

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 559**

21 Número de solicitud: 201431453

51 Int. Cl.:

C22B 19/30 (2006.01)

C22B 3/18 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación:

02.10.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

05.04.2016

Fecha de la concesión:

16.08.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

23.08.2016

73 Titular/es:

SIDERÚRGICA SEVILLANA, S.A. (50.0%)
Autovía Sevilla Málaga, km. 6
41500 Alcalá de Guadaira (Sevilla) ES y
AGENCIA DE MEDIO AMBIENTE Y AGUA DE
ANDALUCÍA (50.0%)

72 Inventor/es:

CARRANZA MORA, Francisco;
ROMERO ALETA, Rafael;
IGLESIAS GONZÁLEZ, Nieves y
MAZUELOS ROJAS, Alfonso

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Procedimiento hidrometalúrgico de recuperación de zinc en aguas de mina y residuos metalúrgicos sólidos**

57 Resumen:

Procedimiento hidrometalúrgico de recuperación de zinc en aguas de mina y residuos metalúrgicos sólidos.

Procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos metalúrgicos, que comprende el tratamiento integrado de agua ácida de mina y un residuo metalúrgico sólido, mediante al menos las siguientes etapas: a) purificar el residuo metalúrgico sólido de elementos solubles, b) lixiviar el residuo metalúrgico sólido con un agente lixiviante que comprende al menos un ácido mineral y agua ácida de mina, c) biooxidar una mezcla que comprende el licor lixiviado y una cantidad adicional de agua ácida de mina, d) precipitar Fe y Al de forma selectiva, e) cementar elementos más nobles que zinc; y f) precipitar óxido de zinc. Adicionalmente, método para obtener un derivado de óxido de zinc que comprende: g) obtener óxido de zinc mediante el procedimiento de la invención, y h) transformar ZnO en carbonato básico de zinc o zinc metálico.

ES 2 565 559 B2

DESCRIPCIÓN**PROCEDIMIENTO HIDROMETALÚRGICO DE RECUPERACIÓN DE ZINC EN
AGUAS DE MINA Y RESIDUOS METALÚRGICOS SÓLIDOS**

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico de tratamiento de residuos metalúrgicos sólidos, en particular polvos de acería, al que se incorporan
10 aguas ácidas de mina. De esta forma, la presente invención integra la valorización de los residuos metalúrgicos sólidos y la depuración de aguas ácidas de mina en un mismo procedimiento, recuperando el zinc contenido en ambos. Adicionalmente, también se proporciona un método para obtener varios productos de interés comercial a partir del zinc recuperado.

15

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La documentación consultada no incluye procedimientos completos de recuperación de un metal a partir de dos residuos diferentes, ofreciendo una gama de diferentes
20 derivados químicos del metal. Sin embargo, parte de las etapas individuales que componen el procedimiento de la presente invención, al que también haremos referencia como procedimiento INAMPA, sí se han encontrado en la literatura. A continuación se presentan las publicaciones más próximas a la invención presente.

25 El estado de la técnica sobre la lixiviación ácida de polvos de acería que emplea aguas residuales enriquecidas de metales disueltos es conocido. Estos procesos suelen contener etapas de oxidación de hierro para su posterior precipitación y cementación. Sin embargo, también se puede afirmar que los agentes oxidantes habituales son compuestos químicos. En particular, no se ha encontrado en el estado de la técnica
30 ningún procedimiento para el tratamiento de polvos de acería que haya utilizado aguas ácidas de mina, así como tampoco se conocen procedimientos de este tipo que hayan utilizado microorganismos como agentes oxidantes.

La lixiviación con ácido y posterior lavado con agua para retirar los constituyentes
35 solubles de los polvos de acería se suele llevar a cabo utilizando ácidos minerales que pueden provenir de aguas ácidas residuales industriales de procesos de decapado habituales en siderúrgica. Es conocido el trabajo presentado por *Bisol Francesco*,

2002, en la patente europea EP0935005: *Process for treating metallic dust, mostly oxidised waste, in particular galvanising dust and/or steelworks smoke*. El proceso contempla una serie de etapas entre las que se destacan: lixiviación con ácido clorhídrico o con solución gastada de decapado ácido, oxidación de hierro mediante agente químico, cementación de impurezas y electrolisis ácida para producir zinc metálico.

En el trabajo presentado por *Farouk Tedjar y Frederic Juid* en la solicitud de patente en Estados Unidos US2003/010156 *Method for upgrading steel plant dust*, 2003, se describe un procedimiento similar al anterior donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno y la lixiviación ácida se realiza con ácido sulfúrico. La cementación se propicia con zinc o hierro en polvo y se realiza antes de la separación del hierro como hidróxido. Sin embargo, en este procedimiento no se utiliza ningún tipo de agua residual en la lixiviación.

Los inventores *Gilles Roux y Farouk Tedjar* han publicado el trabajo *Method for treating steel Works dust by wet process* en la patente estadounidense US6500229 en 2002. En una de sus alternativas, contempla la lixiviación con ácido sulfúrico del polvo para luego oxidar el hierro del líquido claro y precipitarlo de forma muy eficiente a causa de una oxidación a hierro trivalente mediante peróxido de hidrógeno u ozono. Contempla la cementación entre sus diversas alternativas como un procedimiento para separar las especies más nobles que el zinc de la disolución.

En ninguna de las citas anteriores se hace mención de la utilización de un microorganismo como agente oxidante, ni el empleo de electrolisis alcalina para obtener el Zn metálico. Aunque en el estado de la técnica se conoce la capacidad de algunas bacterias, por ejemplo *Acidithiobacillus ferroxidans*, de oxidar hierro en presencia de ciertos metales, incluso en medios cuyos pH son especialmente agresivos, los autores de la presente invención no tienen constancia de que se hayan empleado con anterioridad en el tratamiento de los polvos de acería.

También es conocido el procedimiento *Zincex modificado* (Modified Zincex Process) descrito en la solicitud de patente WO 02/066708 A1, *proceso para la producción electrolítica de zinc o de compuestos de zinc ultra puro a partir de materias primas primarias y secundarias de zinc*, publicada en 2002. Se trata de una modificación y simplificación de un proceso anterior que utiliza lixiviación atmosférica con ácido sulfúrico como agente lixivante, posterior extracción con disolventes y electrolisis

ácida convencional, con el fin de resolver las dificultades asociadas a la presencia de impurezas y recuperación del zinc. El procedimiento *Zincex modificado* es idóneo para diversas materias primas.

5 Como antecedente de la presente invención, se menciona el proyecto liderado por la empresa EGMASA durante 2006 y 2007 para la valorización de agua ácida de mina con alto contenido en zinc (Ávila, Marta; Grinbaum-, B; Francisco Carranza Mora; Alfonso Mazuelos Rojas; Rafael Romero Aleta; M^a Nieves Iglesias González; Lozano, Jose Luis; Perez-, Gustavo; Valiente-Malmagro, Manuel. Zinc recovery from an effluent
10 using ionquest 290: from laboratory Scale to pilot plant. Hydrometallurgy (Amst.).107, pp. 63 – 67) (Francisco Carranza Mora; Alfonso Mazuelos Rojas; Rafael Romero Aleta; M^a Nieves Iglesias González; Miguel Ángel Mejías. Biooxidation Acid Mine Drainage. Study of Zn Recovery. *11th Mediterranean Congress of Chemical Engineering*. pp.TP22095 - TP22095 Barcelona (2008)). En este proyecto previo se utilizó un
15 sistema novedoso y escasamente recogido en la literatura como etapa de oxidación del hierro, mediante el empleo de bacterias. Se ha podido verificar la eficacia de la biooxidación sobre las aguas de mina, concretamente de la *Corta de Aznalcóllar* (Sevilla, España). Estas aguas presentan una composición muy particular ya que están en contacto con importantes cantidades de residuos piríticos depositados en el
20 fondo de la corta. Este estudio consistió en someter las aguas de mina de la *Corta de Aznalcóllar* a una extracción con disolventes. Se obtuvo una disolución concentrada de zinc de composición adecuada para su posterior beneficio mediante electrodeposición ácida. En este caso, para obtener una separación eficaz y selectiva del zinc mediante extracción con disolventes fue preciso que la fase acuosa estuviera exenta de hierro
25 disuelto. Ello se consiguió precipitando selectivamente el hierro frente al zinc por elevación controlada del pH mediante la adición de álcali y la posterior separación de los precipitados. Para ello era necesario que todo el hierro disuelto se encontrara en su estado superior de oxidación. Dado que una parte del hierro disuelto en las aguas de mina enriquecidas de residuos piríticos se encuentra en forma ferrosa se hizo
30 indispensable una etapa de oxidación del ión ferroso a ión férrico previa a la de precipitación. Esto se consiguió mediante el empleo de reactores de biooxidación del ión ferroso en presencia de oxígeno y catalizada por microorganismos a presión atmosférica y temperatura ambiente. Sin embargo, la valorización del agua de mina mediante el procedimiento desarrollado por EGMASA descrito anteriormente no es
35 viable económicamente.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos metalúrgicos sólidos, preferiblemente en forma de polvos de acería, y de
5 aguas ácidas de mina, preferiblemente contaminadas por residuos piríticos.

Las ventajas del tratamiento integrado de ambos residuos en el procedimiento de la invención son las siguientes: permite aumentar la capacidad de producción de zinc, se crea un efecto sinérgico en la gestión medioambiental de las aguas de mina y de los
10 residuos metalúrgicos sólidos, permitiendo una valorización económica en ambos casos y, por tanto, una disminución de los costes de gestión.

De esta forma, el procedimiento de la presente invención permite el tratamiento conjunto de dos problemas medioambientales graves. Las principales ventajas de esta
15 integración son:

1- La incorporación del residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvos de acería, permite duplicar la capacidad de producción de zinc, pudiéndose llegar a unas 4500 t/a. Por razón de economía de escala, una planta de electrodeposición de zinc de este tamaño estaría justificada.

20 2- Se crea un efecto sinérgico en la gestión medioambiental de las aguas ácidas de mina y el residuo metalúrgico sólido, preferiblemente aguas contaminadas con residuos piríticos y polvos de acería, permitiendo una valoración económica en ambos casos y, por tanto, una disminución de los costes de gestión. Este efecto sinérgico se produce porque cada uno de los residuos se beneficia de la presencia del
25 otro durante su proceso de valorización, siendo este mejor, más factible desde el punto de vista técnico, medioambiental y económico. A la vez que da lugar a productos finales de mayor calidad.

3. El tratamiento integrado de las aguas ácidas de mina y el residuo metalúrgico sólido, preferiblemente aguas contaminadas con residuos piríticos y
30 polvos de acería, mejora notablemente la calidad de la gestión medioambiental en ambos casos.

El procedimiento de la presente invención permite la extracción de zinc del residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvo de acería, aprovechando el poder lixivante
35 de aguas ácidas de mina intensificado con la adición de ácido mineral, mediante al menos las siguientes etapas:

a) purificar el residuo metalúrgico sólido de elementos solubles,

- b) lixiviar el residuo metalúrgico sólido con un agente lixivante que comprende al menos un ácido mineral y agua ácida de mina para obtener licor de lixiviado que comprende zinc disuelto,
- c) biooxidar una mezcla que comprende el licor lixiviado obtenido en la etapa b) y una cantidad adicional de agua ácida de mina,
- 5 d) precipitar Fe y Al de forma selectiva,
- e) cementar los elementos más nobles que zinc; y
- f) precipitar óxido de zinc.
- 10 Adicionalmente, la presente invención permite la obtención de materias primas de alto valor comercial, en particular carbonato básico de zinc o zinc metálico, a partir de dos residuos, uno sólido y otro líquido, cuyos costes de gestión para sus productores resultan excesivamente costosos. El procedimiento descrito en esta solicitud de
- 15 de los residuos metalúrgicos sólidos, en particular polvos de acería, y la depuración aguas ácidas de mina, recuperando el zinc contenido en ambos. Se logra un cambio de la clasificación legal del residuo metalúrgico sólido que pasa de “residuo peligroso” antes de la etapa b) de lixiviación, a “residuo” (no peligroso) tras dicha etapa de lixiviación. Por otra parte, después de aplicar el procedimiento de la invención se
- 20 reduce de forma significativa la cantidad de residuo metalúrgico sólido respecto de la cantidad de entrada en el proceso.

El procedimiento que se propone es flexible, versátil y menos dependiente del factor de economía de escala que la tecnología convencional de producción de zinc metal y sus derivados.

25

El procedimiento de la presente invención se basa en la separación secuencial selectiva de las diferentes especies presentes en las aguas de mina y en los licores de lixiviación ácida del residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvos de acería, mediante reacciones de precipitación y, en su caso, de electrodeposición. Con este procedimiento se obtiene óxido de zinc impurificado con yeso y óxidos de manganeso a partir del cual se pueden obtener diferentes productos de elevada pureza como el carbonato básico de zinc y el zinc electrolítico.

30

Para llevar a cabo la precipitación selectiva se incluye una etapa de biooxidación del ion ferroso, pues pequeñas cantidades de ferroso presente en la mezcla de licor de

35

lixiviación de residuo metalúrgico sólido y agua de mina permanecería en disolución en la etapa de precipitación de Fe y coprecipitaría con el Zn impurificándolo.

5 Es la primera vez que se plantea el tratamiento integrado de dos problemas de gestión medioambiental diferentes: polvos de acería y aguas de mina, de forma sinérgica y complementaria, mejorando la calidad de la gestión en ambos casos y obteniendo productos vendibles.

10 En la recuperación de zinc a partir de polvos de acería es la primera vez que se plantea la separación Fe-Zn con total eficacia mediante biooxidación e hidrólisis alcalina secuencial.

