

10

produzca ninguna pérdida apreciable de zinc y mas en particular se refiere el invento a un procedimiento pirometalúrgico perfeccionado para reducir el contenido en cadmio de dichos materiales, sin pérdidas substanciales de zinc, de tal modo, que pueden obtenerse de los mismos productos de un alto grado de zinc por los métodos de fundición usuales y corrientes.

15



2

20

El cadmio y el zinc son elementos metálicos muy semejantes por sus propiedades físicas y químicas. En efecto, en la industria del zinc y en los libros de texto de la metalurgia es muy frecuente considerar y tratar ambos metales como muy afines entre sí. En todos los procedimientos pirometalúrgicos para la extracción del zinc, el cadmio sigue al zinc, por lo cual no es posible separar ambos metales. Por consiguiente, la presencia de un porcentaje relativamente pequeño de cadmio en un mineral de zinc u otro material zincífero, impide la producción pirometalúrgica de los mismos de materias que contengan el zinc en alto grado, tales como el zinc metálico, el óxido de zinc, el polvo de zinc, etc., y que se hallen substancialmente libres de cadmio.

25

30

25

El cadmio y el plomo son técnicamente los contaminantes mas comunmente reconocidos en los minerales de zinc y de sus concentrados. Ademas, suelen hallarse presentes en los minerales de zinc ciertos metales, tales como el estaño, antimonio, bismuto etc. Cantidades a-

40

preciables de estos metales contaminativos, especialmente el cadmio, llegan a introducirse en el producto resultante de la recuperación del zinc, contaminando así el producto zincífero obtenido por dicha operación. Una gran cantidad de concentrados de zinc que contienen porcentajes substanciales de cadmio y hasta un 5 % de

45

plomo pueden destinarse a la fundición del zinc, pero, según parece, hasta ahora no se ha propuesto ningún método pirometalúrgico completamente satisfactorio para realizar una separación o eliminación substancial del cadmio y del plomo, sin pérdidas apreciables de zinc, de tal naturaleza que permita la subsiguiente producción de materiales que contengan el zinc en alto grado.

50



55

el objeto principal del presente invento consiste en constituir un tratamiento pirometalúrgico para los materiales zincíferos que contengan cadmio, durante cuya realización se separa del metal tal cantidad de cadmio por volatilización, sin pérdidas substanciales de zinc, que el material así tratado es de un contenido en cadmio suficientemente bajo para la obtención de un producto zincífero en alto grado de dicho material mediante los procedimientos pirometalúrgicos empleados corrientemente para la recuperación del zinc. En general, la eliminación substancial de todo el cadmio del material zincífero por la práctica del presente invento realizará al mismo tiempo una eliminación esencial del plomo y de otros metales contaminativos

60

65

70

análogos que pueden también hallarse presentes en el material. Siendo el invento particularmente ventajoso para permitir la obtención de productos en alto grado zincíferos de materiales de esta clase, pero de un alto contenido en cadmio, puede aplicarse con buenos resultados para la eliminación del plomo, del plomo y del cadmio o de cualquier otra clase de metales contaminativos semejantes. Y como quiera que en la práctica del invento todos esos metales parecen ejercer una acción semejante, se describe el invento en esta Memoria con referencia más particular a la eliminación del plomo y del cadmio, empleándose en el curso de la misma así como en las reivindicaciones anejas esos dos elementos metálicos de una manera genérica, quedando por consiguiente comprendidos entre ellos todos los demás metales de acción semejante.

75

80



85

una acción semejante, se describe el invento en esta Memoria con referencia más particular a la eliminación del plomo y del cadmio, empleándose en el curso de la misma así como en las reivindicaciones anejas esos dos elementos metálicos de una manera genérica, quedando por consiguiente comprendidos entre ellos todos los demás metales de acción semejante.

90

El invento se basa sobre nuestro descubrimiento de que cuando se aglutina un metal zincífero que contiene cadmio y plomo calcinándolo en un horno en presencia de un agente colorante, tiene lugar una eliminación muy substancial de cadmio y plomo sin pérdidas apreciables de zinc. La calcinación colorante de minerales para la recuperación de cloruros metálicos volátiles es un hecho bien conocido por sí mismo y ha sido por ello propuesto para la recuperación del plomo y zinc de los minerales compuestos. El cloruro de zinc se volatiliza más fácilmente que los cloruros de cadmio y de plomo

95

100

105

y en los métodos de cloratación pirometalúrgicas sugeridos hasta ahora, los tres metales, cuando se hallan presentes en el mineral, son susceptibles de recuperarse por volatilización. Teniendo en cuenta el contenido en zinc relativamente alto comparado con los contenidos en cadmio y plomo, de los materiales zincíferos en cuestión, parece a primera vista impracticable efectuar por la calcinación clorante cualquier eliminación

110



substancial del cadmio y plomo sin realizar simultáneamente una eliminación esencial mas amplia del zinc. En su consecuencia, dicha calcinación, como era de esperar y hasta la aglutinación por la calcinación en un alto horno, de un material zincífero en presencia de un agente clorante, producirán valiosas pérdidas del zinc por evaporación.

