

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 211**

51 Int. Cl.:

C22B 19/20 (2006.01)

C22B 3/44 (2006.01)

C22B 58/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2006 E 06830927 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.02.2015 EP 1966401**

54 Título: **Método para recuperar metales raros en un procedimiento de lixiviación de cinc**

30 Prioridad:

29.12.2005 FI 20051334

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

20.04.2015

73 Titular/es:

**OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)
Rauhalanpuisto 9
02230 Espoo , FI**

72 Inventor/es:

**LAHTINEN, MARKO;
RUONALA, MIKKO;
SVENS, KURT;
HULDÉN, STIG-GÖRAN y
FUGLEBERG, SIGMUND**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 534 211 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 recuperar metales raros en un procedimiento de lixiviación de cinc

Campo de la invención

5 El concentrado sulfurado de cinc incluye también pequeñas cantidades de metales raros como indio y galio. Si el contenido de estos metales en la materia prima es suficientemente alto, su recuperación puede interesar económicamente. En el método de acuerdo con la invención, la recuperación de indio y/o galio tiene lugar en un procedimiento de lixiviación de cinc, en el cual al menos parte del concentrado sulfurado es lixiviado directamente sin tostación.

Antecedentes de la invención

10 El método convencional para tratar un concentrado sulfurado de cinc es la tostación del concentrado, donde el concentrado sulfurado se tuesta a óxido de cinc y el hierro en el concentrado forma principalmente ferrita de cinc. El óxido de cinc se disuelve bastante rápidamente, de modo que en la primera etapa la calcina se somete a lixiviación, que se denomina lixiviación neutra. La ferrita de cinc permanece sin disolver en la lixiviación neutra y con el fin de recuperar este cinc de la ferrita se usa frecuentemente una lixiviación con ácido fuerte. El residuo de ferrita de cinc
15 contiene también el residuo de hierro férrico precipitado en la lixiviación neutra. El residuo de hierro férrico por su parte, contiene además de hidróxido férrico, hidróxido de aluminio y metales raros co-precipitados, como galio e indio. El residuo de ferrita puede introducirse también en un horno Waelz, en el cual se evapora el cinc, y luego se oxida a óxido de cinc y se reincorpora al proceso de lixiviación. El óxido de Waelz puede tratarse también en una etapa separada del procedimiento para favorecer la recuperación de los otros metales co-precipitados como indio.

20 En la actualidad, la tendencia es cada vez más hacia procedimientos, en los cuales al menos parte del concentrado sulfurado de cinc se introduce en la lixiviación sin tostación. Esto posibilita el tratamiento de concentrados impuros y de grano fino. Un procedimiento de lixiviación directa para concentrado de sulfuros de cinc puede llevarse a cabo tanto con procedimientos de lixiviación atmosférica como a presión. Sin embargo, la lixiviación de sulfuros de cinc requiere una concentración de ácido mucho mayor que la usada en la lixiviación neutra de una calcina, pero ya que
25 la formación de cinc elemental casi siempre sucede electrolíticamente, el ácido gastado para la electrolisis puede usarse en la lixiviación del concentrado. La lixiviación de la ferrita de cinc es la que requiere mayor concentración de ácido de todas. La lixiviación del concentrado de sulfuros puede combinarse con un procedimiento en el cual la lixiviación de ferritas formadas en la tostación se produce a medida que el ácido fuerte lixivia y de este modo la lixiviación de ferritas se lleva a cabo junto con la lixiviación del concentrado. En este caso se usa un procedimiento
30 de lixiviación en contra corriente, donde además de una etapa de lixiviación con ácido fuerte que permite la lixiviación de la ferrita de cinc, también hay una etapa de lixiviación con ácido débil. Una porción significativa de la lixiviación del concentrado se produce por su parte, incluso en la etapa de lixiviación con ácido débil. Estas etapas de los métodos están descritas por ejemplo en las patentes de EE.UU. 6 475 450, 5 858 315, y 6 340 450 y en el documento 2004/076698.

35 En el documento EP 1 020 537 se muestra una precipitación de indio o galio en forma por ejemplo de jarosita que se refiere a un tratamiento de un residuo lixiviado de cinc. Además, de acuerdo con el documento WO 02 46481 A1, se muestra una precipitación hidrolítica de hierro de una solución de sulfato en forma de jarosita, donde una solución que contiene sulfato, con hierro presente en forma divalente, se envía a una etapa de precipitación de hierro, donde el hierro se oxida a la forma trivalente usando un gas que contiene oxígeno. También están presentes en la etapa de
40 precipitación núcleos de jarosita.

