

ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 447.190	(12) A1
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 21-4-76	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO 75-12 373	(32) FECHA 21 de Abril de 1.975	(33) PAIS Francia
--	------------------------------------	----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B1/BOLD	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISORIA
--------------------------	--	-------------------------------------

(54) TITULO DE LA INVENCION  
PROCEDIMIENTO HIDROMETALURGICO PARA TRATAR MINERALES SULFURADOS.

(71) SOLICITANTE (S)  
SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE DE PEÑARROYA.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE  
1 Boulevard de Vaugirard, París 15<sup>a</sup>, Francia.

(72) INVENTOR (ES)  
Jean-Michel DEMARTHE, André GEORGEAUX, Louis GANDON.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE  
D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

La invención se refiere a un nuevo procedimiento hidrometalúrgico para tratar minerales ó concentrados sulfurados que contienen, por lo menos, zinc como metal no-ferroso y, mas particularmente, minera es ó concentrados que contienen simultáneamente plomo, zin y cobre.

Se sabe que una amplia categoría de minerales de plomo-zinc-cobre áltamente piritosos y que se encuentran principalmente en Europa, por ejemplo en la Península Ibérica, en Australia y en Canadá, están poco ó nada explotados como fuentes de metales no-férricos. Actualmente están valorados prioritariamente como minerales de azufre, y utilizados por ello para la producción de ácido sulfúrico. Efectivamente, estos minerales se prestan muy difícilmente a las técnicas de flotación para la producción de concentrados diferenciales de cobre, de plomo y de zinc comerciales.

Fácilmente se concibe que, en la medida en que minerales que sólo contienen bajo porcentaje de metales no-ferrosos y del orden de 50 % de azufre, la implantación de una metalurgia de envergadura conveniente (por ejemplo 50.000 toneladas de metales no-ferrosos por año), si está ligada a la producción de ácido sulfúrico, implica una producción de 2 a 3 millones de toneladas de ácido sulfúrico. Por ello, una metalurgia a partir de cenizas de estas piritas sólo raramente alcanza una talla aceptable.

Por otra parte, entre los minerales del tipo antes citado, algunos justifican un tratamiento por flotación global, que permite concentrar los metales no-ferrosos con un buen rendimiento de recuperación; sin embargo, en razón de la ausencia de procedimiento de tratamiento adaptado a tales concentrados, estos procedimientos de flotación no se aplican

industrialmente.

En ciertos casos, limitados, se sabe también producir, a partir de piritas, concentrados de zinc, de plomo y de cobre por flotación diferencial es.

5 Por desgracia, estos concentrados comerciales producidos sólo representan una pequeña parte de los metales no-ferrosos inicialmente presentes, el rendimiento de recuperación alcanza difícilmente 50 %. Los desechos de flotación diferencial pueden concentrarse en un mixto Pb-Zn-Cu, donde  
10 la suma de plomo, de zinc y de cobre es del orden de 15 %, producto que no se acepta por la metalurgia clásica.

Este método no se utiliza actualmente, pues no permite valorar sino la mitad de los metales no-ferrosos y, por  
15 ello, no es rentable industrialmente.

Por otro lado, se sabe que los concentrados de zinc contienen a menudo metales preciosos cuya recuperación es raramente rentable en metalurgia clásica.

Finalmente, es bien conocido que los contenidos relativos de los diferentes constituyentes de los minerales  
20 varían mucho de un punto a otro de un mismo yacimiento y que, en estas condiciones, es deseable que los procedimientos de tratamiento de los minerales sean suficientemente flexibles para adaptarse a los diferentes contenidos proporcionales.

También, uno de los objetivos de la invención es su  
25 administrar un procedimiento de los metales no-ferrosos contenidos en yacimientos de piritas, sin atacar éstas y sin modificar la estructura de modo que se puedan así tratar varios millones de toneladas de piritas por año y llegar a una metalurgia de envergadura conveniente, sin quemar los desechos  
30 de la lixiviación, es decir, la pirita residual purificada

nada mas que según las necesidades de ácido sulfúrico.

Otra meta de la invención es tratar los concentrados globales ó mixtos de los que nos hemos ocupado antes.

5 Un objeto suplementario de la invención es permitir el tratamiento de los desechos de flotación diferencial de modo que se rentabilice dicha flotación diferencial.

Otro objetivo es suministrar un procedimiento de tratamiento de los minerales y de los concentrados antedichos, en el cual los metales puedan recuperarse fácilmente.

10 Otro objetivo, finalmente, es suministrar un procedimiento de tratamiento de los minerales sulfurados que contienen plomo, zinc y cobre, que presente una facilidad suficiente para adaptarse a las variaciones en las proporciones existentes en un yacimiento.

15 Según la invención, estos objetivos y otros que aparecerán mas tarde, se alcanzan por un procedimiento que consiste esencialmente en:

20 a) someter los minerales ó con concentrados sulfurados a una lixiviación mediante una solución acuosa de cloruro cúprico, que puede regenerarse por medio de un agente de regeneración y de aire;

25 b) someter la solución así obtenida a una extracción líquido-líquido mediante una fase orgánica que contiene un disolvente elegido entre el grupo formado por los compuestos organofosforados ácidos;

c) recuperar, preferiblemente por elución, el zinc contenido en dicha fase orgánica después de dicha extracción;

Cuando la composición del mineral lo justifica, se prevén entonces etapas de recuperación:

30 - del plomo por cementación ó por cristalización

del cloruro de plomo (II) seguida de una cementación del cristalizado;

- del cobre por cementación ó por extracción líquido-líquido;

5 - de los metales preciosos por cementación ó por electrólisis selectiva;

la eliminación del hierro, por su parte, tiene lugar desde la etapa de lixiviación según la invención y se hace bajo la forma de goetita, como se precisará mas adelante.

10 La primera etapa del procedimiento, ó sea la lixiviación en medio cobrizo/cúprico, se describe, en el caso de los minerales complejos que contienen plomo, zinc y cobre, en la solicitud de patente francesa No. 74-16.773 depositada el 15 de Mayo de 1.974 por la solicitante. Consiste esencialmente en someter el producto inicial a una lixiviación mediante una solución acuosa de cloruro cúprico regenerando esencialmente este último por medio de un agente de regeneración y de aire a la presión atmosférica.

20 Con preferencia, dicha solución acuosa de cloruro cúprico, contiene además de un agente de solubilización del cloruro cobrizo en el grupo que comprenden los cloruros alcalinos, los cloruros alcalino-térreos, el cloruro amónico y el cloruro ferroso.

25 El agente de regeneración, que se ha especificado antes, y que se utiliza conjuntamente con el aire a presión atmosférica, puede estar constituido ya sea por ácido clorhídrico, ó por cloruro ferroso, pudiendo utilizarse uno de los dos ó los dos modos de regeneración del cloruro cúprico, según los minerales a tratar y los objetivos fijados.

30 A este respecto es preciso notar que es sorprendente-

te, incluso para los especialistas en la materia, comprobar que si se regenera el cloruro cobrizo por una mezcla de cloruro ferroso y aire, el procedimiento según la invención permite eliminar, desde dicha etapa, el hierro contenido en la solución bajo forma de un hidróxido fácilmente filtrable, conocido generalmente bajo el nombre de goetita.

Esta etapa de disolución selectiva se pone ventajosamente en práctica a una temperatura superior a la temperatura ambiente, controlando el potencial de óxido-reducción de la solución de lixiviación, El valor a adoptar para los diferentes parámetros operatorios depende, en gran medida, del producto inicial a tratar y de los objetivos precisos que se asignan a la operación. Así, puede desearse poner en solución una cantidad máxima de metales no-ferrosos, admitiendo que una parte del azufre y de la pirita sea también atacada. Inversamente, puede también suceder que sea suficiente un rendimiento de disolución inferior para los metales no-ferrosos para limitar estrictamente las cantidades de azufre y de piritas disueltas. Queda bien claro que estas dos selecciones iniciales corresponden a parámetros operatorios diferentes, pero los especialistas en la materia podrán determinar fácilmente cuales les conviene adoptar, gracias a las explicaciones detalladas que se dan en la solicitud de patente Fr. No. 74-16773.

Además, la relación entre el cobre cobrizo y el cobre cúprico, puede ajustarse fácilmente; si se desea una solución que sólo contenga cloruro cúprico, es suficiente añadir a la solución de lixiviación una cantidad de ácido clorhídrico correspondiente a la estequiometría de la reacción en presencia de aire. Si se desea obtener una solución total-

mente cúprica, la lixiviación se hace gracias al cloruro cúprico reciclado, que se reduce al estado cobrizo y gracias a un sobrante de ácido clorhídrico cuya cantidad añadida es inferior a la estequiometría.

5

La etapa de puesta en disolución selectiva tal como se describe en la solicitud de patente francesa No. 74-16773, permite en disolución el conjunto de los metales no-ferrosos contenidos en el mineral ó en el concentrado. Sin embargo, se ha comprobado durante las investigaciones que han conducido a la presente solicitud, que era posible lixiviar preferencialmente el plomo sometiendo el mineral ó el concentrado a una lixiviación mediante una disolución que contiene una cantidad de cloruro cúprico sensiblemente igual a la que es estequiométricamente necesaria para disolver el plomo, sólo el plomo.

10

15

Por ello, según una de las aplicaciones del procedimiento bien adaptada al mineral rico en plomo, la lixiviación se hace en dos fases; en una primera etapa (ejemplo 12), el plomo se pone selectivamente en disolución y, en una segunda fase el cobre, el zinc y los otros metales no-ferrosos se ponen entonces en disolución; conviene notar que sólo en esta segunda fase el cobre cúprico puede regenerarse in situ ventajosamente.

20

25

La disolución obtenida en la primera fase de la lixiviación, se trata entonces, según las técnicas descritas mas adelante, con vistas a la recuperación del plomo que contiene; luego se la reenvía hacia el circuito de tratamiento de la disolución obtenida en la segunda fase, circuito que puede considerarse como el circuito principal.

30

La extracción líquido-líquido del zinc se hace po-

5 niendo en contacto la solución obtenida por lixiviación con una fase orgánica que contiene, con preferencia, un compuesto orgánico fosforado ácido del tipo del ácido di-2-etil-hexil fosfórico, ó d.2. E.H.P.A., sin que esto sea limitativo, pues otros disolventes pueden tener igual misión.

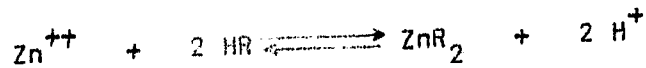
10 Aunque la utilización de compuestos organofosforados ácidos tal como el d.2 E.H.P.A. presenta grandes ventajas que se expondrán mas adelante, pueden convenir otros compuestos. Entre éstos pueden citarse los compuestos organofosforados neutros como el fosfato de tributilo que permite una extracción selectiva del zinc con relación al cobre; esta técnica presenta el inconveniente de extraer los iones cloruro al tiempo que el zinc; sin embargo este inconveniente puede paliarse fácilmente. Por otro lado, el cloruro de zinc es comercializable tal cual, por otro lado, es posible electrolizar el cloruro de zinc para dar zinc metálico y cloro; éste puede utilizarse para regenerar el cloruro cúprico. En fin, el cloruro de zinc puede pirohidrolizarse y dar ácido clorhídrico y óxido de zinc; este último puede venderse tal cual ó vuelto a tomarse con ácido sulfúrico para dar una solución de sulfato de zinc que puede electrolizarse, operación que produce zinc metálico y regenera el ácido sulfúrico. El ácido clorhídrico puede, evidentemente, reciclarse para servir de agente regenerante en la etapa de puesta en disolución.

25 Estos compuestos, que son llamados disolventes en la presente descripción, pueden diluirse en disolventes orgánicos clásicos que se llamarán diluyentes; pueden citarse como ejemplo de tales diluyentes el keroseno y los productos vendidos bajo las marcas registradas "Solvesso 150" y "Escaid 30 100".

5 Cuando como disolvente se escoge un compuesto orga-  
nofosforado ácido, es posible extraer el zinc en pequeña can-  
tidad, según los métodos habituales, pero es particularmente  
ventajoso actuar sobre las condiciones de lixiviación con vis-  
tas a que el cobre contenido en la disolución a extraer esté  
en totalidad ó en parte, bajo forma cobriza; efectivamente,  
ello permite oxidar el cobre cobrizo el tiempo que tiene lu-  
gar la extracción.

10 La originalidad del método consiste principalmente  
en acoplar en la misma operación, la oxidación del cloruro  
cobrizo y la extracción selectiva del zinc.

15 Los ácidos alquilfosfóricos se conocen como extrac-  
tores de los metales presentes en la disolución y, especial-  
mente, como extractores del cobre y del zinc. Sin embargo, la  
capacidad y la selectividad de extracción de los metales de-  
penden áltamente de la solución prevista, así el zinc se ex-  
trae de manera notable cuando el pH es superior a 0,3 y el co-  
bre se extrae a partir de un pH de 1,5. Se comprende fácilmen-  
te que si el pH tiene un valor superior a 1,5 el cobre y el  
20 zinc pueden coextraerse pero que, si es inferior a 0,3 no se  
extrae ni el cobre ni el zinc. La extracción selectiva nece-  
sita pues un pH de equilibrio comprendido entre 0,3 y 1,5.  
Así, si se procede a una puesta en contacto de la disolución  
con un disolvente orgánico, se llegará a un equilibrio de cam-  
25 bio entre los iones de zinc ó de cobre y los iones  $H^+$  inicial-  
mente en el disolvente orgánico, según la reacción:

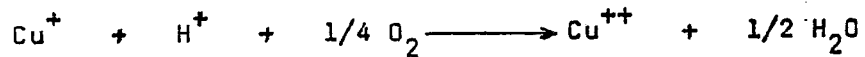


donde  $Zn^{++}$  representa los cationes contenidos en la fase acuosa

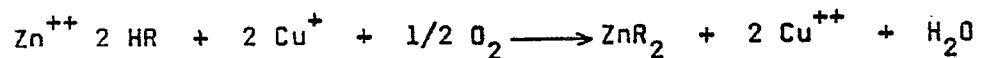
sa; HR representa el reactivo orgánico cambiador de cationes;  $ZnR_2$  representa el complejo orgánico del zinc en la fase orgánica;  $H^+$  representa la acidez liberada en fase acuosa.

