una segunda parte de zinc y arsénico

- una etapa de recuperación para separar y recuperar indio de la segunda solución de lixiviación,

55 en donde en la etapa de lixiviación con poco ácido el primer licor de lixiviación comprende ácido sulfúrico en menos de 2 g/l, típicamente menos de 1.5 g/l, más típicamente en el intervalo de 0.1 – 1.5 g/l.

60 Una ventaja del procedimiento de una forma de realización de la invención es que los metales valiosos del material de partida que contiene zinc, como el óxido de gases obtenido, por ejemplo, de un horno Ausmelt TSL, pueden recuperarse con excelente rendimiento y pureza. El arsénico se dirige a una corriente de solución libre de indio, de la cual se puede precipitar el arsénico sin co-precipitar el indio.

65 Otra ventaja del procedimiento de una forma de realización de la invención es que el arsénico se puede separar del hierro mediante cementación. En la misma realización, por ejemplo, el cobre se puede cementar junto con arsénico.

Una ventaja adicional de la presente invención es cuando se tratan concentrados de zinc, minerales de zinc, desechos de zinc y/o intermedios de operaciones existentes en un horno de TSL, y luego los óxidos de gases obtenidos en las etapas de lixiviación de la presente invención es que la solución de sulfato de zinc de las etapas de lixiviación de la presente invención puede tratarse adicionalmente en una planta de zinc existente.

5 Cuando se aplica la presente invención en una planta independiente, la solución de sulfato de zinc de las etapas de lixiviación se puede tratar adicionalmente después de la eliminación del arsénico con una purificación de solución de zinc estándar para eliminar, por ejemplo, Cu, Cd, Ni y Co. Finalmente, el zinc se puede recuperar como cátodo de zinc SHG usando electrodeposición convencional. En caso de cantidades significativas de haluros como Cl y F en solución, se puede utilizar una etapa de extracción con disolvente para zinc como barrera que impide a los haluros pasar a la etapa de electrodeposición de zinc.

Breve descripción de los dibujos

15 A continuación, la invención se describirá con mayor detalle por medio de ejemplos de realización con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

20 La figura 1 es un diagrama que muestra los resultados de una prueba por lotes, en la que el pH de la solución de la lixiviación de óxido de gases se elevó de modo escalonado;

La figura 2 es un diagrama que muestra los resultados de una prueba por lotes en la que los óxidos de gases se lixivian de modo escalonado a diferentes valores de pH;

25 La figura 3 es una forma de realización ejemplar de la presente invención;

La figura 4 es una forma de realización ejemplar de la presente invención;

30 La figura 5 es un diagrama que muestra las concentraciones de la solución en una prueba de cementación en función del polvo de zinc añadido. El eje de concentración es logarítmico;

La figura 6 es un diagrama que muestra las concentraciones de la solución en otra prueba de cementación en función del polvo de zinc añadido;

35 La figura 7 es un ejemplo de realización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

40 La presente invención se refiere a un procedimiento para separar indio y arsénico de un material de partida que contiene zinc, en el que el procedimiento comprende

- una etapa de lixiviación con poco ácido, en la que el material de partida se pone en contacto con un primer licor de lixiviación en un pH de 2.5 - 5 y a una temperatura superior a 40°C para obtener una primera solución de lixiviación que comprende en forma lixiviada una primera parte de arsénico y zinc,

45 - una primera etapa de separación sólido-líquido para separar la materia sólida de la primera solución de lixiviación,

- una etapa de lixiviación con mucho ácido, en la que la materia sólida se pone en contacto con un segundo licor de lixiviación en pH inferior a 2.5 para obtener una segunda solución de lixiviación que comprende en forma lixiviada indio y una segunda parte de zinc y arsénico

50 - una etapa de recuperación para separar y recuperar indio de la segunda solución de lixiviación

55 en donde en la etapa de lixiviación con poco ácido, el primer licor de lixiviación comprende ácido sulfúrico en menos de 2 g/l, típicamente menos de 1.5 g/l, más típicamente en el intervalo de 0.1 - 1.5 g/l.

60 Según una forma de realización de la invención, la etapa de recuperación comprende típicamente una segunda etapa de separación sólido-líquido, en la que la solución que contiene indio y la segunda parte de zinc y arsénico en forma lixiviada se separa de un residuo de lixiviación. Normalmente, el indio se recupera de la segunda solución de lixiviación mediante extracción con disolvente.

65 Mediante el procedimiento de la presente invención es posible separar el indio y el arsénico, uno de otro, contenidos en el material de partida. El material de partida es cualquier material de partida del que se desee eliminar tanto el indio como el arsénico, incluso como corrientes separadas. Normalmente, el material de partida es un material de partida que contiene zinc, como un producto gaseoso de zinc, que se obtiene típicamente de gases de horno de lanceado sumergido superior (TSL) enfriando los gases y formando así un polvo que comprende los metales de los gases en forma de óxido. Normalmente, el horno TSL trata concentrado de zinc, mineral de zinc, metales que contienen

desechos sólidos y/o productos intermedios de una planta de zinc. Más típicamente, el material de partida se obtiene de un procedimiento de lanceado sumergido superior (TSL) como polvo de horno TSL; el procedimiento TSL utiliza como material de alimentación concentrado de zinc y/o mineral de zinc y/o metales que contienen desechos sólidos y/o productos intermedios de una planta de zinc. Normalmente, el polvo de óxido de gases comprende elementos seleccionados entre zinc, plomo, plata, germanio, cadmio, indio y arsénico. El polvo de óxido de gases también puede comprender pequeñas cantidades de níquel y cobre. Por tanto, el óxido de gases de zinc es polvo de óxido condensado a partir de la oxidación de los vapores de zinc metálico producidos en el horno. La composición del polvo de óxido de gases depende de la composición del material de alimentación que se alimenta al horno TSL y de la operación del horno TSL. Sin embargo, como puede apreciar un experto en la técnica, este procedimiento puede aplicarse a cualquiera de tales polvos que contengan zinc que surjan de otras operaciones de fundición.