El documento JP 53-21006 describe la extracción de Ga, Ge, In y Fe a partir de un lodo obtenido por lixiviación de mineral de Zn tostado.

45 El concentrado de cinc puede contener metales raros como indio y galio, que se desean recuperar. Un método posible para implementar la recuperación de estos metales es el tratamiento de un lixiviado de la lixiviación neutra en un horno Waelz en óxido de Waelz y la lixiviación de este óxido, tras lo cual los metales que acaban en el óxido se devuelven a la solución y se recuperan posteriormente en la extracción líquido-líquido. Este tipo de recuperación de indio y galio con relación a un procedimiento de lixiviación de óxido de Waelz es conocido en la técnica anterior. Este procedimiento se beneficia del hecho de que estos metales ya han enriquecido el óxido de Waelz, porque co-precipitan con hidróxido férrico en la lixiviación neutra. De acuerdo con el método, el óxido de cinc que contiene un
50 metal valioso se lixivia por medio de ácido sulfúrico, con lo cual los metales y el cinc se disuelven y el plomo y la plata más otros compuestos inertes en el óxido permanecen en el residuo. La solución se envía a la extracción de indio, donde el indio se separa del cinc, y la solución de sulfato se envía a la etapa de lixiviación neutra. Si el concentrado contiene galio, su recuperación tiene lugar en principio durante la recuperación del indio, tras lo cual el indio y el galio se separan en sus propias fases.

Propósito de la invención

55 Cuando la lixiviación directa del concentrado sin tostación está unida, al menos parcialmente, a la recuperación de cinc a partir de concentrado de sulfuros, no existe ningún método en la actualidad por el cual se recuperen indio y

otros metales raros deseados del concentrado que viene de la lixiviación directa y la solución resultante. El mayor problema con la recuperación de estos metales es la solución que sale de la lixiviación directa que contiene metales raros, en la práctica es una composición inadecuada para los procedimientos de recuperación convencional de estos metales.

- 5 El método de acuerdo con la invención hace posible la recuperación de al menos indio y galio con relación a la lixiviación directa del concentrado de sulfuros de cinc.

Sumario de la invención

Las características esenciales de la invención se pondrán de manifiesto en las reivindicaciones adjuntas.

- 10 La invención se refiere a un método para recuperar al menos indio y/o galio en un procedimiento de lixiviación de un concentrado de sulfuros de cinc. La solución de sulfato de cinc generada en la lixiviación del concentrado, que contiene hierro y metales raros, se envía a una etapa de neutralización y precipitación, donde la solución se neutraliza hasta 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.

- 15 La cantidad de hierro trivalente en la solución de sulfato de cinc se ajusta para ser 5 - 10% de la cantidad de hierro en la solución, que corresponde a la cantidad necesaria para precipitar al menos un metal raro de aquellos a co-precipitar a partir de la solución.

- 20 Si se requiere, la solución de sulfato de cinc se oxida en la etapa de neutralización y precipitación para formar una cantidad suficiente de hierro trivalente. La neutralización de la solución se lleva a cabo con al menos uno o más agentes de neutralización del siguiente grupo: óxido de Waelz, calcina, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, óxido de calcio y amoniaco.

- 25 El precipitado de hierro y al menos un metal raro que se forma se envía a la etapa de lixiviación para lixiviar el metal raro y recuperarlo por medio de extracción. Como el contenido de hierro férrico de la solución es demasiado alto para la etapa de extracción, es preferible reducir algo del hierro férrico a divalente con alguna sustancia adecuada que actúe como agente reductor, que es al menos una del grupo: concentrado de sulfuro de cinc, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de sodio.

Lista de dibujos

El método de acuerdo con la invención queda reflejado en el diagrama de flujo adjunto 1.

Descripción detallada de la invención

- 30 La invención se refiere a un método para la recuperación de al menos un metal raro con relación a la lixiviación del concentrado de sulfuro de cinc. El metal raro más común en concentrados de sulfuros de cinc es el indio. El galio se comporta en la lixiviación en gran medida de la misma manera que el indio y por lo tanto si está en el concentrado, también se puede recuperar al mismo tiempo si se desea. El tercer metal raro posible en una materia prima de cinc es el germanio, pero se comporta parcialmente de un modo diferente al galio y al indio en el procedimiento del cinc, debido a su mayor grado de oxidación y requiere su propio tipo de proceso.