5           Según esta reacción, para un mol de zinc extraído, se liberan dos normalidades en la fase acuosa. Se llega, pues, a una extracción muy parcial del zinc, puesto que la fase acuosa se acidifica a medida que se desarrolla el proceso.

10           Según el método propuesto, es posible consumir en permanencia la acidez formada gracias a una oxidación por aire de los iones cobrizos, según la reacción:



15           de tal manera que pueda controlarse, gracias a la inyección de aire, el pH durante la extracción del zinc, al objeto de mantenerle en la zona óptima 0,3 - 1,5. Se llega globalmente a la reacción siguiente:



            Esta extracción selectiva del zinc acoplada a una oxidación, permite además la regeneración del cloruro cúprico, necesaria en la etapa de lixiviación.

20           Para hacer la extracción del zinc por disolvente según el procedimiento, son suficientes una ó dos etapas de mezclantes-decantadores. Conviene subrayar también que, según la reacción completa que acaba de describirse, se puede extraer sólo una molécula de zinc por dos moléculas de cobre oxidadas, lo que limita, en teoría, la aplicación del método.

25           Si se desea extraer mas de un mol de zinc por dos moles de

cobre oxidadas, es suficiente volver a una técnica de extracción mas clásica, en la cual la totalidad del ácido liberado no se consume por la oxidación

5 Por lo que se refiere a la temperatura de la extracción, puede ser igual a la temperatura ambiente, pero, preferentemente, está comprendida entre 20 y 60° C.

El pH de la disolución se mantiene a un valor próximo a 1 en las condiciones operatorias, aunque puede aplicarse el método a soluciones mas ácidas.

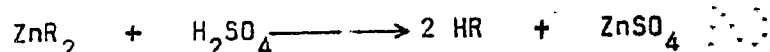
10 La relación entre el volumen de la fase orgánica y el de la fase acuosa se fija en función de las condiciones operatorias, sobre todo en función de la cantidad de zinc a extraer. A título indicativo, puede estar comprendida entre 0,5 y 5, en cuanto al disolvente orgánico en sí contiene de 2 a 25 g/l de zinc.

15 En la fase de la descripción, conviene notar que el hierro férrico molesta considerablemente la extracción y conviene eliminar la solución del hierro que contiene, precipitando, en presencia del cobre cobrizo, el hierro ferroso bajo forma de geotita. Además, cuando se utiliza el hierro como agente de cementación, las soluciones emanadas de esta cementación que contienen hierro ferroso deben ser recicladas hacia el principio de esta etapa de precipitación de hierro en geotita. Esta etapa, por otra parte, puede sustituirse a la precipitación del hierro en geotita cuando tiene lugar la regeneración del cobre cúprico in situ de la etapa a).

25 Después de esta etapa de extracción, se dispone de una fase orgánica cargada en zinc que es fácilmente regenerable por contacto con una solución de ácido sulfúrico de concentración comprendida entre 100 y 200 g/l, según la reac-

30

ción:



5 en la cual  $\text{ZnR}_2$  es la fase orgánica procedente de la etapa de extracción. HR es el disolvente orgánico regenerado, que puede utilizarse para una nueva extracción de zinc.

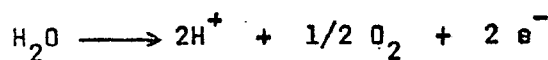
10 Esta extracción se efectúa a contra-corriente en mezcladores-decantadores, cuyo número depende de la concentración final deseada en sulfato de zinc, así como de la proporción residual en zinc que se autoriza en el disolvente después de la regeneración. Se obtiene finalmente una disolución acuosa de sulfato de zinc que contiene, sin que este valor sea limitativo, de 50 a 200 g/l de zinc.

15 En esta variante de recuperación del zinc, se comprueba que la extracción puede acoplarse a una electrólisis. En efecto, la operación de cambio de aniones cloruro-sulfato va acompañada de una transferencia de protones del circuito de electrólisis hacia el circuito de lixiviación. Para evitar el consumo de ácido debido a esta transferencia, una solución  
20 consiste en electrolizar el zinc en medio sulfato, lo que tiene como consecuencia depositar el metal al cátodo y crear ácido al ánodo según las reacciones:

- reacción catódica:



- reacción anódica:



Los depósitos de zinc obtenidos de esta forma son de una pureza netamente superior a 99,9 %, sobre todo cuando la solución de sulfato de zinc procedente de la reextracción

se pone en contacto con el zinc metálico antes de la electrólisis.

5 Conviene además subrayar que, según la inserción, es posible obtener soluciones de zinc extremadamente puras, cualquiera que sean los disolventes utilizados para la extrac-  
ción, disolventes catiónicos que extraen el zinc bajo forma de catión, ó disolvente neutro que extrae globalmente el zinc  
10 bajo forma de cloruro neutro, sometiendo la fase orgánica a un lavado mediante solución pura y relativamente concentrada en cloruro de zinc. Por relativamente concentrada, es preciso entender una concentración en zinc superior a la solución procedente de la primera etapa de reextracción. La solución de cloruro de zinc así manchada puede regenerarse fácilmente  
15 poniéndola en contacto con zinc metálico, lo que tiene el efecto de cementar la gran mayoría de las impurezas y, en particular, el cobre.

Cuando el mineral contiene en cantidad notable metales no-ferrosos distintos al zinc y, sobre todo al plomo y al zinc, es preciso preveer la recuperación.

20 Una de las características del procedimiento es que el conjunto de los metales disueltos en la etapa de lixiviación se encuentra bajo forma de cloruro, lo que es bastante raro, y los problemas se plantean diferentemente de los encontrados en la metalurgia clásica de los metales no-ferrosos.  
25 Así, esta solubilización en medio cloruro permite solubilizar el plomo, lo que no es posible si se trabaja en medio sulfato. La solubilidad del cloruro de plomo depende de un lado de la concentración en cloruro del medio, y de otro lado de la temperatura.

30 Regulando las condiciones de la lixiviación y te-

niendo en cuenta la proporción de plomo del mineral, se consigue fácilmente la solubilización total del plomo que acompaña pues al zinc.

Según la proporción en plomo del mineral, se escogerán uno de los dos modos de recuperación siguientes:

-- si el índice de plomo, comparado al del cobre, es pequeño, se cementará directamente, sobre una parte de la solución de lixiviación, el cobre y el plomo en solución.

Para obtener un cemento rico en plomo, es necesario previamente cementar el cobre, sea por zinc ó por plomo, luego cementar el plomo por zinc.

- Si la proporción Pb/Cu del mineral es alta, será entonces necesario para recuperar el plomo, proceder a una cementación sobre la totalidad del licor de lixiviación y, correlativamente, cementar la totalidad del cloruro cúprico que sirve en la etapa de lixiviación, lo que dificultaría considerablemente el proceso.

Conviene notar, sin embargo, que este inconveniente no se da en el caso de la lixiviación realizada en dos fases y cuando el plomo disuelto en la primera puede ser en tal caso fácilmente recuperado de este modo. Sin embargo, se prefiere en los otros casos aprovechar la pequeña solubilidad del plomo en frío.

Se debe enfriar la solución de lixiviación. Esta contrariedad es sólo aparente, puesto que es necesario de todos modos para la extracción del zinc por disolvente enfriar la solución de lixiviación. Se obtiene cloruro de plomo cristalizado puro, que seguidamente se somete a una cementación.

Esta operación puede hacerse por zinc después de poner en solución en cloruro sódico, ó cualquier otro cloruro

alcalino ó alcalino-térreo como el cloruro cálcico, ó simplemente poniéndole en pulpa en agua.

5 La operación de cementación es de hecho idéntica en principio para las 2 variantes que acaban de exponerse. El interés de este método es que puede utilizarse el zinc bajo forma de placa, por ejemplo cátodos producidos por electrólisis, lo que evita la fabricación de polvo. La temperatura de reacción se sitúa entre la ambiente y 80° C.

10 La cementación puede también realizarse por hierro. En efecto, se ha visto que, de modo sorprendente, el cloruro de plomo puesto en pulpa en agua puede precipitarse fácilmente al estado metálico por hierro; ésto es mas difícil cuando el plomo está disuelto, sobre todo cuando la concentración en ión cloruro libre disuelto es alta. Después de la operación de precipitación propiamente dicha, el plomo se separa de la  
15 solución que contiene entonces cloruro de zinc ó cloruro de hierro. Por otro lado, el mineral es, ó bien comercializable así, ó fundido para separar el zinc residual por licuación y obtener lingotes de plomo. Por otro lado, la solución acuosa resultante se recicla hacia la etapa de lixiviación en el caso del cloruro de zinc.  
20

Cuando el mineral contiene cobre, es necesario recuperar el cobre, sobre todo para evitar una acumulación demasiado importante de cobre en la solución de lixiviación.

25 El modo de recuperación del cobre depende, como en el caso del plomo de la proporción inicial de dicho metal en el mineral.

30 Si el cobre no es abundante, es suficiente con cementarle antes de cementar el plomo. Este cemento puede ser tratado fácilmente en la industria clásica del cobre.

Si se necesita una recuperación mas completa, habida cuenta del contenido, puede procederse según un método de extracción selectiva por disolvente en presencia de aire, que permite una regeneración de la mitad del cloruro cúprico necesario para la lixiviación por un lado, y por otro lado la extracción de la otra mitad en un disolvente orgánico (lix-Kellex-etc.).

5

El disolvente orgánico se regenera por contacto con ácido sulfúrico, lo que permite una electrólisis en medio sulfato; esta técnica es igual que la descrita en las solicitudes de patente Nos. 74-16.772 y 74-16.774 registradas el 15-5-74 por la solicitante.

10

La solución de lixiviación se recicla constantemente mientras que los principales metales no-ferrosos constituidos del mineral, se extraen selectivamente de dicha solución; en estas condiciones, los otros metales se acumulan en el sistema. En efecto, se ha comprobado que los metales preciosos, sobre todo la plata, por el hecho del modo de ataque oxidante escogido, pasan en mayoría en la solución. Esta acumulación constituye una ventaja del procedimiento, pues permite entonces la recuperación de los metales preciosos solamente sobre una parte de la producción principal. Se utiliza para recuperar los metales preciosos una cementación por polvo de cobre ó una electrólisis que son, por el hecho de las potenciales electroquímicas respectivas de reducción de los metales preciosos, perfectamente selectivas. En lo que concierne al plomo y al zinc, se recupera pues un cemento ó un cátodo que contiene plata y cobre.

15

20

25

La descripción que va a seguir no presenta ningún carácter limitativo. Va simplemente destinada a hacer compren-

30

der mejor como las enseñanzas de la presente solicitud pueden ponerse en práctica, y debe ser leída a la vista de los dibujos anexos, entre los cuales:

5 El dibujo 1 es un diagrama que indica de una forma esquemática las fases del procedimiento en el caso en que se limita a extraer selectivamente el zinc contenido en la solución a tratar; después de haber cementado, eventualmente, los metales preciosos, el cobre y el plomo de una parte de la solución de lixiviación.

10 El dibujo 2 es una variante del 1, en la que la cementación parcial de los metales preciosos y del cobre interviene después de la extracción del zinc, mientras que el plomo se elimina por precipitación del cloruro.

15 El dibujo 3 es análogo al precedente, pero ilustra el caso en que se tratan minerales que contienen cobre en cantidad suficiente para justificar una extracción líquido-líquido.

20 El dibujo 4 ilustra una variante del tratamiento de la fase acuosa que ha servido para la elución de la fase orgánica cargada de zinc.

En cuanto al dibujo 1, el producto inicial (mineral ó concentrado sulfurado), penetra en 2 en un compartimento de un reactor A en el cual se introduce en 1 la solución de cloruro cúprico.

25 La solución de lixiviación que sale en 3 de A penetra en 4 en un aparato separador de fase B, en el cual se eliminan los residuos de lixiviación, por ejemplo azufre en estado elemental ó piritas, y sale en 6 del aparato B. Los residuos de lixiviación se eliminan en 5.

30 La solución de lixiviación libre de residuos pene-

tra entonces en 7 en una instalación de extracción líquido-líquido C donde se pone en contacto con el disolvente diluido por ejemplo con "Solvesso 150" ó "Escaid 160". Esta fase orgánica penetra en 10 en la instalación C que funciona con preferencia a contra-corriente y que se realiza haciendo recurso a medios clásicos: columnas de guarnición, columnas de disco rotativo, columnas pulsadas, extractores centrífugos multi-etapas, aparatos de compartimentos del tipo mezcladores-decantadores, ó hidrociclones múltiples.

