

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 887 206**

51 Int. Cl.:

C22B 1/00 (2006.01)
C22B 1/02 (2006.01)
C22B 7/00 (2006.01)
C22B 13/02 (2006.01)
C22B 19/30 (2006.01)
C22B 41/00 (2006.01)
C22B 58/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.09.2016 PCT/IT2016/000210**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **20.04.2017 WO17064735**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2016 E 16795442 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.08.2021 EP 3362582**

54 Título: **Método para producir un concentrado que contiene metales, metales raros y metales de tierras raras a partir de residuos generados en la cadena de producción de cinc y concentrado obtenido mediante dicho método**

30 Prioridad:

14.10.2015 IT UB20154661
28.10.2015 IT UB20154943

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.12.2021

73 Titular/es:

ECOTEC GESTIONE IMPIANTI S.R.L. (100.0%)
Via Montegrappa, 133
96100 Siracusa, IT

72 Inventor/es:

IMERITO, ALDO

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 887 206 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 producir un concentrado que contiene metales, metales raros y metales de tierras raras a partir de residuos generados en la cadena de producción de cinc y concentrado obtenido mediante dicho método

5 "Método para producir un concentrado que contiene metales, metales raros y metales de tierras raras a partir de residuos generados en la cadena de producción de cinc y concentrado obtenido mediante dicho método"

10 La presente invención se refiere al campo técnico de la recuperación de metales, metales raros y metales de tierras raras, a partir de residuos producidos en la cadena de producción de cinc metálico. En particular, la presente invención se refiere a la extracción de indio, germanio, plata, cinc, plomo, hierro y cualquier otro metal, metal raro y metal de tierras raras que aparezca en residuos tales como, por ejemplo, lodos químicamente similares a la jarosita y goethita, por transformación en una forma química adecuada para valorarse en los mercados de referencia.

15 En la producción industrial de cinc metálico, además de extraer cinc de las virutas resultantes de la producción de acero, se usa principalmente, como materia prima, blenda (o esfalerita); es decir, un mineral compuesto por sulfuro de cinc. En la matriz del mineral también están contenidos otros elementos, en forma de sulfuros, que pueden separarse y enviarse a líneas de procesamiento especializadas: entre estos, los principales son plomo y plata, ya que la blenda (minerales basados en sulfuro de cinc) y la galena argentífera (minerales basados en sulfuro de plomo) se encuentran con frecuencia en el mismo depósito mineral. En lo que respecta a la presencia de los denominados elementos minoritarios, en la composición de los minerales a partir de los que se extrae el cinc, también pueden estar presentes otros metales, metales raros y metales de tierras raras; la esfalerita, por ejemplo, es el mineral más habitual del que se extrae el iridio, que está presente por lo general en concentraciones que varían de 70 mg/kg a 200 mg/kg; en algunos casos particulares, esta concentración es de 500 mg/kg a 800 mg/kg. Por último, en el mineral usado, está presente hierro, en forma de sulfuro u óxido de hierro, pero este, desde el punto de vista de la producción de cinc, es un elemento molesto en lugar de un factor de cualificación.

20 La materia prima que contiene cinc se somete a una secuencia de tratamientos, por medios térmicos, hidrometalúrgicos y electroquímicos, hasta la producción de cinc metálico. Durante esta secuencia de tratamientos se separan selectivamente plomo, plata y cualquier elemento minoritario y se envían a líneas de procesamiento especializadas. Sin embargo, el hierro se separa habitualmente en forma de sal insoluble y se manipula como desecho. Sin embargo, debido a los rendimientos de extracción y separación de los diferentes elementos, permitidos por los procesos industriales, en los productos de desecho permanecen concentraciones significativas de algunos de los elementos de interés. De hecho, se conoce bien que la industria de la producción de cinc, durante la cadena de procesos de la misma, produce desechos que todavía tienen un contenido significativo de compuestos que contienen cinc y plomo. En estos desechos, también están presentes elementos adicionales tales como indio, germanio, plata y otros posibles metales, metales raros y metales de tierras raras, potencialmente explotables. Por último, estos metales residuales contienen cantidades significativas de compuestos de hierro.

30 Dependiendo de los procesos usados, tales materiales residuales son una mezcla o mixtura de sustancias químicamente similares a la goethita, o la jarosita. Los desechos en forma de goethita son oxo-hidróxidos de hierro ($\text{FeO} \cdot \text{OH}$). Los desechos en forma de jarosita son sulfatos hidratados mixtos, de tipo $M\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, (en donde M representa: H_3O^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Li^+ , o $1/2 \text{Pb}^{2+}$, Zn^{2+}). También están presentes, en menor extensión, sulfuros mixtos de estos mismos metales. Habitualmente, en ambos casos, resultantes de ciclos de extracción/separación por vía húmeda, estos materiales residuales están en forma de lodos que pueden moverse con pala, y por tanto con un contenido variable de agua de imbibición, habitualmente hasta un 35-40 % en peso.

