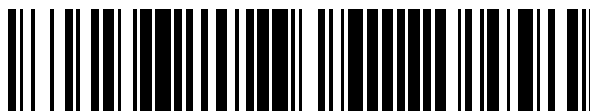


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 737**

51 Int. Cl.:

C22B 3/02 (2006.01)
C22B 3/04 (2006.01)
C22B 3/20 (2006.01)
C22B 11/06 (2006.01)
C01G 5/00 (2006.01)
G01N 27/416 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.10.2013** **PCT/FI2013/050958**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.04.2014** **WO14053705**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.10.2013** **E 13844294 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017** **EP 2904126**

54 Título: **Método para la recuperación de plata a partir de residuos de lixiviación de cinc que contienen azufre**

30 Prioridad:

03.10.2012 FI 20126036

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

26.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

AHTIAINEN, RIINA y
MIETTINEN, VILLE

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 660 737 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para la recuperación de plata a partir de residuos de lixiviación de cinc que contienen azufre

La presente invención se refiere a un método de recuperación de plata a partir de residuos de la lixiviación de cinc que contienen azufre, especialmente residuos de la lixiviación directa de cinc.

5 Antecedentes de la invención

Los concentrados de cinc contienen generalmente algo de plata que termina en el residuo de lixiviación después de la lixiviación directa de cinc. La recuperación económica de la plata procedente del residuo de lixiviación que contiene aproximadamente 70% de azufre elemental es difícil. Se han propuesto la lixiviación convencional con cianuro, la tostación del residuo de lixiviación antes de la lixiviación con cianuro, la lixiviación con tiosulfato y la flotación selectiva, pero no son aconsejables tanto por motivos económicos como de procedimiento técnico. En consecuencia, los residuos de la lixiviación de cinc con alto contenido de azufre han sido descartados en la mayoría de los casos para fines de vertido de residuos sin recuperación de los valores de plata de los mismos.

Se han aplicado diversos procedimientos basados en la lixiviación con cloruro en la técnica anterior para recuperar valores de plata y otros metales procedentes de residuos de lixiviación de cinc en general.

El documento de patente GB 1337 739 describe un procedimiento de recuperación de plata y plomo presentes en residuos que quedan después de tostar concentrados de cinc y/o concentrados complejos para producir un producto calcinado que ha sido tratado posteriormente con un ácido para disolver el cinc y producir dichos residuos que contienen plata y plomo y una disolución que contiene cinc. Los residuos que contienen cinc y plomo se pueden obtener, por ejemplo, a partir de la producción electrolítica de cinc. El procedimiento comprende lixiviar el residuo a temperatura ambiente con una disolución de cloruro acidificado en una o más etapas, y recuperar plomo y plata de la disolución de lixiviación en forma de sales insolubles tal como sulfuros o mediante cementación. La disolución de cloruro utilizada para la lixiviación se satura preferiblemente con cloruro y contiene cloruro de cobre.

El documento de patente US 4 011 146 describe un procedimiento de recuperación de plata y plomo a partir de concentrados de mineral de sulfuro que contienen sulfuros de plomo, plata y cinc. Los sulfuros se convierten en cloruros en una etapa de cloración, seguido de lixiviación con cloruro de sodio acuoso. El plomo se recupera de la disolución de lixiviación por enfriamiento en forma de cloruro de plomo, seguido de la recuperación de plata de la disolución agotada en cloruro de plomo mediante cementación. El método también comprende reciclar la disolución de cloruro de sodio agotada de una parte principal de plomo y plata a la etapa de cloración o lixiviación y eliminar una parte de la corriente reciclada como una corriente de purga para controlar la concentración de cinc y otras impurezas en la cloración o disolución de lixiviación. Se menciona que la disolución de lixiviación puede contener, por ejemplo, 260-280 g/l de cloruro de sodio. La etapa de lixiviación se realiza preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 80°C a 100°C.

El documento de patente EP 0 042 702 describe un procedimiento para recuperar plomo y plata de un mineral o un residuo del procedimiento mediante tratamiento con salmuera de cloruro de ácido y precipitar oxiclورو de plomo y compuestos de plata mediante la adición de cal. Después de otras etapas del procedimiento, la plata se puede finalmente recuperar mediante cementación o flotación. Los ejemplos 1 a 8 muestran la lixiviación de residuos de lixiviación de ácido sulfúrico caliente obtenida por tostación sulfatante y la lixiviación de concentrados de sulfuro en masa de cinc-plomo-cobre-plata. La lixiviación se realiza con una disolución de salmuera que contiene 220-300 g/l de NaCl a un pH de 1,5.

El documento de patente US 3 929 597 describe un método de recuperación de plata y plomo a partir de minerales de sulfuro que comprende, lixiviar con una disolución de cloruro férrico para formar un residuo sólido de plata y sales de plomo, lixiviar el residuo sólido con cloruro de sodio acuoso para disolver las sales, enfriar la disolución a precipitar plomo en forma de cloruro de plomo y recuperar luego la plata de la disolución por cementación.

El documento de patente GB 2 128 597 describe un procedimiento de recuperación de metales no ferrosos, tales como cinc y cobre, a partir de concentrados de sulfuro. El procedimiento comprende la lixiviación del concentrado con una disolución de cloruro de ácido que contiene cloruro de calcio para solubilizar los metales no ferrosos y para precipitar azufre en forma de sulfato de calcio, seguida de la recuperación de los metales del licor de lixiviación mediante intercambio iónico en combinación con otros métodos de recuperación. El documento no analiza la recuperación de plata.

Sin embargo, los procedimientos basados en la lixiviación con cloruro anteriormente analizados pueden no ser lo suficientemente selectivos como para recuperar plata a partir de residuos de lixiviación directa de cinc con alto contenido de azufre.

