

PATENTE DE INVENCION

Case No. 282.



Int. Cl. ² C 22 B
420675

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE ZINC A PARTIR DE
SULFUROS MINERALES ZINCIFEROS QUE CONTIENEN HIERRO.

=====

Solicitante: SHERRITT GORDON MINES LIMITED, entidad canadiense,
residente en Commerce Court West, Suite 2800, Toronto,
Ontario, Canadá.

=====

Esta invención se relaciona con un procedimiento para la extracción de zinc a partir de sulfuros portadores de zinc e hierro y, más particularmente, se relaciona con un procedimiento hidrometalúrgico de lixiviación a presión para la recuperación separada de los contenidos en zinc y

5.



azufre elemental a partir de minerales y concentrados de sulfuro de zinc.

- Ya es conocida, como se describe en la Patente USA No. 2.996.440, la extracción de zinc a partir de sulfuros minerales zincíferos por reacción de los sulfuros con ácido sulfúrico acuoso, en presencia de un gas portador de oxígeno, a temperatura y presión elevadas. En el proceso de esta patente, los sulfuros, en forma finamente dividida, son enlechados en una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene ácido sulfúrico libre en una cantidad por lo menos suficiente para combinarse con el contenido en zinc de los sulfuros y formar sulfato de zinc. La lechada se agita y mantiene a una temperatura elevada, por debajo del punto de fusión del azufre, bajo una sobrepresión de oxígeno, hasta que se completa sustancialmente la extracción de zinc de los sulfuros minerales y la oxidación concurrente del azufre que se encuentra en estado de sulfuro, asociado con el zinc, a azufre elemental. La solución de lixiviación, después de su purificación, es adecuada para su tratamiento mediante procesos convencionales tales como electrolisis, para la recuperación de zinc producto, y el azufre, que se encuentra en el residuo de lixiviación en forma elemental, pueden recuperarse del mismo como un subproducto del proceso.
- De acuerdo con este procedimiento de la técnica anterior, la reacción de lixiviación se efectúa a una temperatura inferior al punto de fusión del azufre, es decir, por debajo de unos 120°C. La temperatura puede elevarse opcionalmente por encima de este punto y hasta unos 175°C una vez completada la lixiviación, pero en el caso de que se empleen temperaturas superiores al punto de fusión del azufre, en la etapa de lixi-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



viación, el azufre elemental formado en la reacción de oxidación está presente en la lechada como glóbulos líquidos de azufre. Las partículas de sulfuro de zinc de la lechada son "humectadas por estos glóbulos líquidos de azufre y son ocluidas en los mismos, con lo que las partículas son protegidas de la oxidación adicional y la reacción de lixiviación de los sulfuros llega a detenerse. A pesar de que el empleo de una temperatura inferior al punto de fusión del azufre, en la etapa de lixiviación, evita este problema, tiene sin embargo la desventaja de que el tiempo de retención necesario para efectuar una extracción sustancialmente completa del contenido en zinc de los sulfuros se prolonga indeseablemente.

La Patente USA No. 3.477.927 describe la lixiviación a presión de sulfuros zincíferos bajo condiciones oxidantes, a una temperatura superior al punto de fusión del azufre, es decir superior a 120°C, en una lechada que contiene menos ácido sulfúrico que el necesario para proporcionar iones sulfato y combinarse como sulfato de zinc con todo el zinc contenido en los sulfuros. Estas condiciones se traducen en una velocidad de reacción rápida. Por ejemplo, con un ajuste adecuado en las concentraciones de ácido y sulfuros, con un tiempo de retención de aproximadamente 2 horas, puede alcanzarse una concentración de zinc "objetivo" de 150 g/litro en solución, y reducirse a bajos valores las concentraciones de ácido libre y de hierro disuelto. La solución de lixiviación obtenida es adecuada para su tratamiento directo en ulteriores operaciones de separación del hierro, purificación y electrorecuperación del zinc. En la forma preferida del proceso, el residuo que contiene azufre elemental, sulfuros sin reaccionar y óxido de hierro hidratado, se trata primeramente para sepa-



