



286 946

286946

# MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una

PATENTE DE INTRODUCCION

por DIEZ años en España, por "METODO DE RECUPERACION DE ZINC A PARTIR DE MATERIALES ZINCIFEROS"

a favor de

Companhia Mercantil e Industrial INGA

domiciliado en Rio de Janeiro, Brasil

"1a"



286946

Esta invención se relaciona con un procedimiento de extracción de zinc de minerales formados por silicato de zinc u otros silicatos solubles, o que los contengan, por medio de hidrometalurgia.

5 Actualmente, el mineral que ordinariamente se emplea para la extracción de zinc es el sulfuro (blenda o esfalerita), mediante piro-metalurgia o hidrometalurgia. En una menor escala, se usan también el carbonato de zinc (esmitsonita o calamina) y el óxido de zinc (zincita).  
10 Debe recordarse que bajo el nombre general de calamina (nombre mineralógico del silicato de zinc), se agrupan corrientemente varios minerales de carbonato de zinc con diferentes proporciones de silicato de zinc.

La hidrometalurgia del zinc partiendo de minerales de zinc ofrece serias dificultades cuando los minerales contienen algunos silicatos solubles susceptibles de producir, al lixiviarse, soluciones conteniendo del 2 al 3% de sílice soluble, aproximadamente. Esto se debe a la  
15 formación de ácido silícico durante el lixiviado de ácido sulfúrico. El ácido silícico ha de ser eliminado antes de tratarse la solución que contiene sulfato de zinc, a fin de eliminar impurezas que reducen considerablemente la eficacia de la corriente eléctrica durante la  
20 siguiente electrolisis. La eliminación de la sílice puede llevarse a cabo sólo mediante la neutralización de la solución, formándose entonces un gel de sílice difícil de filtrar.

Para el tratamiento de tales minerales se usan varias técnicas a fin de evitar la dificultad últimamente mencionada. Una de ellas es el  
25 lixiviado inverso, en el que la carga de la solución electrolizada que contiene ácido sulfúrico libre se vierte gradualmente sobre la pulpa de mineral, controlándose cuidadosamente el valor del pH a fin de evitar la disolución de los silicatos solubles, no extrayéndose por consiguiente el  
30 complemento de zinc. Otra técnica consiste en precipitar conjuntamente sílice e hidróxido férrico partiendo del ion férrico del propio mineral e añadido como sulfato ferrico obtenido por tratamiento de desechos de



286946

5      -hierro con parte de la solución electrolizada, seguido de la oxidación de hierro bivalente mediante dióxido de manganeso. Otra técnica, cuando se usa mineral de blenda, especialmente cuando el mineral de blenda contiene ganga de cuarzo, consiste en controlar convenientemente la -  
tostación a fin de evitar la formación de silicatos solubles. Esto -  
requiere un control muy preciso de la temperatura de tostación.

10      Sin embargo, cuando el mineral de zinc contiene una proporción relativamente elevada o incluso predominante de silicatos solubles, no puede adoptarse ninguna de estas técnicas porque las resultantes soluciones contendrían una concentración demasiado elevada de ácido silícico. Bajo estas circunstancias, el único procedimiento consiste en -  
graduar el mineral por flotación para eliminar el constitutivo silicatado. Este método se usa por un gran productor de zinc, Rhodesia-Braken Hill Development Co., que produce unas 70 toneladas por día. El silicato de zinc así separado no se ha usado hasta ahora por falta de un  
15      método de lixiviado práctico. Deseamos insistir sobre este punto y por consiguiente citamos una frase del libro "Hydrometallurgy of Base Metals" de George D. Van Arsdale (página 17, McGraw-Hill Book Company, Inc, Primera Edición, 1953): "Los minerales de carbonatos y silicatos  
20      están todavía por manipular con completo éxito y quizá un método de lixiviado resultará algún día adecuado para tratarlos".

25      La presente invención está particularmente destinada a la manipulación de minerales de silicatos solubles de alto grado por medio de un método de lixiviado extremadamente simple. La invención resulta igualmente satisfactoria con minerales de silicatos solubles de bajo grado, tales como los actualmente usados en la hidrometalurgia del -  
zinc, durante la fase de obagulación de la sílice.

30      La principal ventaja de la presente invención es la de que permite la manipulación, mediante hidrometalurgia, de minerales de zinc que contienen silicatos solubles, que se encuentran muy abundantemente en la naturaleza y ofrecen unos grados de zinc relativamente



10 ABR

280946

altos (40% e incluso más). Otra ventaja de la invención es la de permitir el directo lixiviado de tales minerales mediante un método simple y económico. Otras ventajas podrán deducirse de la descripción del método que más adelante se ofrece.