15 En el procedimiento de recuperación de zinc de la presente invención, el tratamiento del agua de mina implica que el procedimiento tenga lugar en un circuito abierto de agua y, con ello, la depuración final de esta agua. Esto supone una clara ventaja respecto a cualquier procedimiento hidrometalúrgico conocido hasta el momento, ya que en dichos procedimientos se ha de trabajar en circuito cerrado de aguas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

20

En un primer aspecto, la presente invención proporciona un procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos metalúrgicos, caracterizado porque dicho procedimiento comprende el tratamiento integrado de agua ácida de mina y un residuo metalúrgico sólido mediante al menos las siguientes etapas:

25

- a) purificar el residuo metalúrgico sólido de elementos solubles,
- b) lixiviar el residuo metalúrgico sólido con un agente lixivante que comprende al menos un ácido mineral y agua ácida de mina para obtener licor de lixiviado que comprende zinc disuelto,
- c) biooxidar una mezcla que comprende el licor lixiviado obtenido en la etapa b) y
- 30 una cantidad adicional de agua ácida de mina,
- d) precipitar Fe y Al de forma selectiva,
- e) cementar los elementos más nobles que zinc, y
- f) precipitar óxido de zinc.

35

La representación esquemática, sin carácter limitante, del procedimiento que comprende las etapas a) hasta f) se muestra en la figura 1.

En esta solicitud de patente se entiende por “residuo metalúrgico sólido” cualquier residuo sólido del sector minero-metalúrgico que contenga cantidades apreciables de zinc, por ejemplo en forma de óxidos, sulfatos o sulfatos básicos. Entre ellos, polvos de acería, cenizas de tostación de piritas, calcines de zinc, polvos de cottrell o puchas de absorción de gases del horno eléctrico de sedimentación procedentes de las fundiciones de cobre. Preferiblemente, el residuo metalúrgico sólido es polvo de acería, residuo producido en las plantas de obtención de acero a partir de chatarra de hierro en hornos de arco eléctrico (en la terminología en inglés, EAF dust). Se trata de un material de granulometría muy fina, generalmente entre 0.5 y 5 μm , cuya principal característica es el elevado contenido en metales pesados, mayoritariamente zinc, en forma de óxidos.

El procedimiento de la presente invención permite la gestión medioambiental conjunta de dos focos contaminantes diferentes: un residuo metalúrgico sólido tal como se describe en el párrafo anterior y agua ácida de mina, efluente acuoso característico de las instalaciones donde se extraen y/o se procesan minerales sulfurados. Ambos focos se caracterizan por su carácter ácido y por contener metales pesados, zinc entre otros; y son, por tanto, peligrosos.

Así, la presente invención permite la depuración de las aguas ácidas de mina y la desclasificación del residuo metalúrgico sólido, en particular polvo de acería, como residuo peligroso, logrando una gestión medioambiental más correcta al transformar dicho residuo metalúrgico en óxido de zinc, materia prima para la obtención de varios productos comerciales, en particular carbonato de zinc o zinc metálico.

Adicionalmente, el procedimiento de la presente invención también es adecuado para depurar otros efluentes industriales que comprendan zinc y tengan un carácter ácido.

Desde la perspectiva de la gestión medioambiental, la presencia de zinc justifica el tratamiento mediante el procedimiento de la presente invención con el objetivo de eliminar el carácter de peligroso al residuo; desde el punto de vista económico, es indudable que mientras mayor sea el contenido de metales a recuperar, más ventajoso resultará la aplicación del procedimiento.

En una realización preferida, el residuo metalúrgico sólido utilizado en el procedimiento de la presente invención comprende mínimo 0,1 % p/p de zinc, mientras que el agua ácida de mina comprende mínimo 100 ppm de zinc y un pH máximo de 4. En una

realización aún más preferida, el residuo metalúrgico sólido utilizado en el procedimiento de la presente invención es polvo de acería. Más preferiblemente, polvo de acería que comprende mínimo 20 % p/p de zinc, mientras que el agua de mina comprende mínimo 1000 ppm de zinc y un pH entre 2 y 4.

5

El procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente permite la recuperación de zinc presente en polvo de acería que tiene una composición típica como la reflejada en la tabla I y que presenta curvas de distribución granulométrica propias de un material fino, en particular D90 de 4,26 μm y D10 de 0,51 μm , con acusada tendencia a la aglomeración. Estos polvos de acería pueden proceder de

10

Adicionalmente, el procedimiento de la presente invención también permite la recuperación de zinc de un residuo metalúrgico sólido, en especial polvo de acería, con una granulometría superior a la indicada; ya que estos materiales con mayor granulometría presentan menor tendencia a la aglomeración y, por tanto, serían más manejables que los materiales finos.

15

Tabla I.- Composición química preferida del polvo de acería

ELEMENTO	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn
(% p/p)	24,06	0,60	4,89	0,037	0,21	0,27	25,25	1,66	2,09
ELEMENTO	Ni	As	Se	Cu	Fe	Sb	Pb	Be	Tl
(% p/p)	0,014	<0,008	<0,02	0,271	25,25	0,013	1,919	<0,016	<0,001
ELEMENTO	Co	Hg	Na	K	Cl	Sulfato	Carbonato	Res. insoluble	
(% p/p)	<0,001	<0,012	4,16	1,62	3,29	1,60	1,52	7,66	

20

En otra realización especialmente preferida, el procedimiento que se describe en esta solicitud de patente permite la recuperación de zinc presente en aguas ácida de mina que presentan un pH entre 2,0 y 3,5 y una composición como la indicada en la tabla II.

25

Tabla II.- Composición química preferida de agua ácida de mina

ELEMENTO	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
(mg/l)	1185	54,8	488	2,45	<0,02	4,63	48,8
ELEMENTO	Mg	Mn	Ni	As	Se	Sb	Hg
(mg/l)	1828	253	2,7	<0,03	<0,03	<0,08	<0,03

Los residuos metalúrgicos sólidos utilizados en el procedimiento de la presente invención, preferiblemente los polvos de acería, pueden presentar contenidos significativos de uno o más constituyentes solubles en medio acuoso tal como, por ejemplo cloruros, y de cal. Estos constituyentes pueden alterar de forma significativa las condiciones de equilibrio y la eficacia de las distintas etapas del procedimiento de recuperación de zinc que se describe en esta solicitud de patente. Adicionalmente, la reducción o eliminación de los cloruros y cal presentes en el residuo metalúrgico sólido mejora la calidad final del agua de mina depurada, obtenida tras la precipitación el óxido de zinc en la etapa f) del procedimiento de la presente invención.

5

En una realización preferida, el tratamiento de purificación de la etapa a) comprende:

a-i) lavar el residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvo de acería tal como se describe en esta solicitud de patente, en medio acuoso a un pH entre 8 y 11, preferiblemente 10, y

10

a-ii) separar el residuo metalúrgico sólido de la solución acuosa de lavado.

Para alcanzar el pH objetivo en la etapa a-i), dado el contenido en cal libre que posee el residuo sólido, es preciso añadir un ácido inorgánico. El carácter anfótero de elementos como el plomo garantiza la aparición de trazas de estas especies en disolución, a pH superior a 11, circunstancia desfavorable para el procedimiento.

20

En la etapa a-i) se puede utilizar cualquier ácido inorgánico, por ejemplo, ácido sulfúrico, nítrico o clorhídrico. Preferiblemente, en la etapa i) se adiciona ácido sulfúrico, en particular una disolución acuosa de ácido sulfúrico 1:1 (v:v).

25

La utilización de ácido sulfúrico en la etapa a-i) del tratamiento de purificación, junto con la presencia de cal en el residuo, da lugar a sulfato de calcio como subproducto. Este compuesto es insoluble en las condiciones de la etapa b) de lixiviación.

30

En una realización especialmente preferida, el tratamiento de purificación del residuo metalúrgico sólido tal como se describe en esta solicitud de patente comprende:

a-i) lavar polvo de acería en medio acuoso a pH 10 durante un tiempo de residencia de 15 a 30 min, más preferiblemente 20 min, y

35

a-ii) separar el residuo metalúrgico sólido de la solución acuosa de lavado mediante sedimentación o filtración.

Los ensayos realizados por los inventores muestran que la extracción de cloruros, en particular cloruro sódico y potásico, es independiente del pH. Sin embargo, se prefiere especialmente que la etapa a-i) tenga lugar a pH 10 con un tiempo de residencia de 20 min ya que así se obtiene una menor movilización de otros metales, en particular zinc (ver tabla IV en ejemplo 1). El tratamiento de purificación para reducir o eliminar cloruros tal como se describe en esta solicitud de patente también puede comprender una etapa de lavado de la torta de filtración obtenida en la etapa a-ii) para eliminar la solución madre retenida en dicha torta y evitar así la contaminación del licor de lixiviación obtenido posteriormente en la etapa b). Sin embargo, esta etapa de lavado no resulta necesaria cuando el contenido de cloruros en el residuo metalúrgico sólido es máximo 4% p/p, disminuyendo así las necesidades de área de filtración del proceso.

LIXIVIACION ÁCIDA DEL RESIDUO METALÚRGICO SÓLIDO

La etapa b) del procedimiento de recuperación de zinc de la presente invención comprende lixiviar el residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvo de acería tal como se describe en esta solicitud de patente, utilizando como agente lixivante al menos un ácido mineral y agua ácida de mina.

En otra realización preferida, la etapa b) de lixiviación del procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos metalúrgicos de la presente invención comprende la utilización de ácido sulfúrico como ácido mineral.

Como ácido mineral se puede utilizar cualquier ácido inorgánico conocido por el experto en la materia para procesos de lixiviación de metales, por ejemplo, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico. Se prefiere la utilización de ácido sulfúrico por razones de coste y calidad de las aguas finales depuradas.

Esta etapa del procedimiento INAMPA se diferencia de los métodos convencionales de lixiviación ácida por la incorporación de aguas contaminadas en el reactivo lixivante. El agua de mina presenta un pH ácido y una concentración de Zn significativa. El procedimiento INAMPA, procedimiento al que se refiere la presente invención, permite aprovechar ambas cualidades de las aguas de mina contribuyendo, adicionalmente, a su depuración.

En otra realización preferida, la presente invención se refiere al procedimiento de recuperación de zinc a partir de un residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvo

de acería, y agua ácida de mina tal como se describe en esta solicitud de patente, donde la lixiviación del residuo metalúrgico sólido en la etapa b) se realiza con una densidad de pulpa comprendida entre el 10 y el 40% (p/p). En una realización aún más preferida, la densidad de pulpa en la etapa de lixiviación es 30 % p/p. La proporción
5 entre residuo metalúrgico sólido y agua ácida de mina es la adecuada para obtener una densidad de pulpa dentro del intervalo mencionado anteriormente. Esta proporción dependerá de la relación entre el caudal másico del residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvo de acería, y el caudal de agua ácida de mina.

10 En una realización especialmente preferida, la presente invención se refiere al procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos metalúrgicos tal como se describe en esta solicitud de patente, donde en la etapa b) de lixiviación el caudal másico de polvo de acería con la composición indicada en la tabla I es 14000 t/a de polvos (1,6 t/h), y el caudal másico de agua ácida de mina con la composición tal como
15 se indica en la tabla II es 250 m³/h, y la relación entre polvo de acería y agua ácida de mina es 300:1000 (p/p).

En otra realización preferida, la etapa b) de lixiviación del procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos metalúrgicos de la presente invención tiene
20 lugar a pH inferior a 3; ya que a partir de este pH el hierro comienza a precipitar como hidróxido, aumentando la resistencia específica de la torta de filtración. En una realización aún más preferida, el pH óptimo para lixiviar el zinc de los polvos de acería con ácido sulfúrico y agua ácida de mina es de 1,3 (2,6 g/L de acidez).

25 En una realización especialmente preferida, la etapa b) de lixiviación comprendida en el procedimiento de recuperación de zinc de la presente invención comprende lixiviar un residuo metalúrgico sólido que es polvo de acería tal como se describe en la tabla I, con un agente lixivante que comprende ácido sulfúrico y agua ácida de mina tal como se describe en la tabla II, en las siguientes condiciones:

- 30
- Densidad de pulpa: 30% (300 kg/m³)
 - Temperatura: 20-25°C
 - pH constante: 1,3
 - Tiempo de residencia: 2 horas
 - N° de reactores en serie: 3

35

El tiempo de residencia se establece en 2 horas como margen de seguridad, dado que el volumen de reacción necesario es relativamente pequeño y dada la necesidad de

distribuir el volumen de reacción en un mínimo de 3 reactores mezcla completa en serie, para evitar cortocircuitos y conseguir una distribución de tiempos de residencia más estrecha, una mayor extracción de zinc que con un solo reactor.

- 5 Tras la extracción de zinc del residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvo de acería, la etapa b) de la presente invención comprende la separación sólido-líquido para obtener el licor de lixiviación con zinc disuelto.

Preferiblemente, esta separación sólido-líquido se lleva a cabo mediante
10 sedimentación y filtración. En una realización aún más preferible, la sedimentación tiene lugar en presencia de un agente floculante.

BIOOXIDACIÓN

El procedimiento de recuperación de zinc tal como se describe en esta solicitud de
15 patente requiere que el hierro presente se encuentre en su forma férrica para facilitar la precipitación de hierro sin interferencias de otras especies metálicas. El ion ferroso presente en la mezcla de licor de lixiviación obtenida en la etapa b) y agua ácida de mina permanecería disuelto en la posterior etapa d) de precipitación de hierro (III) y coprecipitaría con el óxido de zinc. Para evitar obtener óxido de zinc contaminado con
20 hierro (II), el procedimiento tal como se describe en esta solicitud de patente comprende una etapa c) de biooxidación de hierro (II) en hierro (III), siendo preferible que el contenido de hierro (II) final sea inferior a 1 ppm, calculado tal como se describe en el ejemplo 3.

25 En otra realización preferida, la presente invención se refiere al procedimiento de recuperación de zinc que comprende el tratamiento integrado de agua ácida de mina y un residuo metalúrgico sólido tal como se describe en esta solicitud de patente, donde la etapa c) de biooxidación tiene lugar en presencia de al menos una bacteria extremófila ferrooxidante. Preferiblemente, ésta pertenece a un género seleccionado
30 del grupo que consiste en *Acidithiobacillus* y *Leptospirillum*, junto a sus heterótrofos asociados del género *Acidiphilium*.