5. rar el azufre elemental más la fracción de sulfuros de la fracción de óxido de hierro hidratado la cual se desecha como un residuo final del proceso. La fracción de azufre elemental-sulfuros se trata adicionalmente para separar el azufre de los sulfuros y estos últimos se reciclan a la etapa de lixiviación a presión en donde se comportan del mismo modo que los sulfuros frescos alimentados a la etapa de lixiviación, mientras que el primero constituye un subproducto del proceso.
10. A pesar de que el proceso que se ha descrito anteriormente posee ciertas ventajas con respecto al proceso anterior de la Patente No. 2.996.440, posee sin embargo otras desventajas inherentes. Una de estas consiste en que las operaciones implicadas en la separación de los sulfuros no lixiviados del residuo de lixiviación y del azufre elemental, llega a ser antieconómica cuando el precio del azufre elemental
15. es muy bajo (como frecuentemente lo es) y/o cuando el residuo no contiene otros valores, tales como metales preciosos, en cantidades suficientes para equilibrar, por lo menos en parte, el costo del tratamiento del residuo. Otra desventaja consiste en que no todos los concentrados de sulfuro de zinc pueden ser tratados por el proceso. Con ciertos concentrados, se ha encontrado que, incluso bajo condiciones óptimas, la reacción de lixiviación no procede hasta su completamiento tan rápidamente como sería deseable, con el resultado de que es necesario un tiempo de retención indebidamente largo para producir una solución con la concentración deseada de zinc y con
20. las concentraciones adecuadamente bajas de ácido y de hierro disuelto.
25. La presente invención proporciona un proceso de lixiviación directo, a presión, que es eficaz para tratar una
- 30.



amplia variedad de sulfuros portadores de zinc, al objeto de extractar zinc y azufre elemental con un elevado grado de eficacia extractiva y sin los problemas de los procesos de la técnica anterior anteriormente expuestos.

5. De acuerdo con la invención, se consigue una extracción rápida y sustancialmente completa de zinc a partir de sulfuros que contienen zinc e hierro, por lixiviación de los sulfuros bajo condiciones oxidantes, a una temperatura superior al punto de fusión del azufre, con una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene por lo menos la cantidad estequiométrica de ácido necesaria para combinarse con el contenido en zinc de los sulfuros como sulfato de zinc y conteniendo también un aditivo que es eficaz para evitar o por lo menos inhibir sustancialmente que las partículas de sulfuro de zinc sin lixiviar sean ocluidas en el azufre fundido, con lo que se permite que la reacción de lixiviación continúe hasta que prácticamente se ha extractado todo el contenido en zinc.
- 10.
- 15.
20. Más específicamente, el proceso de la invención comprende las etapas de dispersar sulfuros zincíferos que contienen hierro, finamente divididos, en una solución acuosa de ácido sulfúrico, para formar una lechada; ajustar las cantidades relativas de ácido y sulfuros en la lechada, de modo que exista por lo menos suficiente ácido presente para combinarse con el contenido en zinc de dichos sulfuros como sulfato de zinc;
25. proporcionar en dicha lechada una cantidad eficaz de un compuesto de superficie activa compatible con la solución de lixiviación ácida de sulfato la cual es operada bajo las condiciones de reacción de la siguiente etapa de reacción con oxígeno, para hacer que dichos sulfuros sean humectables por la solución
30. acuosa ácida en presencia de azufre fundido; reaccionar la le-



- chada con un gas portador de oxígeno libre, en un recipiente de reacción cerrado, a una temperatura superior al punto de fusión del azufre pero inferior a la temperatura en la cual una porción sustancial del azufre en estado de sulfuro se oxida a la forma sulfato; continuar dicha reacción, con una agitación activa, para efectuar la extracción prácticamente completa del contenido en zinc a partir de dichos sulfuros, como sulfato de zinc soluble, con la conversión concurrente del azufre en estado de sulfuro, asociado con dicho contenido en zinc, a la forma elemental; y separar la solución de lixiviación producto que contiene contenidos en zinc disueltos, del residuo sin disolver.
- 5.
- 10.

- A las temperaturas de la gama anteriormente establecida y mediante el empleo de compuestos de superficie activa adecuados en la lechada de lixiviación, la reacción de lixiviación se verifica a una velocidad rápida hasta que se obtiene una extracción del zinc sustancialmente completa, a pesar del hecho de que el azufre fundido esté presente en el recipiente de reacción a las temperaturas empleadas. Aunque la solución de producto contiene generalmente algo de ácido libre y una concentración en hierro más elevada que la solución del proceso de la Patente No. 3.477.927 expuesta anteriormente, la concentración de ácido y de hierro puede rebajarse fácilmente a los niveles deseados añadiendo simplemente un reactivo neutralizante ácido adecuado, tal como sulfuro de zinc calcinado, óxido de zinc, cal o carbonato cálcico a la lechada o solución final de lixiviación.
- 15.
- 20.
- 25.