115

120

El único rasgo característico de nuestro invento consiste en el hecho de que operando en las condiciones peculiares del alto horno de calcinación para el aglutinado, la presencia de una cantidad apropiada de un agente clorante promueve selectivamente la eliminación por volatilización del cadmio y plomo sin volatilización apreciable del zinc. Este fenómeno ha

125

dado lugar a numerosas investigaciones y su explicación mas probable parece ser la de que en presencia del vapor acuoso y del aire, (característica en la aglutinación en el alto horno de calcinación), la acción del agente clorante sobre un compuesto de zinc oxidado consiste en for-

130

135

mar un cloruro de zinc que no es volatil en las condiciones generales, pero que se descompone probablemente en óxido de zinc y óxido hidroclórico. Por el contrario, la presencia de vapor acuoso y aire no parece modificar la acción esperada del agente clorante sobre los compuestos de cadmio y plomo. Que esta sea o no la verdadera explicación, no podemos asegurarlo de un modo

140



145

cierto, pero el hecho es que en una aglutinación clorante en un alto horno de calcinación de un material zincífero que contenga cadmio y plomo, estos metales se volatilizan por selección con respecto al zinc, haciendo así posible una reducción muy esencial en el contenido en cadmio y plomo del material zincífero sin inconvenientes o pérdidas sensibles de zinc.

150

Basándose en este descubrimiento nuestro invento consiste en someter el material zincífero que contiene plomo y cadmio o uno de ambos metales a una operación aglutinante dentro de un alto horno de calcinación en presencia de una cantidad adecuada de un agente clorante. Si bien hemos especificado particularmente dicha

155

operación puede emplearse para la práctica del invento cualquier tratamiento pirometalúrgico que posea las características de la referida aglutinación. Las condiciones características esenciales de la operación son: un caldeo intenso, pero de corta duración, del material zincífero en presencia del vapor acuoso, aire y un agente clorante, y la separación de los productos gaseo-

160

165

ses de la operación del material zincífero en condiciones que impidan esencialmente la condensación de cualquier clase de cloruros metálicos.

170

El agente clorante debe distribuirse uniformemente a través del material zincífero para obtener el mejor contacto reactivo con todo el plomo y cadmio que aquel contenga. Mas como quiera que la cantidad de cadmio y plomo a eliminar es relativamente pequeña y casi nunca superior al 5 %, la proporción requerida de agente clorante lo ha de ser también, lo cual viene a dificultar el problema de su distribución uniforme a través del material.

175



Hemos observado que puede asegurarse una distribución uniforme muy favorable agregando el agente clorante al material zincífero en forma de un líquido, como por ejemplo, una disolución acuosa de un cloruro soluble.

180

El invento se aplica particularmente al tratamiento de los concentrados flotantes, los cuales se someten primeramente a una desulfatación ordinaria o tratamiento por calcinación que se llevarán a cabo en cualquier aparato apropiado de esta clase.

185

Nosotros preferimos efectuar esta calcinación de manera que no quede mas que un 2 a un 3 % aproximado de sulfuro en el producto calcinado. Podrá dejarse, sin embargo, en el mismo, si se desea, un mayor porcentaje de sulfuro, utilizandolo luego como agente de combustión o combustible en el subsiguiente tratamiento por la calcinación en el alto horno.

190

195

La calcinación clorante del invento puede efectuarse ventajosamente en una máquina aglutinadora del sistema Lloyd-Dwight dotada con el equipo de dispositivos mezcladores, trituradores y separadores que se emplean comunmente en este caso. El concentrado calcinado u otro

200

material zincífero adecuado se mezcla con carbón u otro agente combustible de acuerdo con la práctica que se sigue usualmente para una operación aglutinadora en un aparato del sistema Lloyd -

205

Dwight. De ordinario, nosotros empleamos un 5 % aproximado de su peso de polvo fino de antracita o cok, proporción que puede variar según los casos.



210

puede emplearse cualquier agente clorante apropiado para la practica del invento. Si se hace uso de un cloruro soluble tal como el de sodio, como agente clorante, se agregará conforme al invento al material zincífero una solución acuosa del cloruro. Como la carga que ha

215

de ser aglutinada debe contener un porcentaje tal de humedad libre que le dé la debida consistencia con la máxima porosidad, la adición de la disolución acuosa del agente clorante no debe mojar excesivamente el material zincífero que se

220

hallará en un estado inicial suficientemente seco. En general, el contenido en humedad libre de la carga preparada para la aglutinación variará entre un 10 y un 30 % según la clase del material zincífero. En la práctica del invento,

225

para un concentrado flotante calcinado con el em-

239

pleo de cloruro de sodio como agente clorante, hemos obtenido resultados satisfactorios con un contenido en humedad de la carga preparada para la aglutinación de 16 a 22 % o en general de un 20 % aproximado. Cuando el material zincífero que

235



haya de ser tratado por el invento sea ya un producto aglutinado, como ocurre en la reaglutinación, ha dado buenos resultados un contenido en humedad de la carga preparada para la aglutinación de 14 a 18 % o en general alrededor de un 16 %, empleándose el cloruro de sodio como agente clorante.

240

La cantidad de éste último empleada en la práctica del invento debe exceder ligeramente de la requerida para convertir en cloruros los metales contaminativos presentes en el material zincífero. Debe evitarse un gran exceso de agente clorante, puesto que hemos podido

245

comprobar en la práctica que el empleo de una cantidad de agente clorante mucho mayor que la requerida para convertir en cloruros los metales contaminativos determina una perjudicial pérdida de zinc. En la práctica, empleando el cloruro de sodio como agente clorante empleamos aproxima-

250

madamente un 2,5 % de su peso del cloruro para los materiales zincíferos que contengan hasta un 5 % de dichos metales.