35 En la actualidad, estos materiales residuales, debido a preferencias técnicas o económicas, no se manipulan como productos secundarios sino como residuos: por tanto, deben estabilizarse, volverse inertes y enviarse a un vertedero sanitario. Habitualmente, la cantidad de estos desechos es de 100.000 a 250.000 toneladas/año, dependiendo del lugar de producción. Estas grandes cantidades constituyen un problema medioambiental desde diferentes puntos de vista: los materiales residuales deben tratarse para adecuarse para cumplir los límites para poderse desechar en vertederos, y esta operación supone, debido al tipo de material, la adición de reactivos sólidos. Esto aumenta aún más la cantidad de materiales que ocuparán el volumen de los vertederos. El agotamiento del volumen disponible de vertederos es un problema para la continuidad de las actividades industriales: debido al efecto denominado "NIMBY" (*Not In My Back Yard*, "no en mi jardín trasero"), no solo en Europa y Estados Unidos, sino también en la mayoría de las potencias económicamente emergentes, el desecho en vertederos se ve como la última opción, después de haber implementado el denominado principio de las 3 R (reducir, reutilizar, reciclar). Como consecuencia de esto, la obtención de una concesión para nuevas áreas de vertido es cada vez más difícil. Por otra parte, la concentración de indio, germanio, plata, cinc, plomo, hierro y cualquier otro metal, metal raro y metal de tierras raras, en estos materiales residuales, es tal que cada año, con el desecho en vertederos, se pierden materiales para una mejora potencial, para cada sitio de fabricación, de decenas de millones de euros.

40 La forma química de jarosita o goethita, en la que se producen estos materiales residuales, no permite una extracción sencilla de los elementos potencialmente explotables aunque, sin embargo, debido a los factores económicos y medioambientales que se acaban de informar, la industria está impulsando la investigación para descubrir soluciones

técnica y económicamente viables que pueden usarse para realizar la extracción adicional de metales (o compuestos de los mismos) y para encontrar alternativas a los vertederos.

5 Las líneas de investigación de la bibliografía implican procesos de extracción basados en hidrometalurgia, posiblemente asociados a procesos de tipo pirometalúrgico. Sin embargo, en muchos de estos procesos, indio, germanio, y otros posibles metales raros y metales de tierras raras, debido a la concentración o forma química de los mismos, no pueden extraerse durante los procesos de recuperación de compuestos de plata, cinc, plomo y, posiblemente hierro. Por tanto, incluso con un reprocesamiento de los desechos producidos por la cadena de producción de cinc, se perderían estos elementos de alto valor añadido.

10 El documento de Patente US 2010/0189637 A1 describe un método para tratar residuos que comprenden ferritas de cinc y metales no ferrosos seleccionados entre el grupo compuesto por plomo, plata, indio, germanio y galio o mezclas de los mismos, en forma de óxidos y sulfatos. Este método no proporciona una etapa de calentamiento adicional para retirar el agua cristalina de los residuos de lixiviación antes de una etapa de retirar azufre.

15 Las necesidades de reducir o eliminar la cantidad de lodos inertes de tipo jarosita y/o goethita a enviar a vertederos, para tener un método alternativo que transforme indio, germanio, plata, cinc, plomo, hierro y otros posibles metales, metales raros y metales de tierras raras presentes en estos lodos en compuestos recuperables y explotables, se satisfacen simultáneamente mediante el método de acuerdo con la presente invención, que además proporciona ventajas adicionales que serán evidentes posteriormente.

20 El objeto de la invención, es decir, la materia objeto de la invención, se realiza mediante el método definido en las reivindicaciones adjuntas.

25 Por tanto, el objeto de la presente invención es un método basado, en su conjunto, en la concentración y extracción simultánea, mediante una ruta térmica (por transformación de los mismos en forma química de óxido, sulfuro o una mezcla de estos compuestos), de indio, germanio, cinc, plomo y plata, y otros posibles metales raros y metales de tierras raras presentes en materiales residuales generados por la cadena de producción de cinc tales como, por ejemplo, lodos de tipo jarosita y/o goethita y/o lodos mixtos de procesos de extracción de cinc mediante lixiviación directa.