Aún más preferiblemente, la etapa de biooxidación tiene lugar en presencia de cultivo mixto al que se hace referencia en el ejemplo 3, cultivo obtenido en los laboratorios de
35 la Universidad de Sevilla por el grupo de investigación Biohidrometalurgia. Este cultivo se aisló originalmente de aguas ácidas de drenaje de las minas de Riotinto (Huelva) y ha sido adaptado por sucesivas resiembras a las condiciones óptimas para llevar a

cabo la biooxidación. Al realizar los estudios de identificación de especies bacterianas presentes, se encontraron las especies del género *Acidiphilium*. La ventaja principal de la presencia de heterótrofos es la de “limpieza” de la materia orgánica generada por los microorganismos autótrofos, que resultaría inhibitoria para éstos (Carranza, F; 5 Garcia, M. J., *Kinetic comparison of support materials in the bacterial ferrous iron oxidation in packed-bed columns*. Biorecovery, 2 (1990), 15-27; Mazuelos, A., Romero, R., Palencia, I., Iglesias, N., Carranza, F., 1999. *Continuous ferrous iron biooxidation in flooded packed bed reactors*. Mineral Eng. 12, 559-564; Mazuelos, A., Carranza, F., Palencia, I., Romero, R., 2000. *High efficiency reactor for the biooxidation of ferrous* 10 *iron*. Hydrometallurgy 58, 269-275; Mazuelos, A., Palencia, I., Romero, R., Rodríguez, G., Carranza, F., 2001, *Ferric iron production in packed bed biorreactors: influence of pH, temperature, particle size, bacterial support material, and type of air distributor*. Minerals eng., 14, 5, 507-514; Mazuelos, A., Romero, R., Palencia, I., Carranza, F., Borjas, F.J., *Oxygen transfer in ferric iron biological production in a packed-bed* 15 *reactor*. Hydrometallurgy 2002; 65: 15-22; Mazuelos, A., Iglesias, N., Romero, R., Mejías, M.A., Carranza, F., *Influence of zinc on ferrous iron biooxidation: biological or physical nature?*, Biochemical Engineering Journal, 49 (2010), 235-34; Mazuelos, A., Carranza, F., Romero, R., Iglesias, N., Villalobo, E., *Operational pH in packed-bed reactors for ferrous ion bio-oxidation*, Hydrometallurgy. 104 (2010) 186-192).

20

La biooxidación se lleva a cabo preferiblemente en un biorreactor de lecho fijo. Aún más preferiblemente en un biorreactor que comprende una columna de relleno con entrada de aire y líquido por la parte inferior. En una realización especialmente preferible, la etapa c) de biooxidación del procedimiento de la presente invención tiene 25 lugar el uno de los biorreactores descritos en el ejemplo 3.

En otra realización aún más preferible, el licor de entrada a la etapa de biooxidación constituye una mezcla de licor de lixiviación de polvos de acería, preferiblemente con densidad de pulpa del 30% (p/p) y a pH constante de 1,3, y agua de mina en la 30 proporción entre 1:10 y 1:60, preferiblemente en una proporción 1:45.

La conversión de Fe(II) a Fe(III) es tanto mayor cuanto menor es el caudal de entrada. La conversión completa, es decir, un contenido final de Fe(II) inferior a 1 ppm, se puede conseguir en los biorreactores descritos en el ejemplo 3 hasta caudales de 35 3700 mL/h, en los que ya es necesaria la participación de todo el lecho para conseguir ese resultado.

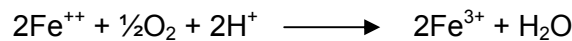
La composición preferida del licor a la salida del biorreactor se presenta en la tabla siguiente.

Tabla III.- Composición preferida del licor de salida del biorreactor

ELEMENTO	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
(ppm)	2390	63,1	490	4,61	2,61	13,98	623
ELEMENTO	Mg	Mn	Ni	As	Se	Sb	Hg
(ppm)	1738	263	3,14	0,13	<0,03	<0,08	<0,03

5

El proceso de biooxidación empleado se basa en la siguiente reacción química:

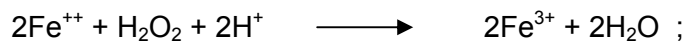


10 en la que el oxígeno se aporta mediante introducción de aire. A temperatura ambiente y presión atmosférica la velocidad de esta reacción es muy pequeña. Sin embargo, catalizada por microorganismos extremófilos como *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, es un millón de veces más rápida.

15 La biooxidación ofrece beneficios superiores a los alcanzables por otros agentes oxidantes, por dos razones principales. Por una parte, a diferencia de cualquier reactivo químico, el aire es gratis. Por otra parte, como subproducto de reacción se obtiene agua, evitando contaminación adicional debida a la presencia en disolución el exceso de agente oxidante químico sin reaccionar, así como de todo el reaccionado, ahora en su forma reducida.

20

Esto es cierto para cualquier reactivo oxidante salvo para el agua oxigenada, que actuaría de acuerdo con:



25 no obstante, el atractivo de esta opción desaparece cuando se considera el precio del agua oxigenada.

30 Esta aplicación biotecnológica permite la oxidación rápida y total del ión ferroso, empleando únicamente el oxígeno contenido en el aire como aceptor final de los electrones. En términos técnicos, económicos y medioambientales, ningún otro procedimiento de oxidación que emplee otros reactivos químicos puede competir con la biooxidación.

PRECIPITACIÓN DE Fe Y Al DE FORMA SELECTIVA

Antes de determinar la necesidad de la precipitación selectiva de Fe-Al, se realizó un estudio de precipitación global, es decir, la precipitación conjunta del zinc junto con todos los metales que precipitan a valores de pH más ácidos. Estos ensayos de precipitación se realizaron elevando el pH hasta 9,6 en el dispositivo experimental que se representa en la figura 7. Mediante ensayos de precipitación global se ha observado que existen problemas para el beneficio del concentrado de zinc, entre ellos se destacan: a) no se consigue separar el cobre selectivamente del hierro y del aluminio, b) la redisolución ácida del precipitado conlleva la disolución de otros metales, en particular Cd, Ni, Mn y Cu, además de zinc.

A partir de estas observaciones experimentales se optó por la estrategia de purificación por etapas, que comprende los siguientes pasos:

- d) precipitar Fe y Al de forma selectiva,
- e) cementar elementos más nobles que zinc; y
- f) precipitar óxido de zinc.

En otra realización preferida, la presente invención se refiere al procedimiento de recuperación de zinc tal como se describe en esta solicitud de patente, donde la etapa d) de precipitación selectiva de Fe y Al comprende adicionar un agente alcalinizante. Preferiblemente, este agente alcalinizante es una base inorgánica tal como, por ejemplo, cal (hidróxido cálcico), caliza (carbonato cálcico), sosa de lavar (carbonato sódico), sosa cáustica (hidróxido de sodio), potasa (hidróxido de potasio), amoníaco (hidróxido de amonio), etc. En una realización especialmente preferida, el agente alcalinizante utilizado en la etapa d) es cal, en particular lechada de cal micronizada.

En otra realización preferida, en la etapa d) de precipitación selectiva de Fe y Al comprende ajustar el pH del licor obtenido tras la etapa c) de biooxidación entre 2 y 6, preferiblemente pH 5. También se considera preferible el uso de lechada de cal micronizada para ajustar el pH.

En otra realización preferida, la etapa d) de precipitación selectiva de Fe-Al puede realizarse en continuo o en discontinuo. La composición del precipitado y el líquido es similar en ambos casos.

La etapa d) del procedimiento de la presente invención también comprende la separación del precipitado obtenido. En otra realización preferida, esta separación

sólido-líquido puede comprender un proceso de sedimentación, preferiblemente en presencia de un agente floculante preferiblemente una poliacrilamida no iónica, ya que así se aumenta la velocidad de sedimentación, pudiendo llegar a ser 4 veces superior, y se obtiene una clarificación prácticamente total del líquido en un tiempo
5 considerablemente menor.

En otra realización preferida, la separación del precipitado obtenido en la etapa d) del procedimiento de la invención puede comprender la filtración del precipitado obtenido. Preferiblemente, la filtración tiene lugar tras un proceso de sedimentación con adición
10 de floculante.

En una realización aún más preferida, la etapa d) de precipitación selectiva de Fe y Al comprende:

d-i) ajustar el pH del licor obtenido tras la etapa b) de biooxidación entre 2 y 6 y
15 mantener entre 10 y 30 min, preferiblemente, preferiblemente el ajuste de pH se realiza con lechada de cal micronizada y se mantiene el pH entre 2 y 6 durante 15 min,

d-ii) sedimentar el precipitado, preferiblemente en presencia de una poliacrilamida no iónica, y

d-iii) filtrar el sedimento obtenido, y

20 d-iv) lavar la torta filtrada con agua.

CEMENTACIÓN

El procedimiento de recuperación de zinc mediante tratamiento integrado de aguas ácidas de mina y un residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvo de acerfa,
25 comprende una etapa e) de cementación de elementos más nobles que el zinc. Estos elementos son principalmente cobre y cadmio, que precipitarían junto con el óxido de zinc en la etapa f) del procedimiento de la invención, de no incluirse esta etapa en el procedimiento.

30 En otra realización preferida, la etapa e) de cementación de metales más nobles que el zinc, preferiblemente cobre, cadmio, níquel, cobalto o una mezcla de cualquiera de éstos, tiene lugar en presencia de zinc, preferiblemente en polvo, como agente reductor. Aunque es posible utilizar otros agentes reductores conocidos por el experto, éstos impurificarían la disolución fértil de zinc. En cambio, la utilización de zinc
35 metálico no contamina la disolución, la enriquece y permite su recuperación posterior en forma de producto vendible.

En una realización aún más preferida, el agente reductor es zinc en polvo, preferiblemente con un tamaño de partícula entre 50 y 150 μm con un contenido de plomo de 1 % p/p Pb. Este contenido de plomo se puede conseguir por tratamiento con nitrato de plomo.

5

En otra realización aún más preferida, la etapa e) de cementación tiene lugar en presencia de un exceso estequiométrico de zinc entre 50 y 150 %, más preferiblemente 100 %, respecto a los metales más nobles a reducir.

10 PRECIPITACIÓN DE ÓXIDO DE ZINC

En otra realización preferida, la presente invención se refiere a un procedimiento de recuperación de zinc mediante el tratamiento integrado de agua de mina y un residuo metalúrgico sólido, preferiblemente polvo de acería, donde la etapa f) de precipitación del óxido de zinc puede tener lugar en continuo o en discontinuo.

15

La curva de precipitación de zinc muestra una amplia meseta alrededor de pH 7, que se corresponde con un consumo del 90% de la base añadida, entre pH de 6,5 y 7,5. Por otro lado, aunque la precipitación de manganeso debería ser posterior a la de zinc, éste comienza a precipitar a valores inferiores al pH de equilibrio debido a un fenómeno de precipitación local de hidróxido manganeso y estabilización parcial por oxidación. Los resultados obtenidos por los inventores (ver ejemplo 6) muestran que a pH superior a 9,5 la ley en zinc del sólido obtenido es menor debido a la incorporación de mayores cantidades de yeso e hidróxidos de manganeso y magnesio.

20

25 Así, en otra realización preferida, la etapa f) de precipitación de óxido de zinc comprendida en el procedimiento de recuperación de zinc tal como se describe en esta solicitud de patente, comprende ajustar el pH del licor obtenido tras la etapa e) de cementación un valor entre 8 y 10; más preferiblemente, a pH entre 8,2 y 9,6.

30 Para ajustar el pH entre 8 y 10 se puede añadir una base inorgánica tal como, por ejemplo, cal (hidróxido cálcico), caliza (carbonato cálcico), sosa de lavar (carbonato sódico), sosa cáustica (hidróxido de sodio), potasa (hidróxido de potasio), amoníaco (hidróxido de amonio), etc. En una realización aún más preferida, la base inorgánica es cal, en particular lechada de cal micronizada.

35

La etapa f) del procedimiento de la presente invención también comprende la separación del óxido de zinc precipitado. En otra realización preferida, esta separación

sólido-líquido puede comprender un proceso de sedimentación, preferiblemente en presencia de un agente floculante tal como una poliacrilamida no iónica, ya que así se aumenta la velocidad de sedimentación, pudiendo llegar a ser 3 veces superior, y se obtiene una clarificación prácticamente total del líquido en un tiempo
5 considerablemente menor.

En un segundo aspecto, la presente invención también proporciona un método para obtener un derivado de óxido de zinc, caracterizado porque comprende:

- g) obtener óxido de zinc tal como se describe en esta solicitud de patente, y
- 10 h) transformar ZnO en un derivado seleccionado del grupo que consiste en carbonato básico de zinc y zinc metálico.

SÍNTESIS DE CARBONATO BÁSICO DE ZINC

El carbonato básico de zinc, de fórmula estequiométrica $\text{ZnCO}_3 \cdot 2\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, es un
15 compuesto insoluble que se obtiene mediante la siguiente reacción:



En otra realización preferida, la presente invención se refiere a un método para obtener carbonato básico de zinc, donde dicho método comprende:

- 20 g) obtener óxido de zinc tal como se describe en esta solicitud de patente,
- h1-i) redissolver ZnO obtenido en la etapa g) en un medio ácido a pH entre 2 y 4, preferiblemente a pH final de 3 durante 30 minutos, en presencia de iones sulfato, preferiblemente ácido sulfúrico,
- h1-ii) separar el sólido residual insoluble obtenido en la etapa h1-i),
- 25 h1-iii) ajustar la temperatura entre 60 y 90°C y adicionar una fuente de carbonato hasta un pH final entre 4,5 y 7,0, preferiblemente ajustar la temperatura a 70°C y adicionar carbonato sódico hasta pH 6,0, y
- h1-iv) separar el carbonato básico de zinc cristalizado en la etapa h1-iii).

30 El carbonato básico de zinc obtenido por el método descrito en esta solicitud de patente puede obtenerse en forma de hidrato, solvato o mezclas del mismo, opcionalmente comprendiendo el método de la presente invención una o más etapas adicionales para transformar una forma hidrato, solvato o mezcla en otra. Preferiblemente, el producto obtenido es carbonato básico de zinc monohidratado.

35

La separación sólido-líquido de la etapa h1-ii) puede realizarse, por ejemplo, mediante sedimentación y filtración. Preferiblemente en presencia de un agente floculante tal

como se ha descrito anteriormente en esta solicitud de patente. El sólido separado, constituido principalmente por yeso e hidróxidos de manganeso parcialmente oxidados, se puede enviar a la etapa d) de precipitación de hierro y aluminio para su purga. Por otro lado, el licor fértil, que contiene el Zn^{++} en disolución se somete a la
5 siguiente etapa para obtener carbonato básico de zinc.