Opcionalmente, el contenido de haluros en el óxido de gases, como el flúor y el cloro, puede reducirse mediante una etapa de lavado antes de la lixiviación. El material de partida se puede lavar con agua o alternativamente en condiciones alcalinas antes de alimentarlo a la etapa de lixiviación con poco ácido. El material de partida se alimenta a una etapa de lixiviación con poco ácido, en la que el material de partida se pone en contacto con el primer licor de lixiviación, que típicamente comprende ácido sulfúrico. Según una forma de realización de la invención, el primer licor de lixiviación comprende ácido gastado procedente de la electrodeposición de zinc. Normalmente, en la etapa de lixiviación con poco ácido, el pH es 2.5 o superior, más típicamente en el intervalo de 2.5 a 5, incluso más típicamente en el intervalo de 3 a 4. La lixiviación con poco ácido se lleva a cabo típicamente a presión atmosférica. Normalmente, la temperatura en la lixiviación con poco ácido está por encima de 40°C, más típicamente entre 50 y 80°C. En la etapa de lixiviación con poco ácido, la mayor parte del zinc y el arsénico presentes se disuelven en la solución de lixiviación, pero el indio prácticamente no se disuelve en absoluto. Normalmente, al menos el 80% del zinc y al menos el 50% del arsénico presente en el material de partida se lixivian en la etapa de lixiviación con poco ácido. En la etapa de lixiviación con poco ácido se forma una suspensión de lixiviación que comprende zinc y arsénico en forma lixiviada y materia sólida no lixiviada. Normalmente, la primera solución de lixiviación comprende en forma lixiviada una primera parte de arsénico y zinc y una materia sólida que contiene prácticamente todo el indio y una segunda parte de arsénico y zinc.

La materia sólida no lixiviada se separa de la primera solución de lixiviación en una primera etapa de separación sólido-líquido. La primera etapa de separación sólido-líquido puede realizarse mediante cualquier procedimiento conocido adecuado, como espesamiento, centrifugación, filtrado o cualquier combinación de los mismos.

Según una forma de realización de la invención, la primera solución de lixiviación que comprende la primera parte de arsénico y zinc en forma lixiviada obtenida después de la primera etapa de separación sólido-líquido se puede someter a una etapa de eliminación de arsénico, en la que el arsénico se precipita como arseniato férrico y/o escorodita. El arsénico puede precipitarse mediante cualquier procedimiento conocido adecuado en la técnica, como por oxidación o aumentando el pH.

Según una forma de realización de la invención, la primera solución de lixiviación que comprende la primera parte de arsénico y zinc en forma lixiviada obtenida después de la primera etapa de separación sólido-líquido puede someterse a una etapa de eliminación de arsénico, en la que se cementa el arsénico. Si la solución comprende cobre, el cobre se cementa junto con el arsénico. Normalmente, la primera solución de lixiviación que comprende la primera parte de arsénico y zinc en forma lixiviada obtenida de la primera etapa de separación sólido-líquido se somete a una etapa de eliminación de arsénico, en la que se cementa una parte o la totalidad del arsénico, opcionalmente junto con cobre, contenido en la solución. En la cementación se añade zinc en polvo, normalmente de forma continua. La cantidad de polvo de zinc que se agrega se encuentra típicamente entre 1 y 3 veces la cantidad de metales cementados en una base molar. En la etapa de cementación, usualmente se cementa completamente el cobre y se cementa la mayor parte del arsénico, generalmente más del 75% del arsénico total presente.

La cementación de arsénico con polvo de zinc se muestra en los resultados de dos pruebas (Figuras 5 y 6). Ambas pruebas se llevaron a cabo a una temperatura de 70°C. En la primera prueba, las concentraciones iniciales de cobre y hierro fueron altas en comparación con la concentración inicial de arsénico. Las concentraciones de metales se representan como funciones de la adición de zinc en polvo en la Figura 5. Se ve que está cementado todo el cobre, la mayor parte del arsénico y parte del cadmio. Los sólidos finales de la primera prueba de cementación contenían 8% de As, 5% de Zn, 71% de Cu, 5% de Cd y 3% de Fe. En la segunda prueba de cementación, las concentraciones iniciales de cobre y hierro fueron bajas en comparación con la concentración inicial de arsénico. Las concentraciones de metal se representan como funciones de la adición de zinc en polvo en la Figura 6. Se ve que también en este caso está cementada la mayor parte del arsénico. Los sólidos finales de la segunda prueba contenían 16% de As, 50% de Zn, 0.9% de Cu, 18% de Cd y 0.1% de Fe.

El cadmio también se cementa parcialmente al mismo tiempo. Sin embargo, el procedimiento puede comprender una etapa adicional de pulido de cadmio, en la que se cementa el cadmio restante junto con posibles cobalto y níquel en la solución. En la etapa de cementación, el hierro permanece en la solución. Aunque no todo el arsénico está cementado, esto no causa problemas ya que se permite una pequeña concentración residual de arsénico en la solución final. Normalmente, el hierro en la solución después de la cementación con arsénico se precipita como hidróxido férrico o goetita mediante neutralización y oxidación simultánea. En la misma etapa de precipitación de hierro, cualquier arsénico que quede en la solución precipitará como arseniato férrico.

El precipitado de hierro se puede reciclar luego al horno TSL, y esto permite un procedimiento en el que todo el hierro del material de alimentación finalmente se descarga en el producto de escoria benigno de TSL. Se tolera una pequeña cantidad de arsénico en el precipitado de hierro reciclado, ya que el arsénico irá al óxido de gases del horno TSL y finalmente terminará en el arsénico cementado. Todo el cobre lixiviado del óxido de gases se cementará junto con el arsénico. Si la concentración de cobre es lo suficientemente alta, el producto de Cu-As cementado podría venderse para su posterior tratamiento en una fundición de cobre.

El arsénico se puede cementar con polvo de zinc de la solución de lixiviación de gases, tanto con alta concentración de cobre como cuando la concentración de cobre en la solución es menor que 1/10 de la concentración de arsénico.

La solución de sulfato de zinc obtenida puede tratarse adicionalmente mediante un procedimiento adecuado. Por ejemplo, la solución de sulfato de zinc de las etapas de lixiviación de la presente invención se puede tratar adicionalmente en la planta de zinc existente. Cuando se aplica la presente invención en una planta independiente, la solución de sulfato de zinc de las etapas de lixiviación se puede seguir tratando con una purificación de solución de zinc estándar para eliminar, por ejemplo, Cu, Cd, Ni y Co. Finalmente, el zinc se puede recuperar como cátodo SHG usando electrodeposición convencional. En caso de cantidades significativas de haluros como Cl y F en solución, se puede usar una etapa de extracción con disolvente para zinc como una barrera que impide a los haluros entrar en la etapa de electrodeposición de zinc.