30 Al mismo tiempo, el método permite la extracción de hierro en forma de hierro metálico con una composición química que varía de acero inoxidable a hierro colado. Por último, de acuerdo con la aplicación del mismo a lodos de tipo jarosita o lodos mixtos producidos por extracción de cinc mediante lixiviación directa, el método permite que se extraigan compuestos de azufre en forma de SO_x y, si fuera apropiado, se usen los mismos para la producción de ácido sulfúrico.

35 En tal método, las operaciones que conducen a concentrar indio, germanio, plata, cinc, plomo, hierro y otros posibles metales, metales raros y metales de tierras raras en lodos de tipo jarosita, goethita y lodos mixtos que resultan de procesos de extracción de cinc por lixiviación directa, son:

- 40 - presecado (si lo hubiera) a una temperatura entre 80 °C y 200 °C;
- 45 - carga del material, obtenido en la etapa previa, en un reactor cerrado adecuado, tal como un horno giratorio o un horno de microondas, y tratamiento térmico hasta una temperatura de 1350 °C, en presencia de un gas portador adecuado para crear un entorno neutro u oxidante;
- uso de un gas portador, seleccionado preferentemente entre nitrógeno, aire, oxígeno o mezclas de los mismos;
- el método de tratamiento térmico hasta 1350 °C en un reactor cerrado puede realizarse en modo "continuo", "semicontinuo" o "discontinuo".

50 De acuerdo con la invención, el reactor cerrado se divide en una primera sección adecuada para asegurar temperaturas hasta 510 °C y una o más secciones sucesivas, adecuadas para asegurar temperaturas hasta 1350 °C.

55 De acuerdo con la invención, el flujo gaseoso que sale de las secciones hasta 510 °C, compuesto principalmente por agua en fase gaseosa, se transporta a un sistema de recuperación de calor y condensación; el flujo de gas que sale de las secciones posteriores hasta 1350 °C, cuando el material tratado contiene lodos de jarosita o mixtos de lixiviación directa, se transporta a un sistema de producción de ácido sulfúrico.

60 Al final de estos pretratamientos térmicos, se obtiene un aumento de la concentración de indio, germanio, cinc, plomo, plata, y posibles metales raros y metales de tierras raras; sin embargo, la matriz en la que están contenidos estos elementos aún no es adecuada para promover una separación efectiva y eficaz de los mismos, particularmente debido al contenido de óxido de hierro.

65 Para separar los elementos de interés de los óxidos de hierro, el material obtenido después del tratamiento hasta 1350 °C se somete a una reacción de reducción con carbono, a temperaturas medias del reactor que varían de 1000 °C a 1850 °C. El reactor en donde se realiza esta reacción de reducción con carbono puede ser, pero no se limita a, un reactor de plasma generado por microondas, un reactor de plasma térmico de arco transferido, un reactor de plasma

térmico de arco no transferido, un reactor de plasma térmico mixto (de arco transferido y arco no transferido), un reactor de tipo EAF, un reactor de inducción.

El material obtenido después del tratamiento hasta 1350 °C, que se somete a la reacción de reducción con carbono, está opcionalmente molido para tener un tamaño de partícula óptimo; posteriormente, este material se suplementa con uno o más reactivos que contienen carbono. En la técnica de este campo específico existen varias formas posibles para definir la cantidad de carbono que se añade al material tratado hasta 1350 °C: de acuerdo con el método descrito, la cantidad de carbono añadida (independientemente del tipo de reactivo usado) es de 1,1 a 3 veces el valor estequiométrico de los óxidos de hierro, expresados como Fe_2O_3 , presentes en el material obtenido por tratamiento hasta 1350 °C. A modo de ejemplo y no de limitación, el carbono se añade en forma de carbón vegetal, coque de carbón, residuos del procesamiento de petróleo o derivados de los mismos, materiales residuales que contienen plástico, o mezclas de los mismos. En una realización particular del método descrito, se da una contribución adicional a la formación de un entorno reductor mediante el uso, simultáneamente con los reactivos descritos anteriormente, de uno o más reactivos en estado físico gaseoso que contienen carbono e hidrógeno tales como, por ejemplo, metano. Si fuera necesario, al material obtenido después del tratamiento hasta 1350 °C y que se somete a una reacción de reducción con carbono a temperaturas medias de reactor que varían de 1000 °C a 1850 °C, se añade un agente corrector del índice de fusión y basicidad; este parámetro, en un material dado, representa la proporción de los contenidos de calcio y magnesio expresados como CaO y MgO con respecto a los contenidos de silicio y aluminio, expresados como SiO_2 y Al_2O_3 , es decir, $(\text{CaO} + \text{MgO}) / (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$. De acuerdo con la presente invención, la posible adición de calcio se realiza usando uno o más compuestos que contienen óxido de calcio o carbonato de calcio, en forma de reactivos industriales o suministrados opcionalmente de un mineral de carbonato de desecho, tal como polvo de mármol, o una mezcla de los mismos.