A tal nivel, el zinc, contenido en la solución de lixiviación pasa a la fase orgánica. Sale en 8 del aparato C una solución de cloruros metálicos parcialmente libre de zinc y que puede sufrir un tratamiento ulterior ó ser reciclada en 1. La fase orgánica cargada de zinc que sale en 11 de C entra en 12 en un aparato D de puesta en contacto, que puede ser de uno de los tipos especificados a propósito de la instalación de extracción C, y allí sufre un lavado, con preferencia a contra-corriente, mediante una fase acuosa que penetra en 14 en el aparato D y que sale en 15 bajo forma de solución acuosa que contiene el zinc que había en la fase orgánica; ésta, así lavada puede ser reciclada y reenviada a la entrada 10 de la instalación de extracción líquido-líquido C.

Está prevista una entrada de aire 9 en la instalación de extracción C para poder oxidar el cloruro cobrizo en cloruro cúprico durante ó inmediatamente después de la extracción.

Puede añadirse a este sistema un aparato E que puede ser un compartimento de A en el cual la solución de cloruro cúprico se regenera; este último sale en 18 del compartimento A donde se hace la lixiviación y entra en 19 en E donde

se pone en contacto con el aire que se introduce en 16 y un agente de regeneración que penetra en 17 en E. Este agente regenerante está constituido por el ácido clorhídrico diluido ó, en otros casos, por el cloruro ferroso contenido en la solución. La solución regenerada sale en 20 de E y se introduce en 21 en el compartimento de A donde se hace la lixiviación.

El hierro en la solución de lixiviación se precipita bajo forma de goetita en el aparato E, luego se elimina en 22.

Cuando la composición del mineral lo justifica, se añade a este sistema una nueva serie de aparatos.

La solución de lixiviación que sale en 6 de B se envía, gracias a un sistema de compuerta 22 y 23, parcialmente en 24 al aparato F, donde se pone en contacto con el cobre lo que origina la cementación por cobre de los metales preciosos en dicha solución de lixiviación, siendo dicha cementación preferiblemente electroquímica. Los productos de cementación se evácuán en 26, mientras que la solución de lixiviación libre de metales preciosos sale en 25 de F y penetra en 27 en el aparato G donde el cobre se precipita por cementación al contacto de plomo y de cinc metálicos y sale en 28 de G, mientras que el cemento así formado se recupera en 29. En el caso de una cementación del cobre por el zinc, el fin de la cementación del cobre se detecta fácilmente por una medida del potencial de la solución.

La solución que sale en 28 de G entra en 30 en el aparato H, en el que se pone en contacto con zinc metálico y sale en 31 de H libre de plomo; el cemento que contiene plomo se recupera en 32. La solución que sale en 31 de H se mez-

cla entonces con la solución que sale en 6 y se pasa por la  
compuerta 22. La medida del potencial de la solución permite  
controlar eficazmente el fin de la precipitación del plomo.

5 El dibujo 2, para el cual los elementos idénticos  
a los del dibujo 1 llevan las mismas cifras de referencia y  
no se describen nuevamente, muestra una variante del dibujo 1  
mas particularmente adaptada a minerales ó concentrados ricos  
en plomo. Esta variante difiere de la precedente porque se ha  
10 introducido una etapa de cristalización de cloruro de plomo  
II, que ha suprimido la cementación del plomo y que ha despla-  
zado el circuito gobernado por las compuertas 22 y 23 de la  
subida hacia abajo del aparato C. Así la solución de lixiviaci-  
15 ón que sale en 6 de B se introduce en 33 en un aparato se-  
parador de fase J donde se enfría con vistas a hacer crista-  
lizar el cloruro de plomo II que se recupera en 35 mientras  
que la solución que sale en 34 penetra en 7 de la instalación  
C.

20 La solución que sale en 8 de C se introduce en el  
circuito 1 gobernado por las compuertas 22 y 23, luego des-  
pués de haber salido de este circuito se recicla en 1.

El cloruro de plomo que sale en 35 de J, se:

- ó bien se pone en solución, luego se cementa por  
zinc. Las aguas madres que contienen cloruro de zinc se reci-  
25 clan entonces en 1;

- bien se pone en pulpa y se cementa por hierro ó  
zinc metálicos;

las aguas madres ricas pueden reciclarse en 17, si se trata  
de cloruro ferroso, ó sobre el circuito principal, por ejem-  
plo en 7, si se trata de cloruro de zinc.

30 El dibujo 3, en el cual los elementos idénticos a

los del dibujo 2 llevan las mismas cifras de referencia y no se describen de nuevo, muestra una aplicación particularmente destinada a tratar los minerales ó concentrados ricos en cobre y ricos en plomo; esta aplicación se distingue de la anterior por la sustitución del aparato G por una instalación de extracción líquido-líquido K.

Con referencia al dibujo 3, la solución de cloruros metálicos que sale en 25 de F penetra en 36 en una instalación de extracción líquido-líquido donde se pone en contacto con un disolvente cambiador de cationes diluido, por ejemplo, por el escaid 100. Esta fase orgánica penetra en 38 en la instalación K que funciona preferentemente contra-corriente y que se realiza recurriendo a medios clásicos: columnas de guarnición, columnas de disco rotativo, columnas impulsadas, extractores centrífugos multi-etapas, aparatos de compartimentos del tipo mezcladores-decantadores ó hidrociclones múltiples.

A este nivel, el cobre cobrizo, conteniendo en la solución que viene de F se oxida en cúprico mientras que el cobre cúprico pasa en la fase orgánica. Sale del 37 del aparato K una solución de cloruro cúprico que se mezcla a la solución que procede de la compuerta 22, luego se recicla en 1. La fase orgánica cargada de cobre, entra en 40 en un aparato de puesta en contacto, que pueda ser de uno de los tipos especificados a propósito de la instalación de extracción K, y allí sufre un lavado, con preferencia a contra-corriente, mediante una solución de ácido sulfúrico que penetra en 42 en el aparato L y que sale de él en 43 bajo forma de solución acuosa que contiene el cobre que estaba contenido en la fase orgánica; ésta así lavada sale en 41 y puede reciclarse y en-

viarse a la entrada 38 de la instalación de extracción líquido-líquido.

5 El dibujo 4, en el que los elementos idénticos a los del dibujo 1 llevan iguales cifras de referencia y no se describen de nuevo, muestra una aplicación particular destinada al tratamiento de la solución de sulfato de zinc que sale en 15 de D (caso en el cual la extracción se hace con ayuda de un disolvente organofosforado ácido).

10 Esta solución se introduce en 47 en una cubeta de electrólisis N en la que el zinc se lleva al estado metálico y se recupera en 49. Una parte de este zinc puede servir a la precipitación por cementación que se ha comentado antes.

En 48 sale una solución de ácido sulfúrico regenerada que se recicla en 14.

15 Así, puede notarse como el nuevo procedimiento es flexible e integrado.

Muy fácilmente, gracias a un juego de compuertas que no se ha figurado en los dibujos, se puede pasar de una variante a otra según la composición de la parte del yacimiento explotada en el momento deseado.

20 Si se ha de tratar un mineral que contiene principalmente zinc, siendo el plomo y el zinc de débil contenido, se elige la forma de realización del dibujo 1.

25 Si se trata de un mineral que contenga a la vez proporciones importantes de cobre, de zinc y de plomo, se puede, por ejemplo, escoger el modo de realización del dibujo 3, en el cual la extracción del zinc se hace con ayuda de un agente organofosforado ácido. La elaboración del zinc electrolítico de alta pureza se hace según el modo de realización del dibujo 4. Una parte de este zinc se utilizará para la precipita-

30

ción del plomo.

Los ejemplos no limitativos que siguen tienen por objeto facilitar a los especialistas la fácil determinación de las condiciones operatorias que conviene utilizar en cada caso particular.

5

Ejemplo 1: Ataque del mineral de Aljustrel, en medio cloruro sódico a 250 g/l, por cloruro cúprico en cantidad correspondiente a la estequiometría.

10

Las pruebas controladas al presente se han efectuado sobre un mineral portugués procedente de la provincia de Aljustrel. Se trata de una pirita masiva, que no ha sufrido ningún enriquecimiento físico y que responde a la siguiente composición química:

15

Cobre:	1,1 % (bajo forma de calcopirita - $\text{CuFeS}_2$ )
Zinc:	2,64 %
Plomo:	0,83 %
Arsénico:	0,76 %
Hierro:	42,2 %

20

Un lote de este mineral lo hemos sometido a dos ataques sucesivos de cloruro cúprico, en un reactor agitado de un litro cerrado herméticamente y con un refrigerador ascendente sobrepuesto. El sólido se introduce en el reactor después de que la solución está en ebullición. Los principales parámetros operatorios utilizados, son:

25

<u>Designación</u>	<u>ataque 1</u>	<u>ataque 2</u>
Temperatura (ebullición)	105° C.	105° C.
Volumen solución inicial de ataque	1000 ml	1000 ml
Concentración cloruro sódico en solución de ataque	250 g/l	250 g/l

<u>Designación</u>	<u>ataque 1</u>	<u>ataque 2</u>
Concentración en iones cúprica solución inicial de ataque	40 g/l	40 g/l
Peso de sólido ataque	389 g	residuo ataque 1
Estequiometría cloruro cúprico, plomo+cobre+zinc mineral	1,2 QS	1,2 QS
Duración del ataque	3 h	3 h.

5

Al fin del primer ataque, el contenido del reactor se filtra. La solución filtrante se conserva para análisis, y el residuo se reataca con una nueva cantidad de cloruro cúprico. Al fin del segundo ataque, hemos efectuado filtración, lavado del residuo por repulgado por agua hirviente, estufado del residuo a 105° C. y análisis.

10

Durante los dos ataques, la evolución de la concentración de los iones cobrizos y ferrosos en función del tiempo, ha sido:

15

<u>Tiempo de ataque</u> horas-minutos	<u>Ataque 1</u>		<u>Ataque 2</u>	
	<u>Iones co brizos</u>	<u>Iones fe rrosos</u>	<u>Iones co brizos</u>	<u>Iones ferrosos</u>
0,30	24,00 g/l	4,48 g/l	14,5 g/l	nd g/l
1,00	22,6	4,42	14,8	nd
1,30	-	-	16,2	nd
2,00	24,4	4,0	17,6	nd
3,00	24,6	4,0	19,6	nd

20

nd = no determinado

El balance materia final de estos dos ataques, es el siguiente:

Designación	Peso ó volumen g.-ml.	Cobre g/l - %	Cobre total -g.	Zinc g/l-%	Zinc total -g	Plomo g/l-%	Plomo total -g
Soluciones iniciales 1 - 2	2000	38,8	77,6	2,64	10,3	0,93	3,22
Producto inicial	389	1,1	4,28				3,22
<u>TOTAL ENTRADA</u>			<u>81,9</u>		<u>10,3</u>		
- Solución final 1	1000	34,8	34,8	7,6	7,6	2,98	2,98
- id. 2	1040	41	42,6	2,27	2,36	0,26	0,27
- Solución de lavado	400	0,62	0,25	0,24	0,091	0,015	0,006
- Residuo final	337	0,25	0,84	0,032	0,10	0,03	0,1
- <u>TOTAL SALIDA</u>			<u>78,5</u>		<u>10,15</u>		<u>3,36</u>
- Rendimiento acumulado			<u>80,3</u>		<u>99,0</u>		<u>97,0</u>
- 2 ataques							

Míneral Aljustrel: ataque por cloruro cúprico en medio cloruro sódico a 250 g/l.

Designación	Peso ó Volumen g.-ml.	Arsénico g/l-%	Arsénico total g	hierro g/l-%	Hierro total g	Irones cloruro g/l	Cloro total g
Soluciones iniciales 1 - 2	2000	0,76	2,95	42,2	164	205,9	411,8
Producto inicial	389		2,95		164		190,3
<u>TOTAL ENTRADA</u>							<u>202,3</u>
- Solución final 1	1000	0,50	0,50	4,88	4,88	190,3	3,0
- id. 2	1040	1,14	1,19	2,84	2,95	194,5	6,0
- Solución de lavado	400	0,046	0,02	0,1	0,04	7,4	1,77
- Residuo final	337	0,29	0,98	46	155	1,77	6,0
- <u>TOTAL SALIDA</u>			<u>2,69</u>		<u>162,9</u>		<u>401,6</u>
- Rendimiento acumulado			<u>63,6</u>		<u>5,26</u>		
- 2 ataques							

Designación	Peso ó volumen g-ml.	Cobre g/l - %	Cobre total -g
Soluciones iniciales 1 - 2	2000	38,8	77,6
Producto inicial	389	1,1	4,28
<u>TOTAL ENTRADA</u>			<u>81,9</u>
- Solución final 1	1000	34,8	34,8
- id. 2	1040	41	42,6
- Solución de lavado	400	0,62	0,25
- Resíduo final	337	0,25	0,84
- TOTAL SALIDA			<u>78,5</u>
- Rendimiento acumulado			<u>80,3</u>
2 ataques			

Mineral Aljustrel: ataque por cloruro cúprico en med

Designación	Peso ó Volumen g-ml.	Arsénico g/l-%	Arsé tota
Soluciones iniciales 1 - 2	2000		
Producto inicial	389	0,76	2,
<u>TOTAL ENTRADA</u>			<u>2,</u>
- Solución final 1	1000	0,50	0,
- id. 2	1040	1,14	1,
- Solución de lavado	400	0,046	0,
- resíduo final	337	0,29	0,
- TOTAL SALIDA			<u>2,</u>
- Rendimiento acumulado			<u>63</u>
- 2 ataques			

Cobre total -g	Zinc g/l-%	Zinc total -g	Plomo g/l-%	Plomo total -g
77,6				
4,28	2,64	10,3	0,83	3,22
<u>81,9</u>		<u>10,3</u>		<u>3,22</u>
34,8	7,6	7,6	2,98	2,98
42,6	2,27	2,36	0,26	0,27
0,25	0,24	0,091	0,015	0,006
0,84	0,032	0,10	0,03	0,1
<u>78,5</u>		<u>10,15</u>		<u>3,36</u>
<u>80,3</u>		<u>99,0</u>		<u>97,0</u>

in medio cloruro sódico a 250 g/l.