El licor fértil obtenido en la etapa h1-ii) se trata con una fuente de carbonato tal como, por ejemplo, carbonato sódico, potásico o amónico, a una temperatura entre 60 y 90 °C para favorecer la precipitación selectiva del carbonato básico de zinc.
10 Preferiblemente, la fuente de carbonato es un carbonato sódico ya que tiene una mayor disponibilidad y mejor precio, y la precipitación tiene lugar a 70 °C.

La precipitación selectiva de zinc presenta una evolución lineal con la adición de carbonato. De acuerdo con los resultados obtenidos por los inventores, se obtiene un
15 producto de mayor calidad cuando la precipitación de Zn no supera el 90%. Esto se consigue adicionando la fuente de carbonato, preferiblemente carbonato sódico en solución, hasta un pH final de 6,0.

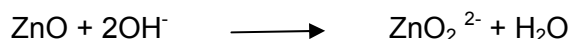
Adicionalmente, se prefiere que la etapa h1-iv) de separación del carbonato básico de zinc obtenido se realice por filtración a vacío. Sin embargo, también es posible
20 realizarla por otros métodos habituales para la separación sólido-líquido, por ejemplo, centrifugación. Las aguas madres de cristalización se pueden recircular a la etapa f) de precipitación de óxido de zinc en forma de hidróxido. En realizaciones preferidas de la presente invención, estas aguas madres de cristalización pueden comprender como
25 mínimo un 10% del zinc comprendido en el óxido de zinc utilizado en la etapa h1-i).

SÍNTESIS DE ZINC METÁLICO

En otra realización preferida, la presente invención se refiere a un método para obtener zinc metálico, donde dicho método comprende:

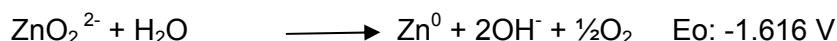
- 30 g) obtener óxido de zinc tal como se describe en esta solicitud de patente,
h2-i) redissolver ZnO obtenido en la etapa g) en un medio acuoso en presencia de un hidróxido de metal alcalino, preferiblemente hidróxido sódico,
h2-ii) separar el sólido residual insoluble obtenido en la etapa h2-i),
h2-iii) electrodeposición alcalina a partir del licor fértil obtenido en la etapa h2-ii), y
35 h2-iv) separar el zinc metálico obtenido en la etapa h2-iii).

En la figura 4 se muestra un esquema representativo, sin carácter limitante, para la obtención de zinc metálico mediante electrolisis en medio alcalino. Al igual que en los casos anteriores, se parte del precipitado de óxido de zinc obtenido por el procedimiento de recuperación de zinc descrito en esta solicitud de patente. En una primera etapa, dicho precipitado se disuelve en exceso de hidróxido, preferiblemente hidróxido sódico, mediante la reacción:



El residuo sin disolver, constituido mayoritariamente por yeso, cal e hidróxido de manganeso, se puede devolver a la etapa d) de precipitación de Fe-Al para su purga y para la incorporación al circuito principal de los restos de zinc que no se han disuelto.

El licor fértil, preferiblemente conteniendo entre 20 y 30 g/L de zinc expresados como Zn^{++} , se envía a la unidad de electrodeposición, en la que tiene lugar la siguiente reacción electroquímica conjunta:

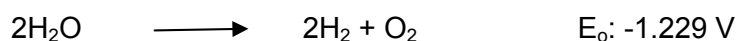


La reacción global, suma de la disolución del precipitado y de la de redisolución alcalina del ZnO, es:



Lo cual indica que el consumo teórico de hidróxido es nulo ya que las necesidades de este reactivo para la disolución del ZnO se cubren estequiométricamente con la producción en electrolisis.

La principal reacción electrolítica secundaria la constituye la formación de hidrógeno en el cátodo compitiendo con la descarga de ZnO.



La existencia de esta reacción provoca un descenso de la eficiencia de corriente. El potencial de celda necesario para la descarga electrolítica de hidrógeno depende en gran medida de la naturaleza del cátodo empleado. En este caso la descarga de hidrógeno se producirá sobre zinc, que posee un sobrepotencial catódico de -0.8V .

En la etapa h2-i) de redisolución alcalina del zinc contenido en el óxido de zinc obtenido de acuerdo con el procedimiento descrito en esta solicitud de patente se

puede utilizar cualquier hidróxido alcalino. Preferiblemente, el hidróxido alcalino utilizado es hidróxido sódico, más preferiblemente en solución acuosa de 300 g/L.

5 En una realización aún más preferida, en la etapa h2-iii) de electrodeposición tal como se describe en esta solicitud de patente, el licor fértil comprende Zn^{++} con una concentración inicial de zinc entre 20 y 25 g/L.

10 La calidad del óxido de zinc precipitado utilizado influye de forma notable en la etapa h2-i) de redisolución alcalina tal como se ha mencionado anteriormente. Sin embargo, no afecta de forma directa sobre la electrolisis ya que la presencia de impurezas está igualmente impedida para todos los precipitados obtenidos en la etapa f) del procedimiento de recuperación de zinc tal como se describe en esta solicitud de patente. Sin embargo, la precipitación de óxido de zinc a pH más próximos al pH
15 óptimo, es decir, a pH 8,2, da lugar a una mayor calidad del precipitado obtenido en dicha etapa f) de precipitación y, en consecuencia, una mayor eficacia en la etapa h2-1) de redisolución en medio alcalino. Así, se podrán optar a mayores concentraciones iniciales de zinc en el electrolito cargado, lo que resulta favorable para la electrolisis.

20 En otra realización aún más preferida, la etapa h2-iii) de electrodeposición tiene lugar a partir de un electrolito cargado con una concentración inicial de Zn^{++} de 22 g/L, a un potencial de 2,6 V y una temperatura de 60 °C.

25 En otra realización preferida, el zinc metálico que se obtiene por el método que se describe en esta solicitud de patente, presenta forma de esponja fácilmente descargable.

30 Los resultados obtenidos por los inventores, ver ejemplo 9, ponen de manifiesto que el sistema propuesto de electrolisis en medio alcalino posee importantes ventajas sobre el proceso convencional en medio ácido, especialmente para una planta de pequeña capacidad de tratamiento, como la que se propone en dicho ejemplo como realización especialmente preferida, en la que, además, resulta esencial disponer de una cierta flexibilidad respecto a caudales y composición.

35 Efectivamente, la electrolisis en medio ácido requiere la purificación intensiva del electrolito como condición indispensable para que el proceso transcurra. Dicha purificación se realiza mediante etapas de coprecipitación, cementación catalítica a alta temperatura y/o extracción con disolventes. Todas ellas han de operar con un

elevadísimo nivel de eficacia para cumplir con su propósito, tratándose en gran medida de tecnologías protegidas bajo patente, lo que encarece aún más los costes operativos de su aplicación. Por el contrario, en el método de obtención de zinc metálico en medio alcalino tal como se describe en esta solicitud de patente, la propia química del sistema realiza la purificación. El elevado pH durante la disolución del precipitado de óxido de zinc impide al paso a disolución de aquellos elementos, como Cu, Ni, Co, etc., que inhiben la electrodeposición del Zn en medio ácido. Así pues, el proceso propuesto posee importantes ventajas, entre las que destacan:

1. La electrodeposición de Zn en medio alcalino genera estequiométricamente el hidróxido, preferiblemente hidróxido sódico, que se consume en la disolución del óxido de zinc.

2. El coeficiente de uso del electrolito alcalino es muy superior al del medio ácido, permitiendo una carga circulante de zinc disuelto considerablemente menor.

3. El licor de disolución alcalina del óxido de zinc, preferiblemente entre 20 a 25 g Zn/L, se puede usar directamente como electrolito cargado, sin necesidad de purificación.

4. Los datos de eficiencia de corriente y consumo de energía eléctrica son especialmente atractivos, siendo los últimos claramente inferiores a los que exige la electrolisis en medio ácido.

5. Los citados datos de eficiencia y coste permanecen inalterados hasta valores de concentración de zinc en el electrolito de unos 5 g Zn/L, unas veinte veces inferior al límite de electrolito agotado para la electrolisis en medio ácido.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Diagrama general de obtención de óxido de zinc de acuerdo con la realización preferida incluida en los ejemplos 1 a 6.

Figura 2. Diagrama de obtención de carbonato básico de zinc de acuerdo con la realización preferida incluida en el ejemplo 7.

Figura 3. Diagrama de obtención de zinc metálico de acuerdo con la realización preferida incluida en el ejemplo 8.

Figura 4. Influencia de la temperatura en la lixiviación de los polvos de acería

Figura 5. Representación esquemática del biorreactor de laboratorio.

Figura 6. Representación esquemática del biorreactor de planta piloto.

Figura 7. Representación esquemática del dispositivo experimental empleado en los
5 ensayos de precipitación selectiva de Fe y Al en discontinuo.

Figura 8. Evolución de la precipitación de zinc con la adición de carbonato.

EJEMPLOS

10

Ejemplo 1: Tratamiento de purificación para reducir o eliminar el contenido de cloruros en polvos de acería

La influencia del pH en el lavado de constituyentes solubles del polvo de acería ha sido estudiada entre pH 7 y 12, a 20°C de temperatura, a partir de polvo de acería con
15 la composición descrita en la tabla I y D90 de 4,26 µm y D10 de 0,51 µm.

Sobre 1000 mL de agua se añadieron 200 g del polvo de acería y se dosificó una disolución acuosa de ácido sulfúrico 1:1 (v/v) para alcanzar y mantener el pH objetivo. De acuerdo con las pruebas realizadas, se ha encontrado que el pH óptimo en el cual
20 la movilización de metales, en particular zinc, es menor es a pH 10 para la etapa de lavado de elementos solubles tal como cloruros.

Adicionalmente, también se han realizado pruebas para optimizar el tiempo de residencia. Para ello se analizó la composición del licor de salida en el lavado a pH 10
25 en las condiciones descritas anteriormente, hasta un tiempo de residencia de 120 min. Los tiempos considerados fueron 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 60, 90 y 120 min. Los resultados mostraron que el tiempo de residencia óptimo a pH 10 es de 20 minutos.

30 Tabla IV.- Composición del licor de salida en el lavado a pH 10.

ELEMENTO	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Na+K
(ppm)	< 0,03	0,18	815	0,08	0,73	0,08	<0,05	8,58	0,04	6040
ELEMENTO	Ni	As	Se	Sb	Pb	Be	Tl	Co	Hg	Cl
(ppm)	<0,15	<0,08	0,24	<0,2	<0,23	<0,03	<0,08	<0,05	<0,08	6250

Ejemplo 2. Lixiviación de los polvos de acería.

El presente ejemplo pone de manifiesto la doble finalidad que presenta la acción de las aguas ácidas de mina mezcladas adecuadamente con ácido mineral como agente lixivante. Por una parte, debido a su carácter ácido, actúa solubilizando del residuo metalúrgico sólido, en este ejemplo polvo de acería, el zinc necesario para etapas posteriores del procedimiento. Por otra parte, actúa reduciendo la peligrosidad del residuo metalúrgico sólido.

Con el objetivo de optimizar esta etapa de lixiviación, se han ensayado tres variables: concentración de ácido, densidad de pulpa y temperatura. El tiempo de lixiviación en estos ensayos se estableció en 1 hora. Para estos ensayos se utilizó polvo de acería purificado mediante el tratamiento de lavado descrito en el ejemplo 1, en particular, mediante el lavado a pH 10, entre 23-25°C y con un tiempo de residencia de 20 min. Por otro lado, el agua de mina utilizada presenta la composición indicada previamente en la tabla II.

2.1 Efecto de la acidez del medio

Para el estudio de la influencia de la acidez del medio de lixiviación se ha empleado un dispositivo de control automático del pH que ha permitido realizar ensayos a pH constante. Para ello, se dosifica una disolución de ácido sulfúrico 1:1 (v:v) para mantener en el tiempo el pH objetivo.

En relación a la solubilización de zinc, en la tabla V se presentan los resultados de ensayos realizados al 20% de densidad de pulpa (200 g sólido/L licor).

Tabla V.- Lixiviación al 20% de densidad de pulpa

Acidez inic. (pH o g/L)	Acidez final (pH o g/L)	Ext Zn (%)s	Ext Fe (%)	Ext Mn (%)	Pérd peso (%)	Cons. ácido g/Kg	Densidad (g/l)
pH 4	pH 4	51,5	0,06	5,3	3.1	278	1058
pH 3	pH 3	62,2	5,9	14,8	20.3	446	1090
pH 2	pH 2	66,5	6,8	16,5	26.9	464	1102
pH 1	pH 1	68,7	9,3	19,4	27.5	534	1105
25 g/l	4	69,7	11,5	24,9	28.0	561	1116
50 g/l	36	72,4	16,5	26,8	29.5	647	1170
75 g/l	53	71,2	13,2	29,4	32.0	739	1200

Ext Zn(%)s, corresponde a la extracción de zinc mediante análisis del sólido (cabeza y residuo). Este dato de extracción es más fiable y preciso que el obtenido mediante balances en el zinc disuelto en el líquido.

- 5 A pH 4 la extracción zinc solo alcanza un 51%, mientras que partiendo de una acidez de 75 g/l se consigue extraer más del 71% del zinc de los polvos de acería. Por lo tanto, un incremento de la acidez disponible permite aumentar la extracción de zinc.

10 Como se refleja en el ejemplo 2 la extracción de zinc es dependiente de la acidez del medio. El incremento de la acidez disponible permite aumentar la extracción de zinc pero a costa de aumentar también la de hierro, lo que resulta contraproducente, ya que el hierro lixiviado tendrá que ser precipitado posteriormente. El consumo unitario de ácido también es dependiente del nivel de acidez presente, debido a la considerable extracción de hierro y manganeso. Por otra parte, un exceso de acidez
15 provoca la aparición de ácido silícico que evoluciona hacia la formación de gel de sílice el cual perturba considerablemente las operaciones de separación sólido/líquido.