Una vez se ha preparado la alimentación para la reacción de reducción con carbono, que consiste en el material tratado previamente hasta 1350 °C, el agente reductor y posiblemente el agente corrector del índice de fusión y basicidad, la misma se introduce en un reactor dedicado, que opera en condiciones de estado estacionario a una temperatura media de 1000 °C a 1850 °C.

Durante el proceso de reducción con carbono, los compuestos que contienen indio, germanio, plata, cinc, plomo y otros posibles metales raros y metales de tierras raras se transforman en forma química volátil y se extraen de la matriz, saliendo del reactor por succión a través del conducto que conduce a la sección de tratamiento de gases de escape. Junto con estos compuestos, también se transportan compuestos de azufre, si estuvieran presentes en la matriz alimentada al reactor, en la fase gaseosa. A lo largo de la sección de tratamiento de gas de escape se sitúan sistemas para la separación física/mecánica de los polvos del flujo gaseoso.

Los compuestos transformados en forma química volátil que contienen indio, germanio, plata, cinc, plomo y otros posibles metales raros y metales de tierras raras, transportados en la fase gaseosa, se transforman nuevamente en particulados o polvos sólidos mediante una combinación de disminución de la temperatura y, posiblemente, adición de un gas que contiene oxígeno.

La separación de los particulados o polvos sólidos puede conseguirse mediante el uso de sistemas de separación mecánicos (por ejemplo, ciclones y cámaras de separación), electrostáticos (por ejemplo, filtro electrostático), septo filtrante (filtros físicos de porosidad adecuada) o separación por vía húmeda (por ejemplo, lavadores húmedos) también en combinación entre los mismos. El particulado sólido obtenido en su conjunto es un concentrado enriquecido en indio, germanio, plata, cinc, plomo y otros posibles metales raros y metales de tierras raras, en forma química de óxidos o sulfuros o mezclas de óxidos y sulfuros.

Durante la reacción de reducción con carbono, simultáneamente a los fenómenos resultantes de retirada de indio, germanio, plata, cinc, plomo y otros posibles metales raros y metales de tierras raras, transportados en el flujo gaseoso, se producen fenómenos adicionales: los óxidos de hierro presentes experimentan una reducción química, dando como resultado hierro metálico líquido, que se separa de la matriz líquida remanente y se estratifica en la parte inferior del reactor. Además, los compuestos presentes remanentes, basados en aluminosilicatos, se estratifican en forma líquida en la parte superior del reactor. En una realización preferente del método, estos al menos dos fenómenos se completan en un reactor secundario, siempre mantenido a una temperatura entre 1000 °C y 1850 °C, al que se transfieren los materiales en estado líquido, al final del desarrollo de compuestos volátiles que contienen indio, germanio, plata, cinc, plomo y otros posibles metales raros y metales de tierras raras.

El hierro estratificado se retira del reactor por vertido desde un escape dedicado del reactor primario o secundario, cuando se usa. Del mismo modo, los aluminosilicatos fundidos, definidos operativamente como escoria, se retiran del reactor por vertido desde un escape dedicado del reactor primario o secundario, cuando se usa. El modo de enfriamiento de la escoria vertido se elige basándose en la estructura sólida final a obtener, es decir, amorfa (vitrificada) o cristalina (ceramizada).

En resumen, al final del proceso de reducción con carbono se obtienen tres tipos de productos:

A. concentrado de polvos enriquecido en indio, germanio, plata, cinc y plomo en forma de óxidos, sulfuros o mezcla

de óxidos y sulfuros;

B. hierro metálico, con composición química de hierro colado a acero aleado;

C. escoria vitrificada/ceramizada inerte, basada en aluminosilicatos.

- 5 El producto (A) tiene la forma química adecuada para enviarse de vuelta al proceso de extracción de indio, cinc, plomo, plata y otros elementos explotables.

El hierro metálico (B), con la composición química de hierro colado a acero aleado, se caracteriza y envía al mercado de referencia, basándose en la calidad obtenida.

10

La escoria (C) se caracteriza y envía al mercado de referencia, basándose en la calidad obtenida.

Hasta el momento se ha informado una descripción de tipo general de la invención. Con la ayuda de la Figura 1, y el Ejemplo 1, se informará a continuación una descripción más detallada de una realización de la misma, con el objetivo de conseguir una mejor comprensión del método, objetos, características y ventajas de la misma.