Arsénico total g	hierro g/l-%	Hierro total g	Iones cloruro g/l	Cloro total g
			205,9	411,8
2,95	42,2	164		
<u>2,95</u>		<u>164</u>		<u>411,8</u>
0,50	4,88	4,88	190,3	190,3
1,19	2,84	2,95	194,5	202,3
0,02	0,1	0,04	7,4	3,0
0,98	46	155	1,77	6,0
<u>2,69</u>		<u>162,9</u>		<u>401,6</u>
<u>63,6</u>		<u>5,26</u>		

Estos dos ataques muestran la eficacia de este tipo de ataque sobre un mineral bastante poco reactivo, a condición de utilizar un exceso de cloruro cúprico. Puede también notarse la muy buena selectividad de la puesta en solución de los metales no ferrosos respecto a la del hierro.

Ejemplo 2: Ataque del mineral de Mac Arthur River (Australia), por la mezcla ácido clorhídrico + aire, en presencia de cloruro cúprico y de cloruro de zinc y en ausencia de cloruro sódico.

Esta experiencia muestra que un ataque por la pareja iones cobrizos/iones cúpricos, es posible en ausencia de cloruro sódico, en el caso de minerales muy reactivos, tales como el mineral de plomo-zinc de Mac Arthur River en Australia. En este caso, el ión cobrizo es muy poco soluble en el medio considerado (cloruro de zinc + cloruro cúprico), y solo se forma transitoriamente.

La manipulación se ha llevado del siguiente modo:

En un reactor cilíndrico, cuya base está constituida por una placa porosa en cristal vitrificado, se pone a 80°C. un litro de solución de ataque inicial con la siguiente composición:

Zinc : 37,2 g/l (bajo forma de cloruro de zinc)

Cobre : 15,2 g/l (bajo forma de cloruro cúprico)

Se introduce aire comprimido por mediación de la placa vitrificada a razón de 160 litros por hora.

El mineral se introduce de una sola vez bajo la forma de una muestra de 50 gramos en el reactor. Se trata de un concentrado mixto de flotación que responde al siguiente análisis:

Zinc : 24,4 %

Plomo : 10,5

Hierro : 15,6

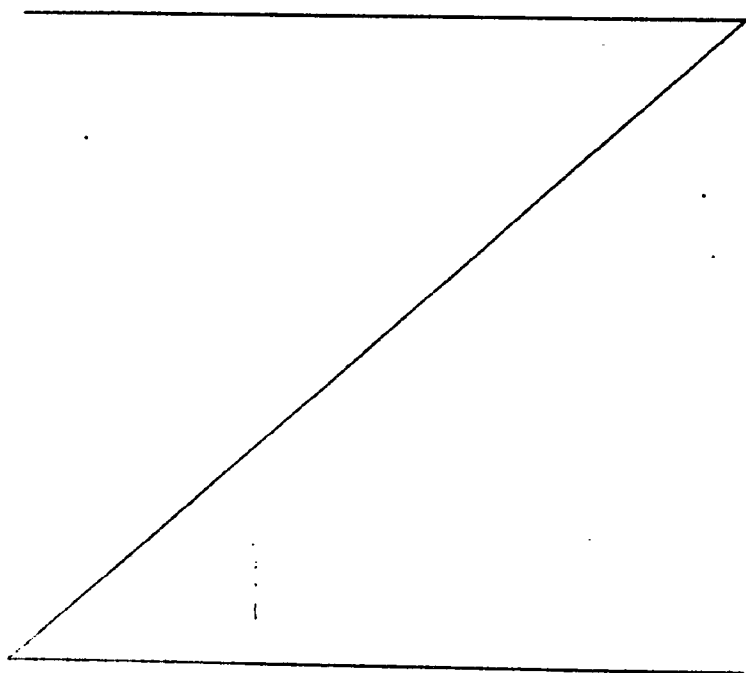
5

Se hace una medida de pH en continuo sobre la solución de ataque. El pH se mantiene en el valor 2 por servidumbre a una adición de ácido clorhídrico aproximadamente 6 N.

La operación se mantiene durante 4 horas, al cabo de la cual no se observa consumo de ácido. Se entregan entonces 66,5 ml. de ácido.

10

Al final de la operación, el contenido del reactor se filtra y el residuo obtenido se lava con agua caliente. Se hace entonces un balance materia de reparto de los principales elementos.



Designación	Peso ó volumen g.-ml.	Zinc		Plomo		Cobre		Hierro		Iones cloruro g/1-%
		g/1-%	total g	g/1-%	total g	g/1-%	total g	g/1-%	total g	
Producto inicial	50	24,4	12,2	10,5	5,25	0,55	0,27	15,6	7,8	
Solución inicial	1000	37,2	37,2			15,2	15,2			
Acido clorhídrico 6 N	66,5									
<u>TOTAL ENTRADA</u>			<u>49,4</u>		<u>5,25</u>		<u>15,5</u>		<u>7,8</u>	
Solución final	1150	38,8	44,6	0,94	1,1	12,5	14,4	0,40	0,66	
Residuo final	30,0	5,98	1,8	3,2	0,96	1,16	0,35	21,3	6,40	1,1
Cloruro de plomo (2) cristalizado a partir de la solución de ataque	4,5			74,2	3,3					
Solución de lavado	540	1,82	1,0	0,24	0,13	0,074	0,04	0,048	0,02	
<u>TOTAL SALIDA</u>			<u>47,4</u>		<u>5,49</u>		<u>14,8</u>		<u>6,19</u>	

Designación	Peso ó volumen g-ml.	Zinc		Plomo		C g/l-%
		g/l-%	total g	g/l-% <sup>†</sup>	total g	
Producto inicial	50	24,4	12,2	10,5	5,25	0,55
Solución inicial	1000	37,2	37,2			15,2
Acido clorhídrico 6 N	66,5					
<u>TOTAL ENTRADA</u>			<u>49,4</u>		<u>5,25</u>	
Solución final	1150	38,8	44,6	0,94	1,1	12,5
Resíduo final	30,0	5,98	1,8	3,2	0,96	1,16
Cloruro de plomo (2) cristalizado a partir de la solución de ataque	4,5			74,2	3,3	
Solución de lavado	540	1,82	1,0	0,24	0,13	0,074
<u>TOTAL SALIDA</u>			<u>47,4</u>		<u>5,49</u>	

Cobre		Hierro		Iones cloruro g/l-%
g/l-%	total g	g/l-%	total g	
0,55	0,27	15,6	7,8	
15,2	15,2			
	<u>15,5</u>		<u>7,8</u>	
12,5	14,4	0,40	0,66	
1,16	0,35	21,3	6,40	1,1
0,074	0,04	0,048	0,02	
	<u>14,8</u>		<u>6,9</u>	

Los grados de disolución de los principales elementos, son:

- Rendimiento zinc = 85,2 %

- Rendimiento plomo = 82,5 %

5

= 100 si se considera que los iones cloruro del residuo se encuentran bajo forma de cloruro de plomo (2)

- Rendimiento hierro = 7,2 %

Estos resultados muestran que el ataque por la mezcla ácido clorhídrico + aire, puede hacerse en ausencia de cloruro sódico, en el caso de minerales particularmente reactivos.

10

#### Ejemplos 3 a 7: Recuperación del plomo.

El plomo contenido en los minerales sulfurados se encuentra transformado, en nuestro tipo de ataque, en cloruro de plomo. Este cloruro de plomo, puede, por ejemplo, pasar en solución en el momento del ataque a alta temperatura y cristalizar por enfriamiento. En otros casos, si el mineral sulfurado es muy rico en plomo y si este plomo es poco soluble en el licor de ataque (caso en el que la concentración en cloruro sódico es pequeña), la mayor parte del cloruro de plomo quedará en el residuo.

15

20

El cloruro de plomo así obtenido, ya está aislado, ó esté mezclado al residuo de ataque, puede solubilizarse en una salmuera de cloruro sódico concentrada ó simplemente puesto en pulpa en agua (caso del cloruro de plomo aislado) y tratarse por diferentes agentes de cementación para obtener plomo metal.

25

Nos proponemos ahora examinar cierto número de mo-

dos de elaboración del plomo metal a partir del cloruro de plomo.

Ejemplo 3: Precipitación por cementación del plomo metal en medio cloruro de sodio a 270 g/l por medio de polvo de zinc.

5 En un reactor cilíndrico de un litro, agitado mecánicamente y provisto de un refrigerador ascendente, se eleva a 100° C. 500 ml. de una solución con las características siguientes:

- Concentración en cloruro sódico : 270 g/l
- 10 - Concentración en plomo (bajo forma de cloruro de plomo : 41,4 g/l
- pH : 1

Se introducen entonces 8,16 g. de zinc en polvo fino en el reactor (ó sea 1,2 QS con relación al plomo). Este polvo de zinc se disuelve originando la precipitación del plomo por cementación. Las concentraciones en zinc y del plomo en solución evolucionan en función del tiempo, como lo demuestra el cuadro siguiente:

Tiempo en minutos	0	5	10	20	30
Zinc en g/l	0	12,8	13,4	13,5	13,5
20 Plomo en g/l	41,0	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05

Después de recuperar el cemento por filtración, se recojen 25,1 gramos de metal con la siguiente composición química:

25 Plomo	: 80,4 %
Zinc	: 4,27 %
Sodio	: 2,23 %
Cloro	: 3,96 %

Ejemplo 4: Precipitación por cementación del plomo en medio cloruro sódico a 270 g/l con ayuda de una placa de zinc.

5 En el ejemplo anterior hemos producido el cemento de plomo con ayuda de polvo de zinc. La producción de polvo de zinc puede revelarse cara y en este ejemplo, se demuestra que la precipitación por cementación por medio de una placa, es posible. Así, en el caso de una fábrica de tratamiento de minerales complejos, la precipitación por cementación del plomo puede hacerse directamente con ayuda de cátodos de zinc  
10 producidos.

En un reactor provisto de refrigerador ascendente y de un sistema de agitación, se coloca una solución a 100° C. cuya composición es:

15 Cloruro sódico : 270 g/l  
Plomo : 43 g/l (bajo forma de cloruro de plomo)  
pH : 2

La solución se agita fuertemente con ayuda de un agitador helicoidal a 900 revoluciones por minuto. La placa de zinc pesa 30,6 g. Aparece un cemento de plomo sobre la placa de zinc. Al cabo de unos 15 minutos, este cemento se despega de la placa y cae al fondo del reactor.  
20

Durante la manipulación, la evolución de la concentración en plomo, ha sido:

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>5</u>	<u>15</u>	<u>30</u>	<u>45</u>
25 Plomo en g/l	19,3	1,9	<0,7	<0,7

Al final de la operación, se recoge un cemento que, filtrado y seco, presenta las siguientes características:

Peso : 20,3 g  
Concentración en plomo : 88 %  
30 " zinc : 0,69 %

Concentración en sodio : 0,56 %  
" cloro : 1,07 %

Por otro lado, el peso de la placa de zinc después de la precipitación por cementación, es de 22,3 g.

5 Ejemplo 5: Precipitación por cementación del plomo a partir de una suspensión de cloruro de plomo en agua, mediante polvo de zinc.

10 En las condiciones de las experiencias anteriores, se calienta a 100° C. una pulpa que contiene 500 ml. de agua y 29 g. de cloruro de plomo (ó sea 21,6 g. de plomo). Se introduce entonces el zinc en polvo en el reactor y se agita durante 30 minutos. Al final, se recoge el cemento de plomo.

15 Se hacen así dos experiencias, utilizando cantidades variables de zinc. Los cementos obtenidos tienen las siguientes características:

<u>Designación</u>	<u>Plomo</u> <u>%</u>	<u>Zinc</u> <u>%</u>	<u>iones cloruro</u> <u>%</u>	<u>Peso ce-</u> <u>mento %</u>
Prueba 1: 8,7 g de zinc, ó sea 1,2 QS	82,7	10,9	0,34	24,9
Prueba 2: 6,8 g de zinc, ó sea 1 QS	82,7	4,31	0,47	24,1

20 Ejemplo 6: Precipitación por cementación del plomo a partir de una suspensión de cloruro de plomo en agua, con ayuda de polvo de hierro.

Realizamos la misma experiencia que la anterior, pero sustituyendo el polvo de zinc por polvo de hierro.

25 Se han realizado dos experiencias, utilizando cantidades de hierro variables. Los cementos tienen las siguientes especificaciones:

Designación	Plomo %	Hierro %	Iones cloruro %	Peso cemen- to %
Prueba 1: 7,8 g de hierro, ó sea 1,4 QS	90,0	0,1	0,11	23,6
Prueba 2: 5,6 g de hierro, ó sea 1 QS	92,4	2,93	0,17	20,7

5 Ejemplo 7: Precipitación por cementación del plomo en medio cloruro cálcico a partir de polvo de zinc.

10 El cloruro de plomo puede solubilizarse en cloruro cálcico en lugar de en cloruro de sodio. El uso de cloruro cálcico presenta interés en la medida en que la solubilidad del cloruro de plomo puede alcanzar valores mas elevados, por una parte y, por otra parte, en el caso en que se desee aumentar la concentración en iones cloruro de tales soluciones, al objeto, por ejemplo, de facilitar la recuperación ulterior del zinc.