- El proceso de esta invención es aplicable a materiales tanto de baja calidad como de alta, que contienen sulfuros de zinc-hierro. Sin embargo, el material de partida será nor-
- 30.



malmente un concentrado de sulfuro conteniendo zinc e hierro, de alta calidad, obtenido por flotación espumante selectiva de minerales de sulfuros portadores de zinc. Dichos concentrados contendrán frecuentemente otros metales no férreos además del zinc. Por ejemplo, un concentrado de sulfuro de zinc típico puede incluir algo de cobre, plomo, níquel y/o cobalto y cadmio. Por lo tanto, debe entenderse que el empleo de los términos "sulfuros zincíferos conteniendo hierro" o simplemente "sulfuros" aquí empleados, intenta incluir a dichos materiales y a cualquier otro material de baja o alta calidad que contenga hierro, bien de origen natural o bien como un constituyente incorporado, y cantidades de zinc, en forma de sulfuro, económicamente recuperables.

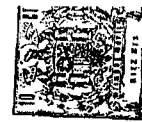
Con el fin de que pueda someterse al tratamiento del procedimiento de la invención, el material de partida sulfídico deberá encontrarse en una forma particulada finamente dividida. El tamaño de partícula del sulfuro tiene un efecto muy pronunciado sobre la velocidad de reacción y sobre el grado de extracción de zinc en la etapa de lixiviación ácida-oxidación. Es preferible, al objeto de alcanzar los beneficios completos de la invención, que el material de partida sea por lo menos en un 90 % de un tamiz standard Tyler de malla -325 y, más preferiblemente, un material que por lo menos el 97 % sea de un tamiz standard Tyler de malla -325. Los materiales tales como los concentrados de flotación pueden, en ciertos casos, estar ya dentro de la gama preferida de tamaños. El material que no se encuentra dentro de la gama preferida, se pulveriza primeramente tal como molturación en húmedo.

Los sulfuros, después de la pulverización si es necesario, son enlechados con una solución acuosa diluída de ácido



- sulfúrico. Preferiblemente, ésto se efectúa continuamente en una etapa de preparación de lechada por separado en la cual los sulfuros son dispersados en la solución ácida a temperatura y presión ambientes. Cuando los sulfuros están libres de hierro o deficientes en este metal, el contenido en hierro puede ajustarse convenientemente en este momento por adición de hierro oxidable a la lechada. El hierro oxidable puede ser proporcionado en forma de partículas de hierro finamente divididas o en forma de un compuesto que es capaz de disociación en la solución, bajo condiciones oxidantes, para producir iones ferrosos y/o férricos. Los compuestos aditivos de hierro preferidos son óxido férrico, pirrotita y marmatita. Generalmente, la cantidad de hierro o compuesto de hierro añadido, deberá ser suficiente para elevar el contenido total en hierro oxidable de la lechada hasta un valor del 5 al 15 % en peso, aproximadamente, del contenido en zinc, es decir que con preferencia deberá ser de 1 a 3 gramos, aproximadamente, de hierro oxidable por cada 20 gramos de zinc en la lechada.

- La cantidad de ácido proporcionado en la etapa de preparación de la lechada, se determina por la concentración de zinc "objetivo" deseada en la solución final de lixiviación. Deberá estar disponible suficiente ácido para combinarse como sulfato de zinc con el contenido de zinc presente en los sulfuros, al objeto de producir la concentración objetivo deseada de zinc disuelto. En general, es deseable producir una solución de lixiviación que contenga de 140 a 180 gramos/litro, aproximadamente, de zinc, puesto que, en la mayoría de los casos, el zinc se recuperará de la solución por electrólisis, siendo preferible para esta etapa de electrólisis el empleo de una concentración de zinc que caiga dentro de esta gama. Una vez deter-