5 El uso de minerales de zinc conteniendo silicatos solubles ha ofrecido siempre unas tentadoras posibilidades para la hidrometalurgia en vista de su relativa abundancia en la naturaleza, altos grados de zinc y su fácil ataque por soluciones de ácido sulfúrico en las concentraciones ordinariamente adoptadas en los métodos hidrometalúrgicos, es decir unos 100 a 300 gramos de  $SO_4H_2$  por litro.

10 Se han usado varios coagulantes en un intento de coagular la sílice en forma filtrable. El hidróxido férrico es el que ha recibido la máxima atención.

15 Sin embargo, se han presentado siempre dos grandes obstáculos, independientemente de las proporciones de hierro o métodos de tratamiento que se empleasen: una filtración demasiado lenta y una cantidad de precipitado excesivamente grande, causantes de la retención de sustanciales cantidades de sulfato de zinc durante el acondicionamiento de soluciones que contienen concentraciones de 20 gramos por litro, o más, de sílice soluble.

20 Examinando las pasadas investigaciones en este terreno, nos hemos encontrado con resultados que distan mucho de ser alentadores. Sin embargo, durante nuestros trabajos de investigación hemos descubierto que con la adición de proporciones relativamente pequeñas de sulfato aluminico (aproximadamente del 40 al 90% en relación con la sílice soluble), se lograban unas filtraciones extraordinariamente rápidas, al tiempo que las cantidades de precipitados eran plenamente satisfactorias. Hemos descubierto también que rebasando cierta proporción de sulfato aluminico, se producía poca o ninguna reducción en la cantidad de precipitado; por el contrario, tenía lugar un incremento

30



286946

gradual en la cantidad de precipitado o masa del filtro a ser filtrarse la proporción de sulfato aluminico; al mismo tiempo, se observaban -  
unas óptimas velocidades de filtración. La mejora que reporta el uso  
de sulfato aluminico como coagulante se comprenderá mejor si recorda-  
mos que la Rhodesia-Broken Hill Development Co. ha de graduar sus mi-  
nerales a fin de eliminar la mayor parte de los silicatos solubles, e  
incluso así encuentra dificultades en la operación de eliminar la sí-  
lice que inevitablemente entra en solución. En las instalaciones de  
esa compañía, la granulación de la sílice, después del lixiviado del mi-  
neral, se hace por medio de hidróxido férrico con neutralización de la  
solución y calentamiento a 60°C aproximadamente. El acondicionamiento  
de la sílice se considera satisfactorio cuando pueden filtrarse 250  
ml de la suspensión en 8 minutos a través de un embudo Büchner de 10  
cm de diámetro aproximadamente. Carecemos de información en cuanto al  
vacío y la clase de papel filtrante usados en la prueba.

Hemos tratado por nuestro método un mineral que contenía un  
25% de sílice, del cual un 95% aproximadamente era soluble en un 5%  
de ácido sulfúrico. Se añadió del 40 al 60% aproximadamente de sulfato  
aluminico conteniendo un 17,5% de  $Al_2O_3$  en relación con la sílice del  
mineral. El tiempo de lixiviado y acondicionamiento totalizó 30 mi-  
nutos, a una temperatura de 95 a 100°C. Filtraciones de 300 ml de la  
suspensión requirieron unos 2 minutos solamente. Se usó un embudo -  
Büchner del mismo diámetro, con un papel filtrante S & S de cinta -  
azul, y una reducción a una presión de 25 cm de mercurio. Se computó  
el tiempo hasta que se agrietó la masa.

Bajo las condiciones anteriormente mencionadas, es decir -  
usando una solución de ácido sulfúrico al 5%, 30 minutos de lixiviado  
y acondicionamiento, a una temperatura de 95 a 100°C y con un mineral  
de un 46% de Zn y un 24,7% de  $SiO_2$ , cernido a través de una criba de  
200 mallas, se obtuvieron masas filtradas pesando cinco veces más que



2860

la cantidad de mineral usada. El zinc recuperado del mineral empleado fue aproximadamente un 90% cuando se lavó la masa con un 50% de agua en relación con el peso del mineral. Bajo estas circunstancias, el porcentaje de sílice soluble en la solución filtrada fue más o menos constante, aproximadamente a 0,5 gramo por litro. Con un acondicionamiento más prolongado del precipitado (1 a 2 horas), la proporción de sílice soluble declinó a 0,4 y 0,35 gramo por litro, respectivamente.

Asimismo, se observó que la velocidad de filtración y el volumen del precipitado eran influenciados por la cantidad de hierro en solución durante el tratamiento de lixiviado. Cuanto más elevada era la concentración de hierro en la solución antes de la coagulación, mayor era la cantidad de sulfato aluminico a añadir a fin de mantener constante la velocidad de filtración.