15 En la instalación habitual, hemos calentado a 100° C. 500 ml. de una solución con la siguiente composición:

Cloruro cálcico : 600 g/l

Plomo : 96 g/l (bajo forma de cloruro de plomo)

20 Entonces hemos echado 18,2 g. de polvo de zinc (ó sea 1,2 QS). La evolución del plomo en solución en función del tiempo, ha sido:

<u>Tiempo en minutos</u>	<u>5</u>	<u>10</u>	<u>20</u>
plomo en g/l	1,83	1,43	0,7

25 El cemento recogido (57,5 g.) tiene la siguiente composición química:

Plomo : 78,7 %

Zinc : 11,5  
Calcio : 0,99  
Iones cloruro : 3,45

5 Ejemplo 8: Extracción del cobre a partir de una solución de  
ataque de los minerales sulfurados por el producto vendido  
bajo la denominación comercial de "LIX 65 N".

Esta experiencia consiste en producir cobre electro-  
lítico a partir de una solución de lixiviación de mineral sul-  
furado.

10 A tal efecto se hace un montaje constituido por una  
serie de 7 mezcladores-decantadores, numerados del 1 al 7, y  
por una cubeta de electrólisis. El mezclador 1 es un mezcla-  
dor de fabricación especial, que permite una inyección de  
aire en el seno de la emulsión. Los mezcladores-decantadores  
15 2 al 7, son aparatos clásicos de la marca PALY.

El funcionamiento de la instalación, se efectúa del  
modo descrito seguidamente. Todas las operaciones se realizan  
a una temperatura de 50° C.

Se introduce en el mezclador:

20 - disolvente fresco, a base de 480 ml/hora. Este di-  
solvente es el producto vendido bajo la denominación comer-  
cial de "LIX 65 N", diluido, a 30 % en volumen en el diluyen-  
te vendido bajo el nombre comercial "ESCAID 100"

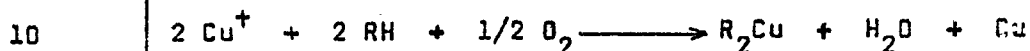
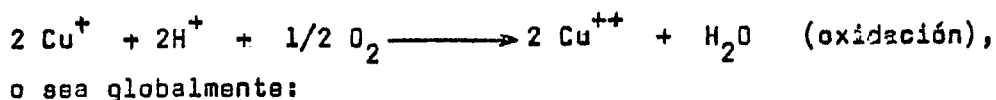
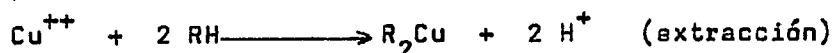
25 - una solución acuosa, producto de la lixiviación  
de un mineral sulfurado. Esta solución, introducida a base de  
160 ml/hora, tiene la composición siguiente:

Cobre total : 60 g/L  
Iones cobrizos : 38,5  
Cloruro sódico : 250

Hierro : 16,6  
Plomo : 0,6  
Plata : 0,09

- aire comprimido a base de 5 a 20 litros por hora.

5 En el mezclador se realizan las operaciones correspondientes a las reacciones siguientes:



15 Se extrae así una cantidad de cobre correspondiente a la mitad de los iones cobrizos contenidos inicialmente en la solución, La totalidad del cobre no extraído se devuelve bajo forma cúprica y conviene para un reciclaje hacia una etapa de lixiviación de mineral fresco.

La mezcla fase acuosa/fase disolvente se decanta seguidamente. La fase acuosa oxidada se retira de la instalación, mientras que el disolvente cargado se dirige hacia los mezcladores-decantadores siguientes:

20 Lavado del disolvente cargado: El disolvente cargado se dirige hacia los mezcladores 2 y 3, donde circula a contracorriente con agua a fin de ser desprovisto de la mayor parte de los iones cloruro incorporados. Al objeto de limitar la cantidad de agua de lavado producida, manteniendo siempre relaciones de fases convenientes para la emulsión, la solución de lavado se recicla en permanencia a partir de una cubeta tampón a base de 200 ml. por hora. Se hace una purga correspondiente a 20 ml. por hora sobre este circuito; se compensa añadiendo un equivalente de agua pura.

25

Reextracción: El disolvente lavado se reextrae entonces en los mezcladores-decantadores 4 y 5, por circulación a contracorriente con una solución procedente de una cubeta de electro-elaboración de cobre. Esta solución tiene la siguiente composición:

Cobre: 30 g/l

Acidez: 3,0 N (bajo forma de ácido sulfúrico)

Su base de circulación es de 240 ml. hora.

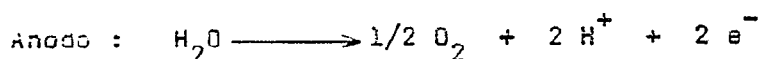
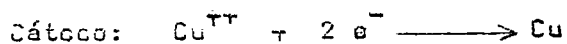
Durante esta operación, se ha aplicado la reacción siguiente:

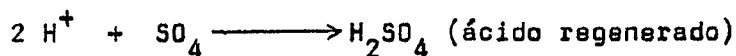


El disolvente se encuentra pues regenerado; mientras que el sulfato de cobre se produce para ser dirigido hacia la instalación de elaboración de cobre metal.

Lavado del disolvente regenerado: A fin de eliminar los iones sulfato incorporados por el disolvente, éste se lava con agua pura en los mezcladores-decantadores 6 y 7. Este puesto de lavado funciona según el mismo principio y en las mismas condiciones de producción que el puesto de lavado del disolvente cargado. El disolvente regenerado y lavado, conviene para ser reciclado en la extracción (mezclador 1).

Electrólisis: La solución de sulfato de cobre que sale del decantador 4 se envía a una cubeta de electrólisis que contiene un ánodo de plomo y un cátodo en cobre. El cobre metal de alta pureza se deposita en el cátodo, mientras que el ácido sulfúrico se regenera en el ánodo. Las reacciones aplicadas, son:





La densidad de corriente utilizada en la electrólisis es de 250 amperios por metro cuadrado. La diferencia de tensión entre el ánodo y el cátodo es de 2 voltios.

5 Esta experiencia se ha mantenido durante 97 horas para la parte extracción y 85 horas para la parte electrólisis. La concentración en iones cloruro en la cubeta de electrólisis es inferior a 500 mg/l.

10 Se han producido así 4 cátodos de cobre cuyas principales impurezas son:

<u>Designación</u>	<u>Peso g</u>	<u>Azufre %</u>	<u>Plomo</u>	<u>Plata</u>	<u>Hierro</u>	<u>Cobre</u>
Cátodo nº 1	89,5	0,006	0,003	0,0004	0,0014	99,9 %
Cátodo nº 2	56,0	0,007	0,001	0,0002	0,0011	99,9 %
Cátodo nº 3	63,9	0,012	<0,001	0,0006	0,0006	99,9 %
15 Cátodo nº 4	65,3	0,008	0,002	0,0006	0,0006	99,9 %

Ejemplo 9: Influencia de la concentración en cloruro sódico sobre la capacidad y la selectividad de la extracción de zinc por el D2EHPA.

20 Los ejemplos anteriores han demostrado que se pueden atacar los minerales complejos por la mezcla ácido clorhídrico + aire, en presencia de cloruro cúprico, en diferentes condiciones de concentración en cloruro sódico, ver sin cloruro sódico del todo. Vamos a mostrar la incidencia de la composición del medio sobre las marcas de extracción de zinc por  
25 el D2EHPA, en lo que concierne a:

- la selectividad respecto a otros metales generalmente presentes, en particular el cobre y el plomo,
- la posibilidad de liberar iones hidrógeno en la

fase acuosa durante la extracción. Estos iones hidrógeno se utilizan ulteriormente en un ataque por ácido clorhídrico + aire.

5 A tal efecto, hemos reparado sintéticamente tres soluciones de ataque correspondientes a los tres tipos de ataque que previamente hemos probado, es decir:

- solución 1: medio cloruro sódico concentrado, ataque con una cantidad de cobre correspondiente a la estequiometría;

10 - solución 2: medio cloruro sódico débil, ataque por ácido clorhídrico y aire en presencia de una cantidad de iones cúprico inferior a la estequiometría;

15 - solución 3: ausencia de cloruro sódico - Medio cloruro de zinc (concentración en iones zinc = 50 g/l), ataque por la mezcla ácido clorhídrico + aire en presencia de una cantidad de iones cúprico inferior a la estequiometría.

20 Para mayor simplicidad, el cobre se ha introducido directamente bajo forma de cloruro cúprico y las neutralizaciones eventuales se han hecho con ayuda de soluciones de sosa y no por oxidación al aire de los iones cobrizos e hidrógeno.

25 Las soluciones sintéticas, mantenidas a 40° C. para evitar la cristalización del cloruro de plomo (2), se han puesto en contacto con un disolvente constituido por D2EHPA diluido a 20 % en volumen en el ESCAID 100.

Se han efectuado dos tipos de contacto:

30 - Extracción a pH constante: en este caso, las dos fases se emulsionan volumen a volumen y el pH que se propone estudiar se fija por adición de sosa ó de ácido clorhídrico según el caso.

- Extracción con una relación fase orgánica/fase acuosa variable; en este caso, se hacen contactos, de una duración de 25 minutos, haciendo variar la relación de las fases. Se mide así la acidez que puede liberarse en la fase acuosa y la capacidad del disolvente correspondiente.

5

Los resultados obtenidos se encuentran en el siguiente cuadro, que indica:

- la cantidad en plomo, zinc y cobre extraídos en fase disolvente con motivo de las diferentes pruebas,

10

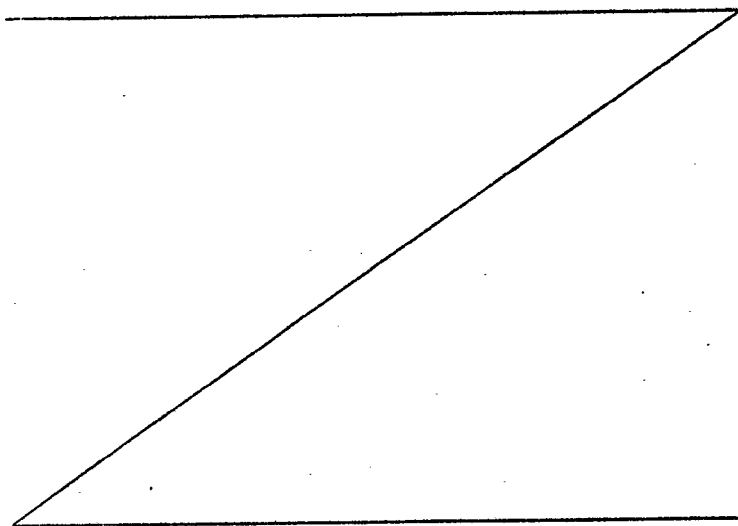
- la concentración en zinc y cobre en fase acuosa al equilibrio,

- la selectividad de extracción del zinc respecto al cobre,

- el pH ó la acidez de las diferentes pruebas.

15

Notamos que las medidas en fase solvente han sido hechas después de un lavado de la solución orgánica con agua destilada, con una relación orgánica/acuosa igual a 2.





Tipo de solución	pH	Acidez	Plomo fase orgánica	Cob fase orgá
Cloruro de sodio = 220 g/l	2,6		0,0045	3
Iones cúprico = 60 g/l	2	0,008	0,0025	1,6
Iones zinc = 25 g/l	1	0,008	0,0035	0,6
Iones plomo = 13 g/l	0,5	0,02	0,002	0,1
pH constante	0,2	0,05	0,002	0,0
	0,1	0,07	0,0025	0,0
Cloruro de sodio = 120 g/l	3		0,004	5,5
Iones cúprico = 15 g/l	2	0,006	0,004	0,8
Iones zinc = 9 g/l	1	0,06	0,004	0,0
Iones plomo = 4 g/l	0,5	0,22	0,002	0,01
pH constante	0,2	0,44	0,0015	0,01
	0,1	0,52	0,0015	0,01
Cloruro de sodio = 120 g/l		0,04	0,0045	0,01
Iones cúprico = 15 g/l		0,05	0,004	0,01
Iones zinc = 9 g/l		0,07	0,005	0,02
Iones plomo = 4 g/l		0,08	0,003	0,02
Relación fases orgánica/ acuosa variable				

Cobre fase orgánica	Zinc fase orgánica	Cobre fase acuosa	Zinc fase acuosa	Cobre/Zinc inicial	Cobre/Zinc final
3	13,0	53,6	10,0	2,4	0,23
1,6	11,4	43,2	11,5	2,4	0,14
0,6	1,6	52,2	20,0	2,4	0,37
0,15	0,65	50,0	24,0	2,4	0,25
0,04	0,20	45,6	24,0	2,4	0,20
0,018	0,1	42	24,0	2,4	0,18
5,5	9,0	7,2	0,16	1,66	0,6
0,8	6,9	12,3	1,8	1,66	0,11
0,04	1,4	13,3	7,5	1,66	0,03
0,004	0,13	13,2	8,7	1,66	0,02
0,001	0,033	12,8	8,5	1,66	0,03
0,006	0,02	12,8	8,4	1,66	0,03
0,07	2,4	14,5	8,3	1,66	0,03
0,05	1,6	14,5	7,9	1,66	0,03
0,03	0,8	14,5	7,2	1,66	0,037
0,02	0,5	14,2	6,7	1,66	0,04

.....