Breve descripción de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método con el fin de atenuar las desventajas anteriores relacionadas con la recuperación selectiva de plata a partir de residuos de lixiviación de cinc con alto contenido de

azufre. Los objetos de la invención se logran mediante un método y disposiciones que se caracterizan por lo que se establece en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

La invención se basa en la idea de seleccionar condiciones de lixiviación adecuadas para disolver plata a partir de residuos de lixiviación directa de cinc con alto contenido de azufre al tiempo que se minimiza la disolución de componentes tales como azufre, plomo y hierro. Las condiciones de lixiviación apropiadas para la lixiviación selectiva de plata se logran de acuerdo con la presente invención controlando los parámetros de procedimiento tales como la concentración de cloruro, el pH y el potencial redox en la lixiviación. La plata se puede recuperar convenientemente de la disolución de lixiviación mediante métodos tales como cementación o precipitación con sulfuro.

El método de la presente invención proporciona una forma económica y eficaz de recuperar plata de residuos de la lixiviación directa de cinc, que sólo se han usado, por ejemplo, para fines de vertido de residuos sin utilizar los valores de plata contenidos en los mismos. El uso de cloruro de cobre como un aditivo en la etapa de lixiviación no es necesario. El procedimiento de la presente invención tiene también la ventaja de que se puede combinar directamente con procedimientos metalúrgicos de lixiviación de cinc, sin etapas de tratamiento intermedias tal como la tostación.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, la invención se describirá con mayor detalle por medio de realizaciones preferidas con referencia a los dibujos anexos, en los que

la Figura 1 es un diagrama de bloques de un ejemplo de realización del método de la invención;

la Figura 2 es una presentación gráfica que muestra el efecto de la concentración de NaCl en la disolución de la plata y de otros metales en la lixiviación;

la Figura 3 es un diagrama de bloques de un sistema de lixiviación de plata, de acuerdo con un ejemplo de realización; y

la Figura 4 es un diagrama de flujo de un control de un procedimiento de lixiviación de plata de acuerdo con un ejemplo de realización.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un método de recuperación de plata a partir de un residuo de la lixiviación directa de cinc. El método de la invención comprende:

(a) una etapa de lixiviación de plata, en la que el residuo de la lixiviación directa de cinc se somete a lixiviación oxidativa con cloruro para obtener una disolución de lixiviación que contiene plata, y en la que la lixiviación se realiza en las siguientes condiciones:

(i) concentración de cloruro de la disolución de lixiviación en el intervalo de 25 a 70 g/l,

(ii) pH de la disolución de lixiviación en el intervalo de 1,6 a 2,6, y

(iii) potencial redox de menos de 460 mV (Pt frente a Ag/AgCl), y

(b) una etapa de recuperación de plata, en la que se recupera plata de la disolución de lixiviación que contiene plata.

El residuo de la lixiviación directa de cinc utilizado como material de partida en el método de la invención se refiere a un residuo obtenido directamente de la lixiviación de un concentrado de cinc. En consecuencia, el residuo es un producto sólido directo de la lixiviación de cinc, tal como de la lixiviación de ácido sulfúrico, sin ningún tratamiento adicional del residuo, por ejemplo, mediante tostación.

El contenido de plata del residuo directo de cinc está típicamente en el intervalo de 100 a 500 ppm.

El contenido de azufre elemental del residuo de la lixiviación directa de cinc es, en como regla general, más del 50%, típicamente del 60 al 70%.

El residuo de la lixiviación directa de cinc contiene además hierro en una cantidad de 1 a 10%. El hierro está presente en una forma que es soluble en las condiciones de lixiviación con cloruro.

Además, el residuo de la lixiviación directa de cinc contiene, como regla general, los siguientes metales:

- cobre en una cantidad de 0,1 a 1%,

- plomo en una cantidad de 5 a 15%,
- cinc en una cantidad de 1 a 2%.

5 En la etapa de lixiviación (a) de la presente invención, la concentración de cloruro se ajusta a un intervalo de 25 a 70 g/l, preferiblemente de 30 a 40 g/l (expresado como Cl^-). En el intervalo de cloruro mencionado, la plata se disuelve, mientras que el plomo permanece en el residuo sólido. El ajuste de la concentración de cloruro al intervalo deseado se realiza típicamente mediante la adición de NaCl a la disolución de lixiviación.

10 Además, en la etapa de lixiviación (a) de la presente invención, el pH de la disolución de lixiviación se ajusta a un intervalo de 1,6 a 2,6, preferiblemente de 1,6 a 2,0. El ajuste del pH se puede llevar a cabo agregando, por ejemplo, piedra caliza o hidróxido de sodio, o ácido sulfúrico o ácido clorhídrico. Al operar en el intervalo de pH mencionado, el hierro no se disuelve, sino que se precipita como hematita.

Además, en la etapa de lixiviación (a) de la presente invención, el potencial redox se ajusta a un intervalo de menos de 460 mV (Pt frente a Ag/AgCl), preferiblemente a un intervalo de menos de 460 mV (Pt frente a Ag/AgCl) y de más de 350 mV (Pt frente a Ag/AgCl). En el intervalo de potencial redox mencionado, el azufre permanece en el residuo sólido y no se disuelve junto con la plata.

15 El potencial redox en la etapa de lixiviación (a) se controla alimentando un gas seleccionado entre oxígeno y aire a la disolución de lixiviación. En una realización de la invención, el método se realiza en presencia de sulfato en la disolución de lixiviación. El sulfato por lo general está presente inherentemente en la disolución de lixiviación, que se origina a partir de los compuestos de azufre del residuo de lixiviación de cinc con alto contenido de azufre. La cantidad de sulfato en la disolución de lixiviación puede estar en el intervalo de 5 a 10 g/l, expresado como SO_4^{2-} .
20 También se puede agregar sulfato, por ejemplo, en forma de sulfato de sodio. Se ha descubierto que el sulfato previene la disolución del plomo.