Se observó igualmente que durante el lixiviado la temperatura había de ser lo más elevada posible a fin de permitir una rápida neutralización del ácido, así como un lapso más corto entre la adición de la carga total de mineral por un lado y la obtención de la coagulación de la sílice y un pH de 4,0 aproximadamente, por el otro. Si se usan temperaturas inferiores, se requiere más tiempo para alcanzar un pH de 4,0 y por consiguiente para que empiece la coagulación de la sílice. Descubrimos también que el pH de coagulación actúa en función de la concentración de sulfato aluminico en la solución; para cualquier concentración de sulfato aluminico, es siempre necesario alcanzar un pH determinado para la coagulación, aproximadamente de 3,5 a 4,0. A temperaturas inferiores, es difícil alcanzar rápidamente el pH requerido; sin embargo, la coagulación puede alcanzarse mediante neutralización con piedra caliza. Pueden usarse temperaturas superiores a 70°C, si bien es preferible usar una comprendida entre 90 y 100° C.

Un detalle interesante observado fue que el radical  $SO_4$ , existente en el sulfato aluminico, puede usarse para atacar al silicato de



86940

zinc; esto se observó determinando la cantidad de zinc recuperada en relación con la cantidad de ácido sulfúrico usada.

A fin de ilustrar estos extremos, se ofrecen seguidamente algunos ejemplos.

5

Ejemplo I

Composición del mineral.-- ZnO, 58,4%; SiO<sub>2</sub>, 24,7%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,18% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,90%.

10

La prueba realizada mostró que durante el lixiviado se disolvió el 30% del óxido aluminico, el 20% del óxido férrico y el 95% de la sílice contenidos en el mineral, aproximadamente. Tales porcentajes fueron determinados por análisis sobre una parte alícuota tomada antes de la coagulación de la sílice.

15

Tratamiento.-- 5% de ácido sulfúrico conteniendo las cantidades de sulfato aluminico (17,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mostradas en la siguiente tabla; el mineral fue manipulado a 95-100°C, manteniéndose esta temperatura durante 30 minutos después de la coagulación.

20

Filtración.-- Filtración de 300 ml de la suspensión a través de un embudo Büchner de 10 cm aproximadamente de diámetro, con papel filtrante S & S de cinta azul; reducción a una presión de 25 mm de mercurio; tiempo computado hasta agrietarse la masa filtrada.

25

Se intentó filtrar una suspensión neutralizada a la que no se había añadido ningún sulfato aluminico; el tiempo de filtración fue superior a 4 horas. Añadiendo varias cantidades de catión férrico como coagulante, los tiempos de filtración fueron algo más cortos, variando entre hora y media y tres horas.

30

10 27 1933



286946

Experimento	Porcentaje de sulfato aluminico en relación con la sílice del mineral.	Tiempo de filtración	Peso de la masa, g	Peso de la masa/peso del mineral.
1 .....	16.8	15 m .....	160	6.7
2 .....	21	10 m .....	160	6.7
3 .....	25	17 m.....	160	6.7
4 .....	30	13 m.....	140	5.8
5 .....	34	13 m.....	130	5.4
6 .....	42	12 m. 30 S..	125	5.2
7 .....	50	12 m. 30 S..	120	5.0
8 .....	58	11 m. 30 S..	120	5.0
9 .....	67	12 m.....	130	5.4
10.....	89	12 m.....	130	5.4
11.....	101	12 m.....	135	5.6

Las anteriores cifras indican que hay una cantidad óptima de sulfato aluminico a emplear en relación con la sílice del mineral, que permite unos más cortos tiempos de filtración y unos pesos más ligeros de la masa del filtrado; para el mineral anteriormente mencionado, era del 40 al 60% en relación con la sílice del mineral.

Ejemplo II

Composición del mineral.- ZnO, 49,2%; SiO<sub>2</sub>, 23,3%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,8%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 8,7%.

Las pruebas realizadas mostraron que entraron en solución aproximadamente las mismas cantidades de alúmina, óxido férrico y sílice que en el Ejemplo I.

El tratamiento y la filtración fueron idénticos a los del Ejemplo I.



36946

Experimento	Porcentaje de sulfato aluminico en relación con la sílice del mineral.	Tiempo de filtración	Peso de la masa, g	Peso de la masa/peso del mineral.
1 .....	15	20 m...	250	8.8
2 .....	19	15 m...	230	8.1
3 .....	23	11 m...	220	7.7
4 .....	26	8 m....	190	6.7
5 .....	30	4 m....	170	6.0
6 .....	38	3 m. 30 s.	160	5.6
7 .....	45	3 m....	150	5.3
8 .....	53	3 m....	145	5.1
9 .....	60	3 m....	140	4.9
10.....	75	2 m. 30 s.	144	5.1
11.....	90	3 m....	150	5.3

La anterior tabla muestra que unas pequeñas adiciones de sulfato aluminico no producen resultados satisfactorios. Sin embargo, al aumentar la proporción de sulfato aluminico, disminuye la acción del hierro en solución, especialmente en lo que respecta al peso de la masa del filtro.