Después de la etapa de lixiviación con poco ácido y la primera etapa de separación sólido-líquido, la materia sólida obtenida se alimenta a una etapa de lixiviación con mucho ácido en la que la materia sólida se pone en contacto con un segundo licor de lixiviación para obtener una segunda solución de lixiviación que comprende en forma lixiviada indio y una segunda parte de zinc y arsénico. El segundo licor de lixiviación comprende típicamente ácido sulfúrico. De acuerdo con una forma de realización de la invención, el segundo licor de lixiviación comprende ácido gastado de la electrodeposición de zinc. Normalmente, en la etapa de lixiviación con mucho ácido, el pH está por debajo de 2.5, más típicamente en el intervalo de 0.2 a menos de 2.5, incluso más típicamente en el intervalo de 0.2 a 1.0. El segundo licor de lixiviación comprende ácido sulfúrico 2 - 120 g/l, típicamente 20 - 120 g/l, más típicamente 30 - 80 g/l. La lixiviación con mucho ácido se lleva a cabo típicamente a presión atmosférica. Normalmente, la temperatura en la lixiviación con mucho ácido está por encima de 60°C, más normalmente entre 70 y 100°C. El indio se disuelve tanto como sea posible en la etapa de lixiviación con mucho ácido. Normalmente, al menos el 70% del indio presente en el material de partida se lixivía en la etapa de lixiviación con mucho ácido. Además, la segunda parte de zinc y arsénico se lixivía típicamente durante la etapa de lixiviación con mucho ácido y la recuperación total de la lixiviación es típicamente del 98% para el zinc y del 80% para el arsénico presente en el material de partida de la lixiviación. Si parte del zinc se encuentra en forma de sulfuro en el material de partida, la oxidación con, por ejemplo, el oxígeno gaseoso es beneficioso para lixiviar también el sulfuro de zinc.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, el procedimiento comprende como una tercera etapa de lixiviación una etapa de lixiviación muy ácida después de la etapa de lixiviación de mucho ácido para la materia sólida separada después de la segunda etapa de lixiviación con mucho ácido. Por lo tanto, existe una etapa de separación sólido-líquido entre la etapa de lixiviación con mucho ácido y la etapa de lixiviación con ácido súper alto. Para evitar la formación de grandes cantidades de hierro férrico, que dificultarían la recuperación de indio, la oxidación se lleva a cabo preferiblemente en una tercera etapa de lixiviación separada. En esta tercera etapa, también se puede mantener una acidez más alta que en la segunda etapa. La mayor acidez favorece la lixiviación de zinc e indio para algunos óxidos de gases. La solución de esta tercera etapa de lixiviación con ácido súper alto contiene típicamente más de 100 g/l de ácido sulfúrico, más típicamente 140-180 g/l de ácido sulfúrico. La solución que contiene indio y zinc de la tercera etapa de lixiviación se devuelve a la segunda etapa de lixiviación (en contracorriente). El propósito de la tercera etapa de lixiviación con ácido súper alto es lixiviar indio y zinc incluso más que en la segunda etapa de lixiviación con mucho ácido. El indio lixiviado se recuperará de la solución obtenida de la segunda etapa de lixiviación con mucho ácido. Por tanto, la segunda etapa de lixiviación actúa también como una etapa de reducción y neutralización para la solución de lixiviación obtenida de la tercera etapa de lixiviación con ácido súper alto. En la segunda etapa de lixiviación, el hierro férrico se reduce antes de que se recupere el indio mediante extracción con disolvente. La reducción de hierro férrico es ventajosa antes de que el indio se recupere mediante extracción con disolvente.

Después de la etapa de lixiviación con mucho ácido, el procedimiento comprende una etapa de recuperación para separar y recuperar el indio de la segunda solución de lixiviación. El procedimiento comprende además una segunda etapa de separación sólido-líquido para separar un residuo de lixiviación de la segunda solución de lixiviación que comprende indio y la segunda parte de zinc y arsénico en forma lixiviada. La segunda etapa de separación sólido-líquido se puede realizar mediante cualquier procedimiento conocido adecuado, tal como espesamiento, centrifugación, filtrado o cualquier combinación de los mismos. El segundo residuo de lixiviación separado, es decir, la materia sólida, se sigue tratando opcionalmente en una tercera etapa de lixiviación súper alta, como se describió anteriormente. Después de esta etapa opcional, la tercera etapa de separación sólido-líquido se puede realizar mediante cualquier procedimiento conocido adecuado, tal como espesamiento, centrifugación, filtrado o cualquier combinación de los mismos. La solución de la tercera etapa de lixiviación opcional se devuelve a la segunda etapa de lixiviación. El residuo separado de lixiviación final comprende normalmente plomo y plata. La plata se puede recuperar

del residuo de lixiviación por flotación, como se practica para los residuos de lixiviación que contienen plomo-plata en algunas plantas de zinc.

5 Según una forma de realización de la invención, el procedimiento comprende además recuperar indio mediante extracción con disolvente a partir de la segunda solución de lixiviación obtenida de la segunda etapa de separación sólido-líquido. Si el procedimiento comprende la tercera etapa opcional de lixiviación con ácido súper alto, los metales lixiviados durante esa etapa también se recuperan de la segunda solución de lixiviación. Normalmente, la extracción con disolvente se realiza mediante D2EHPA (ácido di-(2-etilhexil)fosfórico). El indio despojado de la fase orgánica se puede cementar posteriormente para obtener un producto sólido. Después de recuperar el indio mediante extracción con disolvente, la solución que comprende zinc y arsénico puede volver a la etapa de lixiviación con poco ácido.