- minada la concentración objetivo deseada de zinc, puede calcularse fácilmente la cantidad de ácido necesario para producir esta concentración, teniendo en cuenta las necesidades estequiométricas del zinc para ser extractado como sulfato de zinc. En
5. la mayoría de los casos, la solución de reposición de la lechada será el licor reciclado obtenido obtenido de la etapa de electrólisis del zinc. Este licor contendrá normalmente, además del contenido en zinc residual, ácido sulfúrico regenerado equivalente a la cantidad de metal zinc disuelto recuperado en
10. forma elemental. Por consiguiente, excepto para el ácido de reposición inicial, las necesidades totales de ácido para la etapa de lixiviación cuando se realiza en combinación con la recuperación electrolítica del zinc, están limitadas a la cantidad necesaria para compensar la cantidad consumida por pérdidas mecánicas y la cantidad consumida por materiales diluyentes
15. reactivos con ácido presentes en los sulfuros, tales como plomo, que forman sulfatos insolubles.
- La relación molar ácido-zinc de la lechada de lixiviación deberá ser ajustada para que exista por lo menos 1 mol de
20. ácido por cada mol de zinc. Preferiblemente, deberá existir un exceso de ácido en la lechada de lixiviación con respecto a la cantidad necesaria para combinarse estequiométricamente con todo el contenido en zinc de la lechada y producir sulfato de zinc. Sin embargo, no es necesario emplear un exceso de ácido
25. muy grande ya que la velocidad de reacción no se incrementa elevadamente mediante dicho exceso y será indeseablemente alta la cantidad de hierro disuelto y ácido libre en la solución final de lixiviación. Generalmente, la relación molar $H_2SO_4:Zn$ deberá controlarse en la gama de 1:1 a 1,2:1, aproximadamente,
30. con preferencia 1,1:1.



La densidad de fangos de la lechada de lixiviación, es decir, las cantidades relativas de sulfuros y solución, proporcionadas en la etapa de lixiviación, se determinan en cualquier caso dado con respecto al contenido en zinc de los sulfuros y con respecto a la concentración de zinc deseada de la solución de lixiviación final. En general, es deseable operar con una densidad de fangos del orden de 15 a 50 % aproximadamente. La velocidad de reacción disminuye a medida que la densidad de fangos incrementa más allá del nivel en donde puede mantenerse una dispersión óptima de los sólidos y oxígeno en la solución y, desde luego, la eficacia global del proceso se reduce en el caso de que la densidad de fangos sea demasiado baja.

Según la invención, es esencial proporcionar en la lechada tratada en la ulterior etapa de oxidación, un compuesto de superficie activa que sea compatible con la solución acuosa ácida de sulfato y que pueda operarse bajo las condiciones de reacción de la etapa oxidación, para hacer que las partículas de sulfuro de la lechada sean humectadas por la solución acuosa ácido de sulfato antes que lo haga el azufre fundido. Para que sea "compatible con la solución acuosa ácida de sulfato", el aditivo de superficie activa deberá ser uno que no introduzca impurezas indeseables en la lechada, por ejemplo, no debe contener sustancias que permanezcan en la solución final de lixiviación y que puedan interferir con la ulterior operación de electrólisis; debe ser soluble en la solución ácida de sulfato y no debe entrar en otras reacciones que alteren la naturaleza química esencial de los constituyentes de la lechada, por ejemplo, no debe neutralizar el ácido o formar compuestos insolubles con el zinc. Para las finalidades de la inven-



- ción, ya se conoce un cierto número de compuestos de superficie activa que resultan adecuados. Estos compuestos de superficie activa incluyen compuestos orgánicos tales como ligninas, incluyendo ligninas beneficiadas y lignosulfonatos, particularmente
5. lignosulfonato de sodio y calcio; compuestos de tanino, particularmente extractos de corteza de árboles, tales como extractos de quebracho, abeto del Canadá y pino gigante de California; y alquilarilsulfonato, en particular alquilbencenosulfonatos de sodio. La cantidad de reactivo de superficie activa incorpo-
10. rado, varía en función del tipo de compuesto empleado y en función de las condiciones específicas reinantes en cada caso particular. Como norma general, es deseable, por razones económicas y prácticas, añadir la cantidad mínima de compuesto de superficie activa que sea eficaz para maximizar la extracción
15. de zinc en cualquier caso dado. En la mayoría de los casos, la adición de aproximadamente 0,1 a 1 gramo/litro, con preferencia de 0,1 a 0,3 gramos/litro, de uno o más de los compuestos aditivos, será suficiente para los fines de la invención, si bien, y en casos especiales, se pueden utilizar cantidades inferiores
20. o superiores. Aunque la forma exacta en la cual funcionan los compuestos aditivos en la reacción de oxidación-lixivación no está del todo comprendida, se cree que dichos compuestos ayudan a evitar o por lo menos a inhibir sustancialmente, que los sulfuros de zinc sin reaccionar se revistan con azufre elemental
25. fundido, no permitiéndose con ello que la reacción de lixivación del zinc continúe prácticamente hasta su completamiento.
- La reacción de lixivación se efectúa a una temperatura superior al punto de fusión del azufre, es decir, por encima de aproximadamente 120°C pero por debajo de la temperatura
30. en la cual cualquier porción sustancial del azufre de la lechada