255

Para aglutinar debidamente en una operación Dwight-Lloyd se requiere un estrato poroso de carga. En la práctica del invento hemos observado que la porosidad uniforme de la

260

265



270

275

280

285

carga es aún mas importante y esencial que cuando se aglutina solamente para la aglomeración. La capa de carga, no solamente debe tener la conveniente porosidad requerida para una buena aglutinación, sino que debe ser de una densidad substancialmente uniforme aún cuando esté floja. También hemos podido observar la conveniencia de controlar el tamaño de los trozos de carga entregados a la máquina aglutinadora, porque cuando esta aglutinación se practica para eliminar los metales contaminativos, el núcleo de un trozo grande no reaccionará con la misma facilidad que el de otro trozo mas pequeño. Esta regulación o control del tamaño de los trozos no es necesaria cuando se practica la aglutinación solamente por aglomeración, puesto que solamente las superficies de esos trozos necesitan fundirse entre sí para formar aglomerados adecuados. un buen control del tamaño de los trozos puede asegurarse mezclando convenientemente la carga en un aparato de un tipo con el que se obtenga mas bien un producto flojo y suelto que denso y compacto. Para comunicar a una carga que de otro modo resultaría demasiado densa y compacta las requeridas condiciones en cuanto a su tamaño y soltura, se obtendrán buenos resultados cribándola, como ya se ha practicado, haciendo pasar la mezcla preparada para la aglutinación a traves de una criba vibratoria de seis mallas antes de entregarla a la máquina aglutinadora.

La operación del aglutinado se rea-

290

1

296



2

300

305

310

315

liza del modo usual y corriente. Es esencial, sin embargo, producir un aglutinado uniforme y poroso para obtener la máxima separación del plomo y el cadmio. La aspiración en la caja de aire de la máquina aglutinadora está regulada para hacer pasar una cantidad suficiente de aire a través de la carga, de tal manera que el producto descargado por el extremo de la máquina no salga por consiguiente calentado al rojo y humeante.

Una eliminación muy eficaz del cadmio y del plomo se realiza por medio de una sencilla operación aglutinadora en un alto horno de calcinación en presencia de una cantidad apropiada de agente clorante. Así, por ejemplo, un mineral de sulfuro calcinado con un contenido aproximado en zinc de 57.7%, 1.6% de plomo y 0.25% de cadmio, después de sometido a una sencilla operación sin pérdidas apreciables de zinc, dió alrededor de 0,23% de plomo y 0,06% de cadmio. Pero el producto aglutinado por esta sencilla operación contenía aún en un alto grado el cadmio y el plomo para producir materiales altamente zincíferos. Sometido luego a una segunda aglutinación con adición de carbón y un agente clorante como en el primer aglutinado, el contenido en plomo quedó reducido a un 0.01% y el de cadmio a un 0,003%, sin pérdidas apreciables de zinc. Con el producto de esta segunda operación se obtuvo un zinc metálico con un contenido en zinc de 99.99 +% fundiendo aglomerados de cok en un horno de retorta vertical con elimina-

320 ción del plomo. Tratado en un horno ordinario de volatilización de varias retortas, como un horno ordinario de oxidación de rejilla sistema Wetherill, este material aglomerado dos veces produce un zinc metálico o un óxido de zinc, respectivamente de un alto grado.

325 Como otro ejemplo de la práctica del invento demos a continuación los siguientes resultados obtenidos con concentrados flotantes calcinados que contenían aproximadamente 65 % de zinc, 5 % de plomo y 0,12 de cadmio. Aglutinados estos concentrados por su calcinación en el alto horno sin la adición de un agente clorante, ----- dieron un producto de los siguientes contenidos en cadmio y plomo



Cadmio 0,08 % Plomo 2.5 %

335 Pero cuando estos concentrados calcinados se aglutinaron conforme al presente invento, con la adición de un agente clorante (2 1/2 de cloruro de sodio) el producto aglutinado dió los siguientes contenidos en cadmio y plomo, sin pérdidas apreciables de zinc:

Cadmio 0.02 % Plomo 1,7 %

345 El producto aglutinado fué triturado, calibrado y aglutinado por segunda vez con la adición de un agente clorante (2 1/2 % de cloruro de sodio) antes de la segunda aglutinación, obteniéndose un producto con los siguientes contenidos en cadmio y plomo sin pérdidas apreciables de zinc:

Cadmio 0.02 % Plomo 0.64 %

350

Este producto aglutinado por segunda vez fué reducido en una retorta vertical del modo antes descrito, acusando el análisis de la producción del zinc metálico un 99.99 ± % de zinc.

355

El plomo volatilizado, el cadmio y otros metales análogos contaminativos pueden ser recuperados en forma de vapores haciendo pasar los gases de escape procedentes de la máquina aglutinadora a través de un colector de vapores de forma adecuada, como por ejemplo, un embudo de lona, un precipitador electrostático u otro dispositivo análogo. Los vapores pueden ser luego tratados para la separación y recuperación de su contenido en metal y cloro.