El lixiviado discontinuo de minerales de silicatos solubles por el método anteriormente descrito e ilustrado no se consideró todavía plenamente satisfactorio debido a la masa de filtro relativamente grande en relación con la carga de un mineral de silicatos solubles de alto grado. Bajo estas circunstancias, resultó prácticamente imposible usar espesadores de lodo tipo Dorr, por ejemplo, pues la decantación sería virtualmente nula (del 5 al 15% aproximadamente). Otro obstáculo era el hecho de que la suspensión se hace relativamente espesa en el punto en que coagula la sílice; sin embargo, pueden obtenerse suspensiones más flúidas usando una mayor proporción de -



86946

5 sulfato aluminico. De cualquier modo, la suspensión coagulada había de agitarse por medio de aparatos eficientes y bastante potentes. Por otra parte, el método requería el uso de soluciones electrolizadas que contuviesen a lo sumo 50 gramos aproximadamente de ácido sulfúrico libre por litro, por cuanto un incremento en la consistencia de la suspensión por el uso de superiores concentraciones de ácido sulfúrico libre podía dar lugar a dificultades en el trabajo.

10 Todos estos obstáculos fueron superados mediante un método enteramente nuevo de lixiviado de mineral. Se observó experimentalmente que una decantación algo más elevada, con una masa de filtro más bien pequeña, era el resultado obtenido cuando se añadía ácido diluido a una suspensión previamente neutralizada mientras la sílice ya se había coagulado; sin embargo, la velocidad de filtración era relativamente lenta.

15 Después de muchos experimentos, se obtuvieron unos resultados excepcionalmente favorables por medio de adiciones alternadas de ácido y mineral. Esto fue perfectamente factible en la práctica, puesto que el mineral finamente pulverizado era rápidamente atacado por el ácido sulfúrico más diluido, ahora encontrado en el tanque de lixiviado, debido a la dilución causada por las cargas ácidas neutralizadas que permanecían en el tanque.

20 En otras palabras, las operaciones fueron las siguientes: (1) Introducción en el tanque de lixiviado de una solución electrolizada conteniendo ácido sulfúrico libre (10%  $SO_4H_2$ ) y sulfato aluminico; calentamiento de la misma a 90°C aproximadamente; (2) neutralización por medio de una carga de mineral ligeramente excesiva; su calentamiento durante media hora; (3) introducción de una nueva carga de solución electrolizada (igual volumen que en (1)); calentamiento de la suspensión durante media hora; (4) neutralización del ácido sulfúrico libre por medio de una nueva carga de mineral; calentamiento de la -

25

30



286946

misma. Y así sucesivamente.

Después de la adición de cierto número de cargas de ácido (siempre con sulfato aluminico) y cargas de mineral, cada nueva adición de la solución ácida iba precedida de la retirada de una correspondiente porción de la suspensión neutralizada, que era luego filtrada. El tanque de lixiviado se mantenía por consiguiente a un nivel constante.

Se observaron varios detalles interesantes, a saber: (1) desde que hubo una o más cargas ácidas neutralizadas en el reactor, no se observó ya la coagulación casi instantánea que tenía lugar con el método discontinuo previamente descrito; (2) la suspensión se tornó gradualmente más flúida con el incremento del número de cargas en el tanque; después de la cuarta, la flúidez cambió poco; (3) la decantación aumentó progresivamente su rapidez con el incremento en el número de cargas en el tanque; (4) una vez iniciada la operación, es decir una vez retirada una porción de la suspensión antes de la introducción de cada nueva carga de ácido, la cantidad del precipitado y la de los sólidos decantados fueron disminuyendo gradualmente, tendiendo hacia un límite que era función de la temperatura y del número de cargas en el tanque; (5) al progresar la operación en forma continua, empezaron a aparecer en grado considerable unos granos arenosos desmenuzables y relativamente densos.

De acuerdo con los resultados alcanzados, parece que los granos de sílice, coagulados durante una manipulación previa, funcionan como núcleos de nuevas granulaciones de sílice en solución; al avanzar el proceso, aparece una gran cantidad de granos duros de sílice, mucho mayores que las partículas de mineral, que decantan rápidamente.

Otro interesante aspecto es el de que en cada nuevo tratamiento ácido de una suspensión neutralizada, parte del aluminio y el hierro precipitados por un tratamiento previo entra en solución de nuevo



286946

(el 40% para el hierro y el 60% para el aluminio, aproximadamente).