Los polvos de acería contienen silicatos parcialmente solubles que se incorporan al licor de lixiviación mediante reacciones del tipo:



Siendo Me^{+2} un catión metálico. En medio ácido tiene lugar la lenta insolubilización del anión silicato mediante la formación de ácido silícico, que evoluciona lentamente hacia la formación de sílice en un proceso de deshidratación. La sílice aparece en estado
25 coloidal y evoluciona hacia la formación de un gel, aumentando notablemente la viscosidad del licor de lixiviación. El proceso descrito afecta de forma negativa a la filtrabilidad del residuo sólido, para obtener el licor de lixiviación que comprende el zinc extraído.

30 Se ha determinado que mientras mayor es la concentración final de ácido sulfúrico en la etapa de lixiviación, más lenta resulta la operación de filtración. Por otra parte, hay que tener en cuenta que a pH 3 el hierro comienza a precipitar como hidróxido, aumentando la resistencia específica de la torta. Los resultados más favorables se obtienen entre pH 1 y 2.

35

2.2 Efecto de la densidad de pulpa

También se han realizado ensayos de lixiviación en las condiciones indicadas en el apartado 2.1 a una densidad de pulpa de 30% (p/p).

5 Tabla VI.- Ensayos de lixiviación al 30% de densidad de pulpa y temperatura 23-25°C.

Acidez inic. (pH o g/L)	Acidez final (pH o g/L)	Ext Zn (%)s	Ext Fe (%)	Ext Mn (%)	Pérd peso (%)	Cons. ácido g/Kg	Densidad (g/l)
pH 1.33	pH 1.33	66.1	9.8	17,60	23.9	540	1202
pH 1	pH 1	67.5	11.2	19,40	26.3	583	1210
g/l	12.0	69.8	13.6	26,84	27.8	637	1212
g/l	18.6	70.7	14.8	29,42	30.0	701	1237

Los resultados obtenidos son muy similares en ambos casos, por lo que se puede concluir que esta variable afecta poco el rendimiento de extracción de zinc, siempre que la disponibilidad del ácido no sea limitante. Sin embargo, resulta preferible realizar la lixiviación a una densidad de pulpa de 30 % ya que se mantiene la extracción de zinc y se disminuye el volumen de la etapa de reacción, es decir, permite reducir el tamaño de los reactores de lixiviación en un 33%, en comparación con el necesario para una del 20% de densidad de pulpa.

15 2.3 Efecto de la temperatura

En cuanto al efecto de la temperatura, los ensayos realizados arrojan resultados que indican que, en el intervalo estudiado, es decir, entre 25 y 80 °C la temperatura no afecta a la extracción de ambos metales (ver figura 4).

20 Para realizar estos ensayos se utilizó: densidad de pulpa 20 % p/p, tiempo de residencia 1 hora y pH 2 constante. Los ensayos realizados muestran que, de todas las variables estudiadas en la lixiviación de polvos de acería y agua ácida de mina, la única influyente es la acidez.

25 Considerando los resultados de extracción de zinc (que habrían de ser máximos), los de extracción de hierro (que habrían de ser mínimos), los de consumo de ácido y las dificultades en la filtración del residuo, se eligen las siguientes condiciones de operación para esta etapa:

- Densidad de pulpa: 30% (300 kg/m³)

30 - Temperatura: 20-25°C

- pH en lixiviación: 1,3 (constante durante el proceso)
- Tiempo de residencia: 2 horas
- N° de reactores en serie: 3

5 En cuanto al beneficio medioambiental que aporta esta etapa, se encuentra, por una parte, la depuración de agua de mina contaminada de metales, entre otros zinc, y por otra parte se logra un cambio en la clasificación legal de los polvos de acería que están catalogados como residuo peligroso. El residuo sólido que queda tras la lixiviación ácida se considera no peligroso.

10

El carácter peligroso de los polvos de acería está asociado al código H14, peligroso para el medio ambiente. Los parámetros que aplican a éste código son el bioensayo de movilidad (*Daphnia magna*) y el bioensayo de luminiscencia (*Vibrio fischeri*). A continuación se presentan los resultados obtenidos de ambos tests para el residuo sólido obtenido tras la etapa de lixiviación en las condiciones seleccionadas.

15

- Bioensayo de luminiscencia. $EC_{50}=200000$ mg/l.
- Bioensayo de movilidad. $CL_{50} = 6192$ mg/l.

20

La legislación española (Real Decreto 952/1997, Orden de 13 de octubre de 1989, Orden 304/2002) indica que a un residuo se le asigna el código H14 si presenta un valor de bioensayo de luminiscencia menor o igual a 3000 mg/l o si el resultado del bioensayo de movilidad es menor o igual a 750 mg/l. Por tanto, el residuo deja de tener la consideración de peligroso.

25

Ejemplo 3. Biooxidación del licor de lixiviación y agua de mina

La etapa de biooxidación se ha llevado a cabo en un biorreactor de lecho fijo. Se trataba de una columna de relleno con aireación y alimentación por la parte inferior. Los microorganismos, *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Leptospirillum ferrooxidans*, se han soportado sobre las partículas del lecho, y han oxidado el ión Fe(II) contenido en la alimentación. Las cepas se obtuvieron de las aguas de drenaje de las minas de Río Tinto. Las especies puras se encuentran disponibles en varias colecciones de cultivos-tipo.

30

35

El sistema operó en continuo en condiciones de inundación, con salida abierta de aire por la parte superior y salida de líquido por rebose. Disponía de tres salidas de líquido alternativas, que pueden emplearse para operar con diferentes alturas de lecho o para obtener muestras de líquido a alturas intermedias.

A continuación se presentan, por una parte las características y dimensiones, y por otra parte los datos de operación, del biorreactor (figura 5) empleado para los ensayos de biooxidación.

- 5 *Características y dimensiones:*
- Tipo de reactor: película bacteriana soportada sobre lecho fijo
 - Naturaleza del relleno: arena silíceo de 6-8 mm
 - Flujos de aire y líquido: ascendentes
 - Distribuidor de aire: espita de 1 mm
- 10 - Distribuidor de líquido: espita de 4 mm
- Diámetro interno: 43 mm
 - Altura salida 1: 353 mm
 - Altura salida 2: 770 mm
 - Altura salida 3: 1177 mm
- 15 - Volumen total: 1709.6 mL
- Volumen de relleno: 997,9 mL
 - Volumen de huecos: 711,7 mL
 - Porosidad aparente: 0,416
- 20 *Datos de operación:*
- Altura de lecho: completa. Las salidas 1 y 2 permanecieron cerradas durante la operación y solo se emplearon para toma de muestras.
 - Caudal de aire: 300 mL/min
 - Volumen ocupado por el gas en estado estacionario: 158,5 mL
- 25 - Volumen ocupado por el líquido en estado estacionario: 553,2 mL
- Concentración de Fe(II) a la entrada: 390 mg/L
 - Objetivo de conversión: 100,0%
 - Caudal de líquido: variable
 - Volumen total de líquido tratado: 190 L
- 30 - pH entrada: 1,3

En la tabla VII se muestran las composiciones del licor de lixiviación, obtenido en las condiciones seleccionadas indicadas en el ejemplo 2, y el agua ácida de mina que se mezclan en una proporción 1:45 para dar lugar al licor de entrada de la biooxidación.

- 35 Adicionalmente, también se incluye la composición del licor de salida de biooxidación.

Tabla VII. Composiciones del licor de lixiviación y el agua ácida de mina, composición del licor de entrada y del licor de salida del biorreactor.

Elemento	L. Lixiviación (ppm)	Agua Mina (ppm)	Entrada Bio (ppm)	Salida Bio (ppm)
Zn	47000	1185	2205	2390
Al	776	54,79	70,8	63,1
Ca	532	488	489	490
Cd	109,1	2,45	4,83	4,61
Cr	103,5	< 0,02	2,31	2,61
Cu	390,8	4,63	13,23	13,98
Fe	7500	48,82	620	623
Mg	4100	1828	1879	1738
Mn	1540	253	282	263
Ni	8,56	2,7	2,83	3,14
As	4,16	< 0,03	0,09	0,13
Se	< 0,03	< 0,03	-	< 0,03
Sb	< 0,08	< 0,08	-	< 0,08
Hg	< 0,03	< 0,03	-	< 0,03

En la tabla VIII se presentan los principales resultados de la etapa de biooxidación en función del caudal de licor de entrada. El tiempo medio de residencia se ha calculado en relación con el volumen de líquido en el reactor. Durante la operación se controló la concentración de Fe(II) en las salidas 1, 2 y rebose final; a partir de ellas se ha calculado la conversión de ferroso a férrico (símbolo X en la tabla) a diferentes alturas de lecho, a fin de establecer la reserva de capacidad oxidativa en función de las distintas condiciones ensayadas.

Para medir la concentración de ion ferroso se realiza una valoración potenciométrica del mismo con dicromato potásico 0.05N con control automático del punto final. Con este método, si no existe Fe(II), el potencial inicial de la muestra es superior al punto final y puede asegurarse que la concentración de Fe(II) es inferior a 1 ppm.

El objetivo es que el biorreactor opere con una conversión total ($X_3=100\%$). Para conversiones incompletas, la concentración de ferroso residual puede calcularse fácilmente a partir de la conversión indicada y de la concentración a la entrada (400 mg/L).

Para cada caudal de líquido se ha calculado la carga hidráulica correspondiente, siendo ésta el caudal por unidad de área transversal de reactor vacío. Este parámetro es fundamental para el escalado del reactor industrial necesario y determina, para un caudal concreto a tratar, la superficie que ocupará el reactor.

Tabla VIII. Resultados de la etapa de biooxidación en función del caudal de licor de entrada.

Caudal	T _R	X ₁	X ₂	X ₃	Carga hidráulica
(mL/h)	(min)	(%)	(%)	(%)	(m ³ /h·m ²)
700	47,4	100,0	100,0	100,0	0,483
1100	30,2	100,0	100,0	100,0	0,759
1500	22,1	100,0	100,0	100,0	1,034
1900	17,5	85,8	100,0	100,0	1,310
2700	12,3	85,9	100,0	100,0	1,862
3000	11,1	79,1	98,8	100,0	2,069
3700	9,0	63,6	96,0	100,0	2,552
3750	8,9	63,0	96,0	99,1	2,586

10

Para caudales inferiores a 1500 mL/h la conversión es completa a la altura de 35 cm de lecho (salida 1). Para caudales inferiores a 2700 mL/h se asegura una conversión total en la salida 2 (77 cm de lecho). Hasta caudal de 3700 mL/h, el reactor ensayado sigue alcanzando el objetivo de conversión completa, si bien a este nivel de caudal resulta necesaria la participación efectiva de todo el lecho.

15

Es de destacar que en el diseño y operación de otros reactores de biooxidación se ha venido empleando una carga hidráulica de 0,5 m³/h·m², valor cercano al caudal más pequeño ensayado en este caso. Como puede observarse, con cargas hidráulicas 5 veces mayores, el reactor sigue cumpliendo el objetivo impuesto, debido a la baja concentración de ferroso en la alimentación, cuya oxidación puede completarse en tiempos de residencia más pequeños.

20

Los autores de esta invención han probado la eficacia de estos biorreactores para la biooxidación del ión ferroso a escala de planta piloto. El diseño de este biorreactor piloto se basa en el de escala de laboratorio, siendo ambos idénticos en la orientación de los flujos de aire y licor ferroso, en el tipo de partículas que conforman el relleno y en la porosidad del lecho.

25

El licor de entrada a la etapa de biooxidación es una mezcla de licor de lixiviación de polvos de acería caracterizados según la tabla I y agua ácida de mina caracterizada según la tabla II en la proporción de 1:45. Realizada esta etapa, el contenido de Fe(II) es inferior a 1 ppm.

Las características geométricas del reactor piloto se resumen en la figura 6. El aire se introduce mediante tres difusores elastómeros circulares de 200 mm de diámetro situados en el fondo. El lecho se soporta sobre una malla de acero inoxidable 316, de 5 mm de luz y construida con alambre de 2 mm, situada a 300 mm del fondo.

El biorreactor piloto alcanzó la conversión completa del Fe(II) sin alterar la concentración de Zn en las aguas de mina.

15 **Ejemplo 4: Precipitación selectiva de Fe-Al**

La precipitación selectiva de Fe-Al se ha realizado en reactores de tanque agitado en el que el agente alcalinizante, lechada de cal micronizada, se ha dosificado mediante una bomba peristáltica. Se parte del licor de salida del biorreactor obtenido tal como se describe en el ejemplo 3, en discontinuo. Este licor de salida del biorreactor tiene la composición indicada en la tabla IX.

Tabla IX.- Composición del licor de salida del biorreactor

ELEMENTO	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
(ppm)	2390	63,1	490	4,61	2,61	13,98	623
ELEMENTO	Mg	Mn	Ni	As	Se	Sb	Hg
(ppm)	1738	263	3,14	0,13	<0,03	<0,08	<0,03

Los ensayos se realizaron a una temperatura entre 23 y 25°C, con lechada de cal micronizada (100 g/L) dosificando el álcali con bomba peristáltica a partir de un depósito provisto de agitación. Tras la precipitación selectiva de Fe-Al se llevó a cabo la separación sólido-líquido.

En los ensayos en discontinuo se controla la dosificación mediante medida del pH hasta el valor final deseado durante un tiempo de 30 minutos. El dispositivo se recoge en la figura 7. A continuación se presentan los resultados de los ensayos realizados en discontinuo.

En la tabla X se recogen los principales resultados de algunos ensayos representativos. Las columnas de "Cal" y "Precipitado" contienen los consumos unitarios de reactivo y la producción unitaria de precipitado, respectivamente; ambos expresados en g por kg de licor de entrada.

5

Tabla X.- Ensayos de precipitación de Fe-Al

Ensayo	Características	pH inicial	pH final	Cal (g/kg)	Precipitado (g/kg)	Zn sólido (%)	Mn sólido (%)	Fe sólido (%)
14-Fe	aire	1,99	4,81	2,20	7,1	0,60	0,36	9,18
31-Fe	normal	1,98	5,49	3,35	6,6	1,17	0,16	9,20
32-Fe	aire difusor	1,99	5,52	3,69	7,7	1,61	0,19	8,08
48-Fe-2	Doble Dp	2,63	5,67	3,97	-	1,29	0,18	9,47

De acuerdo con los resultados obtenidos, es preciso superar el pH de 5 para asegurar la precipitación del aluminio.