360



365

Una vez descargado el aglomerado de la máquina aglomeradora es conveniente hacerlo pasar a través de un triturador de rodillos y sobre una criba oscilante formada por dos cedazos uno encima de otro, el superior, de $\frac{1}{2}$ malla y el inferior de $\frac{1}{4}$ de malla. Los orificios de $\frac{1}{2}$ malla a excepción de los superiores de $\frac{1}{4}$ deben emplearse para el fondo o piso del hogar en la operación aglutinadora. Los que excedan de $\frac{1}{2}$ malla y los que atraviesen los orificios de $\frac{1}{4}$

370

375

de malla son los productos finales y si su contenido en cadmio y plomo es suficientemente bajo, pueden ser directamente utilizados para la recuperación de un zinc comercial. Pero si éste producto final contuviera todavía un alto grado de cadmio o plomo, se le hará pasar a través de

380

un triturador de rodillos, entregándole al mezclador en unión de un carbón adicional y de un agente clorante para una segunda operación aglutinadora.

386

La pureza de los productos del zinc comercial se gradúa conforme a sus contenidos en cadmio, plomo y hierro. La Sociedad norteamericana para la comprobación o ensayo de materiales ha adoptado en los Estados Unidos la siguiente especificación para el zinc metálico (peltre):



390

	Alto grado	Inter-medio	Latón especial	Seleccionado	Prima Western
Cadmio de no mas de	0.07 %	0.50 %	0.50 %	0.75 %	sin limite
395 Plomo, con no mas de	0.07 %	0.20 %	0.60 %	0.80 %	1.60 %
Hierro, con no mas de	0.03 %	0.03 %	0.03 %	0.04 %	0.08 %

400

Si bien estos grados son las especificaciones oficiales, las distinciones comerciales son: Alto grado virgen, redestilado, latón especial y prima Western. La clase alto grado virgen comprende el producto fabricado por Franklin N.J., minerales con los métodos pirometalúrgicos y el fabricado con otros minerales zincíferos, por medio de procedimientos electrolíticos.

405

410

Aplicando el presente invento al tratamiento de minerales de los que hasta ahora solamente han podido obtenerse bajos grados de zinc metálico, por los métodos pirometalúrgicos, hemos podido eliminar el cadmio, plomo y otros metales contaminativos con tal extensión que pudo

415

producirse un zinc metálico igual en pureza al metal virgen de alto grado en un horno del tipo corriente provisto de varias retortas.

420

La única ventaja técnica y de importancia comercial de este invento es que constituye un tratamiento pirometalúrgico eficaz y sencillo para la reducción económica del contenido en cadmio de los materiales zincíferos, sin pérdidas substanciales de zinc, a un costo tan

425



430

bajo, que pueden obtenerse productos zincíferos en alto grado por los métodos de fundición usuales empleados hasta ahora, tales como los hornos ordinarios de retorta de destilación para producir el zinc metálico y los hornos del tipo Wetherill para la producción del óxido de zinc. Si bien la eliminación substancial, tanto del plomo como del cadmio del material zincífero es

435


de capital importancia para la producción de materiales de un alto grado zincífero, la necesaria reducción del contenido de cadmio ha presentado un problema técnico mas serio que la reducción requerida del contenido de plomo. Que

440

nosotros sepamos, esos tratamientos pirometalúrgicos de los que se ha dispuesto comercialmente hasta ahora no realizan la reducción necesaria del contenido de cadmio, es decir, de un 0.1 % a 0.003 % o menos del material zincífero para la producción con el mismo de materiales de un alto grado de zinc. El presente invento tiene, por consiguiente, un alto valor comercial puesto que permite la elaboración por los procedimientos de

445 fundición usuales hasta ahora en dicha materia
de productos en alto grado zincíferos de los ma-
teriales en bruto que contienen este metal y que
hasta el presente no han sido destinados a este
fin.

1
450 Si bien el cloruro de sodio puede
parecer a primera vista el agente clorante mas
apropiado y económico para la práctica de este
método, hemos descubierto, sin embargo, en el
curso de profundas y cuidadosas investigaciones
prácticas acerca de éste método, que el cloruro

455

de sodio y otros cloruros similares de elementos
capaces de formar fuertes bases, reaccionan de
tal modo en el decurso de la operación aglutina-
dora, que hacen inservible una gran proporción
del cloro presente para su acción perseguida pa-
ra la cloratación del cadmio o del plomo. Por

460 esta causa es casi siempre necesario, cuando se
emplea el cloruro de sodio como agente de clora-
tación, someter el material zincífero a dos o
mas tratamientos consecutivos de aglutinación y
465 cloratación antes de reducir suficientemente el
contenido en cadmio para permitir la producción
de materiales zincíferos en alto grado por los
procedimientos corrientes pirometálúrgicos segui-
dos hasta ahora para la recuperación del zinc.

470 Nuestro invento que se basa en el
descubrimiento anterior, comprende, por lo tanto,
la operación de someter el material zincífero a
un tratamiento térmico en presencia de un agente
de cloratación y de vapor acuoso en condiciones

475

favorables de basicidad para la eficaz utilización de los compuestos ácidos del cloro para la cloratación del cadmio y de otros metales contaminativos. Tales condiciones de basicidad se realizan, de preferencia, evitando la formación de productos de reacción fuertemente básicos,

480

tales como el óxido de sodio. Esta operación puede efectuarse ventajosamente agregando cloruro de zinc, de preferencia en forma de una disolución acuosa del mismo, al material zincífero, o cloratación una pequeña parte del zinc en el ma-

485



terial zincífero, bien antes del tratamiento térmico o durante su desarrollo, por medio de reactivos que no den una reacción fuertemente básica.