se oxida a la forma sulfato. Con preferencia, la temperatura de operación deberá ser de 125 a 175°C aproximadamente. A temperaturas superiores a unos 150°C, se inicia la formación de ácido sulfúrico debido a la oxidación del azufre elemental. Sin embargo, debe observarse que puede ser deseable la generación de ácido en algunos casos, para compensar las pérdidas mecánicas de ácido y para reemplazar el ácido de reposición consumido por los metales diluyentes, tales como plomo y materiales de ganga, tales como calcio y magnesio. La reacción de lixiviación es exotérmica y produce suficiente calor para mantener la lechada dentro de la gama preferida de temperaturas sin que sea necesario añadir calor desde una fuente extraña una vez que se ha iniciado la reacción.

La presión total a la cual se efectúa la reacción de lixiviación, es la presión autogenamente generada a la temperatura de la reacción de oxidación más la sobrepresión del gas oxidante. Con preferencia, el gas oxidante es aire pero puede emplearse también oxígeno puro o aire enriquecido en oxígeno. La reacción procede satisfactoriamente con una sobrepresión de oxígeno superior a 0,35 kg/cm² aproximadamente. Sin embargo, se produce una mejora en la velocidad de extracción del zinc a medida que incrementa la sobrepresión de oxígeno. De este modo, es preferible utilizar una sobrepresión de oxígeno superior a unos 1,4 kg/cm², con preferencia de 1,75 a 3,5 kg/cm² aproximadamente. El límite superior de la presión de oxígeno será el impuesto por el aparato empleado. Puesto que en general es deseable evitar el empleo de aparatos de alta presión costosos, el límite superior será normalmente de una sobrepresión de oxígeno de 7 kg/cm² aproximadamente o de una sobrepresión de aire de 35 kg/cm² aproximadamente.



La reacción de lixiviación se continúa hasta que prácticamente se ha extractado todo el zinc de los sulfuros. El tiempo real de lixiviación variará según el caso en función de la naturaleza específica de los sulfuros a tratar, así como en función de los detalles de operación y del diseño de la instalación. Sin embargo, en general se obtiene una extracción de 95 a 98 % del zinc de los sulfuros en aproximadamente en 1,5 - 3 horas.

Una vez completada la lixiviación, la lechada final de lixiviación se descarga del recipiente de lixiviación al interior de un tanque desde el cual se introduce en un recipiente a presión atmosférica. La solución de lixiviación en la lechada descargada del recipiente de lixiviación, contendrá normalmente de 125 a 180 gramos/litro, aproximadamente, de zinc, de 1,5 a 5 gramos/litro de hierro y de 15 a 30 gramos/litro de ácido sulfúrico. La solución de lixiviación que contiene la concentración deseada de zinc se separa del residuo sin disolver en una etapa convencional de separación líquido-sólido y se pasa a la purificación de la solución y recuperación del zinc. El zinc es recuperado de la solución purificada por electrólisis convencional y el licor agotado de la operación de electrólisis, que contiene un mol de ácido sulfúrico regenerado por cada mol de zinc elemental recuperado, es reciclado para proporcionar el ácido reposición para la etapa de lixiviación.

Las etapas de purificación precisas variarán en función de la composición del material de alimentación y en función de las normas de pureza para la operación de recuperación de zinc. En cualquier caso, la solución final de lixiviación requerirá un tratamiento para neutralizar el ácido en exceso y