- 35 Tal como se refleja la invención en el diagrama de flujo adjunto 1, solamente se ha remarcado el indio de los metales raros para simplificar, pero el método se refiere también a otros metales raros como el galio. La etapa de lixiviación 2 del concentrado de sulfuros de cinc 1 tiene lugar generalmente en una concentración de ácido de 10 - 50 g/l de ácido sulfúrico. La solución de ácido sulfúrico es generalmente el ácido gastado en la electrolisis concentrado si es necesario con ácido sulfúrico. Además, el gas que contiene oxígeno se introduce en la solución como aire, aire enriquecido en oxígeno u oxígeno. Cuando se tuesta parte del concentrado, el residuo de lixiviación que contiene ferrita 3 que permanece sin disolver en la etapa de lixiviación neutra de la calcina, puede introducirse también la etapa de lixiviación del concentrado, si no existe una etapa separada de lixiviación con ácido para el residuo de lixiviación de la lixiviación neutra en el procedimiento del cinc. Otra alternativa es que el residuo de ferrita se introduce en un horno Waelz. Estas etapas conocidas, en las cuales parte del concentrado es tostado y se envía a continuación a una etapa de lixiviación neutra, no están presentes en detalle en el diagrama.

- 45 La etapa de lixiviación del concentrado de sulfuros 2 consiste generalmente en varios reactores y en lo referente a lo que se denomina un procedimiento de lixiviación concurrente, es preferible regularlo de modo que la concentración de ácido es mayor en el primer reactor y disminuye en los siguientes reactores. Si el residuo de lixiviación de la lixiviación neutra también se introduce en el procedimiento de lixiviación directa, es más ventajoso usar un procedimiento de lixiviación en contra corriente, que incluye etapas de lixiviación con ácido débil y ácido fuerte.

- 50 La lixiviación del concentrado da como resultado una solución de sulfato de cinc 4 y un sedimento de precipitado del residuo de lixiviación 5, que contiene principalmente el plomo, plata y otros metales preciosos en el concentrado al igual que compuestos de sílice, cualquier yeso que pueda haber precipitado y azufre elemental. La solución de sulfato de cinc 4 incluye también el hierro y metales raros disueltos del concentrado, como indio y galio. El hierro

está principalmente en su forma divalente, pero las condiciones de lixiviación se ajustan de modo que el 5 - 10% del hierro sea trivalente es decir en forma férrica, de modo que su cantidad corresponde a la cantidad requerida en la precipitación de al menos un metal raro a precipitar de la solución. El objetivo es, sin embargo, minimizar la cantidad de hierro férrico en solución, porque acompaña el indio y dificulta la producción de un producto de indio puro. Es posible ajustar la concentración de hierro férrico de la solución ya en la etapa de lixiviación, pero si es necesario, se puede optimizar incrementando la concentración de hierro férrico en la etapa de neutralización con oxidantes separados, como oxígeno, dióxido de manganeso y permanganato de potasio.

La solución que contiene sulfato de cinc 4 que sale de la lixiviación del concentrado de sulfuros de cinc, se introduce de acuerdo con la invención, en la etapa de neutralización y precipitación 6, donde el hierro trivalente contenido en la solución precipita, momento en que los metales raros deseados también co-precipitan con el hierro. La neutralización de la solución se realiza con algún agente de neutralización apropiado. Si el procedimiento incluye la tostación del concentrado, la neutralización puede llevarse a cabo con la calcina. Si el procedimiento incluye la reducción de ferrita en un horno Waelz, el uso de óxido de Waelz para la neutralización es especialmente ventajoso, ya que no hay ferritas en el óxido de Waelz y por lo tanto no se producen pérdidas de cinc. Si el procedimiento no está unido a una tostación del concentrado, es preferible realizar la neutralización con algún tipo de agente de neutralización que se disuelva completamente. Por ejemplo estos son hidróxido de sodio NaOH y amoníaco NH₃ y al menos parte de la neutralización puede hacerse con óxido de calcio o hidróxido de calcio.