490

Cuando haya de formarse un producto de reacción fuertemente básica las condiciones de basicidad que constituyen la característica del invento deben desarrollarse asociando al material zincífero (por reacción o de otro modo) una sustancia ácida conveniente o un producto de reacción susceptible de neutralizar en producto de reacción fuertemente básica y permitiendo de esta suerte la utilización eficaz del agente clorante.

495

Este rasgo característico del invento, puede llevarse a cabo en la práctica de diferentes modos. A continuación vamos a describir, aunque con fines meramente ilustrativos, la práctica que seguimos actualmente y a la que damos preferencia para el tratamiento de una concentración flotante de zinc que contenga aproximadamente 65 % de zinc, de 3 a 5 % de plomo y al-

505

510

rededor de 0.12 % de cadmio, de conformidad con el principio esencial del invento. Se somete primeramente el concentrado a un tratamiento ordinario de de-sulfatación o calcinación en cualquier aparato apropiado de calcinación. Esta última no necesita llevarse hasta el fin, puesto que algunos residuos de sulfido-sulfuro sirven de combustible para la siguiente aglutinación sustituyéndose así una cantidad equivalente de carbón. El concentrado calcinado se mezcla

515



luego con una proporción conveniente de carbón y una disolución de cloruro de zinc que contenga la conveniente cantidad de agua y de cloruro de zinc. Cuando el concentrado haya de calcinarse

520

por completo, la adición de un 5 % de su peso de polvo de antracita o de cok menudo dará buenos resultados, como ha podido observarse en la práctica. La cantidad de agua empleada debe

525

ser tal que dé a la mezcla resultante la debida consistencia. Puede decirse que la mejor consistencia a este fin, será la que dé un máximo grado de porosidad con suficiente fuerza de estructura para evitar los desmoronamientos del

530

material cuando dicha mezcla se somete a la aspiración descendente en una máquina aglutinadora del sistema Dwight Lloyd. En este ejemplo particular, la carga preparada para la aglutinación contiene aproximadamente un 30 % de su peso en agua. Una cantidad suficiente de cloruro de

535

zinc debe hallarse presente en la mezcla para formar un pequeño exceso del cloruro sobre el

540

que se requiere teóricamente para cloratar todo el cadmio y el plomo del material zincífero. El empleo del cloruro de zinc en un gran exceso, mayor del requerido para cloratar dichos metales, es perjudicial, puesto que determina una pérdida sensible de zinc. En el ejemplo que estamos examinando un 5 % de su peso de cloruro de zinc dará buen resultado.

545



550

Las operaciones de la mezcla y tratamiento térmico del invento pueden practicarse ventajosamente en un aparato aglutinador del sistema Dwight Lloyd dotado con el equipo de dispositivos mezcladores, trituradores y cribadores que se emplean comunmente con el mismo.

555

La mezcla debe continuarse hasta obtener un producto mas bien flojo o suelto que denso y compacto. La operación aglutinadora debe practicarse para producir un material poroso y uniforme y poderse obtener la máxima separación del cadmio y plomo.

560

La aspiración en la caja de aire de la máquina aglutinadora está regulada para extraer una cantidad suficiente de aire a través de la carga, de tal manera que el producto aglutinado descargado por el extremo de la máquina no esté calentado al rojo ni humeante. El vapor volatilizado puede juntarse por cualquier método apropiado y recuperarse su contenido en cadmio, plomo y zinc.

565

Estos dos primeros metales pueden recuperarse haciendo pasar el vapor a una disolución acuosa y sustituyendo el plomo y el cadmio por el zinc. Si se

570

desea, la solución resultante de cloruro de zinc puede ser reintegrada a la operación aglutinadora para su nuevo empleo, auxiliándola con la adición de una pequeña cantidad de cloruro de zinc nuevo o de otra materia adecuada que contenga zinc, tal como sucloruro, para compensar las pérdidas de cloro.

575



580

Una eliminación muy sustancial del cadmio y del plomo se efectúa mediante una sola operación de aglutinación y cloratación desarrollada del modo anteriormente descrito. Así por ejemplo, tomando como punto de partida un concentrado flotante calcinado que contenga aproximadamente 65 % de zinc, 3 a 5 % de plomo y alrededor de 0.12 % de cadmio, un solo tratamiento de aglutinación y cloratación practicado del modo descrito dará un producto aglutinado del mismo contenido substancial en zinc y con menos de

585

0.025 % de cadmio y de 0.1 % de plomo. Empleando el cloruro de sodio como agente de cloratación, según antes se ha dicho, deben practicarse por lo menos dos operaciones consecutivas de

590

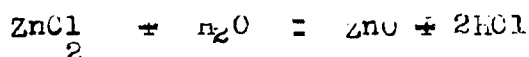
cloratación y aglutinación para efectuar la reducción en el contenido de cadmio y plomo del mismo concentrado calcinado que se efectúa en una sola operación de cloratación y aglutinación conducida de acuerdo con la práctica antes expresada.