10

En la tabla XI se presenta la composición del precipitado Fe-Al obtenido a pH 5.5 junto con el porcentaje de eliminación que sufre cada elemento, retenido en dicho precipitado.

15

Tabla XI.- Composición del precipitado Fe-Al y porcentaje de eliminación de cada elemento.

Elemento	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
Ley (%)	1.35	0.95	14.5	0.006	0.035	0.18	9.1
Eliminación (%)	4.3	96.9	--	8.1	98.6	90.7	100.0
Elemento	Mg	Mn	Ni	As	Se	Sb	Hg
Ley (%)	0.01	0.18	0.002	0.002	< 0.0004	< 0.001	< 0.0004
Eliminación (%)	0	4.4	5.2	100	--	--	--

Se puede observar la eliminación prácticamente total de hierro, arsénico, cromo y aluminio. Aproximadamente, el 5 % del zinc presente en el licor queda retenido en el precipitado de hidróxidos por un fenómeno de adsorción. El secuestro de manganeso tiene su explicación en el proceso de oxidación que experimenta.

20

Los principales constituyentes de este precipitado son yeso e hidróxidos de hierro y aluminio.

25

En la tabla XII se muestra la composición típica del licor de salida de precipitación.

Tabla XII.- Composición del licor de salida de precipitación

Elemento	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
(ppm)	2052	2,02	486	4,31	0,04	1,25	0,03
Elemento	Mg	Mn	Ni	As	Se	Sb	Hg
(ppm)	1770	257	2,82	< 0,03	< 0,03	< 0,08	< 0,03

5 Ejemplo 5: Cementación

Todos los ensayos se han realizado en reactores de vidrio de diferentes capacidades, dotados de agitación, utilizando el licor que se obtiene tras la precipitación de Fe y Al y la separación completa de dichos precipitados según las condiciones preferidas del ejemplo 4 y zinc en polvo como agente reductor.

10

La principal variable estudiada ha sido la relación sólido/líquido de la suspensión de zinc preparada. En la tabla XIII se presentan los resultados del estudio para identificar condiciones suficientes para la cementación de cobre.

15 Se incluyen las concentraciones de entrada y salida de cobre, así como la proporción de zinc estequiométrica (para Cu) y el correspondiente exceso en %. A efectos de comparación, se muestran solo los resultados correspondientes a un tiempo de cementación de 15 minutos y entre 23-25°C.

20 Tabla XIII.- Cementación del cobre

Dp (g Zn/m3)	[Cu⁺⁺] inicial (ppm)	[Cu⁺⁺] final (ppm)	Zn estequiométrico (g/m3)	Exceso (%)
17	1.25	1.05	3.6	361
38	10	2.2	12.6	200
167	0.6	0.2	2.9	5559
201	14.6	1	17.4	1057
333	0.14	0.05	2.5	13387
1000	14.6	0.6	17.4	5660
10000	10.4	< 0.03	13.0	76595
29900	10.4	< 0.03	13.0	229219

25 Las bajas concentraciones de cobre obligan a operar, por razones de cinética, con enormes excesos de zinc sobre el estequiométrico; es indispensable que esté presente una superficie de Zn suficiente para que la cementación transcurra con rapidez compatible con un resultado razonable del tamaño del equipo a escala

industrial. Al tiempo empleado de 15 minutos para comparar resultados (al que correspondería un reactor industrial de más de 60 m³), el cobre cementa adecuadamente a partir de los 10000 g/m³ (1% de densidad de pulpa), lo que representa un exceso de Zn del 76600 % sobre el estequiométrico. El procedimiento
5 indicado permite la separación de Cu y Cd. Si en el licor se encuentran presentes Ni y Co la cementación ha de realizarse a 80°C y en presencia de un catalizador de arsénico (arsenito sódico) en concentración similar a la de cobalto.

El zinc en polvo para la cementación, con tamaño de partícula entre 50 y 150µm, se
10 trató previamente con nitrato de plomo para alcanzar un 1% p/p Pb. El pH se mantuvo constante entre 4,5 y 5,0. En estas condiciones, licores de partida conteniendo Cu (100 ppm); Cd (60 ppm); Co (70 ppm) y Ni (60 ppm), tras 20 minutos de reacción, poseían concentraciones residuales en los cuatro elementos citados que oscilan entre 0 y 1 ppm.

15 **Ejemplo 6: Precipitación de óxido de zinc**

Se ha utilizado un licor de entrada con la composición indicada en la tabla XIV, obtenido en las condiciones descritas en el ejemplo 5.

20 Tabla XIV.- Composición del licor de entrada a precipitación de zinc

Elemento	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
(ppm)	2045	< 0,02	528	< 0,04	< 0,02	< 0,03	< 0,02
Elemento	Mg	Mn	Ni	As	Se	Sb	Hg
(ppm)	1748	248.86	2.73	< 0,03	< 0,03	< 0,08	< 0,03

Los ensayos consistieron en precipitar el zinc y manganeso de forma controlada y en
25 atmósfera de nitrógeno para evitar el citado proceso de oxidación, empleando como agente alcalinizante lechada de cal micronizada. En la tabla XV se presentan los resultados de diversos ensayos realizados con este propósito.

Tabla XV.- Precipitación de zinc en atmósferas normal e inerte. Ensayos en discontinuo

Ensayo	Atmósfera	pH inicial	pH final	Rduo. Seco (g/kg)	Cal (g/kg)	Ley Zn (%)	Ley Mn (%)	Zn final (ppm)	Mn final ppm
13-Zn	N ₂	5,03	8,20	6,9	1,8	29,64	0,26	-	238
22-Zn	N ₂	6,00	8,63	5,4	3,8	32,73	0,88	1,7	205
24-Zn	N ₂	6,10	8,29	-	3,3	-	-	24,0	253
32-Zn	N ₂	6,39	8,64	5,4	3,2	31,68	0,86	2,5	211
31-Zn	Normal	6,24	8,57	5,7	3,4	30,27	1,60	5,1	152
41-Zn	Normal	6,53	9,50	-	3,4	-	-	-	-
48-Zn	Normal	6,79	8,99	6,5	3,1	30,50	2,25	0,9	119

Si el pH final es inferior a 9, se generan 5,7 g de precipitado (base seca) por cada kg de licor, con una ley en zinc próxima al 31%. Cuando se supera el valor de pH 9, aumenta el factor de generación de precipitado y disminuye la ley en zinc como consecuencia del aumento de la precipitación de yeso e hidróxidos de manganeso y magnesio.

5

Como se puede observar, la operación en atmósfera inerte reduce la incorporación de manganeso en el precipitado, aunque no la evita, dando leyes en este metal del 0.9% mientras que en operación normal la ley sube hasta un valor próximo al 2%.

10

En la tabla XVI se presentan los análisis completos de los precipitados obtenidos a valores de pH de 8,2, 9,1 y 9,6, así como de las disoluciones resultantes a los dos últimos valores del intervalo considerado.

15

Tabla XVI.- Análisis de los precipitados obtenidos a valores de pH de 8.2, 9.1 y 9.6, y disoluciones resultantes.

	Licor salida a pH 9.1	Licor salida a pH 9,6	ZnO a pH 8.2	ZnO a pH 9,1	ZnO a pH 9,6
Elemento	(mg/L)	(mg/L)	(%)	(%)	(%)
Zn	0,58	0,09	28,75	21,81	13,65
Al	0,023	< 0,02	0,007	0,011	0,005
Ca	475	410	7,800	9,562	13,00
Cd	0,313	< 0,03	0,027	0,026	0,008
Cr	< 0,02	< 0,02	0,001	< 0,001	< 0,001
Cu	< 0,03	< 0,03	0,014	< 0,0015	< 0,0015
Fe	< 0,02	< 0,02	0,015	0,025	0,017
Mg	1598	1155	1,951	3,386	4,680
Mn	108	0,24	1,951	2,245	1,720
Ni	< 0,06	< 0,06	0,038	0,030	0,020
As	< 0,03	< 0,03	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
Se	< 0,03	< 0,03	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015
Sb	< 0,08	< 0,08	< 0,004	< 0,004	< 0,004
Pb	No analizado	No analizado	< 0,0045	< 0,0045	< 0,0045
Hg	< 0,03	< 0,03	< 0,0015	< 0,0015	< 0,0015

Mientras mayor es el pH final de precipitación, mayor es el contenido de impurezas, destacando el calcio (yeso), magnesio y manganeso (hidróxidos).

Ejemplo 7: Síntesis de carbonato básico de zinc a partir de óxido de zinc

5 7.1. Etapa de redisolución

En la tabla XVII se presentan los resultados de ensayos de redisolución de dos tipos de precipitados de ZnO, obtenidos tal como se describe en el ejemplo 6 a pH 8,2 y 9,6, de diferentes densidades. El sólido se suspende en agua y se acidifica con ácido sulfúrico concentrado hasta pH final de 3. El tiempo fue de 30 minutos, con agitación magnética y entre 23-25°C, ver esquema en la figura 3.

Tabla XVII.- Ensayos de disolución para precipitación como carbonato.

Prueba	Dp inicial (%)	Ppdo. inicial		[Me ⁺⁺] (g/L)		Residuo (%)		Extracción	
		% Zn	% Mn	[Zn]	[Mn]	Zn	Mn	Zn (%)	Mn (%)
53	12.6	30.6	1.88	40.0	1.16	0.4	2.71	99.5	47.6
54	26.5	14.1	1.88	33.9	1.82	0.4	1.74	98.7	56.9

15 Las pérdidas de peso fueron, respectivamente, del 64 y del 53 %. En estas condiciones se obtienen rendimientos de extracción del 99% para el zinc y del 50% para el manganeso.

7.2. Etapa de precipitación como carbonato

20 La precipitación se ha realizado a 70°C, con agitación magnética, dosificando disolución de carbonato sódico 1M. A lo largo del ensayo, de una duración aproximada de 40 minutos, se ha realizado un registro de pH. Se han obtenido curvas de precipitación de los licores, correspondientes a precipitados de ZnO obtenidos a pH 8,2 y 9,6.

25

La precipitación de zinc presentó una evolución lineal con la adición de carbonato (ver figura 8). Se observó una singular diferencia en la precipitación de zinc y manganeso. Ello permite definir condiciones para la obtención de un producto con muy bajo contenido en manganeso. De acuerdo con los resultados (ver figura 8), se obtiene un producto de mayor calidad cuando la precipitación de Zn no supera el 90%. Este grado de precipitación se puede controlar mediante el pH. Así, una consigna final de pH 6 asegura la obtención del resultado buscado. A partir de este valor de pH aumenta bruscamente el contenido en Mn.

30

Las tablas XVIII y XIX recogen las composiciones de los productos obtenidos a partir del óxido de zinc precipitado a pH 8,2 tal como se describe en el ejemplo 6, con niveles de precipitación de zinc del 80 y 92%, respectivamente.

5 Tabla XVIII. Composición del carbonato de zinc. Nivel de precipitación del 80%.

Elemento	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
(%)	58,94	0,181	0,009	0,006	< 0,0002	0,001	0,008
Elemento	Mg	Mn	Ni	Na	Se	Sb	Pb
(%)	0,017	0,053	0,036	0,061	< 0,0004	< 0,001	< 0,0011

Tabla XIX. Composición del carbonato de zinc. Nivel de precipitación del 92%.

Elemento	Zn	Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
(%)	60,35	0,141	0,041	0,014	< 0,0002	0,001	0,005
Elemento	Mg	Mn	Ni	Na	Se	Sb	Pb
(%)	0,055	0,171	0,058	0,085	< 0,0004	< 0,001	< 0,0011

Otro factor importante en la discriminación por pH es la naturaleza del precipitado. A medida que el pH sube por encima de 6, aumenta la proporción de zinc que precipita como hidróxido, haciendo que la ley en zinc del producto aumente.

El carbonato básico de zinc no es una sustancia cristalina con una estequiometría definida: $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2 \cdot H_2O$, con un contenido teórico de zinc del 57.6%

Tal como se puede observar en la figura 8, cuando el nivel de precipitación de zinc supera el 85%, el pH comienza a ser mayor que 6, alcanzando valores en los que la precipitación ya no es solo como carbonato básico, sino también como hidróxido, con un contenido teórico de zinc del 65.8%. Esta es la razón que justifica por qué al aumentar el nivel de precipitación de zinc, aumenta la ley del producto obtenido, sin que ello afecte negativamente a las propiedades del producto; la presencia de óxido de zinc no es ni buena ni mala, especialmente en la aplicación prevista de este producto en la industria cerámica.

25 **Ejemplo 8: Obtención de zinc metálico por electrolisis alcalina**

8.1. Redisolución alcalina del precipitado de óxido de zinc

Se han realizado ensayos de disolución de tres tipos de precipitados de ZnO, obtenidos tal como se describe en el ejemplo 6 a pH 8,2; 9,1 y 9,6, empleando licor

sintético, es decir, una solución acuosa de NaOH de 300 g/L. Así mismo, se ha empleado también el electrolito agotado como licor lixiviante con objeto de establecer la influencia de la saturación en sulfato sódico sobre la eficacia de la redisolución. Ver tabla XX.

5

El electrolito agotado se obtiene electrolizando, hasta una concentración de zinc inferior a 1 g/L, un licor real procedente de la redisolución del óxido de zinc.

Tabla XX.- Ensayos de disolución alcalina del precipitado de ZnO con licor sintético de NaOH y electrolito agotado.

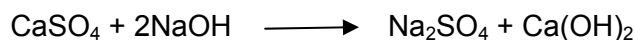
Licor inicial (Tipo)	ZnO inicial (Tipo)	Ley Zn (%)	Dp (%)	Pérd. peso (%)	Zn residuo (%)	[Zn] (g/L)	Extr Zn (%)
Sintético	pH 9.6	13,7	23,7	55,6	7,6	24,7	75,4
Elect agotado	pH 9.6	13,7	26,4	1,3	4,4	24,5	68,2
Sintético	pH 9.1	21,8	12,3	59,1	8,2	22,1	84,6
Sintético	pH 8.2	31,7	12,9	81,5	17,5	36,8	89,8
Elect agotado	pH 8.2	30,6	10,0	45,0	10,7	24,1	80,7

En todos los ensayos, la extracción de manganeso es nula. La propia química del procedimiento cierra la posibilidad de impurificación del electrolito, anulando la necesidad de purga al respecto.