15

La Figura 1 es un diagrama de bloques simplificado y cualitativo de una realización del método de acuerdo con la invención.

20

La Figura 2 muestra el difractograma de rayos X de la escoria inerte basado en aluminosilicatos, obtenido en la realización del método descrito en el Ejemplo 1.

EJEMPLO 1

25

En este ejemplo, se han usado lodos de jarosita cuya composición media se ilustra en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1

Parámetro	Valor	U.M.
Al	0,70	%
Ca	1,3	%
Cd	0,07	%
Cu	0,35	%
Fe	30,1	%
Mg	0,71	%
Pb	4,4	%
S total	10,0	%
SiO ₂	2,6	%
Zn	8,8	%
% H ₂ O	34,00	%

30

En la composición de lodos de jarosita, informada en la Tabla 1, no se informan indio, germanio, plata u otros elementos, ya que en esta etapa los mismos están presentes en concentraciones relativamente bajas.

Las etapas descritas posteriormente están destinadas a concentrar el indio, germanio, plata, cinc y plomo, incluidos en la matriz de sulfatos hidratados, habituales en estos lodos de jarosita, y transformar los mismos en una forma química adecuada para tratarse en líneas de planta que normalmente tratan el mineral o materia prima del que se extrae el cinc, es decir, óxidos, sulfuros o una mezcla de óxidos y sulfuros.

35

Se secó una alícuota de muestra de lodo de jarosita a 110 °C para retirar el agua de imbibición; a partir del material obtenido de ese modo, se retiraron 500 gramos de muestra, que se trataron en un horno giratorio pero, alternativamente, puede usarse un horno de microondas, a una temperatura controlada, para retirar selectivamente el agua de cristalización y compuestos de azufre.

40

La etapa posterior al secado a 110 °C implica tratar el material en un intervalo de temperatura de 110 °C a 510 °C. Esta etapa da como resultado la deshidroxilación de los lodos de jarosita, con desarrollo de agua en fase gaseosa. El flujo gaseoso desarrollado de ese modo se transporta, recondensa y recoge. En términos técnicos, esta etapa coincide con la eliminación del agua de cristalización. El secado y la eliminación del agua de cristalización se realizaron por separado con el único propósito de definir experimentalmente estas dos etapas del método, pero pueden llevarse a cabo simultáneamente, en un intervalo de temperatura de la temperatura ambiente a 510 °C.

45

5 La siguiente etapa del tratamiento térmico cubre un intervalo de temperaturas que puede variar de 510 °C a 1350 °C. En este intervalo de temperaturas, los sulfatos presentes en los lodos de jarosita se descomponen con desprendimiento de SOx en fase gaseosa y los compuestos remanentes en el sólido se convierten en óxidos. El flujo gaseoso desarrollado de ese modo se transporta a sistemas de captura para análisis y se envía a una planta para producción de ácido sulfúrico.

10 En el ejemplo descrito, el intervalo de temperatura usado en esta segunda etapa es de 510 °C a 1000 °C: considerando la composición de la muestra usada, no todos los sulfatos presentes se descomponen en este intervalo de temperatura y, por tanto, se espera detectar un contenido de azufre residual en el material al final del tratamiento. En la siguiente Tabla 2, se informa el análisis elemental de la jarosita secada a 110 °C y del material tratado a 1000 °C.

Tabla 2

		Jarosita a 110 °C	Jarosita tratada a 1000 °C
Parámetro	U.M.	Valores descubiertos	Valores descubiertos
Ag	mg/Kg	207	242
Al	mg/Kg	6884	8139
AS	mg/Kg	7789	18230
Ba	mg/Kg	6148	9485
Ca	mg/Kg	12723	7634
Cd	mg/Kg	577	716
Co	mg/Kg	12	23
Cr	mg/Kg	332	727
Cu	mg/Kg	3407	3999
Fe	mg/Kg	300711	363041
Gd	mg/Kg	46	58
In	mg/Kg	256	297
K	mg/Kg	3153	3156
Mg	mg/Kg	3583	1168
Mn	mg/Kg	5783	8482
Mo	mg/Kg	57	117
Nb	mg/Kg	360	144
Ni	mg/Kg	31	344
Pb	mg/Kg	43946	52334
S	mg/Kg	100332	63096
Se	mg/Kg	46	17
Si	mg/Kg	25677	25872
Ti	mg/Kg	797	786
Zn	mg/Kg	87610	106740
Zr	mg/Kg	31	78

15 Puede observarse que se obtiene una primera concentración de indio, con respecto al lodo sin tratar, que es similar a la presente habitualmente en la esfalerita.