La etapa de lixiviación (a) se realiza a una temperatura de 70 a 120°C, preferiblemente de 90 a 100°C.

La etapa de lixiviación (a) proporciona una disolución de lixiviación que contiene plata y un residuo sólido, que se someten a separación sólido/líquido.

25 La plata se puede recuperar convenientemente de la disolución de lixiviación que contiene plata en la siguiente etapa de recuperación de plata (b) por diversos métodos, tales como cementación o precipitación con sulfuro. La cementación de la plata se puede realizar, por ejemplo, con polvo de cinc. La precipitación con sulfuro de la plata se puede realizar usando, por ejemplo, sulfuro de hidrógeno.

30 La etapa de recuperación de plata (b) proporciona un producto sólido que contiene plata, que luego se separa de la disolución agotada en plata por separación sólido/líquido, tal como filtración.

35 En una realización de la invención, el método comprende además, después de la etapa de recuperación de plata (b), una etapa adicional (c) de precipitar cinc de la disolución agotada en plata para obtener un precipitado que contiene cinc y una disolución empobrecida en metal. El cobre se puede precipitar junto con la plata. En la etapa de precipitación, el cinc y opcionalmente el cobre se pueden precipitar en forma de hidróxidos mediante el ajuste del pH con sosa (Na_2CO_3). Un pH adecuado para la precipitación es de 6 a 7. El precipitado que contiene cinc (y cobre) se separa de la disolución empobrecida en metal por separación sólido/líquido, por ejemplo, por filtración.

El precipitado que contiene cinc (y cobre) así obtenido puede introducirse para lixiviar directamente cinc para posterior recuperación de cinc. La disolución empobrecida en metal se puede hacer circular de vuelta a la etapa de lixiviación de plata (a).

40 En consecuencia, en una realización de la invención, el método de la invención se puede integrar con un procedimiento metalúrgico de lixiviación de cinc como una etapa anterior. El método de la invención puede comprender además, antes de la etapa de lixiviación de plata (a), una etapa (a0) de lixiviación de cinc a partir de un concentrado de cinc. La etapa de lixiviación de cinc (a0) puede comprender, por ejemplo, lixiviación de H_2SO_4 convencional. El residuo de lixiviación de cinc obtenido de la etapa de lixiviación de cinc se introduce luego
45 directamente en la etapa de lixiviación de plata (a) y posteriormente en la etapa de recuperación de plata (b) de acuerdo con la presente invención.

La invención hace uso de un aparato para recuperar plata de un residuo de la lixiviación directa de cinc, cuyo aparato comprende

50 a) una unidad de lixiviación de plata, que está adaptada para producir una disolución de lixiviación que contiene plata mediante lixiviación oxidativa con cloruro en las siguientes condiciones:

- (i) concentración de cloruro de la disolución de lixiviación en el intervalo de 25 a 70 g/l,
- (ii) pH de la disolución de lixiviación en el intervalo de 1,6 a 2,6, y

(iii) potencial redox de menos de 460 mV (Pt frente a Ag/AgCl), y

(b) una unidad de recuperación de plata, que está adaptada para recuperar plata de la disolución de lixiviación que contiene plata para producir un producto sólido que contiene plata y una disolución agotada en plata.

5 La unidad de recuperación de plata está seguida por una unidad de precipitación de cinc, que está adaptada para la precipitación de cinc con el fin de producir un precipitado que contiene cinc y una disolución agotada en metal.

La unidad de precipitación de cinc comprende medios para hacer circular la disolución agotada en metal a la unidad de lixiviación de plata.

La unidad de lixiviación de plata está precedida por una unidad de lixiviación de cinc, que está adaptada para producir una disolución que contiene cinc y un residuo de lixiviación de cinc a partir de un concentrado de cinc.

10 La unidad de precipitación de cinc comprende medios para hacer circular el precipitado que contiene cinc a la unidad de lixiviación de cinc para posterior recuperación de cinc.

15 El aparato también comprende las unidades de separación sólido/líquido necesarias para separar residuos sólidos o productos de reacción sólidos de medios de reacción líquidos. Por consiguiente, el aparato también comprende, en conexión con o después de la unidad de lixiviación de plata, una primera unidad de separación sólido/líquido para separar la disolución de lixiviación que contiene plata del residuo de lixiviación sólido. Además, el aparato comprende, en conexión con o después de la unidad de recuperación de plata, una segunda unidad de separación sólido/líquido para separar el producto de plata sólido de la disolución de lixiviación agotada en plata. Asimismo, el aparato de la invención también comprende, en conexión con o después de la unidad de precipitación de cinc, una tercera unidad de separación de sólido/líquido para separar el precipitado de cinc de la disolución agotada en metal.

20 Un aspecto de la invención es un método para controlar un procedimiento de lixiviación para recuperar plata de un residuo de la lixiviación directa de cinc, en donde el residuo de la lixiviación directa de cinc se somete a lixiviación oxidativa con cloruro para obtener una disolución de lixiviación que contiene plata, comprendiendo dicho método

medir la concentración de cloruro de la disolución de lixiviación,

medir el pH de la disolución de lixiviación,

25 medir el potencial redox durante la lixiviación,

controlar la concentración de cloruro, el pH y el potencial redox de la disolución de lixiviación basándose en las mediciones de manera que la lixiviación se realice en las condiciones de lixiviación deseadas.