Tipo de solución	pH	Acidez	Plomo fase orgánica	Cobre fase orgánica	Zinc fase orgánica	Cobre fase acuosa	Zinc fase acuosa	Cobre/Zinc inicial	Cobre/Zinc final
Iones zinc = 50 g/l	2,5		0,05	0,05	17,6	12,0	31	0,3	0,012
Iones cúprico = 15 g/l	2	0,008	0,004	0,004	15,4	12,5	33	0,3	0,0003
	1	0,09	0,003	0,003	8,4	12,9	42	0,3	0,0004
	0,5	0,28	0,004	0,004	2,4	12,2	46	0,3	0,002
Iones plomo = 2 g/l	0,2	0,59	0,002	0,002	0,63	11,8	47	0,3	0,003
pH constante	0,1	0,78	0,001	0,001	0,4	11,7	48	0,3	0,0025
Iones zinc = 50 g/l									
Iones cúprico = 15 g/l		0,11	0,004	0,004	7,4	13,0	46	0,3	0,0005
Iones plomo = 2 g/l		0,16	0,004	0,005	5,2	13,5	46	0,3	0,001
Relación fases orgánica/ acuosa variable		0,24	0,004	0,005	2,7	13,0	41	0,3	0,002
		0,29	0,0025	0,004	2,0	13,2	41	0,3	0,002

Tipo de solución	pH	Acidez	Plomo fase orgánica	Cob Pa orgán
Iones zinc = 50 g/l	2,5		0,05	0,0
Iones cúprico =	2	0,008	0,004	0,0
15 g/l	1	0,09	0,003	0,0
	0,5	0,28	0,004	0,0
Iones plomo = 2 g/l	0,2	0,59	0,002	0,0
pH constante	0,1	0,78	0,001	0,0
Iones zinc = 50 g/l				
Iones cúprico =		0,11	0,004	0,0
15 g/l		0,16	0,004	0,0
Iones plomo 2 g/l		0,24	0,004	0,0
Relación fases orgánica/ acuosa variable		0,29	0,0025	0,0

Cobre fase orgánica	Zinc fase orgánica	Cobre fase acuosa	Zinc fase acuosa	Cobre/Zinc inicial	Cobre/Zinc final
0,05	17,6	12,0	31	0,3	0,002
0,004	15,4	12,5	33	0,3	0,0003
0,003	8,4	12,9	42	0,3	0,0004
0,004	2,4	12,2	46	0,3	0,002
0,002	0,63	11,8	47	0,3	0,003
0,001	0,4	11,7	48	0,3	0,0025
0,004	7,4	13,0	46	0,3	0,0085
0,005	5,2	13,5	46	0,3	0,001
0,005	2,7	13,0	41	0,3	0,002
0,004	2,0	13,2	41	0,3	0,002

Estas pruebas demuestran que:

- El disolvente presenta una afinidad particular para el zinc en todas las soluciones estudiadas.

5 - La selectividad de la extracción del zinc respecto al plomo es siempre buena y prácticamente independiente de las condiciones del medio, de pH ó de acidez.

10 - La selectividad de la extracción del zinc respecto al cobre, varía según la naturaleza de la solución. La extracción del zinc es tanto mas selectiva cuando la concentración en cloruro sódico en el licor madre es débil.

15 - La posibilidad de liberar iones hidrógeno en la fase acuosa de extracción depende igualmente de la naturaleza de esta fase acuosa. La cantidad de ácido liberado será tanto mas elevada cuando la concentración en cloruro de sodio sea mas débil.

Ejemplo 10: Prueba de larga duración de extracción del zinc a partir de una solución de ataque obtenida en medio cloruro sódico a 120 g/l.

20 Esta experiencia consiste en producir zinc electrolítico a partir de una solución de lixiviación de mineral complejo. La solución inicial se ha preparado atacando mineral de Mac Arthur River por cloruro cúprico en medio cloruro sódico a 120 g/l. Este licor tiene esta composición:

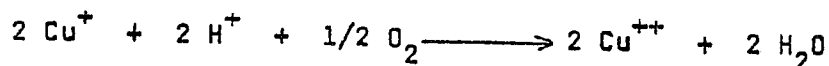
25 Cloruro sódico: 120 g/l  
iones cobrizos: 6  
cobre total : 15  
plomo : 1,5  
zinc : 14,6  
pH : 2

A este efecto se realiza un montaje constituido por una serie de 7 mezcladores-decantadores, numerados del 1 al 7, por un reactor de cementación 8 y por una cubeta de electrolisis 9. El mezclador 1 es de una concepción especial y permite una inyección de aire en el seno de la emulsión. Los mezcladores-decantadores 2 al 7 son aparatos clásicos de la marca PALY.

Todas las operaciones se hacen a 50° C. El funcionamiento de la instalación se hace del modo siguiente:

La solución obtenida del ataque del mineral se pone en contacto con el disolvente fresco en el mezclador 1 en el cual se hace una admisión de aire. Las proporciones de introducción respectivas son de 480 ml/hora, para la fase acuosa y 600 ml/hora para la fase disolvente.

Las reacciones adoptadas son las siguientes:



Como puede verse comparando los contenidos en iones cobrizos antes y después de la extracción, se utilizan al máximo las posibilidades de estas dos reacciones: oxidación total del cobre bajo forma cobriza para neutralizar el máximo de iones hidrógeno y liberación de iones hidrógeno en la solución final.

Después de decantación, se obtiene así una solución que sale con la composición siguiente:

Iones zinc : 11,2 g/l

iones cobrizos : < 0,3 g/l

pH : 1,0

El disolvente cargado que sale del decantador nº 1,

se lava entonces en los dos mezcladores-decantadores 2 y 3 por una solución de cloruro de zinc (5 g/l de iones zinc). Esta solución débilmente clorada, debe permitir eliminar los iones cloruro arrastrados por el disolvente y, también, eliminar el cobre extraído en la etapa 1, sustituyendo una molécula de cobre por una molécula de zinc. Este cambio se hace posible por el hecho de que la solución de lavado tiene un nivel de concentración en iones cloruro débil y que, en este caso, la afinidad del disolvente es mucho mayor para el zinc que para el cobre, conforme hemos visto en el ejemplo 9.

Para obtener relaciones de fases convenientes en estos dos mezcladores-decantadores, la fase acuosa circula a 200 ml/hora a partir de un depósito tampón. La solución de lavado fresca se introduce a razón de 20 ml/hora en este depósito tampón y la solución de lavado cargada se trasiega igual.

El disolvente cargado se admite entonces en los mezcladores-decantadores 4 y 5, donde circula a contra-corriente con una solución ácida procedente de una cubeta de electrolisis de sulfato de zinc. La velocidad de circulación de este electrolito es de 40 ml/hora y, para obtener relaciones de fases convenientes, se procede a un reciclado de las fases acuosas del decantador hacia el mezclador correspondiente.

Los análisis hechos durante la manipulación sobre esta parte del procedimiento, han dado los resultados siguientes:

<u>Designación</u>	<u>Zinc g/l</u>	<u>Acidez (N)</u>
fase acuosa entrante	60	2,68
" " saliente	112	1,08
fase orgánica entrante	6,0	
" " saliente	2,0	

5 El disolvente descargado se dirige entonces hacia los mezcladores-decantadores 6 y 7, donde se someten a un lavado de agua destilada para liberarlos de los iones sulfato susceptibles de haber arrastrado. Este puesto de lavado funciona según el mismo principio e iguales condiciones de rendimiento que el lavado cloruro. El disolvente descargado y lavado conviene entonces perfectamente para ser reciclado a la fase de extracción 1.

10 El electrolito cargado que sale del decantador nº 4, se somete entonces a una purificación ulterior en 8, donde las huellas de impurezas susceptibles de haber sido arrastradas, se cementan sobre una placa de zinc. Después de filtrar, el electrolito purificado se envía a 9, donde el sulfato de zinc se descompone en zinc metal que se deposita en el cátodo, mientras que el ácido sulfúrico libre se regenera en el ánodo. Esta electrólisis se hace con una densidad de corriente de 350 amperios/m<sup>2</sup>; la tensión entre bornas es de 3,7 voltios.

20 La instalación ha funcionado durante 30 horas 45 minutos para la parte purificación y 19 horas 50 min. para la parte electrólisis. La concentración en iones cloruro a la salida de la reextracción se eleva a 0,29 g/l solamente después de este tiempo de funcionamiento, lo que demuestra la eficacia del cambio de aniones.

25 Se han producido 3 cátodos que responden a las especificaciones químicas siguientes:

<u>Designación</u>	<u>Tiempo</u>	<u>Plomo%</u>	<u>Cobre%</u>	<u>Plata%</u>	<u>Hierro%</u>
Cátodo nº 1	0 - 5 h	0,022	0,009	0,0003	0,0007
Cátodo nº 2	5 - 10,5	0,054	0,013	0,0002	0,0004
30 Cátodo nº 3	10,5-19,5	0,046	0,02	0,0001	0,0002

Ejemplo 11: Prueba de recuperación de la plata por electrólisis selectiva.

- Composición de la solución sintética:

Concentración en cloruro sódico: 250 g/l

5

" en iones cobrizos: 30 g/l

" en iones cúpricos: nd 15 a 20 g/l

" en plata : 150 mg/l

- Condiciones de electrólisis:

Temperatura: 50° C.

10

Agitación bajo el cátodo por difusión de nitrógeno

Anodo en grafito

Cátodo en cobre

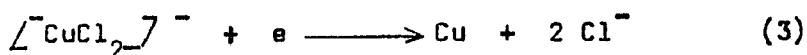
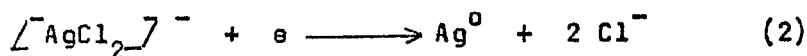
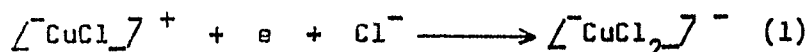
Superficie catódica: superficie anódica: 1 dm<sup>2</sup>

Volumen de solución tratada: 2,2 l.

15

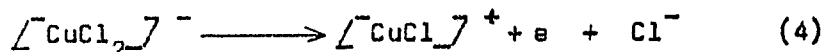
- Reacciones a los electrodos:

- Cátodo:



20

- Anodo:



- Medidas:

La densidad de corriente es de 200 amperios por metro cuadrado, ó sea una intensidad de corriente de 2 amperios.

Tiempo	Tensión ánodo - cátodo	Potencial de la solución con relación al electro- do de calomel saturado	Concentración en iones plata (mg/l)
0	0,90 volts.	- 191 milivoltios	150 (satura- ción)
15 mn	0,90	- 191	138
30 mn	0,90	- 190	140
50 mn	0,90	- 190	120
1 h 20	0,90	- 190	125
1 h 50	0,90	- 190	112
2 h 20	0,90	- 190	96
2 h 40	0,90	- 190	97

5

10

La curva representativa de la concentración en iones plata en función del tiempo, presenta varias discontinuidades que pueden explicarse por la presencia eventual de una fase sólida cloruro de plata en el medio. En efecto, el límite de solubilidad de la plata en medio cloruro sódico de 250 g/l es de 150 mg/l.

15

Durante la duración de esta electrólisis (2 h 40), hemos eliminado de la solución 120 mg de plata.

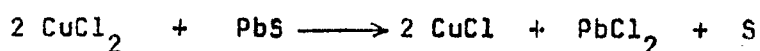
La energía eléctrica consumida es de:  $W = 0,90 \times 2 \times 2,66 = 4,80 \text{ Wh}$  ó sea 40 kWh por kilo de plata.

20

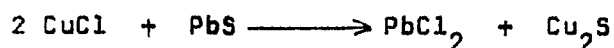
Ejemplo 12: Prueba de lixiviación selectiva del Pb por colado en lecho fijo.- Las pruebas de lixiviación por colado, utilizando una cantidad de cloruro cúprico igual ó superior a la cantidad estequiométrica calculada con relación al conjunto de los metales Zn, Pb, Cu, han mostrado que el primero que se disuelve es el plomo, luego el zinc y finalmente el cobre (ver 2.2).

25

5 Se ha tratado de aprovechar esta diferencia de selectividad no empleando mas que la cantidad de cloruro cúprico correspondiente al plomo, ésto a fin de tener dos circuitos de purificación bien distintos, uno para el plomo y otro para el zinc. La prueba ha mostrado que, en tales condiciones, no era sólomente la reacción:



sino también:



10 a conocer que el cloruro cobrizo se cambiaba él mismo con el plomo.

Balance de la operación:

CUADRO 6

		Cu	Pb	Zn
15	Solución de lixiviación inicial	5	0	0
	Solución de lixiviación final			
	Concentrado entrante	1,85	6	15,10
	Pirita residual	5,43	0,98	13,8
	Rendimiento	nada de disolución sino precipitación de $\text{Cu}_2\text{S}$	85%	20%

20 El sulfuro cobrizo precipitado se redisuelve bien en la segunda fase de lixiviación, al tiempo que el zinc y el cobre del mineral.

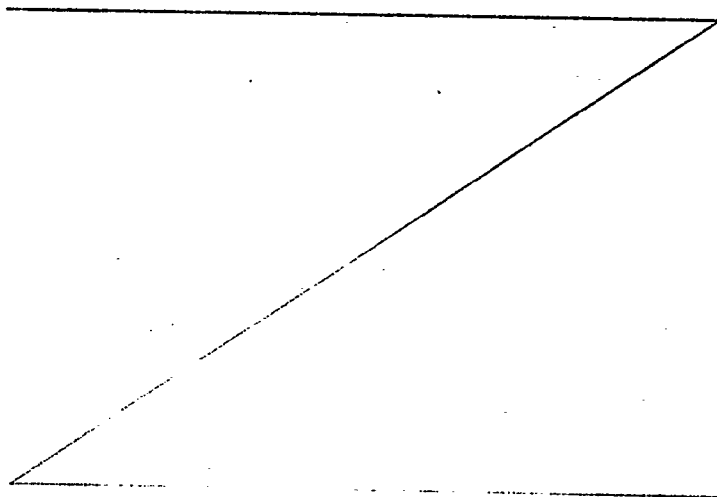
Ejemplo 13: Extracción del cloruro de zinc por el tributilfosfato, a partir de soluciones procedentes de la lixiviación de los minerales complejos.