- precipitar hierro. Preferentemente, ésto se efectúa poniendo en contacto la solución con calcine de zinc y oxígeno para reducir el contenido en ácido libre a un nivel de 1 - 5 gramos/litro aproximadamente y para precipitar hierro. Pueden emplearse también otros reactivos neutralizantes del ácido, tales como óxido de zinc, cal o caliza según las circunstancias.
- 5.
- Otro método para neutralizar el ácido sulfúrico libre residual antes de que se envíe la solución de lixiviación al circuito de purificación, consiste en inyectar calcine de zinc u otros agentes neutralizantes, en el recipiente de lixiviación, para elevar el pH de la lechada a 3 aproximadamente y precipitar hierro antes de descargarse la lechada de lixiviación. Otra alternativa consiste en neutralizar el ácido sulfúrico libre una vez que la lechada de lixiviación ha sido descargada del recipiente de lixiviación a presión. En este procedimiento, la lechada se neutraliza a un pH de 5 aproximadamente, preferentemente por adición de calcine a la misma en un tanque de neutralización agitado.
- 10.
- 15.
- El residuo final de lixiviación separado de la solución portadora de zinc, contiene azufre elemental, material de ganga, tal como sílice, y sustancias insolubles oxidadas en la reacción de lixiviación, tal como hidróxido férrico y sulfato básico férrico. Este residuo puede descargarse al interior de un tanque de almacenamiento o, si es económicamente factible, debe tratarse para la recuperación separada de contenidos en zinc residuales, de azufre elemental y de otros contenidos, tales como metales preciosos que pueden estar presentes. Un procedimiento preferido consiste en repulpar el residuo, una vez lavado para eliminar prácticamente todos los contenidos en zinc solubles, el agua y someterlo a una flotación espumante.
- 20.
- 25.
- 30.



- Esto produce un residuo compuesto de óxido férrico hidratado y materiales de ganga y un concentrado de flotación que contiene la masa del azufre elemental así como cualquier sulfuro sin lixiviar, tales como ZnS , $CuFeS_2$ y FeS . Este concentrado se
5. trata entonces adicionalmente para separar el azufre elemental, por ejemplo, por extracción con una solución de sulfuro amónico o mediante volatilización. Los sulfuros metálicos que permanecen después de la extracción del azufre elemental, pueden reciclarse a la etapa de lixiviación o pueden pasarse a la operación
10. de tostación de una planta convencional de recuperación de zinc. Se prefiere este último procedimiento cuando el proceso de la invención es practicado en una proximidad razonable o en combinación con una operación convencional de producción de zinc, en donde los concentrados de sulfuro de zinc son
15. tostados bajo condiciones oxidantes antes de la lixiviación en la solución diluida de ácido.

- Debe entenderse que es posible en la práctica de la presente invención obtener un residuo final de lixiviación que contiene solo 3 % o menos del zinc originalmente contenido en
20. el concentrado de sulfuro de zinc alimentado a la etapa de lixiviación. Es decir, puede obtenerse una extracción global de zinc del 97 % o superior y en tal caso puede que no sea necesario tratar el residuo de lixiviación para lograr un proceso económicamente viable. Este residuo contiene esencialmente todo
25. el azufre originalmente contenido en la alimentación de concentrado de sulfuro de zinc como azufre elemental o como FeS_2 y, por consiguiente, puede almacenarse en un tanque de residuos sin que se cause una contaminación ambiental. Cualquier agua asociada al residuo puede reciclarse a la planta de lixiviación
30. como agua de lavado o similar. El residuo de lixiviación



acumulado en el tanque de almacenamiento puede almacenarse indefinidamente o puede ser reclamado en cualquier momento en el caso de que pueda ser económicamente atractivo para recuperar el azufre elemental y/u otros valores a partir del mismo.

5. A continuación, la invención se describe e ilustra por lo siguiente:

Se llevó a cabo una serie de ensayos para mostrar el efecto de distintos compuestos aditivos y también para mostrar el efecto de una fina molturación del concentrado. Con fines comparativos, se efectuaron dos ensayos sin el empleo de los compuestos aditivos de la invención. La molturación discontinua se efectuó con un molino de bolas cerámicas de tamaño de laboratorio. En cada lote, se enlechó 1 kg de concentrado en 300 ml de agua y se molturó durante el tiempo adecuado. El concentrado molido fué filtrado y secado. El efecto de la molturación en el análisis con tamices, fué el siguiente:

Tiempo de molienda (minutos)	mallá + 200 (%)	mallá -200 +325 (%)	mallá -325 (%)
Ninguno	24,4	18,6	57,0
20. 50	0,4	8,0	91,6
100	0,0	1,2	98,8

En cada ensayo, se introdujeron 982 gramos de concentrado de sulfuro de zinc molturado y 5 litros de electrolito de retorno sintético conteniendo el compuesto aditivo, en un autoclave revestido de plomo de una capacidad de 11,25 litros, y se calentó con agitación y bajo una ligera presión parcial de oxígeno, a 150°C. El electrolito de retorno sintético dió el siguiente análisis: Zn - 50 g/l., H₂SO₄ - 150 g/l., y S_T (azufre total) - 73,6 g/l.; y el concentrado de sulfuro de zinc dió el siguiente análisis: Zn - 48,5 %, Fe - 13,5 % y S_T - 33,7 %.