595

Los resultados perfeccionados alcanzados por la práctica del invento son debidos a la acción como agente de cloratación del cloruro de zinc en la ausencia de productos fuer-

600 temente básicos. En nuestro sentir, durante la
operación aglutinadora, el cloruro de zinc, el
óxido de zinc y el agua presentes en la mezcla
sujeta al tratamiento, reaccionan formando un
605 oxiclорuro de zinc. Este cuerpo no es estable
a la temperatura alcanzada durante la aglutina-
ción y probablemente se disocia en óxido de
zinc y en ácido hidroclórico. La reacción
final, prescindiendo de los grados intermedios
puede expresarse por la siguiente ecuación:

610



615

El ácido hidroclórico formado de
este modo no solamente clorata el cadmio y el
plomo sino también mayor cantidad de zinc. El
cloruro de cadmio y el de plomo se volatilizan
y extraen de la carga mientras que el cloruro
de zinc vuelve a convertirse en óxido de zinc
y en ácido hidroclórico como se representa en
la ecuación anterior. Así, pues, por la prác-
tica del invento el cadmio y el plomo se vola-
tilizan como cloruro sin que lo haga ninguna
620 cantidad apreciable de cloruro de zinc, apesar
de que esta substancia posee una presión de va-
por mas alta que el cloruro de cadmio o el de
plomo.

625

La excelente acción del cloruro
de zinc como agente de cloratación para separar
el cadmio y el plomo del material zincífero,
creemos nosotros que puede atribuirse a las si-
guientes causas: Primero, a su fuerte atracción
630 química por el agua; segundo, al hecho de ser

un gran fundente y tercero, al hecho de poderse hidrolizar fácilmente y formar un óxido que no es fuertemente básico.

635 La fuerte atracción química del cloruro de zinc por el agua aumenta la cantidad de ésta última necesaria para alcanzar la conveniente consistencia de la carga zincífera preparada para la aglutinación. Es también un hecho muy significativo que el empleo del cloruro de zinc no solamente requiera el uso de agua adicional para alcanzar la debida consistencia, sino que este agua no es extraída durante la aglutinación hasta alcanzar una temperatura mas alta. Esta adición de agua a la carga preparada para la aglutinación presenta las tres ventajas siguientes:



640

650

655

660

a) Se retarda la desecación del estrato, especialmente en su parte inferior, manteniéndose así la debida consistencia por mas tiempo. Esto explica el hecho de que el empleo del cloruro de zinc haga posible en la práctica obtener un aglutinado mas uniforme.

b) Se hace posible la formación de ácido mas hidrocórico por la hidrólisis del cloruro de zinc, representándose la reacción por la ecuación anterior.

c) El aumento de la hidrólisis del cloruro de zinc ocasionada por la adición de agua hará, pues, disminuir las pérdidas de zinc por volatilización.

El hecho de ser el cloruro de zinc

665

un gran fundente, favorece, en nuestro sentir, la separación o desprendimiento del cadmio de algunos minerales en los cuales está íntimamente mezclado con el zinc.

670



28

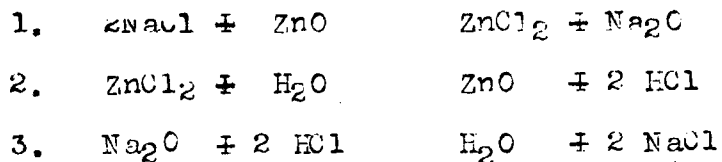
675

En la hidrólisis del cloruro de zinc, representada en la ecuación anterior, resulta un óxido (ZnO) que no es fuertemente básico y ácido hidroclicórico que es un poderoso agente de cloratación. Debido a la ausencia de todo producto de reacción fuertemente básico, el ácido hidroclicórico resultante de la hidrólisis del cloruro de zinc puede aprovecharse en gran parte, sino totalmente para la cloratación del cadmio y del plomo. Por otra parte, cuando se hace uso del cloruro de sodio como agente de cloratación el ácido hidroclicórico, cuando se forma como un producto de reacción intermedio, es neutralizado por lo menos parcialmente por el óxido de sodio (que es también un producto de reacción intermedio) y una fuerte base.

680

La acción del cloruro de sodio como agente de cloratación puede resumirse en las siguientes ecuaciones:

685



690

Examinando estas ecuaciones, se observa que, además del efecto perjudicial del producto intermedio de reacción fuertemente básico formado, hay que tener presente otro factor muy importante, a saber, la velocidad de la

690

reacción. Empleando el cloruro de zinc como agente de cloratación, conforme a nuestro invento, solamente se necesita una reacción (cloruro de zinc y agua) para formar el ácido hidrocórico, es decir, el agente activo de cloratación.

700



Sin embargo, si se hace uso del cloruro de sodio como tal agente, la reacción (1) preliminar y relativamente baja debe tener lugar antes de que pueda formarse el cloruro de zinc necesario para la segunda reacción, retardándose así la cloratación final del cadmio y del plomo.