5 Los ensayos verificados ahora se refieren a una variante del procedimiento, en la cual se sustituye una extracción del cloruro de zinc por el tributilfosfato a la extracción del catión  $Zn^{++}$  por el D2EHPA. El cloruro de zinc así extraído puede seguidamente eluirse simplemente con agua.

10 En esta serie de pruebas, el agotamiento máximo en  $ZnCl_2$ , de la fase acuosa, se ha buscado efectuando tres contactos sucesivos entre una misma fase acuosa y una fase disolvente renovada cada vez, en una relación O/a = 1.

15 Las diferentes experiencias han sido efectuadas sobre fases acuosas que contienen proporciones de Zn y de Cu variables, y contienen 250 g/l de NaCl. La fase solvente utilizada es TBP a 50 % en el SOLVESSO 150.

Los resultados de estas pruebas se reflejan en el cuadro siguiente:



Fase acuosa inicial	No. de contacto	Fase acuosa en equilibrio			Fase solvente en equilibrio		
		Zn g/l	Cu g/l	Zn/Cu	Zn g/l	Cu g/l	Zn/Cu
Solución No. 1 Zn = 14,6 g/l Cu = 21,9 g/l	1	11,2	21,4	0,52	2,38	0,144	16,5
	2	8,4	21,4	0,39	1,78	0,146	12,2
	3	6,2	21,0	0,30	1,39	0,146	9,52
Solución No. 2 Zn = 60,8 g/l Cu = 41,6 g/l	1	48,9	41,3	1,18	9,84	0,33	30,0
	2	39,9	41,6	0,96	6,8	0,33	20,7
	3	32,2	41,8	0,77	6,48	0,34	19,3

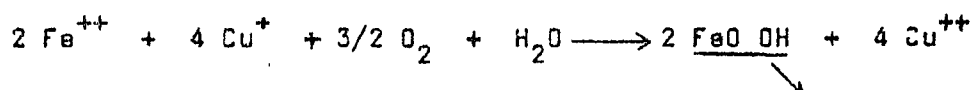
Fase acuosa inicial	No. de contacto	Fase acuosa en equilibrio			Fase
		Zn g/l	Cu g/l	Zn/Cu	Zn g/
Solución No. 1 Zn = 14,6 g/l Cu = 21,9 g/l	1	11,2	21,4	0,52	2,38
	2	8,4	21,4	0,39	1,78
	3	6,2	21,0	0,30	1,39
Solución No. 2 Zn = 60,8 g/l Cu = 41,6 g/l	1	48,9	41,3	1,18	9,84
	2	39,9	41,6	0,96	6,8
	3	32,2	41,8	0,77	6,48

fase solvente en equilibrio

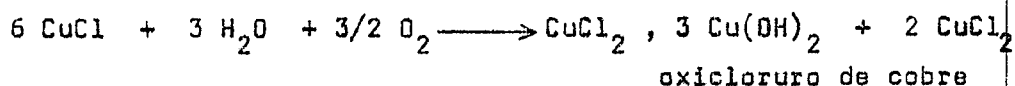
Zn g/l	Cu g/l	Zn/Cu
2,38	0,144	16,5
1,78	0,146	12,2
1,39	0,146	9,52
9,84	0,33	30,0
6,8	0,33	20,7
6,48	0,34	19,3

Ejemplo 14: Desherrado de las soluciones de ataque de minerales complejos, en presencia de un exceso de cloruro cobrizo.

La precipitación de goetita a partir de soluciones cloradas que contienen a la vez iones  $\text{Cu}^+$  y  $\text{Fe}^{++}$ , se hace por oxidación al aire según la reacción global:



Cuando la solución a desherrar contiene una cantidad de ión ferroso superior a la mitad de la concentración en ión cobrizo, la puesta en práctica de esta reacción es relativamente fácil; el exceso de iones  $\text{Fe}^{++}$  taponan naturalmente la reacción a su pH de oxidación en medio neutro. En caso contrario, y cuando se quiere alcanzar un desherrado impulsado de la reacción, la reacción siguiente puede producirse, originando pérdidas importantes de cobre en la goetita:



Es pues absolutamente indispensable limitar la oxidación a la primera de las dos reacciones antedichas.

Después de estudios hechos en laboratorio, se ha comprobado que la realización de una u otra de estas reacciones correspondía a valores de pH distintos, y valores de potencial diferentes en la solución. La experiencia obtenida es la realización de una precipitación de goetita en continuo con servidumbre del volumen de alimentación del líquido sobre el pH. Hemos estudiado, en efecto, que este parámetro sufre la variación mas notable cuando se pasa de la reacción de precipitación de goetita a la reacción de precipitación del oxocloruro de cobre. Así, a una temperatura comprendida entre 70° C. y 90° C., se comprueba que los dos ejes de precipita-

ción, de la goetita por un lado, y del oxiclóruo de cobre por otro, están separados aproximadamente 0,6 unidad pH.

5 En un reactor agitado, superpuesto de un refrigerador ascendente, se mantiene a 80° C. 500 ml. de una solución procedente de la lixiviación de los minerales complejos, titulando 25,4 g/l en Ión  $\text{Cu}^+$ , 14,6 g/l en ión  $\text{Cu}^{++}$ , 5,60 g/l en ión  $\text{Fe}^{++}$  y 250 g/l de NaCl. El fondo del reactor está constituido por una placa porosa por intermedio de la cual se introduce aire comprimido a base de 10 l/hora aproximadamente. 10 Se hace en continuo una medición del pH de la solución. Se comprueba que una precipitación de goetita tiene lugar en el reactor y que durante este tiempo el pH permanece estable aproximadamente 2,5.

15 Cuando todo el hierro ferroso ha desaparecido de la solución, se comprueba una brusca elevación de pH. Cuando esta medida alcanza el valor de 2,7 se alimenta en continuo el reactor con la solución a desherrar, mientras que se retira una cantidad idéntica de solución por un sistema de "demasiado lleno". La bomba de alimentación de la solución sirve 20 al aparato de medida de pH, de tal modo que la producción de alimentación del líquido mantiene el pH al valor de consigna elegido.

25 El funcionamiento continuo prosigue así durante 5 horas 54 minutos, durante las cuales se inyecta un volumen de 1400  $\text{cm}^3$  de solución.

La filtración de la solución que sale, permite recoger 18 g. de goetita que, después de lavar con 100  $\text{cm}^3$  de agua a pH 2 y a la temperatura de 90° C., presenta el siguiente análisis:

30 Fe : 47,95 %

Cu : 1,08 %

Por su parte, la solución filtrante presentaba el siguiente análisis:

Cu<sup>+</sup> : 14,3 g/l

Fe<sup>++</sup> : 0,2 g/l

5

Estos resultados muestran claramente que es posible desherrar las soluciones de ataque de minerales complejos con buena eficacia, limitando siempre la cantidad de cobre arrastrado con la goetita.

10

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

15

#### REIVINDICACIONES

20

1ª.- Procedimiento hidrometalúrgico para tratar minerales sulfurados, teniendo como producto inicial minerales y los concentrados sulfurados que contienen, por lo menos, zinc como metal no ferroso, caracterizado porque comprende, por lo menos, las tres etapas siguientes: a) someter dicho producto inicial a una lixiviación por medio de una solución acuosa de cloruro cúprico; b) someter la solución procedente de dicha lixiviación a una extracción líquido-líquido por medio de una fase orgánica; y c) recuperar el zinc contenido en dicha fase orgánica por elución.

25

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se regenera "in situ" la solución acuosa de cloruro cúprico mediante un agente de regeneración y aire a presión atmosférica.

....:

5 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1.ª ó 2, caracterizado porque la solución acuosa de cloruro cúprico contiene, además, un agente de solubilización del cloruro cobrizo escogido en el grupo que comprende los cloruros alcalinos, los cloruros alcalino-tér eos, el cloruro de amonio y el cloruro ferroso.

4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el agente de regeneración es el ácido clorhídrico.

10 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, caracterizado porque el agente de regeneración es el cloruro ferroso; el pH de la solución está comprendido entre 1 y 3.


15 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la concentración en iones cobrizo en la solución, es superior a 1 gramo por litro.

7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la lixiviación se hace a una temperatura superior a 50° C.

20 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la solución acuosa de cloruro cúprico presenta un potencial de óxido-reducción comprendido entre 400 y 800 milivoltios con relación al potencial del electrodo de hidrógeno.

25 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la etapa a) de puesta en solución se efectúa en dos estadios; el producto inicial del primer estadio se somete a una lixiviación mediante una solución que contiene una cantidad de cloruro cúprico, sensiblemente igual a la cantidad estequiométrica necesaria para disolver el plomo presente en el producto inicial; el segun-

30



do estadio se pone en marcha de forma que disuelva el resto de los metales no-ferrosos presente en el producto inicial.

10<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque comprende adicionalmente una etapa de recuperación del plomo.

11<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la etapa de recuperación del plomo consiste en enfriar la solución de lixiviación y separar las cristales de cloruro de plomo de dicha solución.

12<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque la etapa de recuperación del plomo consiste en precipitar el plomo al estado metálico por cementación.

13<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el cloruro se pone en pulpa y se precipita el plomo al estado metálico por cementación.

14<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque el cloruro de plomo se disuelve en una solución acuosa de cloruro de metales escogidos del grupo de los metales alcalinos y alcalino-térreos, y que el plomo se precipita al estado metálico por cementación.

15<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque la cementación se hace mediante zinc.

16<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado porque la cementación se hace mediante polvo de hierro.

17<sup>a</sup>.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque comprende adicionalmente una etapa de recuperación del cobre.

18<sup>a</sup>.- Procedimiento según la reivindicación 17, ca-



racterizado porque la etapa de recuperación del cobre consiste en precipitar el cobre por cementación.

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la cementación se hace mediante plomo metálico.

20ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque la cementación se hace mediante zinc.

21ª.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la etapa de recuperación del cobre consiste en una extracción líquido-líquido mediante una fase orgánica, y a continuación se recupera el zinc contenido en esta última por elución.

22ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, caracterizado porque comprende adicionalmente una etapa de recuperación de metales preciosos.

23ª.- Procedimiento según la reivindicación 22, caracterizado porque la etapa de recuperación de los metales preciosos, consiste en precipitar dichos metales preciosos por cementación con ayuda de cobre metálico.

24ª.- Procedimiento según la reivindicación 23, caracterizado porque la etapa de recuperación de los metales preciosos, consiste en reducir electrolíticamente dichos metales preciosos.

25ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque la fase orgánica extractiva del zinc, contiene un disolvente organofosforado ácido.

26ª.- Procedimiento según la reivindicación 25, caracterizado porque el disolvente organofosforado ácido es el di-2-etilhexilfosfórico.

5

10

15

20

25

30

27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, caracterizado porque la fase orgánica extractora del zinc, contiene un disolvente organofosforado neutro.

5 28.- Procedimiento según la reivindicación 27, caracterizado porque el disolvente organofosforado neutro es el fosfato de tributilo.

29.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 y 28, caracterizado porque el disolvente se mezcla con un diluyente.

10 30.- Procedimiento según la reivindicación 25 ó 26, caracterizado porque se oxidan los iones cobrizos contenidos en dicha solución de lixiviación, mediante aire durante la etapa (b) de extracción del zinc.

15 31.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 30, caracterizado porque la fase extractiva del zinc procedente de la etapa b) se somete a un lavado mediante una solución de cloruro de zinc puro.

20 32.- Procedimiento según la reivindicación 31, caracterizado porque la solución de cloruro de zinc procedente de dicho lavado, se regenera por toma de contacto con zinc metálico.

33.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, caracterizado porque el agente de elución de la etapa (c) es el ácido sulfúrico.

25 34.- Procedimiento según la reivindicación 29, caracterizado porque la solución de sulfato de zinc obtenido en dicha etapa de elución se somete a una electrólisis.

35.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 34, caracterizado porque la solución de zinc obtenida en la etapa

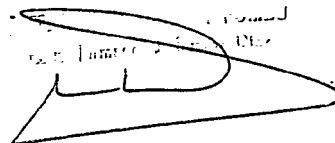
de elución c) se pone en contacto con el zinc metálico.