La presión parcial de oxígeno fué ajustada a 2,1 kg/cm² y se mantuvieron las condiciones durante 60 minutos. Al término de este periodo, el autoclave fué enfriado rápidamente a la temperatura ambiente y se descargaron los productos de reacción. Los productos fueron lavados a través de un tamiz de malla 100 para separar los módulos de azufre/sulfuro. La lechada de bajo tamaño se filtró y los sólidos de bajo tamaño fueron lavados mediante repulpado con agua y refiltración. Los sólidos de superior e inferior tamaño fueron secados por separado, pesados y muestreados para análisis. Las soluciones filtradas, incluyendo todo el agua de lavado, fueron combinadas y se midió el volumen combinado; esta solución fué muestreada para su análisis.

En la siguiente tabla, se muestran los resultados de los ensayos:

15.

Ensayo No.	Tiempo de molienda (minutos)	Compuesto activo (g/l)	Composición de la solución, g/l			Extracción de zinc, %
			Zn	Fe _T	H ₂ SO ₄	
1	0	0	98,5	6,60	62,5	54,4
20.	2	0,1 lignosulfonato de calcio + 0,2 quebracho	131,3	9,50	7,48	90,0
	3	0,1 lignosulfonato de calcio + 0,2 quebracho	141,7	1,84	12,8	97,5
25.	4	0	106,7	8,38	46,5	63,3
	5	0,1 lignosulfonato de calcio + 0,2 quebracho	139,7	1,91	18,0	97,8
30.	6	0,1 lignosulfonato de calcio	140,9	2,57	18,4	95,9



Ensayo No.	Tiempo de molienda (minutos)	Compuesto activo (g/l)	Composición de la solución, g/l			Extracción de zinc, %
			Zn	Fe _T	H ₂ SO ₄	
7	100	0,2 quebracho	140,7	2,11	11,9	97,8
8	100	0,2 ligno-sulfonato de amonio	134,4	1,48	15,0	96,9
9	100	0,2 "Naccotan A"*	128,2	2,19	14,5	96,0

5.

* "Naccotan A" es el nombre comercial de un alquilarilsulfonato sódico vendido por The Industrial Chemicals Division, Allied Chemicals Corporation.

10.

Los resultados de la tabla anterior muestran claramente el efecto sorprendente de los compuestos aditivos en el proceso de la invención. Para los concentrados más bastos, la extracción de zinc se incrementó desde 54,4 % a 90 % mediante la adición de 0,1 g/l de lignosulfonato de calcio y 0,2 g/l de quebracho (Ensayo 2). Para el material finamente molido, la adición de 0,2 gramos/litro de quebracho por sí solo, incrementó la extracción de zinc desde 63,3 % a 97,8 % (Ensayo 7). Se obtienen resultados similares con los otros compuestos aditivos mostrados en la Tabla.

15.

20.

El procedimiento de la presente invención posee un número de importantes ventajas en relación a los métodos de la técnica anterior. No solamente se produce directamente la solución de sulfato de zinc deseada por lixiviación, sin la producción concomitante de dióxido de azufre u otros contaminantes nocivos, sino que la solución puede producirse rápidamente en una operación de lixiviación en una sola etapa empleando una instalación de baja presión, relativamente barata, en ausencia de problemas de corrosión. Se obtienen recuperaciones de zinc iguales o superiores a las obtenibles por el

25.

30.



- proceso de lixiviación con ácido anteriormente conocido, a la vez que se disminuyen grandemente los tiempos de retención de la lixiviación y las necesidades de instalaciones. El proceso puede ser empleado, con ventaja particular, en combinación con
5. un auxiliar convencional de recuperación de zinc al objeto de expansionar la capacidad de la facilidad o para reemplazar por lo menos parte de las operaciones de tostación productoras de humo. La solución del proceso de lixiviación directa puede pasarse de forma igualmente directa al circuito de purificación
10. de la planta convencional para neutralización y precipitación de hierro con calcine procedente de la operación de tostación. El azufre asociado al material de alimentación tratado en la operación directa de lixiviación a presión, se convierte a la forma elemental en lugar de a ácido sulfúrico como sería el
15. caso si se tratara en una planta convencional, ofreciendo por lo tanto más flexibilidad hacia la distribución del azufre que en el caso en el cual todo el azufre se recupera como ácido sulfúrico.