20 El material obtenido después del tratamiento a 1000 °C se usa para preparar la alimentación de la siguiente sección de tratamiento. Para extraer del material indio, germanio, plata, cinc y plomo en forma de óxidos, sulfuros o mezcla de óxidos y sulfuros, se realiza una fuerte reacción de reducción a alta temperatura. Para la consecución de las condiciones de reducción se usa un reactor con un plasma de arco transferido, que también permite usar como fuente de carbono para la reducción, además de los reactivos tradicionales, desechos o restos con alto contenido de carbono.

La alimentación del reactor con un plasma de arco transferido puede formarse mezclando el material tratado a 1000 °C, carbono y carbonato de calcio. Al final del tratamiento en el reactor de plasma de arco transferido, se obtienen tres tipos de productos:

- 5 • mezcla de polvos enriquecida en indio, germanio, plata, cinc y plomo en forma de óxidos, sulfuros o mezcla de óxidos y sulfuros;
- hierro metálico, con la composición química de hierro colado a acero aleado;
- escoria vitrificada/ceramizada inerte, basada en aluminosilicatos.

10 En la siguiente Tabla 3 se muestran los elementos principales que componen la mezcla de polvos.

Parámetro	U.M.	Valores descubiertos
Ag	mg/Kg	759
Cd	% en peso	0,38
Cu	% en peso	0,16
Gd	mg/Kg	7
Ge	mg/Kg	227
In	mg/Kg	632
Nb	mg/Kg	311
Ni	mg/Kg	169
Pb	% en peso	20,2
Ti	mg/Kg	212
Zn	% en peso	32,7
Zr	mg/Kg	11

Tabla 3

15 Como resultado de los tratamientos, puede observarse que la concentración de indio es comparable a la encontrada en esfalerita de alta concentración de este elemento. Además, elementos tales como germanio y niobio, que en las etapas previas aún no se encontraban en una concentración significativa, están presentes en la mezcla de polvos a concentraciones muy altas.

20 También se descubre un efecto significativo de concentración para la plata, así como para plomo y cinc.

En análisis por XRD (difracción de rayos X) y microscopía electrónica SEM-EDXS confirma que los polvos están compuestos predominantemente por una mezcla de óxidos y sulfuros de los elementos principales indicados en la tabla. Las concentraciones obtenidas para estos elementos, junto con la forma química de los mismos (mezcla de óxidos y sulfuros), hace este material adecuado para enviarse de vuelta al tratamiento de extracción de cinc y otros elementos, junto con las materias primas usadas habitualmente (por ejemplo, mineral de esfalerita).

30 En la siguiente Tabla 4 se indican los análisis de caracterización de la escoria en este ejemplo: en este caso, se elige usar las condiciones de enfriamiento adecuadas para un producto vitificado.

Tabla 4

Parámetro	U.M.	Valores descubiertos
Si	mg/Kg	261576
Na	mg/Kg	119306
Fe	mg/Kg	108712
Al	mg/Kg	80667
Ca	mg/Kg	47397
K	mg/Kg	10666
Ti	mg/Kg	6970

(continuación)

Parámetro	U.M.	Valores descubiertos
Ba	mg/Kg	5137
Mn	mg/Kg	4789
Mg	mg/Kg	1563

La matriz obtenida está en realidad vitrificada, según se confirma mediante análisis de XRD (difracción de rayos X): el instrumento detecta una matriz totalmente amorfa, como se muestra en la Figura 2.