15

En los ensayos con licor sintético, la extracción de zinc por formación de zincato fue tanto menor cuanto menor era la calidad del precipitado de óxido de zinc de partida, variando entre un 75 y un 90%. En el mismo sentido cambió la pérdida de peso, que varió desde el 55 al 80%. Estas pérdidas de peso tienen justificación porque una parte importante del yeso presente en el precipitado de ZnO de partida se transforma en cal, de acuerdo con la reacción:

20



En los ensayos realizados con electrolito agotado como licor lixiviante se apreció un descenso adicional de la extracción de zinc, acompañado de un descenso considerable de pérdida de peso. En las condiciones de electrolisis, el anión sulfato no es electroactivo, permaneciendo íntegramente en el electrolito; cuando éste se emplea como agente lixiviante, su capacidad para la disolución de yeso se anula dado que se encuentra saturado en sulfato. El aumento de viscosidad y de fuerza iónica que el sulfato sódico confiere al electrolito, contribuye al descenso de extracción de zinc. La práctica totalidad del zinc que permanece en el residuo de lixiviación alcalina está

30

retenido por adsorción, requiriéndose un lavado intensivo por etapas para lograr su recuperación. La incorporación de estas aguas de lavado al electrolito cargado, diluye su concentración en zinc, lo que no resulta recomendable.

- 5 Se han realizado varios ensayos que simulan la devolución del residuo de lixiviación alcalina a la etapa de precipitación selectiva de hierro y aluminio, tratándolos con licor de salida de biooxidación. En todos los casos, la extracción de zinc ha sido superior al 99,5%, asegurando la recuperación virtual de todo el zinc presente. Se ha confirmado, además, que la incorporación de este zinc (de 0,4 a 0,6 g/L) al licor de entrada a la precipitación selectiva de hierro y aluminio no modifica el factor ya establecido de adsorción de zinc en el precipitado de óxido de hierro.
- 10

8.2. Ensayos de electrolisis

- Se han realizado los ensayos de electrolisis en discontinuo en una celda electrolítica de 250 mL de capacidad, provista de agitación magnética y sistema de calefacción, en la que se insertaron 3 electrodos de acero inoxidable 316 de 4 mm de espesor, actuando dos de ellos como ánodos y otro como cátodo. La zona sumergida poseía un ancho de 59 mm y una altura de 47 mm, dando un área catódica total de 61,6 cm². La distancia entre electrodos se ha mantenido constante en 5 mm mediante separadores de silicona.
- 15
- 20

- Los ánodos y el cátodo se conectaron a una fuente de alimentación de potencial variable y 10 A de intensidad. En serie, se conectó un amperímetro para registrar la intensidad de corriente que pasa por el circuito. A intervalos regulares, se tomaron muestras del electrolito para determinar el contenido en zinc y realizar los cálculos de eficiencia de corriente, consumo de energía y densidad neta efectiva de corriente catódica.
- 25

- La principal variable estudiada ha sido la diferencia de potencial externo aplicado, aunque se han realizado también algunos ensayos para analizar la posible influencia de la temperatura, del tipo de precipitado de ZnO de partida y de la concentración inicial de zinc.
- 30

8.2.1. Influencia del potencial de celda aplicado

- Los ensayos se han realizado a una temperatura entre 23 y 25°C, con una concentración inicial de zinc de 20 a 22 g/L.
- 35

Las pruebas realizadas sobre la influencia del potencial sobre la eficiencia de corriente, indican que es necesario trabajar a 2,4V si se desea operar con eficiencias de corriente superiores al 90%. Para valores superiores de potencial, la eficiencia disminuye de forma considerable.

5

En cuanto a la influencia del potencial sobre la densidad de corriente catódica neta, desde el punto de vista cinético interesaría trabajar a un potencial elevado. A 3,5V se obtienen densidades de corriente superiores a 700 A/m^2 , mientras que a 2,4V son del orden de 300 A/m^2 .

10

La influencia del potencial sobre la electrodeposición de zinc es doble y de sentido opuesto: la máxima eficiencia se da al mínimo potencial, pero con la cinética más lenta. El potencial óptimo saldrá del compromiso entre el tamaño de la planta de electrolisis y el principal coste de operación, el consumo de energía eléctrica. Para la

15 minimización del tamaño de planta deberá operarse con elevada densidad de corriente, es decir, con potencial elevado; para la minimización del consumo de energía deberá operarse con elevada eficiencia de corriente y a bajo potencial, ya que el consumo es directamente proporcional al potencial aplicado e inversamente proporcional a la eficiencia de corriente.

20

En todos los ensayos realizados en los que intervino como variable la concentración actual de zinc en el electrolito, puede observarse que todos los parámetros de respuesta de la electrolisis: cinética, consumo y eficiencia, permanecieron esencialmente constantes hasta que la citada concentración descendió por debajo de

25 5 g/L.

El estudio de la cinética de la electrodeposición, es decir, la densidad de corriente catódica neta, sobre el tamaño de la planta de electrolisis expresado como área total catódica necesaria, y sobre el consumo unitario de energía indica que todos los datos

30 corresponden a ensayos comparables, realizados a diferentes valores de potencial, a una temperatura entre 23 y 25°C y con una concentración inicial de zinc entre 20 y 22 g/L y una concentración de electrolito agotado de 5 g/L.

Para un consumo cercano a los $2 \text{ kW}\cdot\text{h/kg Zn}$, valor mínimo de los encontrados, se precisan 1320 m^2 de área catódica. A medida que se aceptan aumentos en el

35 consumo, la planta responde disminuyendo su tamaño.

8.2.2 Influencia de la temperatura

Respecto de la temperatura, se han construido curvas de electrodeposición de zinc a 2,6V, a 25 °C y a 60°C. La concentración inicial ha sido, en ambos casos, de 22 g/L.

- 5 La intensidad media del ensayo a 25°C fue de 3,09 A, mientras que la del ensayo a 60°C fue de 4,51 A. A igualdad en el resto de condiciones, la electrodeposición del zinc es más rápida a 60°C que a una temperatura entre 23 y 25°C. En ambos casos, la velocidad de descarga del zinc es constante con el tiempo hasta una concentración de unos 5 g/L. A 60°C, dicha velocidad se hace algo menor en el intervalo de 5 a 1 g/L de zinc. Por debajo de 1 g/L, la velocidad baja de forma considerable. Teniendo en cuenta que la intensidad se mantiene razonablemente constante durante todo el ensayo, cabe concluir que los descensos de velocidad se deben a la caída de la eficiencia por descenso de la concentración de zinc, generando problemas de transferencia de materia alrededor del electrodo, con su consiguiente polarización adicional. Cuando esto ocurre, una parte creciente de la carga que circula por la celda se invierte en la electrolisis del agua, descarga catódica de hidrógeno.

En cuanto a la influencia del efecto térmico estudiado sobre la densidad de corriente catódica neta, la realmente empleada en la deposición del zinc, y sobre el consumo energético total; la principal diferencia que introduce el operar a 60°C es la de una mejora cinética considerable, con más de 60 mA/cm², cuando a temperatura ambiente es de 40 mA/cm². Salvo en los estadios finales, el consumo energético es similar a ambas temperaturas.

25 Se ha comprobado que en el ensayo realizado a 25°C, con una concentración final de zinc de 5 g/L y sin efectos aparentes de polarización por concentración, tanto la cinética de deposición, es decir, la densidad de corriente neta, como el consumo unitario de energía permanecen constantes a lo largo de la prueba.

30 En el ensayo a 60°C se observó la misma constancia hasta los 45 minutos con una concentración residual de zinc de 5 g/L; a partir de ese momento, disminuyó la densidad de corriente y aumentó el consumo unitario de energía, especialmente a partir de los 60 minutos, cuando la concentración era inferior a 1 g/L.

35 En la tabla XXI se presentan datos numéricos del ensayo realizado a 60°C que permiten ver con mayor claridad lo inadecuado que resulta agotar en exceso el electrolito. En la parte izquierda de la tabla se muestran, a cada tiempo, la

- concentración de zinc y los valores medios de eficiencia de corriente, densidad catódica neta de corriente y consumo unitario, correspondientes, en cada caso, al período comprendido entre tiempo cero y el tiempo considerado. En la parte derecha se presentan los valores de los mismos parámetros, correspondientes a cada período
- 5 entre dos valores de tiempo consecutivos.

Tabla XXI.- Datos de electrodeposición a 60°C , 2,6V y [Zn] inicial: 22 g/L

Datos desde 0 a t					Datos de cada período			
Tiempo (min)	[Zn ⁺⁺] (g/L)	Eficiencia (%)	j catodo (mA/cm ²)	Consumo kW-h/kg Zn	Período (min)	Eficiencia (%)	j catodo (mA/cm ²)	Consumo kW-h/kg Zn
0	22,3							
15	16,6	84,9	62,95	2,49	de 0 a 15	84,9	62,95	2,49
30	11,0	84,1	62,43	2,52	de 15 a 30	83,2	61,97	2,56
45	5,0	86,1	63,58	2,47	de 30 a 45	90,3	65,68	2,36
60	0,9	81,5	59,22	2,62	de 45 a 60	66,5	45,41	3,20
75	0,1	69,0	49,14	3,09	de 60 a 75	13,5	8,86	15,75

- 10 A destacar, los pobres resultados de eficiencia, densidad de corriente y consumo energético, especialmente en el último período de 60 a 75 minutos.

Calidad del zinc electrolítico

- 15 En la tabla XXII se presentan las condiciones de obtención de los tres depósitos de zinc obtenidos.

Tabla XXII.- Condiciones de obtención de zinc electrolítico.

Deposito	ZnO inicial	Naturaleza	[Zn] inicial (g/L)	[Zn] final (g/L)	Voltaje (V)
1	pH 9,6	Esponja	21,3	3,3	3,0
2	pH 9,1	Mixto	22,1	1,6	2,4
3	pH 9,1	Placa	22,1	0,05	2,2 - 2,4

- 20 El depósito 1 es una esponja obtenida a 3 V con un electrolito generado a partir del precipitado de pH 9,6; el depósito 2 posee una naturaleza mixta, de placa y esponja, obtenido a 2,4 V con electrolito preparado con sólido de pH 9,1; el depósito 3 es una placa obtenida con el mismo electrolito, pero realizando una precapa a un voltaje de 2,2 V, seguida de operación normal a 2,4 V. Se incluyen concentraciones inicial y final
- 25 de zinc en cada ensayo. Las composiciones de los tres depósitos de zinc se presentan en la tabla XXIII.

Tabla XXIII.- Análisis de depósitos de zinc electrolítico

Elemento	Depósito 1	Depósito 2	Depósito 3
Zn	99,26	99,75	99,72
Al	0,0002	< 0,0005	0,003
Ca	0,0105	0,018	0,012
Cd	0,0001	< 0,0008	< 0,0007
Cr	0,0054	0,014	0,012
Cu	0,0009	< 0,0008	< 0,0007
Fe	0,0190	0,028	0,023
Mg	0,0001	< 0,0003	< 0,0002
Mn	0,0039	< 0,0003	< 0,0002
Ni	0,0002	< 0,0015	< 0,0014
As	< 0,0003	-	-
Se	< 0,0003	< 0,0008	< 0,0007
Sb	< 0,0008	< 0,002	< 0,0019
Pb	0,0018	< 0,0023	< 0,0021
Na	-	0,042	0,040
Hg	< 0,0003	< 0,0003	< 0,0003

5 Como se puede observar las composiciones de los tres depósitos son muy similares, pudiendo concluirse que la naturaleza del depósito, el voltaje aplicado y el tipo de precipitado del ZnO de partida no ejercen influencia sobre la calidad del zinc electrolítico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos metalúrgicos, caracterizado porque dicho procedimiento comprende el tratamiento integrado de
5 agua ácida de mina y un residuo metalúrgico sólido, mediante al menos las siguientes etapas:
- a) purificar el residuo metalúrgico sólido de elementos solubles,
 - b) lixiviar el residuo metalúrgico sólido con un agente lixivante que comprende al menos un ácido mineral y agua ácida de mina para obtener licor de lixiviado que
10 comprende zinc disuelto,
 - c) biooxidar una mezcla que comprende el licor lixiviado obtenido en la etapa b) y una cantidad adicional de agua ácida de mina,
 - d) precipitar Fe y Al de forma selectiva,
 - e) cementar elementos más nobles que zinc; y
15 f) precipitar óxido de zinc.
2. Procedimiento de recuperación de zinc según la reivindicación 1, donde el residuo metalúrgico sólido es polvo de acería.
- 20 3. Procedimiento de recuperación de zinc según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el tratamiento de purificación de la etapa a) comprende:
- a-i) lavar el residuo metalúrgico sólido en medio acuoso a pH entre 8 y 11, y
 - a-ii) separar el residuo metalúrgico sólido de la solución acuosa de lavado.
- 25 4. Procedimiento de recuperación de zinc según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la lixiviación del residuo metalúrgico sólido en la etapa b) se realiza con una densidad de pulpa comprendida entre el 10 y el 40% (p/p).
- 30 5. Procedimiento de recuperación de zinc según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la lixiviación tiene lugar a un pH inferior a 3.
6. Procedimiento de recuperación de zinc según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la etapa c) de biooxidación tiene lugar en presencia de al menos una bacteria extremófila ferrooxidante.
- 35 7. Procedimiento de recuperación de zinc según la reivindicación 6, donde la bacteria extremófila ferrooxidante pertenece a un género seleccionado del grupo que consiste

en *Acidithiobacillus* y *Leptospirillum*, junto a sus heterótrofos asociados del género *Acidiphilium*.

5 8. Procedimiento de recuperación de zinc según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la etapa d) de precipitación selectiva de Fe y Al tiene lugar con lechada de cal micronizada a pH 2-6.

10 9. Procedimiento de recuperación de zinc según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la etapa e) de cementación tiene lugar utilizando zinc metálico como agente reductor.

15 10. Procedimiento de recuperación de zinc según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde la etapa f) de precipitación de óxido de zinc comprende ajustar el pH entre 8 y 10.

11. Método para obtener un derivado de óxido de zinc, caracterizado porque comprende:

g) obtener óxido de zinc tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, y

20 h) transformar ZnO en un derivado seleccionado del grupo que consiste en carbonato básico de zinc y zinc metálico.