705

Se demuestra la importancia del factor tiempo comparando por ejemplo dos aglutinados sucesivos en los que se emplee $2 \frac{1}{2}$ de cloruro de sodio con otro aglutinado en el que se haga uso de un 5 % de cloruro de sodio. El primer procedimiento ofrece una eliminación de

710

impurezas mucho mejor que el segundo. Esto obedece indudablemente, entre otras razones, al hecho de que en el primer caso el tiempo de la reacción es doble que en el último. El mismo efecto favorable de aumentarse el tiempo en la

715

reacción se obtiene en la práctica de este invento elevando la velocidad de reacción a consecuencia de eliminarse la reacción preliminar (ecuación anterior 1) resultante del empleo del cloruro de zinc como agente de cloratación.

720

Es evidente que en cualquier cloratación o aglutinación de un material zincífero, el agente de cloratación empieza por formar cloruros de los metales empleados, incluidos

720

el zinc, el cadmio y el plomo. La cantidad empleada de cloruro de zinc es relativamente grande debido a la preponderancia de este metal sobre los otros de material zincifero y la cloratación de los otros metales por esta primera reacción es incompleta. Como se ha dicho anteriormente,

730

creemos nosotros que el cadmio y el plomo remanentes se cloratan a expensas del cloruro de zinc rero, si como en el presente invento, se aseguran la presencia del cloruro de zinc y la ausencia de productos fuertemente básicos, puede realizarse con una sola operación de cloratación y aglutinación una eliminación substancialmente completa de los porcentajes usuales y corrientes de los metales contaminativos.

730



740

La importancia del agua en las reacciones necesarias para una cloratación eficiente, ha sido ya explicada. Desde un punto de vista físico, el agua es necesaria para obtener la requerida porosidad uniforme del estrato. Durante la aglutinación se produce una inevitable tendencia del fondo del estrato a secarse antes de terminarse la operación. Esto se traduce usualmente por un aglomerado mas pobre en la parte del fondo del estrato que en la superior. Rero es evidente que puede disminuirse este efecto aumentando en la carga la cantidad de agua.

740

750

Desde un punto de vista químico, el agua es esencial porque reacciona con el cloruro de zinc para formar ácido hidrociorico y óxido de zinc, sirviendo así al doble proposito de facilitar

755

la cloratacion del plomo y del cadmio, por la produccion del ácido hidrociorico y de reducir las pérdidas de zinc al convertir el cloruro de zinc volátil en oxido de zinc no volátil. Conforme a la acción de la ley de las masas, es evidente que pueden aumentarse estos efectos favorables, aumentando tambien la cantidad de agua en la carga.

760



765

El empleo del cloruro de zinc como agente de cloratacion permite hacer uso de una cantidad relativamente mayor de agua en la carga preparada para la aglutinación, como antes se ha dicho. Hemos observado, además, que puede agregarse a dicha carga una cantidad relativamente mayor de agua, sin hacerla por ello demasiado pastosa o pulposa en perjuicio de la suficiente porosidad durante el aglutinado posterior, si se restringe el trabajo mecanico de la mezcla a lo absolutamente necesario para asegurar una mezcla conveniente del material zincífero, el combustible el agua y los reactivos.

770

En la práctica, el aumento de trabajo empleado para la mezcla de la carga, debe disminuirse reduciendo el tiempo de mezcla y modificando el método usual seguido hasta ahora de mezclar la carga para la aglutinación. Así, pues, disminuyendo el tiempo de duración de la mezcla en un mezclador de muelas sistema Werner-Heidegger de tres minutos a uno se logra un aumento substancial en el contenido de agua de la carga. Igualmente, modificando un mezclador Dwight-Lloyd para acortar

775

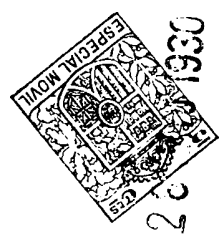
780

785

790

la trayectoria de la mezcla y haciendo uso de un estrato relativamente hueco, puede aumentarse considerablemente el contenido permisible de agua de la carga, mucho mas que si se hace la mezcla en un molino de buelas o en el mezclador usual y corriente Dwight-Lloyd. El uso del estrato hueco permite en cierto grado la rotación de la mezcla lo que produce la formación de lupias o terrones. Se ha visto tambien la

795



800

posibilidad de impedir esta formación de lupias aumentando la velocidad de las paletas. La formación de anillos de mineral húmedo en los espacios entre las paletas puede ser vencida o bien ensanchándolas o aumentando su número.

805

La eficiencia de variar el contenido en agua de la carga modificando el trabajo realizado por la mezcla, es diferente según los distintos minerales. En general, será mayor con un mineral de partículas muy finas, tal como un concentrado flotante, y será substancialmente insignificante tratándose de concentrados de mas peso o magnéticos.

810

La cantidad conveniente de agua que debe incorporarse a la carga preparada para la aglutinación, dependera de la composición química del mineral o de otro material zincífero, del grueso de las partículas de dicho mineral, del procedimiento de mezcla y del agente de cloratacion que se emplee. Tratando un concentrado flotante calcinado, como antes se ha dicho, la carga

815

preparada para la aglutinación debe contener un

820

50% de su peso en agua, mientras que en un tratamiento de mayor peso relativo o de un concentrato magnético, la cantidad permisible de agua incorporada a la carga debe ser pequeña y no pasar de un 5% de su peso. Se ha visto que es perjudicial mojar el material zincífero antes de la preparación de la carga mezclada para la aglutinación. Se ha observado también que esto ocurre aun cuando el material vuelva a secarse antes de la operación de mezcla.