- 5 Cambiando las condiciones de enfriamiento de este fundido, es posible obtener una escoria ceramizada (es decir, con una organización cristalina de la matriz), con la misma composición química. En ambos casos, el material resultante es una materia prima secundaria con un valor comercial intrínseco y un mercado de referencia.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir térmicamente un concentrado sólido - básicamente exento de hierro - enriquecido en sus contenidos de indio, germanio, cinc, plata, plomo y opcionalmente otros metales, partiendo de materiales residuales producidos por la cadena de producción de cinc, tales como lodos de jarosita y/o goethita y/o lodos mixtos obtenidos de los procesos de extracción de cinc por lixiviación directa, con la producción simultánea de una aleación de hierro con una composición química de hierro colado a acero aleado y de un producto inerte con una estructura física de amorfa vitrificada a cerámica cristalizada, en donde el material residual que se trata se somete a las siguientes operaciones:
- secado opcional a una temperatura comprendida entre 80 °C y 200 °C;
 - calentamiento del material, opcionalmente seco, a una temperatura comprendida en el intervalo de 110-510 °C en un horno cerrado, con emisión desde el horno de un flujo aeriforme predominantemente compuesto por agua;
 - calentamiento adicional, a una temperatura menor o igual que 1350 °C, con un aumento en concentración y en forma química de óxidos, sulfuros o una mezcla de los mismos, de indio, germanio, cinc, plata, plomo y opcionalmente otros metales, sin embargo en una matriz aún no adecuada para permitir su separación efectiva y eficaz debido a los altos contenidos de óxidos de hierro, y con emisión desde el horno, cuando el material tratado contiene lodos de jarosita o mixtos obtenidos de la lixiviación directa, de un flujo de compuestos de azufre en forma de SOx;
 - tratamiento reductor con carbono del producto resultante, opcionalmente molido, en un reactor de reducción con carbono, a temperaturas de 1000 °C a 1800 °C, en presencia de una cantidad de carbono comprendida entre 1,1 y 3 veces el valor estequiométrico de los óxidos de hierro expresados como Fe₂O₃ y opcionalmente de un agente corrector del índice de fusión y basicidad, concebido como una proporción entre los contenidos de calcio y magnesio expresados como CaO y MgO y los contenidos de silicio y aluminio, expresados como SiO₂ y Al₂O₃, es decir, (CaO + MgO) / (SiO₂ + Al₂O₃), con el desarrollo consiguiente de compuestos de indio, germanio, cinc, plata, plomo y opcionalmente de otros metales en forma química volátil;
 - transformación de los compuestos volátiles de metales contenidos en el gas de escape en material particulado sólido o polvos, por disminución de la temperatura de los gases de escape y adición opcional de un gas que contiene oxígeno, y por uso de un sistema de reducción, estando la totalidad del material particulado sólido o de los polvos un concentrado - básicamente exento de óxidos de hierro - enriquecido en indio, germanio, cinc, plata, plomo y opcionalmente otros metales en forma química de óxidos o sulfuros o mezclas de óxidos y sulfuros;
 - transformación simultánea, por efecto de la reducción con carbono a alta temperatura, de los óxidos de hierro en aleación de hierro metálica líquida, con una composición de hierro colado a acero aleado, que se separa de la matriz líquida remanente que está estratificada en la parte inferior del reactor, y del agente corrector del índice de fusión y basicidad que se separa de la matriz líquida remanente que está estratificada en la parte superior del reactor en forma de escoria líquida basada en aluminosilicatos;
 - recogida de la aleación de hierro líquida situada abajo y de la escoria líquida situada arriba mediante escapes dedicados del reactor con separación, por tanto, de la aleación de hierro y de la escoria inerte amorfa (vitrificada) o cristalina (ceramizada) de acuerdo con los métodos de enfriamiento de la escoria vertida;
 - envío del concentrado enriquecido en indio, germanio, cinc, plata, plomo y opcionalmente otros metales, en forma de óxidos y/o sulfuros y/o mezclas de los mismos, a aparatos convencionales para separación de estos metales en ausencia básica de hierro, con su consiguiente recuperación y explotación;
 - envío de la aleación de hierro y de la escoria inerte vitrificada/ceramizada a los respectivos mercados de referencia de acuerdo con su calidad.
2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los otros metales que se extraen son metales raros o metales de tierras raras.
3. El método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el calentamiento a 110-510 °C y el calentamiento adicional a una temperatura menor o igual que 1350 °C se realizan en un horno giratorio, o en un horno de microondas.
4. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el flujo aeriforme que sale del horno, donde el material opcionalmente seco se ha calentado a 110-510 °C, compuesto predominantemente por agua en su estado aeriforme, se transporta a un sistema para recuperación de calor y condensación.
5. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el entorno neutro u oxidante se obtiene mediante un gas elegido entre el grupo que comprende nitrógeno, oxígeno, aire y combinaciones de los mismos.
6. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el flujo de SOx que sale del reactor durante el calentamiento a una temperatura menor o igual que 1350 °C, cuando el material tratado contiene lodos de jarosita o mixtos que provienen de la lixiviación directa, se usa para la producción de ácido sulfúrico.
7. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el reactor para realizar el tratamiento reductor con carbono se elige entre el grupo que comprende reactor de plasma de microondas, reactor de plasma de arco térmico no transferido, reactor de plasma térmico mixto (arco transferido y arco no transferido), reactor EAF y reactor de inducción.