También se divulga una disposición procedimental para realizar el procedimiento de la presente invención. La disposición procedimental de separación de indio y arsénico de un material de partida que contiene zinc comprende

15 - una unidad de lixiviación con poco ácido adaptada para poner en contacto el material de partida con un primer licor de lixiviación para obtener una primera solución de lixiviación que comprende en forma lixiviada una primera parte de arsénico y zinc,

20 - una primera unidad de separación sólido-líquido adaptada para separar la materia sólida de la primera solución de lixiviación,

- una unidad de lixiviación con mucho ácido, adaptada para poner en contacto la materia sólida con un segundo licor de lixiviación para obtener una segunda solución de lixiviación que comprende en forma lixiviada indio y una segunda parte de zinc y arsénico

25 - una unidad de recuperación para separar y recuperar indio de la segunda solución de lixiviación.

La disposición procedimental puede comprender además en la unidad de recuperación una segunda unidad de separación sólido-líquido adaptada para separar un residuo de lixiviación de la segunda solución de lixiviación que comprende indio y la segunda parte de zinc y arsénico en forma lixiviada.

30 La disposición procedimental puede comprender una tercera unidad de lixiviación con ácido súper alto después de la unidad de lixiviación con mucho ácido. La unidad de lixiviación con ácido súper alto está adaptada para lixiviar tanto zinc como indio y está conectada con la disposición de tal manera que la solución de la tercera unidad de lixiviación puede dirigirse a la segunda unidad de lixiviación.

La disposición procedimental puede comprender además en la unidad de recuperación una unidad de extracción con disolvente que está adaptada para recuperar indio de la segunda solución de lixiviación.

40 La disposición procedimental puede comprender una unidad de eliminación de arsénico que está adaptada para precipitar el arsénico contenido en la primera solución de lixiviación en forma de arseniato férrico y/o escorodita.

45 La disposición puede comprender una unidad de cementación de arsénico, en la que están cementados parte o todo el arsénico y el cobre, si está presente, los cuales están contenidos en la primera solución de lixiviación. Cualquier parte restante de arsénico puede precipitarse con el hierro que queda en la solución.

50 Normalmente, el material de partida es polvo de óxido de gases que comprende elementos seleccionados entre zinc, plomo, plata, germanio, cadmio, cobre, níquel, indio y arsénico. Más típicamente, el material de partida se obtiene de un procedimiento TSL en forma de polvo de horno TSL, que el procedimiento TSL usa como material de alimentación concentrado de zinc y/o mineral de zinc o metales que contienen desechos sólidos y/o productos intermedios de una planta de zinc.

Lista de números de referencia

- 55 2 polvo de óxido de gases
 4 primer ácido sulfúrico gastado
 6 etapa de lixiviación con poco ácido
 8 solución que contiene zinc y arsénico
 9 etapa de eliminación de arsénico
 60 10 materia sólida
 11 precipitado de arseniato férrico/escorodita
 12 etapa de lixiviación con mucho ácido
 13 solución de ZnSO₄
 14 segundo ácido sulfúrico gastado
 65 16 solución que contiene indio
 18 residuo sólido de PbAg

	20	etapa de extracción con disolvente de indio
	22	solución que contiene zinc y arsénico
	24	etapa de cementación de indio
	26	producto de indio
5	30	cementación de arsénico y cobre
	31	torta de AsCu
	32	solución de ZnSO ₄
	33	precipitación de hierro
	34	precipitado de hierro, posiblemente circulado al horno TSL
10	35	solución de ZnSO ₄ para purificación adicional

La figura 3 muestra una forma de realización ejemplar de la invención, en la que el material de partida de polvo de óxido de gases 2 se alimenta a una etapa 6 de lixiviación con poco ácido junto con un primer ácido sulfúrico 4 gastado. Las condiciones en la etapa de lixiviación con poco ácido son que el pH sea de 2.5 o superior, típicamente en el intervalo de 2.5 a 5, más típicamente de 3 a 4. La presión es la presión atmosférica y la temperatura se mantiene por encima de los 40°C.

Una primera parte de arsénico y zinc se lixivia durante la etapa de lixiviación con poco ácido. Después de la etapa de lixiviación con poco ácido, los sólidos 10 no lixiviados se separan de la solución 8 que contiene arsénico y zinc. (La separación sólido-líquido no se muestra en detalle en la figura 3.)

La materia sólida separada 10 se alimenta a una etapa 12 de lixiviación con mucho ácido junto con un segundo ácido sulfúrico gastado 14. En la etapa 12 de lixiviación con mucho ácido, se lixivia indio y una segunda parte de zinc y arsénico en el ácido sulfúrico. Las condiciones en la etapa de lixiviación con mucho ácido son pH por debajo de 2.5, típicamente en el intervalo de 0.2 - por debajo de 2.5, más típicamente 0.2 - 1.0 y el segundo licor de lixiviación comprende ácido sulfúrico 2 - 120 g/l, típicamente 20 - 120 g/l, más típicamente 30 - 80 g/l. La presión es la presión atmosférica y la temperatura se mantiene por encima de 60°C.

Después de la etapa 12 de lixiviación con mucho ácido, se realiza una segunda etapa de separación sólido-líquido (no mostrada en la figura) formando así la solución 16 que contiene indio y el residuo sólido 18 que contiene Pb y Ag. El indio se separa y recupera de la solución (no se muestra en la figura). El procedimiento también puede comprender una etapa de lixiviación de mucho ácido (no mostrada en la figura) para seguir lixivando el indio y el zinc del residuo sólido obtenido de la etapa de lixiviación con mucho ácido. La solución de la etapa de lixiviación con ácido súper alto se recicla de nuevo a la etapa de lixiviación con mucho ácido.

La figura 4 muestra una forma de realización ejemplar de la presente invención, que por lo demás es igual a la forma de realización ejemplar de la figura 3, excepto en lo siguiente. La solución 8 que contiene arsénico se alimenta a una etapa 9 de eliminación de arsénico en la que la solución que contiene arsénico se somete a precipitación y se forma un precipitado 11 de arseniato férrico y/o escorodita. La solución de sulfato de zinc 13 separado del precipitado 11 se alimenta a las etapas de purificación en solución y electrodeposición de zinc.

La solución 16 que contiene indio se alimenta a una etapa 20 de extracción de indio con disolvente, en la que el indio se separa de la solución 16 usando D2EHPA. La solución 22 que comprende zinc y arsénico se recicla de nuevo a la etapa 6 de lixiviación con poco ácido. El indio obtenido de la etapa 20 de extracción con disolvente se alimenta además a la etapa 24 de cementación con indio, a partir de la cual se obtiene un producto 26 de indio sólido.

La figura 7 muestra una forma de realización ejemplar de la presente invención, que por lo demás es igual a la realización ejemplar de la figura 3, excepto en lo siguiente. Una solución que contiene zinc y arsénico 8 de la etapa de lixiviación con poco ácido 6 se alimenta a una etapa de cementación 30, en la que se cementan el cobre y al menos una parte del arsénico; es decir, Cu y As se reducen a una forma elemental sólida. Se agrega polvo de zinc, típicamente de forma continua a la etapa de cementación. Se obtiene una torta 31 de arsénico-cobre. La solución 32 de sulfato de zinc se alimenta a la etapa 33 de precipitación de hierro, en la que el hierro y la segunda parte de arsénico se precipitan mediante oxidación y neutralización. El precipitado 34 formado se puede hacer circular a un horno TSL. La solución 35 que contiene zinc se alimenta para purificación adicional y electrodeposición según la tecnología estándar de tratamiento de zinc.

Será obvio para una persona experta en la técnica que, a medida que avanza la tecnología, el concepto inventivo puede ponerse en práctica de diversas formas. La invención y sus formas de realización no se limitan a los ejemplos descritos anteriormente, pero pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para separar indio y arsénico de un material de partida que contiene zinc, en el que el método comprende
- 5 - una etapa de lixiviación con poco ácido, en la que el material de partida se pone en contacto con un primer licor de lixiviación en un pH de 2.5 - 5 y a una temperatura superior a 40°C para obtener una primera solución de lixiviación que comprende en forma lixiviada una primera parte de arsénico y zinc,
- 10 - una primera etapa de separación sólido-líquido para separar la materia sólida de la primera solución de lixiviación,
- una etapa de lixiviación con mucho ácido, en la que la materia sólida se pone en contacto con un segundo licor de lixiviación en pH inferior a 2.5 para obtener una segunda solución de lixiviación que comprende en forma lixiviada indio y una segunda parte de zinc y arsénico
- 15 - una etapa de recuperación para separar y recuperar indio de la segunda solución de lixiviación,
- en donde en la etapa de lixiviación con poco ácido el primer licor de lixiviación comprende ácido sulfúrico menos de 2 g/l, típicamente menos de 1.5 g/l, más típicamente en el intervalo de 0.1 – 1.5 g/l.
- 20 2. El método según la reivindicación 1, en el que el material de partida es polvo de óxido de gases que comprende elementos seleccionados entre zinc, plomo, plata, germanio, cadmio, cobre, níquel, indio y arsénico.
3. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material de partida se obtiene de un método TSL como polvo de horno TSL; el método TSL utiliza como material de alimentación concentrado
- 25 de zinc y/o mineral de zinc y/o metales que contienen desechos sólidos y/o productos intermedios de una planta de zinc.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método comprende además una etapa de lixiviación de ácido súper alto para lixiviar zinc e indio, típicamente después de la etapa de lixiviación con
- 30 mucho ácido, en donde opcionalmente la solución obtenida de la etapa de lixiviación de ácido súper alto se devuelve a la etapa de lixiviación con mucho ácido y/o en donde, opcionalmente, la concentración de ácido sulfúrico en la etapa de lixiviación con mucho ácido es de 100 g/l o mayor, típicamente de 140 - 180 g/l.
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método comprende además en la etapa de recuperación una segunda etapa de separación sólido-líquido para separar un residuo de
- 35 lixiviación de la segunda solución de lixiviación que comprende indio y la segunda parte de zinc y arsénico en forma lixiviada.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el método comprende además en la etapa de recuperación recuperar indio de la segunda solución de lixiviación mediante extracción con
- 40 disolvente.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la primera solución de lixiviación que comprende la primera parte de arsénico y zinc en forma lixiviada obtenida de la primera etapa de separación
- 45 sólido-líquido se somete a una etapa de eliminación de arsénico, en donde el arsénico es precipitado como arseniato férrico y/o escorodita.
8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la primera solución de lixiviación que comprende la primera parte de arsénico y zinc en forma lixiviada obtenida de la primera etapa de
- 50 separación sólido-líquido se somete a una etapa de eliminación de arsénico, en donde una parte o la totalidad del arsénico se cementa, opcionalmente junto con el cobre que está contenido en la solución.
9. El método según la reivindicación 8, en el que el hierro que queda en la solución después de la cementación de arsénico se precipita por oxidación y neutralización y cualquier arsénico que queda en la solución se precipita
- 55 simultáneamente como arseniato férrico.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el método comprende una etapa de lavado antes de la etapa de lixiviación con poco ácido, en la que el material de partida, típicamente polvo de
- 60 óxido de gases, se lava con agua o en condiciones alcalinas.
11. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer licor de lixiviación y el segundo licor de lixiviación comprenden ácido sulfúrico.
- 65 12. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el primer licor de lixiviación y el segundo licor de lixiviación comprenden ácido gastado de la electrodeposición de zinc.

13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa de lixiviación con mucho ácido el pH está típicamente en el intervalo de 0.2 a menos de 2.5, más típicamente en el intervalo de 0.2 a 1.0.
- 5 14. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa de lixiviación con poco ácido y/o la etapa de lixiviación con mucho ácido se llevan a cabo a presión atmosférica.
- 10 15. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa de lixiviación con poco ácido la temperatura está entre 50 y 80°C y/o en el que en la etapa de lixiviación con mucho ácido la temperatura está por encima de 60°C, típicamente entre 70°C y 100°C.
- 15 16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa de lixiviación con mucho ácido, el segundo licor de lixiviación comprende ácido sulfúrico de 2 - 120 g/l, típicamente 20 - 120 g/l, más típicamente 30 - 80 g/l.