825



830

Otro factor que nos parece influir materialmente en la eficiencia de la eliminación del cadmio y del plomo, es la duración de la combustión o encendido en la operación aglutinadora. Claro es que hasta ahora se ha venido creyendo que la duración de la combustión ha de ser suficiente para que se encienda por completo la parte superior del estrato y todo el tiempo que excediera de ese período se consideraba innecesario. Nosotros, por nuestra parte, hemos podido observar la ventaja de prolongar la combustión de la carga de aglutinación mas allá del tiempo necesario para encender la capa superficial; pero el período mas favorable para esta operación dependerá del aparato de combustión que se emplee. También hemos hallado una importante mejora para la eliminación del cadmio y del plomo sextuplicando el período de encendido con relación al requerido para inflamar la parte superior de la carga.

835

840

845

La eliminación del cadmio y del plomo, de acuerdo con el invento, debe realizarse mediante el empleo de agentes de cloratación di-

850 diferentes del cloruro de zinc, si bien este último puede formarse en algunos casos antes de la operación del tratamiento térmico o al mismo tiempo que ella. De este modo, el cloruro de zinc puede formarse clorotando una parte del zinc del material tratado. Esto puede realizarse de un modo conveniente, especialmente cuando se trate de minerales oxidados o calcinados agregando ácido hidroclicórico diluido al material zincífero en lugar de la disolución acuosa de cloruro de zinc de que antes se ha hecho mención. El ácido hidroclicórico puede formarse en el material zincífero agregando a este ácido sulfúrico y cloruro sódico, en cuyo caso reaccionará parcialmente el primero sobre el segundo formando sulfato sódico y ácido hidroclicórico. Claro es que el óxido de sodio puede formarse subsiguientemente por la descomposición térmica del sulfato de sodio durante la posterior operación aglutinante, pero esta descomposición pone simultáneamente en libertad el trióxido sulfúrico y el dióxido sulfúrico, cuya acidez tiende a reducir la basicidad debida a la formación del óxido de sodio y a neutralizar sus efectos deletéreos. Por otra parte, el ácido sulfúrico forma igualmente sulfato de zinc con el óxido de zinc presente en el material zincífero. Este sulfato de zinc se descompone durante la aglutinación subsiguiente en óxido de zinc, una base de fuerza moderada y trióxido y dióxido sulfúricos, ácidos fuertes. Estas reacciones establecen con-



880

diciones que impiden que el producto intermedio fuertemente básico de la reacción (óxido de sodio) disminuya la eficiencia del agente de cloratación. Es evidente que en virtud de estas

885

reacciones ultimamente examinadas puede emplearse el sulfato de zinc (como sustituto del ácido sulfúrico) con cloruro de sodio u otro cloruro alcalino o terroso-alcalino para constituir el agente activo de cloratación en condiciones incapaces de impedir al cloro presente que ejerza su acción requerida de cloratación.

890



895

uéngase en cuenta que el cloruro de sodio se menciona en el párrafo anterior únicamente por vía de ejemplo y que esta base del invento no se limita al mismo, puesto que pueden emplearse otros cloruros alcalinos o terroso-alcalinos, tales como los de calcio y bario y sus similares. Entiéndase también que puede hacerse uso de otros ácidos diferentes del sulfúrico que den substancialmente los mismos resultados finales en la operación de la aglutinación.

900

-o- N O T A -o-

905

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta patente de VEINTE años, son los siguientes.

910

1º.- Un procedimiento para eliminar el cadmio y sus similares del material zincífero por el tratamiento térmico, caracterizado por el hecho de llevarse a cabo este tratamiento térmico del material en presencia de

cantidades cuidadosamente reguladas de un agente de cloratación y de vapor acuoso y por controlarse dicho tratamiento selectivamente para volatilizar el cadmio sin pérdidas apreciables de zinc.

919

2º.- un procedimiento, según lo reivindicado en el punto 1º, en el cual el tratamiento térmico se efectúa en un horno de calcinación.

920



3º.- un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, en el cual el tratamiento térmico se lleva a cabo en una atmósfera de oxidación.

925

4º.- un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores en el cual el material se calienta en presencia de un agente apropiado de combustión, tal como el aire.

930

5º.- un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, en el cual se somete el material a dos o mas operaciones de aglutinación.

935

6º.- un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, en el cual se lleva a cabo la operación en condiciones de basicidad favorables a la utilización efectiva de los compuestos ácidos del cloro para cloratar el cadmio.

940

7º.- un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, en el cual se conduce la operación en condiciones incapaces de formar productos de reacción fuertemente básicos.

945

3,

8º.- un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, en el cual el agente de cloratación empleado consiste en una disolución acuosa de cloruro de sodio, de cloruro de zinc, de ácido hidroclicórico, de ácido sulfúrico y un cloruro, tal como el de sodio, de sulfato de zinc y un cloruro tal como el de sodio etc.

950



MAY 1930

9º.- un procedimiento, según lo reivindicado en los puntos anteriores, en el cual se hace primeramente poroso en alto grado el material a tratar, agregando agua al cuerpo del mismo, con un empleo mínimo de trabajo, para asegurar la buena distribución del agua a través de dicho material.

955

10.- mejoras en el tratamiento de los materiales zincíferos que contienen cadmio.

960

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de treinta y dos hojas, escritas por una sola cara.

Madrid, 28 de mayo de 1930.

P. A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder