



ES (1) ES (1) NUMERO (10) A 1  
452614  
FECHA DE INVENCIÓN

**PATENTE DE INVENCION**

60 PRIORIDADES: 61 NUMERO 238.439			62 FECHA de 22 de octubre de 1975			63 PAIS Canadá.		
67 FECHA DE PUBLICIDAD			68 CLASIFICACION INTERNACIONAL C 22 B			69 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA		
64 TITULO DE LA INVENCION PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE ZINC A PARTIR DE SULFUROS MINERALES QUE CONTIENEN ZINC E HIERRO.								
70 SOLICITANTE (S) SHERRITT GORDON MINES LIMITED.								
DOMICILIO DEL SOLICITANTE 2800 Commerce Court West, Toronto, Ontario, Canadá.								
71 INVENTOR (ES) HERBERT VELTMAN, GEOFFREY JAMES JULIEN MOULD, PAUL KAWULKA.								
72 TITULAR (ES)								
73 REPRESENTANTE GOMEZ ACEBO.								

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 proceso hidrometalúrgico de lixiviación a presión en dos etapas para la recuperación del contenido en zinc de minerales y concentrados de sulfuro de zinc con conversión simultánea del azufre sulfurado, asociado con el zinc recuperado, a forma elemental.

Ya es conocido, como se describe en la patente USA número 2.299.440, extractar zinc de minerales de sulfuro de zinc haciendo reaccionar los sulfuros con ácido sulfúrico acuoso de presencia de un gas portador de oxígeno, a temperatura y presión elevadas. Según el proceso de esta patente, los sulfuros en forma finamente dividida, se enlechan en una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene ácido sulfúrico libre en una cantidad al menos suficiente para combinarse con el contenido en zinc de los sulfuros y formar sulfato de zinc. La lechada se agita y mantiene una temperatura elevada por debajo del punto de fusión del azufre, bajo una sobre-presión de oxígeno, hasta que se completa prácticamente la extracción del zinc de los sulfuros minerales y la oxidación simultánea del azufre sulfurado a azufre elemental. La solución de lixiviación, después de la purificación, resulta adecuada para su tratamiento por métodos convencionales, tal como electrolisis, para la recuperación de zinc producto, pudiéndose recuperar de la misma, como un subproducto del proceso, el azufre que se presenta en el residuo de lixiviación en forma elemental.

Según este procedimiento de la técnica anterior, la reacción de lixiviación se efectúa a una temperatura por debajo del punto de fusión del azufre, es decir por debajo de unos 119°C. La temperatura se puede elevar opcionalmente por encima de

este punto y hasta unos 160°C después de completarse la lixiviación, pero si se utilizan temperaturas superiores al punto de fusión del azúfre en la etapa de lixiviación, el azúfre elemental formado en la reacción de oxidación está presente en la lechada en forma de glóbulos líquidos de azúfre. Las partículas de sulfuro de zinc en la lechada, son "humectadas" por estos glóbulos líquidos de azúfre y quedan ocluidas en los mismos con el resultado de que las partículas son protegidas de la ulterior oxidación y la reacción de lixiviación de sulfuros llega a detenerse. Si bien el empleo de una temperatura inferior al punto de fusión del azúfre en la etapa de lixiviación, evita este problema, tiene sin embargo la desventaja de que el tiempo de retención requerido para efectuar una extracción prácticamente completa del contenido en zinc de los sulfuros es indeseablemente largo.

La patente USA número 3.477.927 describe la lixiviación a presión de sulfuros de zinc bajo condiciones oxidantes, a una temperatura por encima del punto de fusión del azúfre, es decir superior a 119°C, en una lechada que contiene menos ácido sulfúrico que el necesario para proporcionar los iones sulfato para combinarse como sulfato de zinc con todo el zinc contenido en los sulfuros. Estas condiciones se traducen en una rápida velocidad de reacción. Por ejemplo, con el ajuste adecuado de las concentraciones de ácido y sulfuros, puede alcanzarse una concentración de zinc "modelo" de 150 grs/litro en solución y reducirse las concentraciones de ácido libre e hierro disuelto a bajos valores, con un tiempo de retención de aproximadamente 2 horas. La solución de lixiviación que se obtiene resulta adecuada para su tratamiento directo en las ulteriores operaciones de separación de hierro, purificación y recuperación electrolítica de zinc. El residuo, que contiene azufre elemental, sulfuros sin

reaccionar y óxido de hierro hidratado, se trata en primer lugar para separar el azúfre elemental más la fracción de sulfuros de la fracción de óxido de hierro hidratado que se desecha como residuo final del proceso. La fracción de azúfre elemental-sulfuros, se trata adicionalmente para separar el azúfre de los sulfuros y estos últimos se reciclan a la etapa de lixiviación a presión en donde se comportan igual que los sulfuros frescos alimentados a la etapa de lixiviación, si bien los primeros constituyen un subproducto del proceso.

Aunque el proceso antes descrito evita muchos de los problemas del proceso anterior de la patente USA número 2.996.440, tiene sin embargo ciertas desventajas inherentes. Una de estas consiste en que las operaciones implicadas en la separación de los sulfuros sin lixiviar del residuo de lixiviación y del azúfre elemental, son antieconomicas cuando el precio del azúfre elemental es muy bajo (como es frecuente) y/o cuando el residuo no contiene otros contenidos, tales como metales preciosos, en cantidades suficientes para contrarrestar, al menos en parte, el costo del tratamiento de los residuos. Otra desventaja consiste en que no todos los concentrados de sulfuro de zinc son igualmente tratables en el procedimiento. Se ha encontrado que con ciertos concentrados, incluso bajo condiciones óptimas, la reacción de lixiviación no avanza hasta completarse tan rápidamente como sería deseable, con el resultado de que se requieren tiempos de reacción indebidamente largos para producir una solución con la concentración deseada de zinc y concentraciones de ácido e hierro disueltas convenientemente bajas.

La presente invención proporciona un proceso de lixiviación directa a presión que resulta eficaz para el tratamiento de una amplia variedad de sulfuros portadores de zinc, para extrac-

tar zinc y producir azufre elemental sin los problemas característicos de los procesos de la técnica anterior anteriormente expuestos.

5 Mas específicamente, la invención proporciona una mejora en el procedimiento para recuperar zinc a partir de sulfuros minerales que contienen hierro y zinc, en donde los sulfuros, en forma finamente dividida, son lixiviados a presión con una solución acuosa de ácido sulfurico bajo condiciones oxidantes para convertir el azufre sulfurado a la forma elemental y producir  
10 una solución final de lixiviación que lleva sulfato de zinc, la cual después de la purificación, se somete a electroólisis para recuperar zinc catódico y producir un electrolito de retorno que contiene contenido en zinc residual y ácido sulfúrico.

15 Según la mejora de esta invención, se obtiene una extracción de zinc relativamente rápida y prácticamente completa con producción de una solución final de lixiviación de bajo contenido en hierro y bajo contenido en ácido libre, mediante lixiviación de los sulfuros bajo una presión parcial positiva de oxígeno y a una temperatura por encima de unos 135°C pero por debajo de unos 175 °C, en dos etapas en contracorriente, alimentándose los sulfuros minerales a la primera de las dos etapas de lixiviación y alimentándose el electrolito de retorno a la segunda de las citadas dos etapas de lixiviación. La cantidad de sulfuros alimentados a la primera etapa de lixiviación se ajusta y  
20 se co-relaciona con respecto a la cantidad de ácido alimentado a la segunda etapa de lixiviación con el electrolito de retorno, de modo que por lo menos entre un mol de zinc en forma de sulfuro en la primera etapa de lixiviación por cada mol de ácido que entra en la segunda etapa de lixiviación, mientras que, al mismo  
25 tiempo, se controla la cantidad de electrolito de retorno que  
30