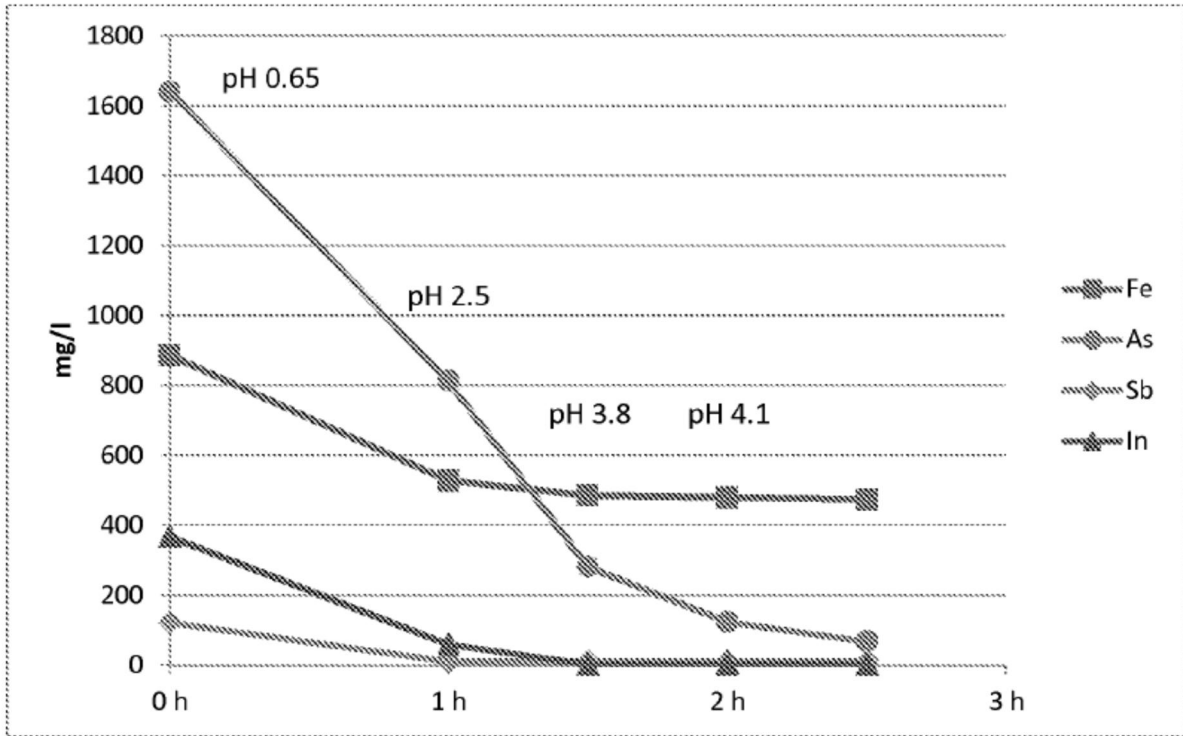


Figura 1

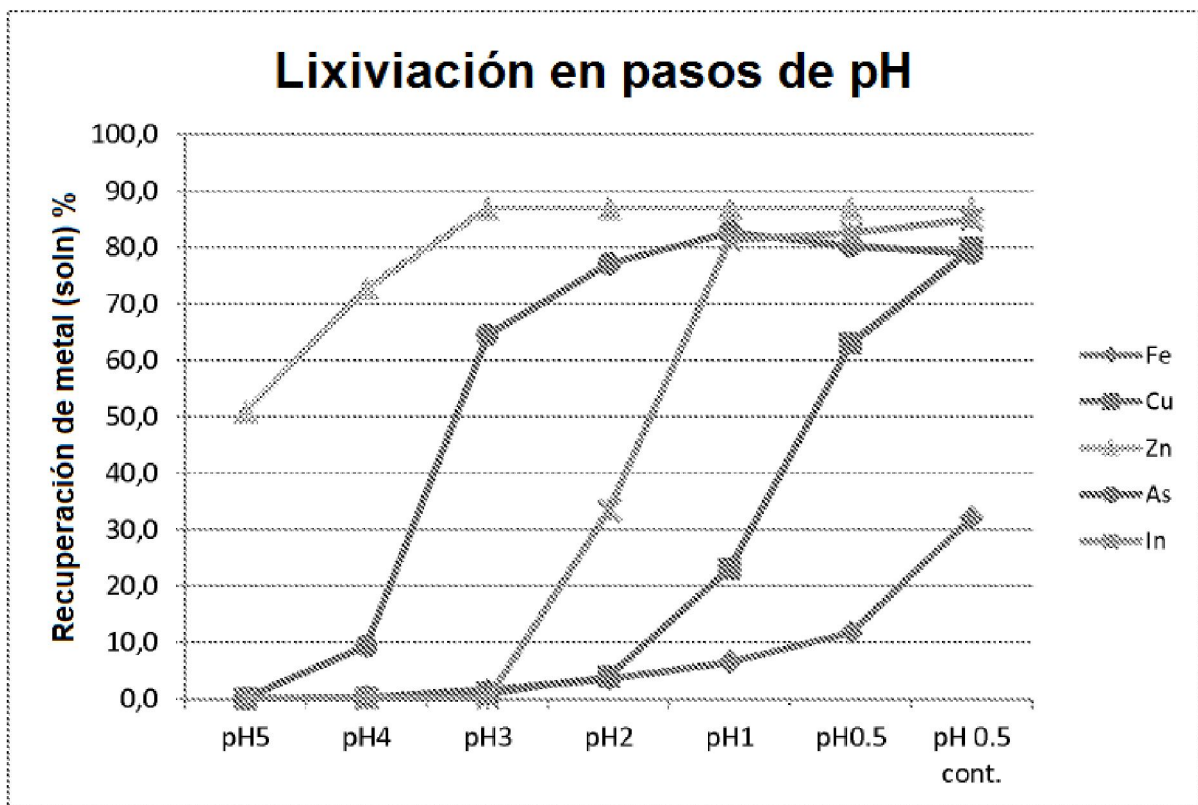


Figura 2

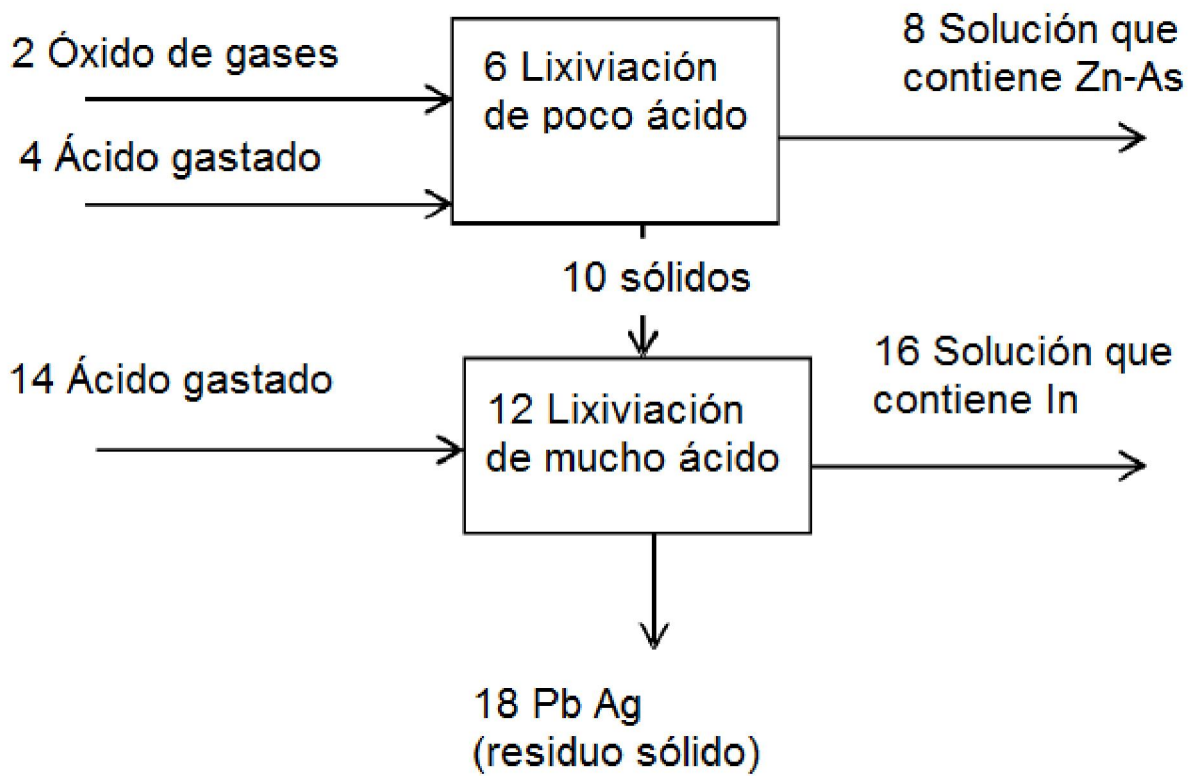


Figura 3

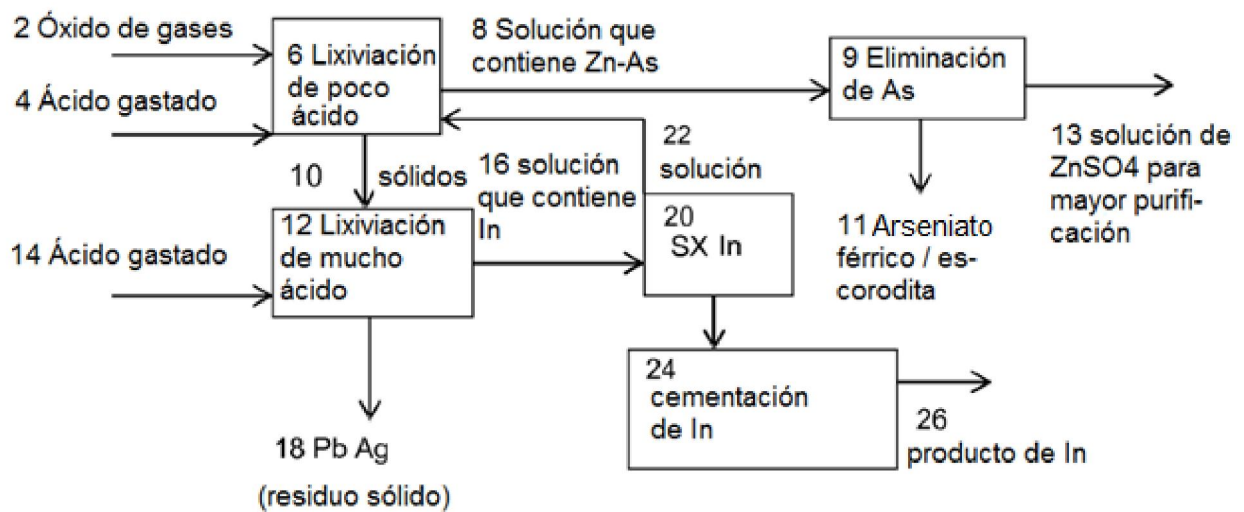