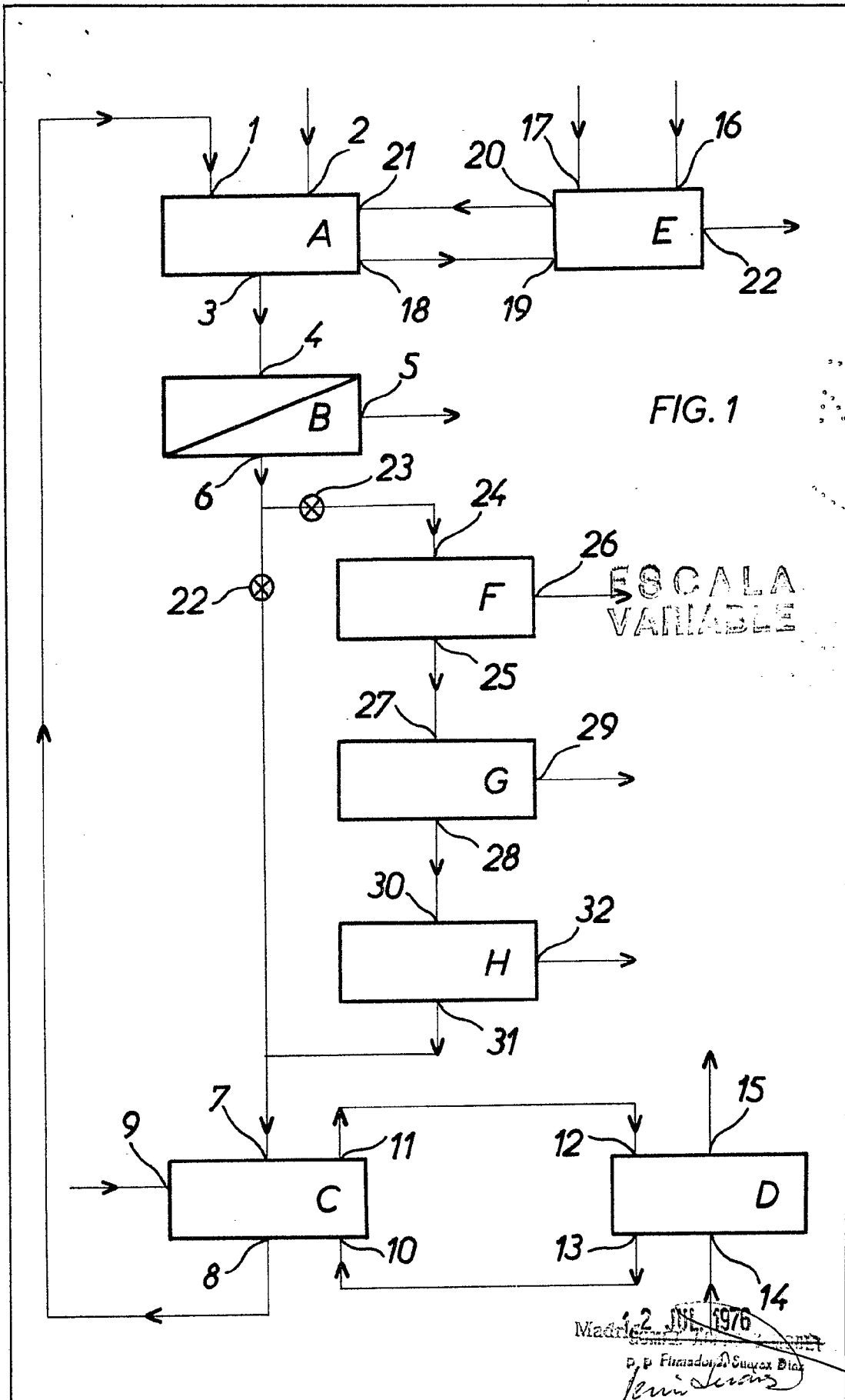
36.- Procedimiento hidrometalúrgico para tratar minerales sulfurados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 58 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 15 JUN 1977

SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE  
DE PEÑARROYA.

A handwritten signature in black ink, appearing to be a stylized name, possibly 'J. L. ...', written over a faint, illegible stamp or printed text.A small, handwritten mark or signature in the bottom left corner of the page, consisting of a few loops and a cross-like shape.



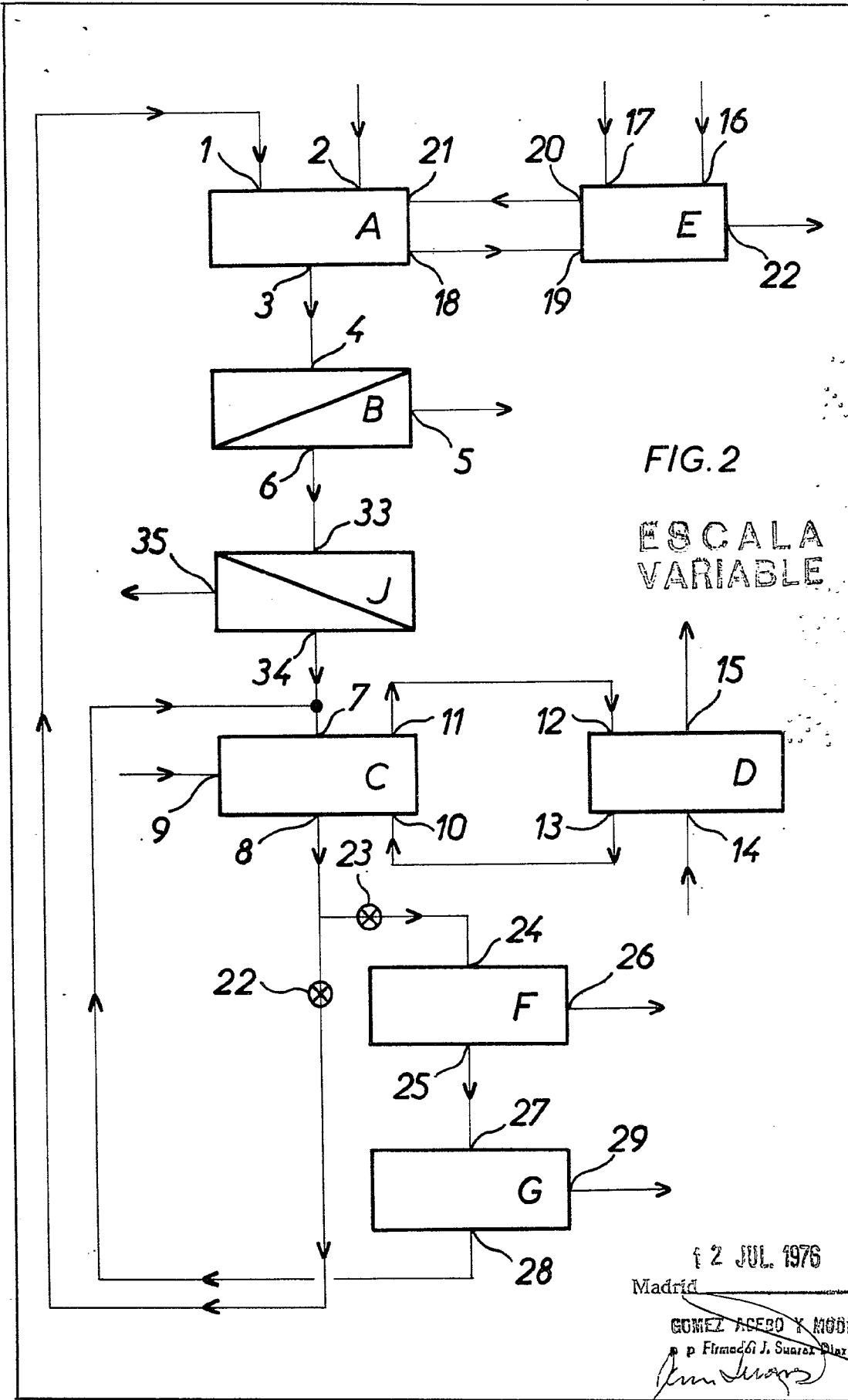
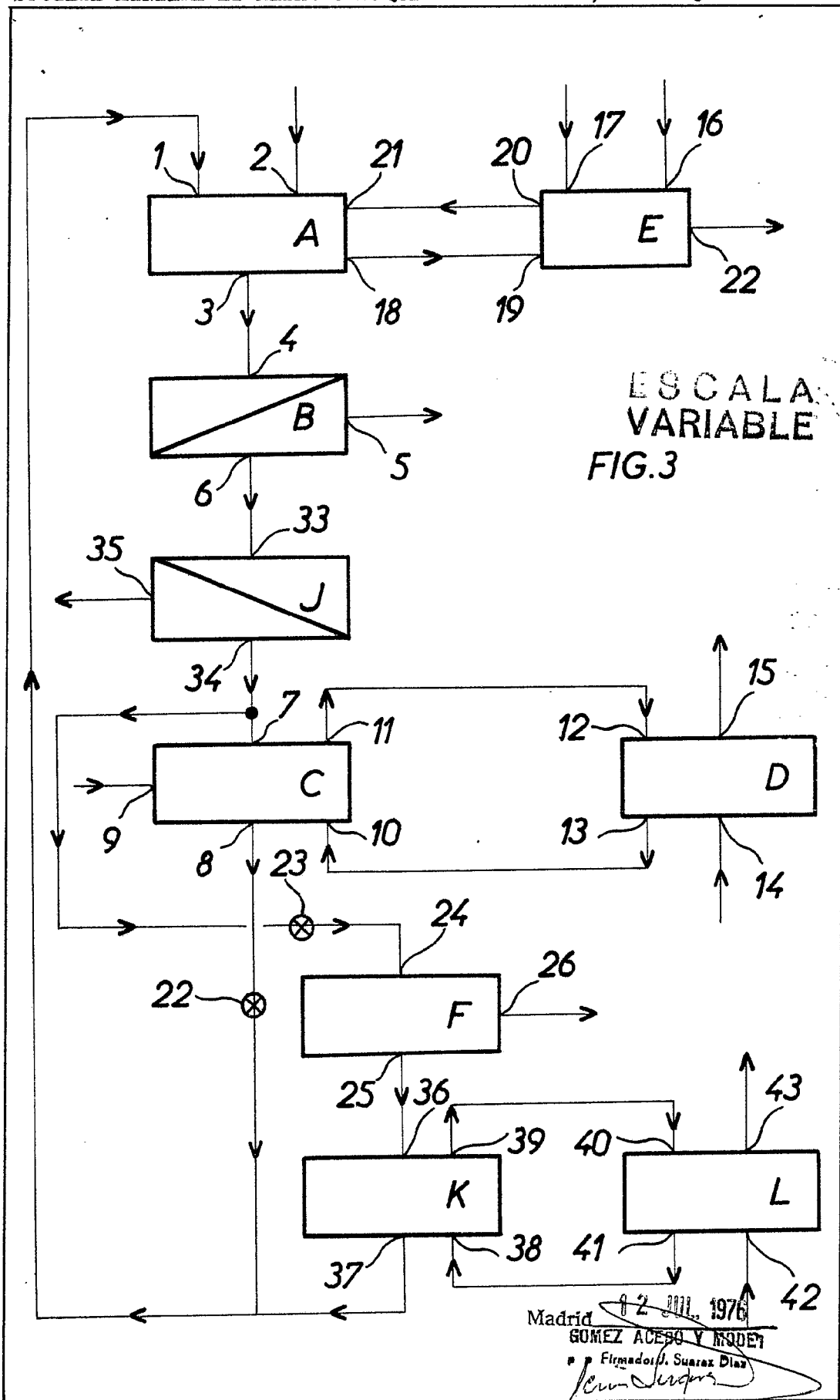


FIG. 2

ESCALA VARIABLE

12 JUL. 1976  
 Madrid  
 GOMEZ ACERO Y MODI  
 p Firmado J. Suarez Diaz  
*[Signature]*

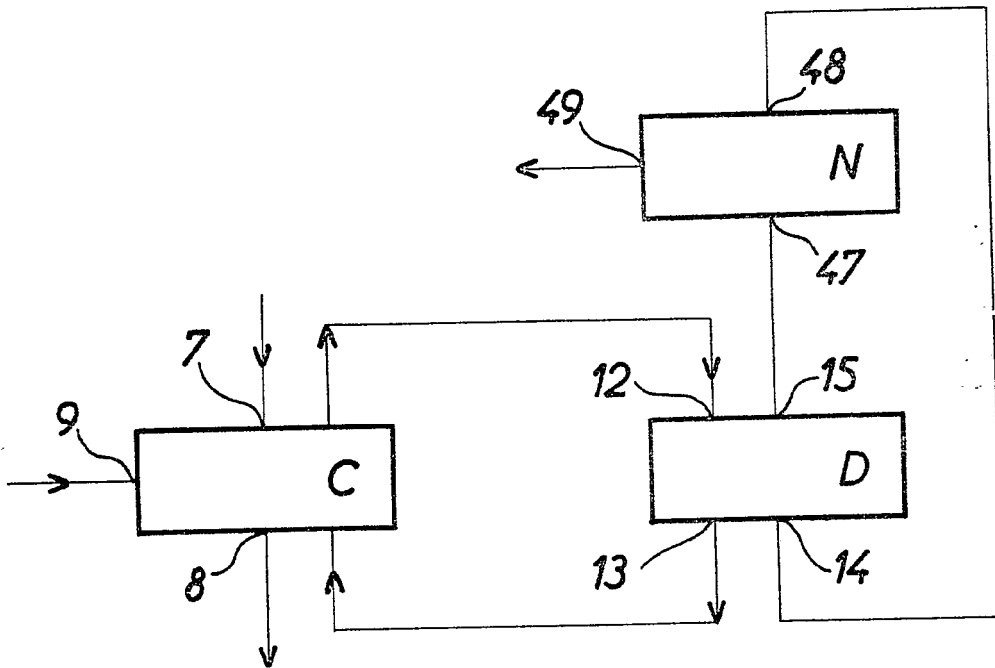


ESCALA VARIABLE  
FIG.3

Madrid 12 JUL. 1976  
GOMEZ ACEBO Y MOJER  
Firmados: Suarez Diaz

ESCALA  
VARIABLE

FIG.4



Madrid, 12 JUL. 1976

GOMEZ ACEBO Y MOYA

p. Firmado J. Suarez Diaz

*J. Suarez Diaz*