Por consiguiente, la cantidad de sulfato aluminico a añadir cada vez a fin de mantener cierta velocidad de filtración y la cantidad de precipitado pueden reducirse correspondientemente.

5 Es probable que los buenos resultados así obtenidos se deban a una coagulación gradual, más bien que instantánea, de la sílice, como ocurre durante la manipulación discontinua de una sola carga. Aunque se obtienen mejores resultados al aumentar el número de cargas de tratamiento contenidas en el tanque de lixiviado, hay un límite, que es la  
10 capacidad del tanque de lixiviado para contener lo que queda de la carga; otro factor es la dilución del ácido, que disminuye su acción neutralizadora sobre el mineral; en consecuencia, la neutralización y la coagulación invierten más tiempo.

15 Hemos mencionado ya el hecho de que las suspensiones retiradas del tanque de lixiviado, cuando el proceso se halla en pleno desarrollo, decantan fácilmente. Se intentó devolver parte del lodo decantado al tanque de lixiviado, mientras se filtraba el resto; mientras tanto, las cantidades de lodo enviadas de nuevo al tanque y las filtradas, fueron reguladas a fin de mantener un nivel constante también de  
20 lodo en el decantador. Esto dió lugar a una nueva reducción del volumen de la masa del filtro, una vez que el proceso se hallaba en pleno desarrollo.

25 Como se ha indicado, el lodo del decantador está formado por granos arenosos bastos y duros y por granos de la consistencia de la jalea. Los granos bastos son más densos y decantan con mayor rapidez, quedando encima la sílice recién coagulada. La parte superior del lodo decantado, es decir la que contiene sílice recién precipitada todavía no sujeta a varios tratamientos alternos de acidulación y neutralización, fue devuelta al tanque, en otras pruebas, mientras que el  
30 lodo más denso y más fácil de filtrar fue filtrado. Resultado de ello



33946

5 fueron unas masas de filtro de menor volumen para una misma base deter-  
minada de mineral, mientras el proceso se producía en pleno desarrollo.

Seguidamente ofrecemos algunos ejemplos prácticos del nuevo -  
método de nuestra presente invención.

Ejemplo III

En los Ejemplos III, IV y V se usó el mismo mineral, de idénti-  
ca composición al del Ejemplo I.

En el presente ejemplo las condiciones de tratamiento fueron 9  
las siguientes: Introducción alternada de tres cargas de ácido sulfú-  
rico al 10% conteniendo 0,66 gramo de sulfato aluminico con 17,5% de  
10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por 100 ml, y tres cargas de mineral; calentamiento a 95-100° C  
durante 30 minutos después de cada adición de ácido o mineral; retira-  
da de un tercio del volumen de la suspensión mantenido en el tanque  
de lixiviado antes de cada nueva adición de una carga de ácido, par-  
15 tiendo de la tercera carga.

Se obtuvieron cifras de filtración mediante el filtrado de 300  
ml de la suspensión neutralizada retirada del tanque de lixiviado; se  
usó un embudo Büchner de 10 cm de diámetro aproximadamente, con papel  
filtrante S & S de cinta azul, y una reducción de 25 cm de presión,  
20 computándose el tiempo hasta que se agrietó la masa del filtro.

Filtración No.	Tiempo de filtración (segundos)	Peso masa de filtro (gramos)	Peso de masa filtro/peso mineral
1 .....	186	128	2.8
2 .....	140	106	2.3
3 .....	110	72	1.6
4 .....	92	64	1.4
5 .....	87	70	1.5
6 .....	89	65	1.4
7 .....	85	70	1.5
8 .....	80	67	1.4
9 .....	84	60	1.3



283946

Ejemplo IV

Las circunstancias fueron exactamente las mismas que en el -  
Ejemplo III, con la excepción de que se usó ácido sulfúrico al 10% -  
conteniendo 1,33 gramos de sulfato aluminico (17,5% de  $Al_2O_3$ ) por 100  
ml.

5

Filtración No.	Tiempo de filtración (segundos)	Peso masa de filtro (gramos)	Peso de masa filtro/peso mineral
1 .....	128	110	2.3
2 .....	92	92	1.9
3 .....	91	80	1.7
4 .....	110	72	1.5
5 .....	80	74	1.5
6 .....	85	78	1.6
7 .....	80	72	1.5
8 .....	75	68	1.4

10

15

Ejemplo V

Las circunstancias fueron exactamente las mismas que en el Ejem-  
plo III, con la excepción de que se usó ácido sulfúrico al 10% conte-  
niendo 2,0 gramse de sulfato aluminico (17,5% de  $Al_2O_3$ ) por 100 ml.

20

Filtración No.	Tiempo de filtración (segundos)	Peso masa de filtro (gramos)	Peso de masa filtro/peso mineral
1 .....	130	125	2.6
2 .....	150	93	2.0
3 .....	132	85	1.8
4 .....	95	79	1.7
5 .....	100	80	1.7
6 .....	120	77	1.6
7 .....	85	80	1.7
8 .....	90	75	1.6

25

30



Al terminarse el lixiviado y la coagulación, la concentración residual de sílice soluble es de 0,25 gramo por litro, aproximadamente, siempre que se usa el método continuo que se acaba de describir. Cuando es necesario, especialmente cuando se lleva a cabo la purificación por medio de zinc en polvo y precipita así parte de la sílice en solución, dificultando el filtrado del residuo, puede descenderse la concentración de sílice. Para ello, se usan el ion férrico o aluminio como coagulante en una operación separada. Si es necesario retirarlo, es posible dejar en solución parte del hierro y del aluminio requeridos para coagular el resto de la sílice en un grado de 0,1 gramo por litro aproximadamente, que viene a ser la concentración convencional permitida por los métodos ordinarios. Para ello, debe regularse bien el pH de la solución, y especialmente el tiempo concedido para el tratamiento de coagulación.

Después de la retirada del exceso de sílice en solución, se siguen los tratamientos ordinarios de purificación para separar impurezas de la solución tales como cobre, cadmio, níquel y cobalto, que de otro modo disminuirían considerablemente la eficacia de la corriente.

En la hidrometalurgia del zinc, es costumbre usar soluciones lixivadoras que contengan aproximadamente del 10 al 30% de  $SO_4H_2$ . En el método de la presente invención es posible también usar tales concentraciones, siendo el único requisito el de que se empiece con inferiores concentraciones y se incrementen gradualmente como lo permita la fluidez de la suspensión en el tanque de lixiviado.

La presente invención es también aplicable a la manipulación de minerales convencionales que contengan tales silicatos solubles como para requerir el uso de algunas técnicas a fin de impedir su disolución o de favorecer la coagulación de la resultante sílice soluble. En tales casos, es aconsejable dejar que entren en solución mayores cantidades de sílice, con el resultado de que el zinc original



946

mente contenido en el mineral es mejor utilizado para favorecer la coagulación. Esto se consigue fácilmente adaptando el método de lixiviado al método de nuestra presente invención, o también por el método convencional de coagulación de la sílice por medio de hierro o aluminio y devolviendo luego parte del lodo decantado al tanque de lixiviado, mientras se filtra exclusivamente la parte que contiene sílice totalmente granulada y arenosa.

La preparación de sulfato aluminico es fácil y económica por el método convencional. Hemos observado también que es posible producir los iones de aluminio requeridos para coagular la sílice mediante tratamiento <sup>de</sup> bauxita finamente pulverizada o cualquier mineral de aluminio que contenga alúmina en forma fácilmente soluble con una solución electrolizada que contenga ácido libre. Esto se hace en un tanque de disolución dotado de agitación y calentamiento. Las cantidades de mineral continuamente añadido y su finura se regulan de acuerdo con las necesidades, a fin de mantener la deseada concentración de sulfato aluminico en la solución a enviar al tanque de lixiviado. Este no es el único medio de proporcionar iones aluminicos, También pueden obtenerse tratando mineral de aluminio en el propio tanque de lixiviado durante el acondicionamiento ácido; el mineral de aluminio puede molerse junto con el mineral de zinc.

Otro importante aspecto de la presente invención es el hecho de que no es siempre necesario proporcionar de una fuente externa los iones de aluminio indispensables para coagular adecuadamente la sílice; bastará que el propio mineral contenga tal grado de alúmina soluble en ácidos que permita la formación de iones de aluminio, especialmente durante el tratamiento de acondicionamiento ácido, en una proporción suficiente para coagular satisfactoriamente la sílice. Esta característica quedó evidenciada en experimentos llevados a cabo con el mineral mencionado en el Ejemplo I. El mero ataque del mineral por



40 2 33946

un 5% de ácido sulfúrico, y el uso de un ligero exceso de mineral, a cualquier temperatura y con cualquier tiempo de calentamiento después de la neutralización, originarían suspensiones de las que 300 ml tardarían dos o más horas en filtrarse. Sin embargo, el tratamiento alternado reduce el tiempo a sólo 15 minutos, debido a calentarse en un medio ácido, lo que facilita la disolución de una mayor cantidad de alúmina contenida en el mineral o del aluminio precipitado o coagulado junto con la sílice en una operación previa. Los experimentos mostraron que las soluciones presentaban un grado de ion aluminio correspondiente al de una disolución del 30 al 50% aproximadamente de la alúmina contenida en el mineral. Por consiguiente, es evidente que la proporción de iones aluminio a proporcionar de una fuente externa es función de la alúmina contenida en el particular mineral objeto de tratamiento; también depende del grado de solubilidad de aquella particular alúmina y del tiempo de calentamiento en un medio ácido.

Por consiguiente, como depende tanto del grado de alúmina soluble contenida en el mineral como del tratamiento, puede haber casos en los que no sea necesaria la adición de iones aluminio además de los suministrados por el propio mineral.

Para resumir, la principal innovación del presente método reside en haber mostrado que la presencia de iones aluminio en las fases de lixiviado y neutralización facilitaba la coagulación de sílice en solución, de manera extremadamente conveniente. También mostró que las resultantes suspensiones coaguladas y neutralizadas eran fácilmente filtrables, facilitando así el uso de minerales que hasta ahora no tenían aplicación en la hidrometalurgia del zinc. Por otra parte, mostró que los residuos de filtración así obtenidos, al lavarse, no retienen casi nada del zinc en solución. También mostró que la presencia de iones aluminio mejora considerablemente la coagulación de sílice soluble durante la fase de purificación de la solución después del lixiviado,



36946

cuando se usan minerales como los actualmente utilizados en la hidrometalurgia del zinc.

Otra importante característica de la presente invención es el alternado tratamiento de acidulación y neutralización, con simultánea retirada de parte de la suspensión coagulada, que se envía a espesadores y filtros, antes de introducir en el tanque de lixiviado cada nueva carga de solución electrolizada conteniendo ácido libre. Esto permite suspensiones fáciles de decantar y asimismo el uso de espesadores de lodo, reduciendo así el trabajo de filtración y la capacidad de los filtros.

Otra característica más de la invención es la devolución al tanque de lixiviado de parte del lodo decantado o espesado, especialmente su porción menos densa que contiene sílice recién coagulada. En el tanque de lixiviado experimenta nuevas acidulación y neutralización alternadas, reduciéndose así considerablemente la masa del residuo húmedo de la filtración.

#### REIVINDICACIONES

1. Método de recuperación de zinc a partir de materiales zincíferos, que incluye el lixiviado de los materiales zincíferos con una solución de ácido sulfúrico para formar una solución conteniendo zinc que luego es sometida a electrolisis para el electrodeposición del zinc de la misma, caracterizado por la mejora de reducir, antes del electrodeposición, la concentración de sílice soluble en la solución, cuya sílice reduce la eficacia del proceso de electrodeposición, que comprende el mantenimiento en dicha solución, a una temperatura superior a 70°C, de una cantidad de iones aluminio suficiente para coagular dicha sílice soluble en una suspensión fácilmente filtrable, y la filtración de dicha solución que contiene zinc de la citada suspensión.

2. Método de recuperación de zinc a partir de materiales -



86946

zincíferos, que incluye el lixiviado de los materiales zincíferos -  
con una solución de ácido sulfúrico para formar una solución conte-  
niendo zinc que luego es sometida a electrolisis para el electrode-  
pósito del zinc de la misma, caracterizado por la mejora de reducir,  
5 antes del electrodepósito, la concentración de sílice soluble en la  
solución, cuya sílice reduce la eficacia del proceso de electrodepó-  
sito, que comprende el mantenimiento en dicha solución, a una tempe-  
ratura de 95 a 100°C, de una cantidad de iones aluminio suficiente -  
para coagular dicha sílice soluble en una suspensión fácilmente fil-  
10 trable, y la filtración de dicha solución que contiene zinc de la ci-  
tada suspensión.

3. Método de recuperación de zinc a partir de materiales zin-  
cíferos, que incluye el lixiviado de los materiales zincíferos con  
una solución de ácido sulfúrico para formar una solución conteniendo  
15 zinc que luego es sometida a electrolisis para el electrodepósito del  
zinc de la misma, caracterizado por la mejora de reducir, antes del  
electrodepósito, la concentración de sílice soluble en la solución,  
cuya sílice reduce la eficacia del proceso de electrodepósito, que  
comprende la adición a dichos materiales zincíferos en solución con  
20 ácido sulfúrico una cantidad de sulfato aluminico suficiente para coa-  
gular dicha sílice soluble en una suspensión fácilmente filtrable, y  
el filtrado de dicha solución que contiene zinc de la citada suspen-  
sión.

4. Método según la reivindicación 3, caracterizado porque en  
25 dicha mejora la cantidad de sulfato aluminico añadida a dicha solu-  
ción es del 40 al 90% en peso de dicha sílice soluble.

5. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque en  
dicha mejora la neutralización se realiza a una temperatura superior  
a 70°C.

6. Método según la reivindicación 4, caracterizado porque en  
30



286946

dicha mejora la operación de neutralización se realiza a una temperatura de 95 a 100°C.

5 7. Método de recuperación de zinc a partir de materiales -  
 zincíferos, que incluye el lixiviado de los materiales zincíferos con  
 una solución de ácido sulfúrico para formar una solución conteniendo  
 zinc que luego es sometida a electrolisis para el electrodeposición del  
 zinc de la misma, caracterizado por la mejora de reducir, antes del  
 electrodeposición, la concentración de sílice soluble en la solución,  
 cuya sílice reduce la eficacia del proceso de electrodeposición, que -  
 10 comprende la adición de una cantidad de material zincífero a una so-  
 lución de ácido sulfúrico suficiente para establecer el pH de dicha  
 solución dentro del orden de 3,5 a 4,0, el mantenimiento en dicha solu-  
 ción, a una temperatura superior a 70°C, de una cantidad de iones -  
 aluminio suficiente para coagular dicha sílice soluble en una suspen-  
 sión fácilmente filtrable, y la filtración de la referida solución  
 15 que contiene zinc de dicha suspensión.

8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque en dicha mejora la temperatura es del orden de 95 a 100° C.

20 9. Método de recuperación de zinc a partir de materiales zincí-  
 feros, que incluye la extracción continua de zinc de minerales de zinc  
 como solución que contiene a aquél, cuya solución será sometida luego  
 a electrolisis para el electrodeposición de zinc de ella, estando dicha  
 solución sustancialmente libre de sílice soluble que reduce la efica-  
 25 cia de dicho procedimiento de electrodeposición, caracterizado porque -  
 comprende las operaciones de introducir separada y alternativamente  
 una serie de cargas en un tanque de lixiviado con un intervalo de media  
 hora aproximadamente entre cada carga, manteniéndose la temperatura de  
 la mezcla situada dentro de dicho tanque a 90°C aproximadamente, -  
 incluyendo (1) la introducción de una carga de solución de ácido sul-  
 30 fúrico conteniendo una cantidad predeterminada de iones aluminio, (2)  
 la introducción de una carga de mineral de zinc ligeramente en exceso



286946

5 respecto a la cantidad necesaria para neutralizar dicha solución ácida, hallándose presentes los citados iones aluminio en una cantidad suficiente para coagular la sílice soluble en una suspensión fácilmente filtrable, repitiendo la introducción alternada de dichas cargas en toda la duración del proceso y filtrando periódicamente una porción de dicha suspensión para separar la referida solución que contiene zinc.

10 10. Método según la reivindicación 9, en el que los citados iones aluminio de dichas cargas, además de cualesquiera iones aluminio originalmente contenidos en el referido mineral de zinc, son suficientes para coagular la sílice soluble en una suspensión fácilmente filtrable.

15 11. Método de recuperación de zinc a partir de materiales zincíferos, que incluye la extracción continua de zinc de minerales de zinc como solución que contiene a aquél, cuya solución será sometida luego a electrolisis para el electrodepósito de zinc de ella, estando dicha solución sustancialmente libre de sílice soluble que reduce la eficacia de dicho procedimiento de electrodepósito, caracterizado porque comprende las operaciones de introducir separada y alternativamente una serie de cargas en un tanque de lixiviado con un intervalo de media hora aproximadamente entre cada carga, manteniéndose la temperatura de la mezcla situada dentro de dicho tanque a 90°C aproximadamente, incluyendo 20 (1) la introducción de una carga de solución de ácido sulfúrico - conteniendo una cantidad predeterminada de una sal de aluminio, (2) la introducción de una carga de mineral de zinc ligeramente en exceso - respecto a la cantidad necesaria para neutralizar dicha solución ácida, hallándose presente dicha sal de aluminio en una cantidad suficiente para coagular la sílice soluble en una suspensión fácilmente filtrable, repitiendo la introducción alternada de dichas cargas en toda la duración del proceso y filtrando periódicamente una porción de dicha suspensión para separar la referida solución que contiene zinc.

30 12. Método según la reivindicación 11, en el que la sal de -



286946

aluminio es sulfato aluminico.

5

13. Método según la reivindicación 12, en el que la introducción en dicho tanque de lixiviado de cada nueva carga de solución de ácido sulfúrico va precedida de la retirada de dicho tanque de una porción de la citada suspensión coagulada y fácilmente filtrable suficiente para mantener siempre en dicho tanque una carga residual casi idéntica.

10

14. Método según la reivindicación 12, en el que el residuo que queda después de filtrarse dicha solución que contiene zinc de la referida suspensión, se añade a dicho tanque de lixiviado y se somete a nuevo ciclo en él.

15

15. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita " METODO DE RECUPERACION DE ZINC A PARTIR DE MATERIALES ZINCIFEROS ".

Todo conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veintidos paginas escritas a máquina.

Madrid, 10 de Abril 1.963

ALFONSO UNGRIA

P.P.

20

25

30