Figura 4

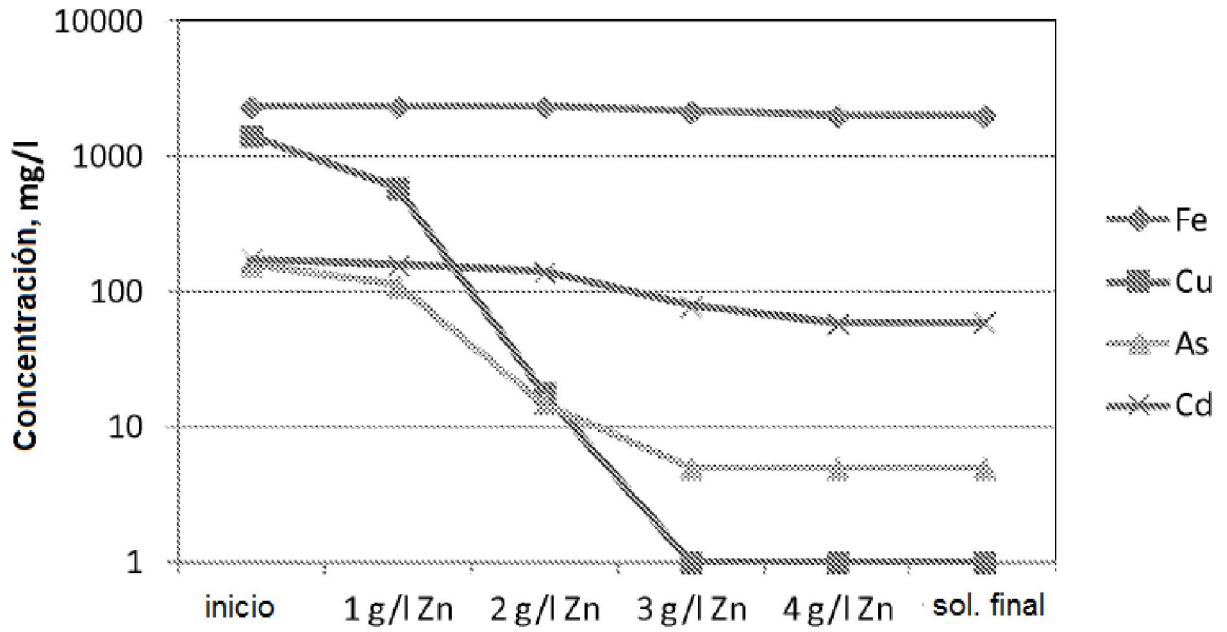


Figura 5: Concentraciones de solución en la prueba 1 como una función de polvo de zinc adicionado. Nótese el eje logarítmico para concentración