El pH de la solución se eleva hasta el intervalo de 2,5 - 3,5 por medio de neutralización, con lo cual el hierro trivalente precipita, al igual que el indio y los otros metales raros deseados. El pH debería ajustarse en la etapa de neutralización y precipitación hasta el intervalo correcto, de modo que las impurezas para el procedimiento del indio, como el hierro, no precipiten demasiado con él, y lo mismo para el cinc. El propósito es que solamente el hierro en su forma trivalente debería precipitar y el resto del hierro ser retirado en una etapa separada de precipitación del hierro. Si la cantidad de hierro trivalente en la solución es insuficiente para la precipitación del indio y los otros metales raros deseados, se puede oxidar la solución para formar hierro férrico. Los oxidantes adecuados son los oxidantes conocidos mencionados anteriormente, como oxígeno, dióxido de manganeso y permanganato de potasio.

La etapa de neutralización y precipitación genera un depósito 7, que contiene el indio y otros metales raros del concentrado que co-precipitan con el hierro. El depósito obtenido se trata usando la técnica anterior, de modo que el depósito es lixiviado en la etapa de lixiviación 8 usando una solución que contiene ácido sulfúrico. La solución puede ser una solución de ácido sulfúrico o el ácido gastado en la electrolisis. La solución obtenida 9, que incluye metales raros, hierro férrico y un poco de cinc, se envía a la extracción líquido-líquido 10 para separar el indio y otros metales raros de las impurezas. Si el contenido de hierro férrico en esta solución es demasiado alto para el funcionamiento económico de la etapa de extracción, el hierro férrico puede reducirse de nuevo, por ejemplo con concentrado de cinc o con un agente de reducción adecuado como sulfuro de hidrógeno o sulfuro de sodio. La extracción da lugar a una solución esencialmente libre de cinc, de la cual se recuperan los metales raros usando algún método conocido por sí solo para formar un producto de indio. El residuo de lixiviación que precipita en la etapa de lixiviación 8 contiene algo de plomo y plata. Especialmente, si el agente de neutralización usado en la etapa de neutralización y precipitación 6 es óxido de Waelz, contiene plomo, que precipita a partir de la solución.

La solución de la etapa de neutralización y precipitación 6 es una solución de sulfato de cinc que contiene hierro 11, a partir de la cual se precipita el hierro en su propia etapa de precipitación 12 de alguna manera apropiada, típicamente como jarosita, goethita o hematita, y la solución de sulfato de cinc obtenida se envía a la etapa de lixiviación neutra. La solución de sulfato que sale de la extracción de indio, que contiene cinc, se lleva via lixiviación neutra y purificación de la solución a la recuperación electrolítica de cinc, porque el contenido de hierro en ella es tan bajo que no es necesario introducirla vía la etapa de retirada de hierro.

La invención se describe en más detalle por medio del ejemplo a continuación:

Ejemplo 1

Los ensayos de recuperación de indio se dividieron en dos etapas: la precipitación del indio a partir de la solución de sulfato de cinc producida en los ensayos de lixiviación del concentrado de cinc y la lixiviación del depósito precipitado. El propósito de la etapa de lixiviación es producir una buena solución para la posterior recuperación de indio usando una extracción líquido-líquido. La ejecución del método será evidente con los ejemplos adjuntos.

Precipitación de indio:

Se calentó 1 litro de una solución de sulfato de cinc que contenía indio a una temperatura de 75°C en un reactor agitado de vidrio. La velocidad de mezcla en el reactor se ajustó de modo que los sólidos se mantuvieran en movimiento a lo largo de todo el ensayo. El pH de la solución al principio del ensayo fue de aproximadamente 1,3 y la concentración de hierro férrico 2,3 g/l. Después de esto, se subió el pH hasta un valor de 3,0 por adición de óxido de Waelz (adición de 25,01 g), tras lo cual empezaron a precipitar el indio y algunas impurezas. El ensayo se continuó durante 6h manteniendo el pH constante con pequeñas adiciones de óxido de Waelz (una adición total a lo largo de todo el ensayo de 26,30 g) y se tomaron muestras del lodo después de 0,5 h, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h y 6 h.

Las muestras se filtraron y se analizó el contenido de indio de la solución. Estos resultados y la composición inicial de la solución se presentan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición inicial de la solución de ensayo y las concentraciones de indio a diferentes tiempos del ensayo de precipitación.

Tiempo [h]	In [mg/l]	Al [mg/l]	Fe [mg/l]	Zn [mg/l]
0	83	543	36300	112000
0,5	14			
1	13			
2	9			
3	10			
4	8			
6	9			

5

Los resultados muestran que el indio precipita eficazmente y rápidamente incluso en los primeros momentos del ensayo. Al final del ensayo el peso total del depósito fue de 17,72 g. Se retiró 0,47 g de depósito con la muestras durante el ensayo.