N O T A

20. Describa suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento
25. corresponde a una solicitud de patente presentada en Canadá con el nº 157.147 de 20 de noviembre de 1.972, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento por lo que se solicita Patente de Invención por
30. 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE



ZINC A PARTIR DE SULFUROS MINERALES ZINCIFEROS QUE CONTIENEN
HIERRO; caracterizándose por lo siguiente:

- 1.- Procedimiento para la extracción de zinc a partir de sulfuros minerales zincíferos que contienen hierro,
5. caracterizado porque comprende las etapas de: dispersar sulfuros zincíferos que contienen hierro, finamente divididos, en una solución acuosa de ácido sulfúrico, para formar una lechada; ajustar las cantidades relativas de ácido y sulfuros en la lechada, de modo que exista por lo menos suficiente ácido
10. presente para combinarse con el contenido en zinc de dichos sulfuros, como sulfato de zinc; proporcionar en dicha lechada una cantidad eficaz de un compuesto de superficie activa compatible con la solución de lixiviación ácida de sulfato que sea operada, bajo las condiciones de reacción de la siguiente
15. etapa de reacción con oxígeno, para hacer que dichos sulfuros sean humectados por la solución ácida acuosa antes de hacerlo el azufre fundido; reaccionar la lechada con un gas portador de oxígeno libre, en un recipiente de reacción cerrado, a una temperatura superior al punto de fusión del azufre pero inferior a la temperatura en la cual se oxida cualquier porción
20. sustancial del azufre, en estado de sulfuro, a la forma sulfato; continuar dicha reacción con agitación activa para realizar la extracción sustancialmente completa del contenido en zinc de dichos sulfuros, como sulfato de zinc soluble, con la conversión concurrente de azufre en estado de sulfuro, asociado con dicho contenido en zinc, a la forma elemental; y
25. separar la solución de lixiviación de producto que contiene el contenido en zinc disuelto, del residuo sin disolver.
30. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho compuesto de superficie activa es por lo

mg



menos un compuesto elegido del grupo consistente en ligninas, lignosulfonato, taninos y alquilarilsulfonatos.

5. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la relación molar ácido a zinc en dicha lechada, se ajusta a un valor comprendido entre 1,0:1 y 1,2:1 aproximadamente, y la reacción con el gas portador de oxígeno libre se realiza a una temperatura del orden de 125 a 175°C aproximadamente, bajo una presión parcial de oxígeno de 0,35 a 7 kg/cm² aproximadamente.
10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque a dicha lechada se añade de 0,1 a 1 g/l aproximadamente de dicho compuesto.
15. 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicho compuesto de superficie activa es quebracho.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicho compuesto de superficie activa es lignosulfonato de calcio.
20. 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicho compuesto de superficie activa es lignosulfonato de sodio.
- 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicho compuesto de superficie activa es lignosulfonato de amonio.
25. 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dicho compuesto de superficie activa es un arilalquilsulfonato de sodio.
30. 10.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la relación molar ácido a zinc se mantiene en 1,1:1 aproximadamente, la temperatura en 150°C aproximadamente

MCE



20 Nov. 68

y la presión parcial de oxígeno entre 1,75 y 3,5 kg/cm² aproximadamente.

5. 11.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la lechada final de lixiviación se trata con oxígeno y un reactivo neutralizante de ácido, para disminuir el contenido en ácido libre de la misma a 1,5 g/l aproximadamente y precipitar de la misma el hierro disuelto.

10. 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el reactivo de neutralización del ácido es concentrado de sulfuro de zinc calcinado.

13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el concentrado de sulfuro de zinc calcinado se añade a la lechada final de lixiviación antes de su descarga del recipiente de reacción.

15. 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque el zinc disuelto se recupera de la solución de lixiviación por electrólisis y la solución final electrolítica se recicla a la etapa de formación de la lechada.

20. 15.- Procedimiento para la extracción de zinc a partir de sulfuros minerales zincíferos que contienen hierro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 22 hojas escritas a máquina por una sola cara.

25. Madrid,

SHERRITT GORDON MINES LIMITED.

J. GOMEZ ASEDO Y RUBEN
p. p. Firmado: L. Garcia Fernández

MLG