- 5 8. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde en el tratamiento reductor con carbono se añade carbono en una forma elegida entre el grupo que comprende carbón vegetal, coque, residuos que contienen plásticos, gases que contienen carbono e hidrógeno en su molécula, y mezclas de los mismos.
9. El método de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el gas que contiene carbono e hidrógeno en su molécula es metano.
- 10 10. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los sistemas de separación de los gases de escape de los compuestos volátiles de indio, germanio, cinc, plata, plomo y opcionalmente otros metales se eligen entre el grupo que comprende sistemas mecánicos, sistemas electrostáticos, sistemas que usan un septo de filtración y sistemas de separación por vía húmeda.
- 15 11. El método de acuerdo con la reivindicación 10 en donde los sistemas mecánicos son ciclones y/o cámaras de separación, los sistemas electrostáticos son filtros electrostáticos, los sistemas que usan un septo de filtración son filtros físicos porosos y los sistemas por vía húmeda son lavadores húmedos.
- 20 12. El método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la separación de la aleación líquida de hierro, con una composición química de hierro colado a acero aleado, y de la escoria inerte líquida se realiza en un reactor secundario.
13. El método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 12, en donde el calentamiento adicional hasta 1350 °C en horno cerrado se realiza continuamente, en "semicontinuo" o en "discontinuo".

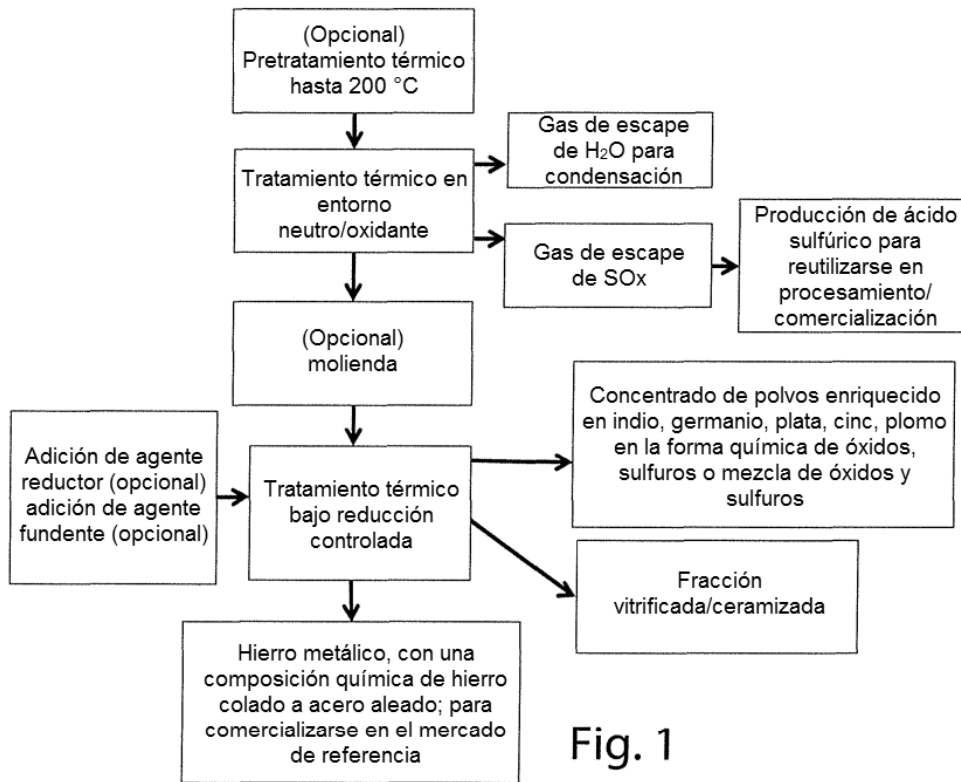


Fig. 1

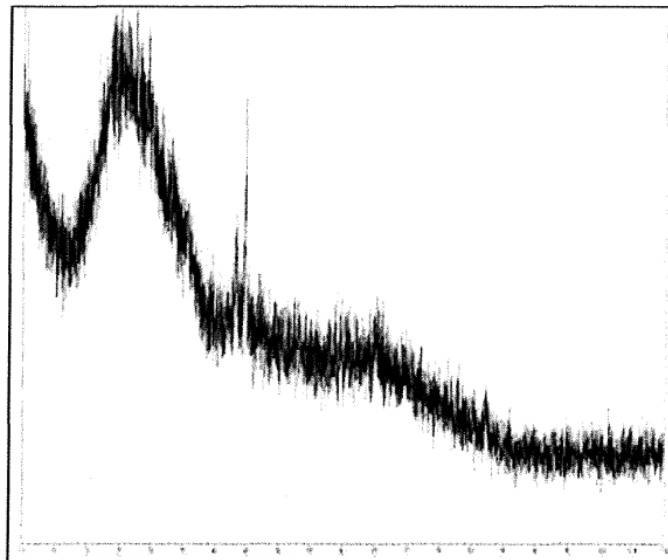


Fig. 2