entra en la segunda etapa de lixiviación de modo que entre aproximadamente un mol de ácido por cada mol de zinc que debe ser extractado de los sulfuros y disuelto en el electrolito para incrementar la concentración de zinc del mismo a un nivel predeterminado adecuado para su tratamiento en la operación de electrolisis. La primera etapa de lixiviación se continua hasta extraer el contenido en zinc de los sulfuros minerales con la conversión simultanea del azúfre sulfurado al azúfre elemental y producir un residuo de lixiviación de la primera etapa que contiene sulfuros sin reaccionar, azúfre elemental e hierro precipitado y una solución de lixiviación que contiene zinc disuelto, menos de 3 gramos/litro aproximadamente de ácido sulfurico libre y menos de 2 gramos/litro aproximadamente de hierro disuelto. La solución de lixiviación de la primera etapa se pasa en primer lugar a la purificación y a continuación a la electrolisis de zinc y el residuo de lixiviación de la primera etapa se pasa a la segunda etapa de lixiviación. La segunda etapa de lixiviación se continua para extraer prácticamente todo el zinc del residuo de lixiviación de la primera etapa y producir un residuo de lixiviación de segunda etapa que contiene cualquier sulfuro sin reaccionar, azúfre elemental e hierro precipitado y una solución de lixiviación de la segunda etapa que contienen zinc extractado, ácido sulfúrico sin reaccionar e hierro disuelto. La solución de lixiviación de la segunda etapa se separa del residuo de lixiviación de la segunda etapa y se pasa a la primera etapa de lixiviación.

Si bien el procedimiento aparece como relativamente simple en concepto, del mismo se derivan sorprendentes e importantes ventajas. El proceso de lixiviación en dos etapas a contracorriente, junto con las temperaturas de lixiviación relativamente altas y el control específico de la cantidad de sulfuros minerales que

entran en la primera etapa de lixiviación con respecto a la cantidad de ácidos que entra en la segunda etapa de lixiviación, asegura que, en la segunda etapa de lixiviación, exista un exceso de ácido al requerido para combinarse estequiométricamente con todos los constituyentes reactivos con ácido en el residuo de lixiviación de la primera etapa que entra en la segunda etapa de lixiviación, mientras que en la primera etapa de lixiviación existe un defecto de ácido por debajo del requerido para combinarse estequiométricamente con todos los constituyentes reactivos con ácido de los sulfuros minerales alimentados a la primera etapa de lixiviación. Esto, a su vez, asegura una extracción prácticamente completa del contenido en zinc del material de alimentación con un tiempo de retención mínima, al mismo tiempo que se asegura también que el producto de solución de lixiviación tenga niveles convenientemente bajos de hierro disuelto y ácido libre.

El proceso de la invención es aplicable a cualquier material de alto o bajo grado que contenga sulfuros de zinc-hierro. Sin embargo, el material de partida será normalmente un concentrado de sulfuro conteniendo zinc e hierro, de alta calidad, obtenido por flotación selectiva de minerales sulfurados que llevan zinc. Dichos concentrados contendrán frecuentemente otros metales no ferreos en adición al zinc. Por ejemplo, un concentrado de sulfuro de zinc típico puede incluir algo de cobre, plomo, níquel y/o cobalto, cadmio y, en muchos casos, metales preciosos. Por consiguiente, debe entenderse que el empleo de los términos "sulfuros zincíferos conteniendo hierro" o simplemente "sulfuros" tal y como se expone en esta memoria, intenta incluir tales materiales y también cualquier otro material de alta o baja calidad que contenga hierro, bien de origen natural o bien como un constituyente adicional, y cantidades económicamente recuperables de

zinc en forma de sulfuro.

Al objeto de obtener resultados óptimos mediante el tratamiento según el proceso de la invención, el material de partida sulfidico se encontrará preferiblemente en forma particulada finamente dividida. Es preferible, al objeto de obtener los beneficios completos de esta invención, que el material de partida tenga un tamaño tal que aproximadamente el 90% sea de malla -325 de un tamiz convencional Tyler, más preferiblemente con un tamaño tal que aproximadamente el 97% de las partículas sean de malla-325 del tamiz convencional Tyler. En algunos casos, el material tal como los concentrados de flotación, puede encontrarse ya dentro de la gama de tamaños preferida. El material que no se encuentra en la gama de tamaños preferida se pulveriza preferiblemente en primer lugar, tal como mediante molienda en un molino de bolas húmedo o similar.