10 Al inicio del ensayo había 83 mg de indio en la solución y aproximadamente 5 mg al final del ensayo, en otras palabras, el porcentaje de precipitación fue aproximadamente de 93%, teniendo en cuenta el indio retirado para las muestras.

Lixiviación del depósito que contenía indio:

15 El depósito precipitado en la etapa previa se lixivió con una solución de ácido sulfúrico con el propósito de producir una solución de indio concentrada para la recuperación de indio por medio de una extracción líquido-líquido. En el ensayo de lixiviación del residuo, se mezclaron 16,76 g de depósito que contenía indio (concentración de In 0,67%) de la etapa de precipitación previa en una solución diluida de ácido sulfúrico (0,5 l de solución, cuyo pH fue 1,0 y la temperatura 95°C) en una reactor agitado.

20 La velocidad de mezcla en el reactor agitado de vidrio se ajustó de modo que los sólidos permanecieran en movimiento a lo largo de todo el ensayo. El ensayo se continuó durante 8h aumentando la concentración de ácido hasta un valor de aproximadamente 38 g/l a las 2 h y luego se mantuvo constante durante las 3 horas siguientes. La concentración de ácido sulfúrico del lodo se aumentó de nuevo hasta un valor de 50 g/l al tiempo 5 h y se mantuvo constante durante las 3 h siguientes. Las muestras de lodo se tomaron después de 1 h, 2 h, 5 h y 8 h.

25 Las muestras se filtraron y la solución se analizó para el contenido de indio y el de las mayores impurezas. Estos resultados y la composición de la solución a diferentes tiempos se presentan en la Tabla 2 a continuación. Después de la lixiviación, la masa del residuo final fue de 10,63 g y la concentración de In 0,13%. En base a los análisis del depósito y sus masas, el rendimiento de la lixiviación de indio fue aproximadamente 88%. En este caso, el porcentaje del rendimiento de indio de todo el procedimiento de recuperación de indio llega al 82%.

Tabla 2. Composición y concentraciones de In de la solución del ensayo a diferentes tiempos en el ensayo de lixiviación.

Tiempo [h]	In [mg/l]	Al [mg/l]	Fe [mg/l]	Zn [mg/l]
0	0	0	0	0
1	69	81	1870	1240
2	70	81	1930	1270
5	79	88	2140	1420
8	92	103	2600	1670

30

Los resultados muestran que una gran parte del indio se disuelve durante las dos primeras horas, cuando el pH de la solución es 1. Aumentando más el contenido de ácido se mejora la recuperación de indio incluso más. También se muestra que la solución se concentra considerablemente con respecto al indio, cuando comparamos las concentraciones de Al, Fe, y Zn con las concentraciones de indio en la solución inicial del ensayo de precipitación y en la solución final del ensayo de lixiviación.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para recuperar al menos indio y/o galio en un procedimiento de lixiviación de un concentrado de sulfuros de cinc, en el cual al menos parte de un concentrado sulfurado se lixivia directamente sin tostación, en el cual la cantidad de hierro trivalente en la solución de sulfato de cinc (4) que se genera por medio de la lixiviación del concentrado de sulfuros de cinc (2) y que contiene hierro y metales raros como indio y/o galio se ajusta para ser 5 - 10% de la cantidad de hierro en la solución, que corresponde a la cantidad necesaria para la precipitación de al menos un metal raro indio o galio a co-precipitar a partir de la solución, enviándose dicha solución a una etapa de neutralización y precipitación (6), en la cual la solución se neutraliza hasta un intervalo de pH de 2,5 - 3,5 para precipitar hierro trivalente en la solución y co-precipitar indio y/o galio con el hierro, donde dicho precipitado es lixiviado y sucesivamente enviado a extracción.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la solución se oxida en la etapa de neutralización y precipitación (6) para formar una cantidad suficiente de hierro trivalente.
- 15 3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-2, caracterizado porque la solución de sulfato de cinc (4) que sale de la lixiviación neutra, se neutraliza con uno o más agentes de neutralización de los siguientes: óxido de Waelz, calcina, hidróxido de sodio, hidróxido de calcio, óxido de calcio y amoníaco.
- 20 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1-3, caracterizado porque la etapa de lixiviación (8) del depósito precipitado se realiza por medio de una solución que contiene ácido sulfúrico con el fin de lixiviar el indio y/o galio.
5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en la etapa de lixiviación (8) del depósito de hierro trivalente y al menos indio o galio, parte del hierro trivalente se reduce a hierro divalente usando un agente reductor, que es al menos uno de los siguientes: concentrado de sulfuros de cinc, sulfuro de hidrógeno y sulfuro de sodio.