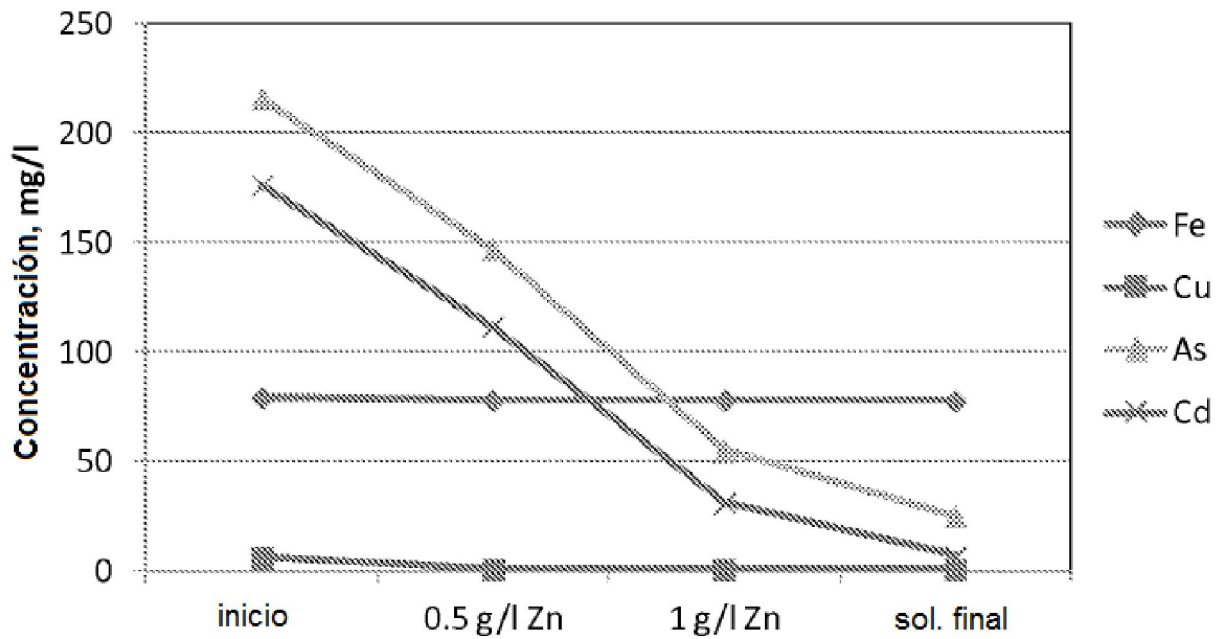


Figura 6: Concentraciones de solución en la prueba 2 como una función de polvo de zinc adicionado.

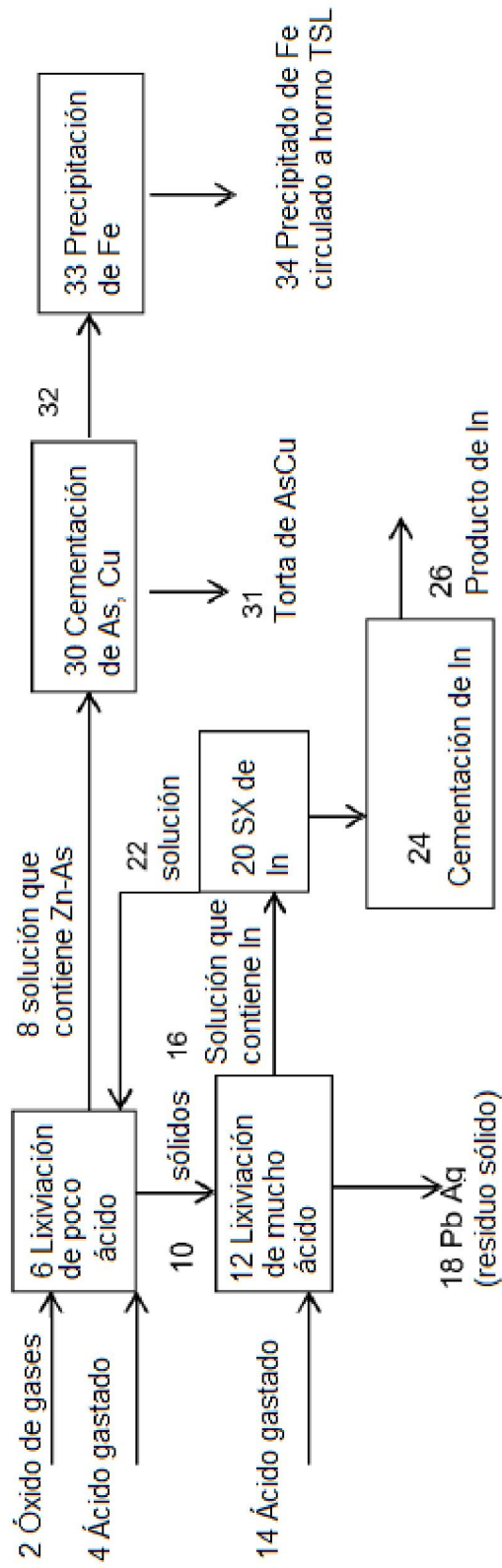


Figura 7