12. Método para obtener el derivado de óxido de zinc según la reivindicación 11, donde dicho derivado es carbonato básico de zinc, y la etapa h) comprende:

25 h1-i) redissolver ZnO obtenido en la etapa g) en un medio ácido a pH entre 2 y 4 en presencia de iones sulfato,

h1-ii) separar el sólido residual insoluble obtenido en la etapa h1-i),

h1-iii) ajustar la temperatura entre 60 y 90°C y adicionar una fuente de carbonato hasta un pH final entre 4,5 y 7,0, y

30 h1-iv) separar el carbonato básico de zinc cristalizado en la etapa h1-iii).

13. Método para obtener el derivado de óxido de zinc según la reivindicación 11, donde dicho derivado es zinc metálico, y la etapa h) comprende:

35 h2-i) redissolver ZnO obtenido en la etapa g) en un medio acuoso en presencia de un hidróxido de metal alcalino,

h2-ii) separar el sólido residual insoluble obtenido en la etapa h2-i),

h2-iii) electrodeposición alcalina a partir del licor fértil obtenido en la etapa hg2-ii), y

h2-iv) separar el zinc metálico obtenido en la etapa h2-iii).

14. Método para obtener el derivado de óxido de zinc según la reivindicación 13, donde el zinc metálico se obtiene en forma de esponja fácilmente descargable.

5

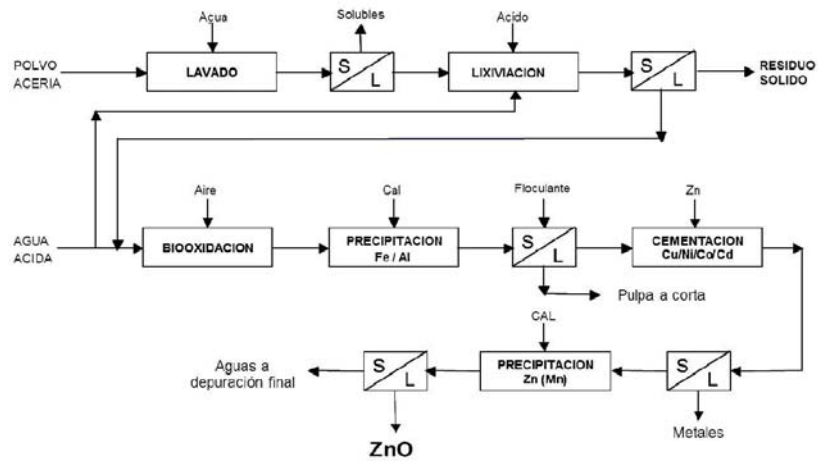


Fig. 1

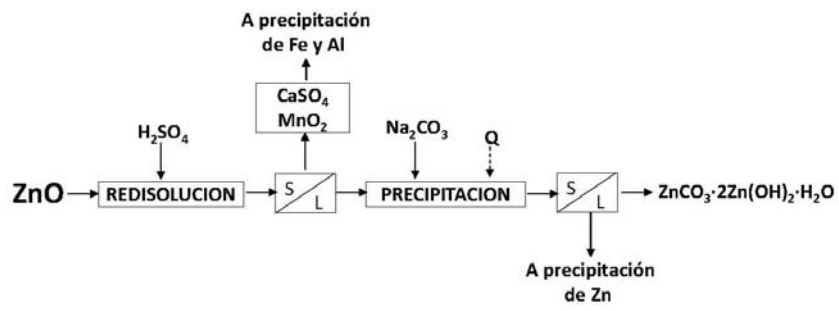


Fig. 2

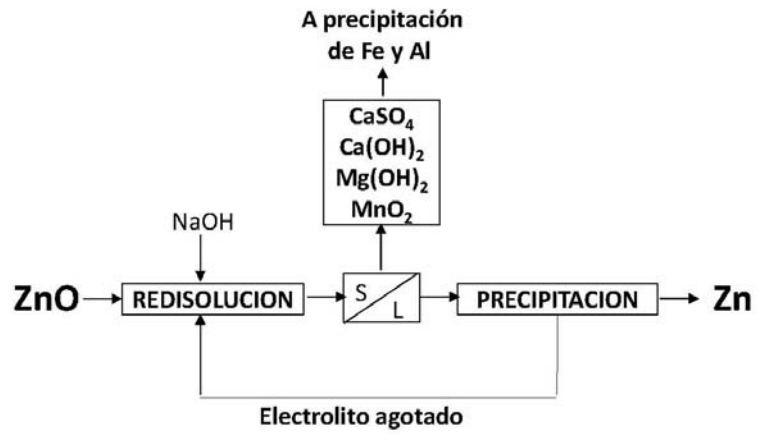


Fig. 3

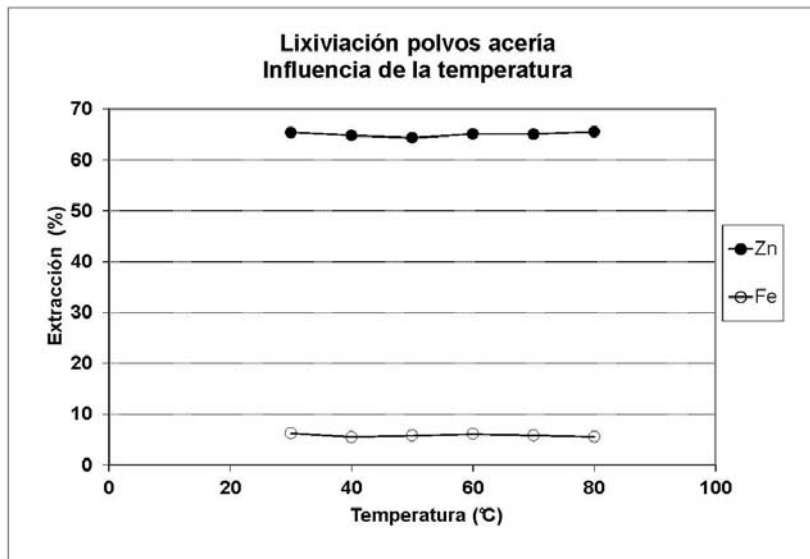


Fig. 4

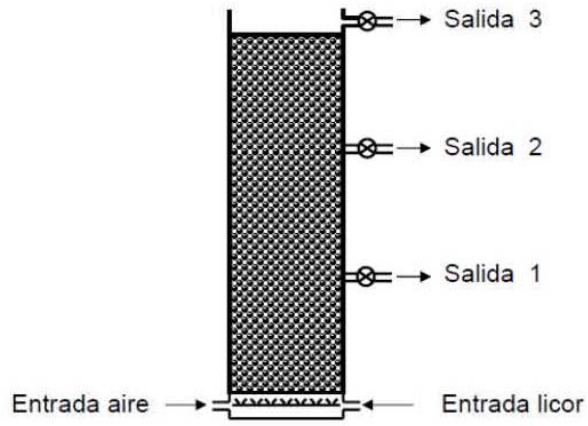


Fig. 5

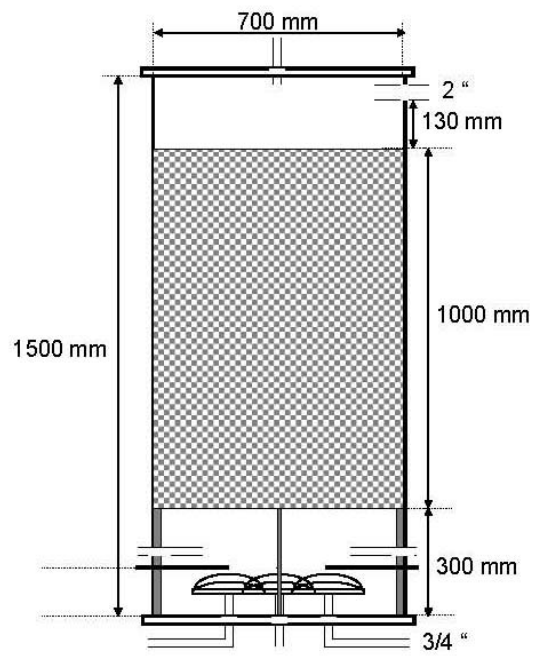


Fig. 6

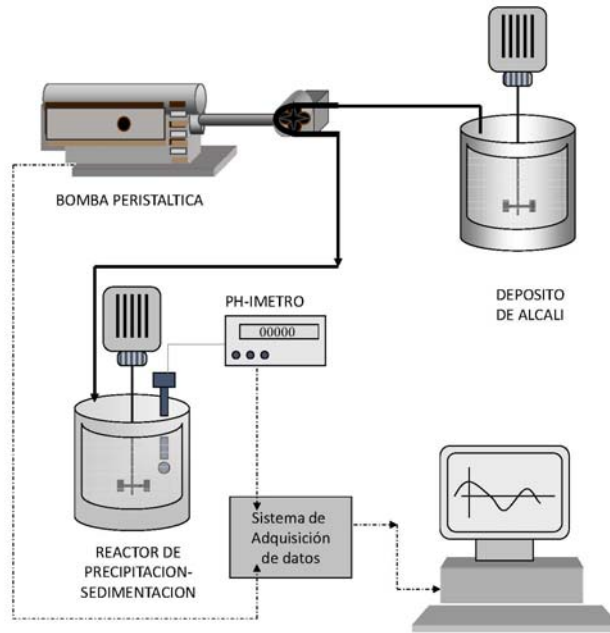


Fig. 7

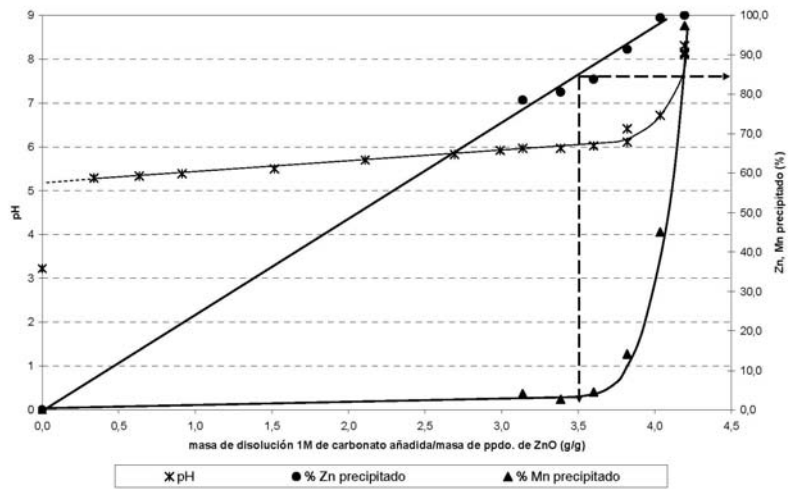


Fig. 8



- ②① N.º solicitud: 201431453
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 02.10.2014
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C22B19/30** (2006.01)
C22B3/18 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2829964 A (ZIMMERLEY) 08.04.1958, columna 1, línea 15 – columna 2, línea 60; figura 6.	1-14
A	MARCHEVSKY et al. Recovery of zinc during the pre-treatment of a refractory gold-bearing ore. Advanced Materials Research Vol. 825, 2013, páginas 431-434, resumen.	1-14
A	US 8668761 A (MARCADIER et al.) 11.03.2014, columna 2, líneas 49-65.	1-14
A	ES 2086263 A1 (RIO TINTO MINERA) 16.06.1996, columna 2, línea 45 – columna 3, línea 15.	1-14
A	US 6103204 A (LIZAMA et al.) 15.08.2000, columna 3, líneas 1-40.	1-14
A	RU 2482198 C1 (URALEHKOMET) 20.05.2013, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE.	1-14
A	BULAEV et al. Bioprocessing of mining and metallurgical wastes containing nonferrous and precios metals. Advanced Materials Research Vol. 825, 2013, páginas 301-304, resumen.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
23.12.2015

Examinador
A. Rúa Aguete

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, XPESP, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.12.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2829964 A (ZIMMERLEY)	08.04.1958
D02	MARCHEVSKY et al. Advanced Materials Research Vol. 825, 2013, páginas 431-434	2013
D03	US 8668761 A (MARCADIER et al.)	11.03.2014
D04	ES 2086263 A1 (RIO TINTO MINERA)	16.06.1996

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de recuperación de zinc a partir de un residuo metalúrgico que comprende las etapas de lixiviación con un agente lixivante compuesto por una mezcla de un ácido mineral y aguas ácidas de mina y la bioxidación posterior del licor obtenido. Permite el tratamiento conjunto de los dos residuos tóxicos y un aumento de la producción de zinc.

El documento D1 divulga el procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos de minería mediante una etapa de lixiviación ácida, en el que el agente lixivante comprende una mezcla de una solución de sulfato férrico, ácido sulfúrico y aguas ácidas de mina, con bacterias ferrooxidantes del tipo Thiobacillus ferrooxidans. (Ver fig. 6 y columna 2, líneas 57 a 60).

El documento D2 divulga un procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos de minería mediante una etapa de bioxidación en presencia de un cultivo compuesto por Leptospirillum ferrooxidans y Acidithiobacillus ferrooxidans obtenido a partir de aguas ácidas de mina. (Ver resumen).

El documento D3 divulga un procedimiento de recuperación de zinc a partir de residuos metalúrgicos del tipo polvo de acería mediante la lixiviación con un ácido mineral, precipitación del hierro de forma selectiva y obtención de una solución de óxido de zinc. (Ver columna, líneas 49-65).

El documento D4 divulga un procedimiento de recuperación de zinc a partir de aguas ácidas de mina mediante una etapa de bioxidación de hierro y precipitación selectiva de los compuestos metálicos. (Ver resumen).

Ninguno de los documentos D1 a D4 citados o cualquier combinación relevante de los mismos divulga un procedimiento para la extracción de zinc de un residuo metalúrgico que comprende las etapas recogidas en la reivindicación 1, para llevar a cabo el tratamiento conjunto de aguas ácidas de minas y un residuo metalúrgico sólido, preferiblemente del tipo polvos de acería, por lo que se integra la valorización de los residuos metalúrgicos y la depuración de aguas de minas en un mismo procedimiento.

Por lo tanto, la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 14 de la invención es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).