En ejemplos de realizaciones, dicho control comprende al menos uno de las siguientes etapas:

controlar la concentración de cloruro de la disolución de lixiviación alimentando cloruro de sodio,

30 controlar el pH de la disolución de lixiviación mediante la alimentación de piedra caliza, hidróxido de sodio, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico,

controlar el potencial redox controlando el oxígeno o la alimentación de aire al procedimiento de lixiviación.

35 En lo expuesto a continuación, la invención se ilustra haciendo referencia a la Figura 1, que es una realización ilustrativa de la invención en la que la lixiviación de plata y la recuperación de plata se combinan con la lixiviación de cinc precedente y la precipitación de cinc posterior. El residuo de lixiviación de cinc 15 procedente de una unidad de lixiviación de cinc 10 se introduce en una unidad de lixiviación de plata 20, que produce una disolución de lixiviación que contiene plata y un residuo sólido, que se separan en una primera unidad de separación de sólido/líquido 25. La disolución de lixiviación que contiene plata se introduce en una unidad de recuperación de plata 30, que produce un producto de plata sólido y una disolución agotada en plata, que se separan en una segunda unidad de separación de sólido/líquido 35. El producto de plata sólido 36 se retira del procedimiento. La disolución agotada en plata se introduce en una unidad de precipitación de cinc 40, que produce un precipitado de cinc, que también puede contener cobre, así como una disolución agotada en metal. El precipitado de cinc y la disolución agotada en metal se separan en una tercera unidad de separación de sólido/líquido 45. La disolución agotada en metal se hace circular a la unidad de lixiviación de plata 20. El precipitado de cinc se introduce en la unidad de lixiviación de cinc 10.

45 Como se describió anteriormente, un aspecto de la invención es una cuidadosa selección y control de las condiciones de lixiviación que son adecuadas para disolver plata de residuos de la lixiviación directa de cinc con alto contenido de azufre y, por otro lado, tienden a minimizar la disolución de componentes tales como azufre, plomo y hierro. La Figura 3 es un diagrama de bloques de un sistema de lixiviación de plata ilustrativo en el que dicho control puede implementarse controlando los parámetros del procedimiento de lixiviación, tales como la concentración de cloruro, el pH y el potencial redox en la lixiviación. En el ejemplo ilustrado, la unidad de lixiviación de Ag 20 puede comprender un reactor de depósito agitado 200, y entradas y salidas necesarias para proporcionar y recuperar corrientes de procedimiento, por ejemplo, una corriente residual entrante 15 desde la unidad de lixiviación de Zn 10

(Figura 1) y una corriente de disolución de material saliente a una unidad de separación posterior 25. Los ejemplos de reactores comerciales aplicables al reactor de depósito agitado 200 incluyen reactores OKTOP® fabricados por Outotec. El reactor de depósito agitado 200 puede comprender adicionalmente entradas para alimentar cloruro de sodio 202, piedra caliza o hidróxido de sodio 204, y oxígeno o aire 206. La alimentación del cloruro de sodio 202 al reactor de depósito agitado 200 se puede controlar mediante una válvula de alimentación 208 que puede ser cualquier tipo de válvula de control de procedimiento. De manera similar, la alimentación de piedra caliza o hidróxido de sodio o ácido sulfúrico o ácido clorhídrico 204 y la alimentación de oxígeno/aire 206 al reactor de depósito agitado 10 se puede controlar mediante una válvula de alimentación 210 o 212, respectivamente. Alternativamente, se pueden usar bombas u otro tipo de dispositivos de procedimiento en lugar de válvulas. Además, se puede proporcionar una unidad o sensor de medición de pH 214 para medir el pH de la disolución en el depósito, se puede proporcionar una unidad de medida de potencial redox o sensor 216 para medir el potencial redox en lixiviación, y una unidad de medición de concentración de cloruro o se puede proporcionar el sensor 218 para medir la concentración de cloruro en la disolución en el depósito. Una señal de medición de pH del sensor de pH 214 y una señal de medición del potencial redox del sensor 216 se pueden introducir en una unidad de controlador 220. El sensor 218 puede implementarse como una unidad de muestreo que proporciona muestras de la disolución a un analizador 222 a través de, por ejemplo, unas tuberías de muestreo. Un ejemplo de un analizador adecuado es el analizador en línea Outotec Courier® 5 SL. También, el pH de la disolución puede ser medido por el analizador 222 al mismo tiempo que la concentración de cloruro. Como un ejemplo adicional, el pH y/o la concentración de cloruro se pueden determinar a partir de la corriente residual 15 antes del reactor. Como otro ejemplo adicional, el pH y/o la concentración de cloruro se pueden determinar a partir de la corriente residual 15 o del reactor de depósito agitado 200 mediante ensayos de laboratorio. Los datos de medición del analizador 222 se pueden transferir al controlador 220.

El controlador 220 se puede configurar para controlar las válvulas de alimentación 208, 210 y 212 basándose en las señales de medición introducidas. La señal de control procedente del controlador 220 se puede aplicar también a una estación de control 224 del sistema de procesamiento de aguas residuales. La estación de control 224 puede ser, por ejemplo, un sistema de control de procedimiento o una computadora de sala de control. En un ejemplo de realización, el controlador 220 puede ser parte de la estación de control 224, en cuyo caso las señales de medición pueden suministrarse a la estación de control 224 que está configurada para controlar las válvulas de alimentación 208, 210 y 212.