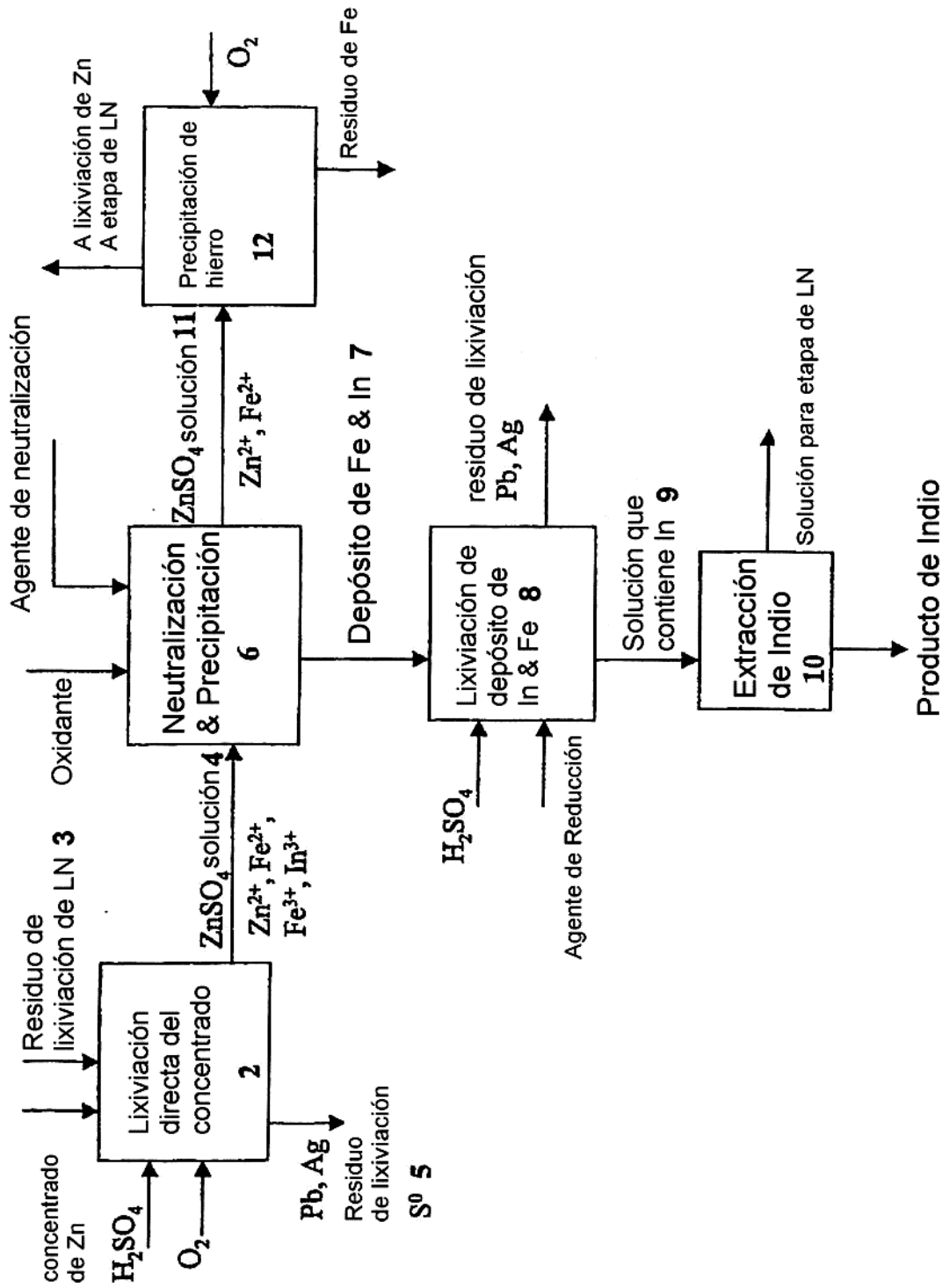


Figura 1