Un diagrama de flujo ilustrativo de un control del procedimiento de lixiviación de Ag se ilustra en la Figura 4. El procedimiento de control puede ser un control automático o semiautomático. En un control semiautomático, algunas de las fases de control pueden ser realizadas manualmente, por ejemplo, desde la estación de control 224 por un operador. Primero, se alimenta una corriente residual 15 al reactor de depósito agitado 200 para la lixiviación de Ag (etapa 402). Las condiciones de lixiviación, tales como la concentración de cloruro, el pH y el potencial redox en la lixiviación, se determinan o se miden (por ejemplo, por medio de los sensores 214, 216, 218 y el analizador 222), etapa 404. El controlador 220 puede comparar las condiciones de lixiviación determinadas con las condiciones de lixiviación predeterminadas adecuadas para la lixiviación de Ag (etapa 406). En el caso de que cualquiera de las condiciones de lixiviación se desvíe de la condición predeterminada respectiva, el controlador 220 puede controlar las respectivas una o más válvulas de alimentación 208, 210 y 212 para alimentar una cantidad apropiada de cloruro de sodio, piedra caliza/hidróxido de sodio/ácido sulfúrico/ácido clorhídrico u oxígeno/aire con el fin de reconducir la condición de lixiviación desviada hacia la condición predeterminada (etapa 408). Los etapas 404, 406 y 408 pueden repetirse hasta que se alcancen las condiciones de lixiviación deseadas. Si las condiciones de lixiviación medidas no se desvían de las condiciones de lixiviación deseadas, es decir, el procedimiento ha recibido un estado estacionario, el procedimiento de control puede regresar directamente a la etapa de medición 404. Este tipo de control y ciclo de medición puede continuar manteniendo el procedimiento en el estado estacionario.

Las técnicas de control descritas en la presente memoria se pueden implementar por diversos medios. Por ejemplo, estas técnicas se pueden implementar en hardware (uno o más dispositivos), firmware (uno o más dispositivos), software (uno o más módulos), o combinaciones de los mismos. Para un firmware o software, la implementación puede ser a través de módulos (por ejemplo, procedimientos, funciones, etc.) que realizan las funciones descritas en la presente memoria. Los códigos del software se pueden almacenar en cualquier o cualesquiera medios de almacenamiento de datos o unidades de memoria legibles por procesador/ordenador y ser ejecutados por uno o más procesadores. El medio de almacenamiento de datos o la unidad de memoria se puede implementar dentro del procesador o externamente al procesador, en cuyo caso se puede acoplar comunicativamente al procesador por diversos medios como es conocido en la técnica. Además, los componentes de los sistemas descritos en esta invención se pueden reorganizar y/o completar con componentes adicionales para facilitar el logro de los diversos aspectos, objetivos, ventajas, etc., descritos con respecto a los mismos, y no están limitados a las configuraciones precisas establecidas en una figura dada, como resultará evidente para un experto en la técnica.

Ejemplos

En los siguientes ejemplos, se usó un residuo de lixiviación directa procedente de la lixiviación con ácido sulfúrico de un concentrado de cinc como material de partida. El material de partida contenía 80% de azufre, 10% de plomo, 5% de hierro, 2% de cinc y 300 ppm de plata. Los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de titanio de 3

litros con agitación mecánica. El pH de la disolución de lixiviación se controló con hidróxido de sodio bombeando hidróxido de sodio a la disolución.

Ejemplo 1

- 5 La lixiviación de la plata se realizó en las condiciones de procedimiento que se muestran en la Tabla 1. La concentración de cobre durante la lixiviación se incrementó para mostrar el efecto del cobre en la disolución de la plata. Se agregó cloruro de cobre a la disolución de lixiviación cada ocho horas. La alimentación de oxígeno fue de 300 ml/min. La concentración de NaCl fue de 250 g/l, que corresponde a una concentración de cloruro de aproximadamente 152 g/l.

10

TABLA 1

Temperatura, °C	95
pH	1,8
Concentración de sólidos, g/l	100
Masa de sólido, g	300
Volumen de disolución, l	2,7
[NaCl] _{aq,0} , g/l	250
[Cu] _{aq} , g/l	0,1-15
-Tiempo 0-8 h	[Cu] _{aq} , 0,1 g/l
-Tiempo 8-16 h	[Cu] _{aq} , 1,0 g/l
-Tiempo 16-24 h	[Cu] _{aq} , 5,0 g/l
-Tiempo 24-32 h	[Cu] _{aq} , 15,0 g/l
[SO ₄ ²⁻] _{aq,0} , g/l	10
Alimentación de oxígeno, ml/min	300

15

Durante las primeras ocho horas, la concentración de cobre fue 0,1 g/l y el rendimiento de plata fue 50%, el de plomo 90%, el de hierro 9% y el de cinc 34%. Después de 16 horas con una concentración de cobre de 1,0 g/l, el rendimiento de plata fue 52%, el de plomo 83%, el de hierro 16% y el de cinc 42%. Después de 24 horas con una concentración de cobre de 5,0 g/l, los rendimientos fueron 54% de plata, 72% de plomo, 7% de hierro y 41% de cinc. Al final del ensayo con una concentración de cobre de 15,0 g/l, los rendimientos fueron 60% de plata, 70% de plomo, 5% de hierro y 43% de cinc.

20

Los resultados indican que la concentración de cobre no tuvo un efecto significativo en la disolución de plata, plomo, hierro o cinc. Sin embargo, se descubrió que la concentración de cobre tuvo un efecto significativo en la disolución de azufre, que debe evitarse. El azufre no se disolvió cuando la concentración de cobre fue baja, es decir, 0,1 g/l y el potencial redox de la disolución fue inferior a 460 mV (Pt frente a Ag/AgCl). La disolución de azufre comenzó cuando la concentración de cobre fue superior a 1 g/l y el potencial redox de la disolución fue superior a 480 mV (Pt frente a Ag/AgCl).

25

En consecuencia, no se requiere la adición de cobre en el método de la presente invención para la disolución selectiva de plata.

Ejemplo 2

30

El Ejemplo 2 muestra el efecto de la concentración de cloruro de sodio (NaCl) en la disolución de la plata y en la disolución del plomo. La concentración de cloruro de sodio se incrementó durante la disolución mediante la adición de cloruro de sodio cada ocho horas. Las condiciones de lixiviación se presentan en la Tabla 2. La concentración de cloruro de sodio en el intervalo de 50 a 200 g/l corresponde a una concentración de cloruro de aproximadamente 30 a 121 g/l.

TABLA 2

Temperatura, °C	95
pH	1,8
Concentración de sólidos, g/l	100
Masa de sólido, g	300
Volumen de disolución, l	2,7
[Cu] _{aq,0} , g/l	1
[NaCl] _{aq} , g/l	50-200
-Tiempo 0-8 h	[NaCl] _{aq} , 50 g/l
-Tiempo 8-16 h	[NaCl] _{aq} , 100 g/l
-Tiempo 16-24 h	[NaCl] _{aq} , 150 g/l
-Tiempo 24-32 h	[NaCl] _{aq} , 200 g/l
[SO ₄ ²⁻] _{aq,0} , g/l	10
Alimentación de oxígeno, ml/min	300

La disolución de metales se presenta gráficamente en la Figura 1. Después de ocho horas, los rendimientos de los metales fueron 49% de plata, 3% de plomo, 12% de hierro y 44% de cinc. Después de 16 horas, los rendimientos de los metales fueron 49% de plata, 15% de plomo, 23% de hierro y 46% de cinc. Después de 24 horas, los rendimientos fueron del 52% de plata, 48% de plomo, 34% de hierro y 45% de cinc. Al final del ensayo, los rendimientos fueron de 55% de plata, 72% de plomo, 34% de hierro y 46% de cinc. Esos resultados indican que la concentración de cloruro de sodio no tuvo un efecto significativo en la disolución de la plata o del cinc, al tiempo que afecta la disolución del plomo, lo cual debe evitarse. La disolución del plomo aumenta cuando la concentración de cloruro de sodio supera los 50 g/l.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 muestra la disolución selectiva de la plata sin adición de cobre. Las condiciones de lixiviación se presentan en la Tabla 3. La concentración de cloruro de sodio 50 g/l corresponde a una concentración de cloruro de aproximadamente 30 g/l.

TABLA 3

Temperatura, °C	95
pH	1,8
Concentración de sólidos, g/l	100
Masa de sólido, g	300
Volumen de disolución, l	2,7
[NaCl] _{aq} , g/l	50
[SO ₄ ²⁻] _{aq,0} , g/l	20
Alimentación de aire, ml/min	250

Al final del ensayo, los rendimientos fueron 62% de plata, 1,7% de plomo, 36% de hierro y 33% de cinc. Los resultados indican que es posible la lixiviación de plata con bajo rendimiento de plomo. El cobre no se agregó a la disolución inicial. El potencial redox de la disolución fue inferior a 460 mV (Pt frente a Ag/AgCl).

REIVINDICACIONES

1. Un método de recuperación de plata a partir de un residuo de la lixiviación directa de cinc, caracterizado porque el método comprende:
 - (a) una etapa de lixiviación de plata, en la que el residuo de la lixiviación directa de cinc se somete a lixiviación oxidativa con cloruro para obtener una disolución de lixiviación que contiene plata, y en la que la lixiviación se realiza en las siguientes condiciones:
 - (i) concentración de cloruro de la disolución de lixiviación en el intervalo de 25 a 70 g/l,
 - (ii) pH de la disolución de lixiviación en el intervalo de 1,6 a 2,6, y
 - (iii) potencial redox de menos de 460 mV (Pt frente a Ag/AgCl), y
 - (b) una etapa de recuperación de plata, en la que se recupera plata de la disolución de lixiviación que contiene plata.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de cloruro en la etapa de lixiviación (a) está en el intervalo de 30 a 40 g/l.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el pH en la etapa de lixiviación (a) está en el intervalo de 1,6 a 2,0.
4. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el potencial redox en la etapa de lixiviación (a) es inferior a 460 mV (Pt frente a Ag/AgCl) y superior a 350 mV (Pt frente a Ag/AgCl).
5. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el potencial redox en la etapa de lixiviación (a) se controla alimentando un gas seleccionado entre oxígeno y aire a la disolución de lixiviación.
6. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el método se realiza en presencia de sulfato en la disolución de lixiviación.
7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque la cantidad de sulfato en la disolución de lixiviación está en el intervalo de 5 a 10 g/l.
8. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la etapa de recuperación de plata (b) comprende cementación.
9. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, caracterizado porque la etapa de recuperación de plata (b) comprende precipitación de sulfuro.
10. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el método comprende además, después de la etapa de recuperación de plata (b), una etapa adicional (c) de precipitación de cinc para obtener un precipitado que contiene cinc y una disolución agotada en metal.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque el método comprende además introducir el precipitado que contiene cinc en la lixiviación directa de cinc.
12. El método de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el método comprende además hacer circular la disolución agotada en metal a la etapa de lixiviación de plata (a).
13. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el residuo de la lixiviación directa de cinc es un residuo obtenido a partir de la lixiviación de un concentrado de cinc.
14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, caracterizado porque el contenido de plata del residuo directo de cinc está en el intervalo de 100 a 500 ppm.
15. El método de acuerdo con la reivindicación 13 o 14, caracterizado porque el residuo de la lixiviación directa de cinc contiene azufre elemental en una cantidad de más de 50%, preferiblemente de 60 a 70%.
16. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, caracterizado porque el residuo de la lixiviación directa de cinc contiene además hierro en una cantidad de 1 a 10%.
17. El método de acuerdo con la reivindicación 16, caracterizado porque el hierro está presente en una forma que es soluble en las condiciones de lixiviación con cloruro.
18. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, caracterizado porque el residuo de la lixiviación directa de cinc contiene además los siguientes metales:

- cobre en una cantidad de 0,1 a 1%,
- plomo en una cantidad de 5 a 15%,
- cinc en una cantidad de 1 a 2%.

5 19. El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el método comprende además, antes de la etapa de lixiviación de plata (a), una etapa (a0) de lixiviación de cinc a partir de un concentrado de cinc.

20. Un método para controlar un procedimiento de lixiviación para recuperar plata de un residuo de la lixiviación directa de cinc, en donde el residuo de la lixiviación directa de cinc se somete a lixiviación oxidativa con cloruro para obtener una disolución de lixiviación que contiene plata, comprendiendo dicho método

10 medir la concentración de cloruro de la disolución de lixiviación,
medir el pH de la disolución de lixiviación,
medir el potencial redox durante la lixiviación

15 controlar la concentración de cloruro, el pH y el potencial redox de la disolución de lixiviación basándose en las mediciones de manera que la lixiviación se realice en las condiciones de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.

21. El método de acuerdo con la reivindicación 20, en el que dicho control comprende al menos uno de las siguientes etapas:

20 controlar la concentración de cloruro de la disolución de lixiviación alimentando cloruro de sodio,
controlar el pH de la disolución de lixiviación alimentando piedra caliza o hidróxido de sodio o ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, y/o
controlar el potencial redox controlando el oxígeno o la alimentación de aire al procedimiento de lixiviación.

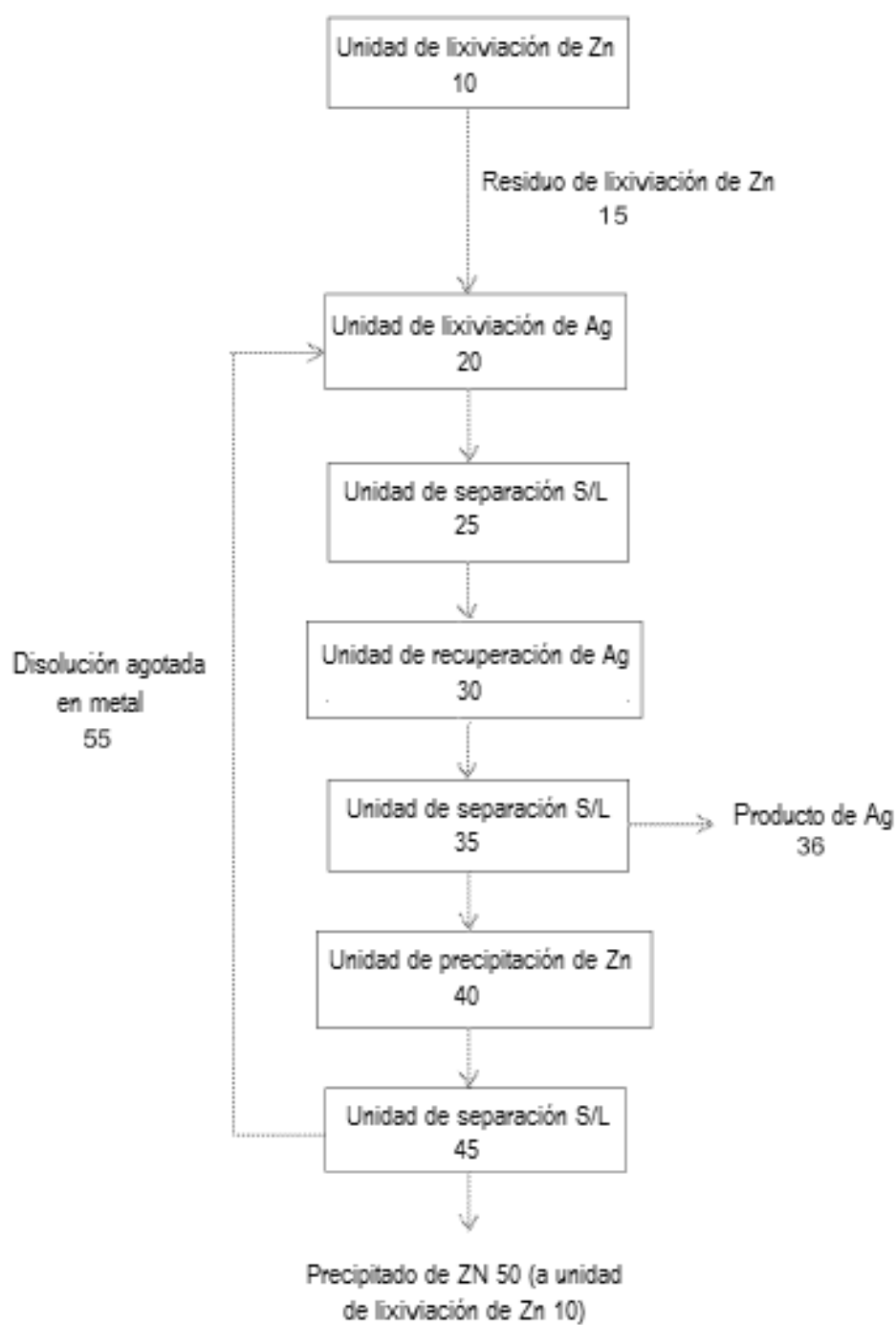


FIG. 1

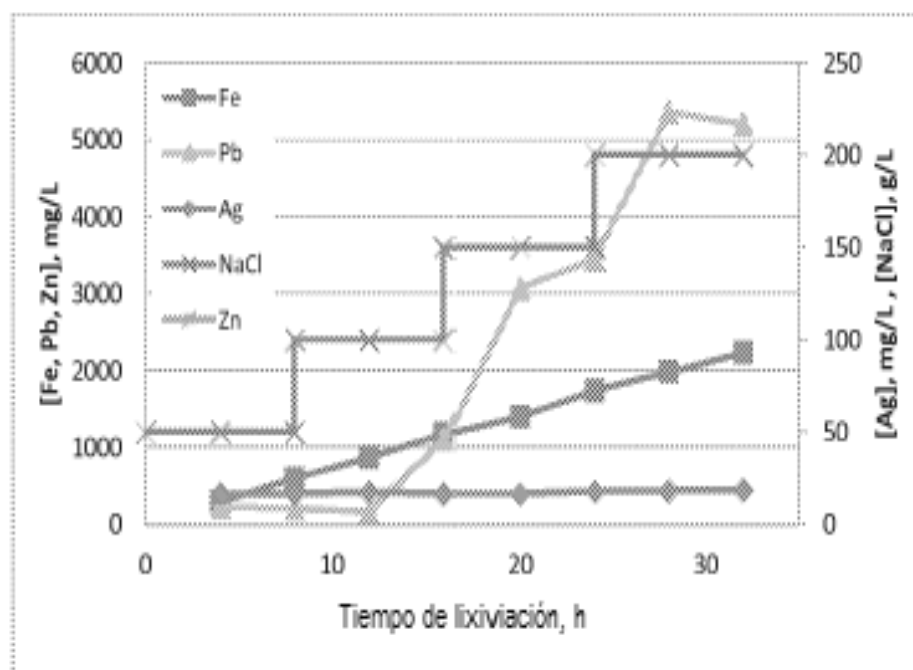


FIG. 2

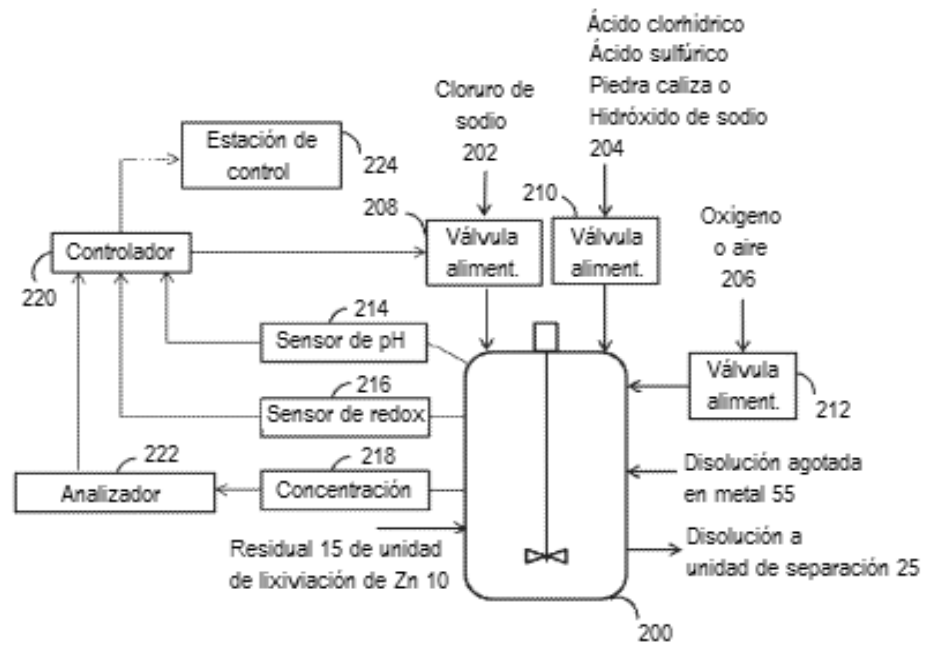


FIG. 3

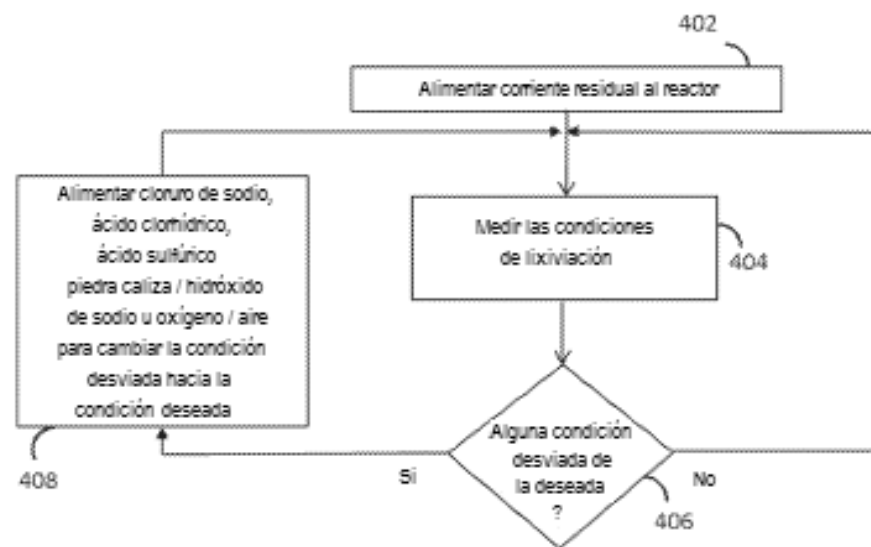


FIG. 4