Tal y como se muestra en el dibujo adjunto, existen cinco operaciones básicas implicadas en el proceso. Una primera etapa de lixiviación, indicada por el número 10, una segunda etapa de lixiviación 12, separación de hierro 14, purificación de la solución 16, y electrolisis del zinc 18. También se incluyen las etapas de separación líquido-sólidos 20, 22, 24 y 26 a continuación de la primera etapa de lixiviación 10, etapa de separación de hierro 14, etapa de purificación 16 y segunda etapa de lixiviación 12, respectivamente.

En la realización del proceso de la invención, los sulfuros, después de la pulverización si es necesario, se enlechan con una solución final de lixiviación reciclada desde la segunda etapa de lixiviación 12 y la lechada resultante se pasa a la primera etapa de lixiviación 10. Con preferencia, la lechada alimentada a la primera etapa de lixiviación 10, se prepara continuamente

te, en una etapa de reposición de lechada separada, no mostrada, en la cual los sulfuros se dispersan en la solución a temperatura y presión ambiente. Cuando los sulfuros están libres de hierro o son escasos en hierro, el contenido en hierro puede ajustarse convenientemente en este momento mediante la adición de hierro a la lechada. El hierro se puede proporcionar en la lechada en forma de partículas de hierro finamente divididas o en forma de un compuesto que sea capaz de disociarse en la solución bajo condiciones oxidantes para producir iones ferroso y/o férrico. 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 en hierro oxidable total de la lechada a un valor comprendido entre 5 y 15% en peso aproximadamente del contenido en zinc, es decir, deberá ser preferiblemente de 1 a 3 gramos aproximadamente de hierro por cada 20 gramos de zinc en la lechada.

La densidad de pulpa de la lechada alimentada a la primera etapa de lixiviación, es decir las cantidades relativas de sulfuro y solución proporcionadas en la primera etapa de lixiviación en cualquier caso dado, se determina en función del contenido en zinc de los sulfuros y de la concentración de zinc deseada de la solución final de lixiviación. En general, es deseable operar con una densidad de pulpa del orden de 20 a 50% aproximadamente. La velocidad de reacción disminuye a medida que aumenta la densidad de la pulpa más allá del nivel en donde puede mantenerse la dispersión óptima de los sólidos y oxígeno en la solución y, naturalmente, se reduce la eficacia global del proceso en el caso de que la densidad de la pulpa sea demasiado baja.

Una característica esencial del proceso es el control de las concentraciones de ácido y sulfuros en cada una de las

etapas de lixiviación primera y segunda, de modo que (a) entre suficiente cantidad de ácido y sulfuros en el circuito de lixiviación para asegurar que la solución final de lixiviación, que sale de la primera etapa de lixiviación 10, contenga suficiente zinc disuelto; como por ejemplo 140-180 gramos/litro, para que resulte adecuada para su tratamiento por electrolisis en la recuperación de zinc de la misma y (b) la cantidad de sulfuros que entra en la primera etapa de lixiviación 10, se encuentre en exceso con respecto a la cantidad requerida para reaccionar con todo el ácido disponible en la solución reciclada de la segunda etapa de lixiviación 12 (el término "ácido disponible" significa el ácido sulfurico libre más el ácido sulfurico que resultaría si todo el hierro ferroso y férrico de la solución se precipitara de la misma como  $Fe(OH)_3$ ) y (c) la cantidad de ácido libre que entra en la segunda etapa de lixiviación se encuentre en exceso con respecto a la cantidad requerida para reaccionar estequiométricamente con todos los constituyentes reactivos con ácido del residuo basado desde la primera etapa de lixiviación a la segunda etapa de lixiviación.

Según la invención, cada una de estas necesidades se satisface ajustando y co-relacionando la cantidad de sulfuros alimentados a la primera etapa de lixiviación 10, en relación con la cantidad de ácido alimentado a la segunda etapa de lixiviación 12, de modo que al menos entre un mol de zinc en forma de sulfuro en la primera etapa de lixiviación por cada mol de ácido que entra en la segunda etapa de lixiviación. Al mismo tiempo, la cantidad de electrolito de retorno (y consecuentemente la cantidad de ácido) que entra en la segunda etapa de lixiviación se controla de tal modo que entre aproximadamente un mol de ácido por cada mol de zinc que tiene que ser extractado de los sulfuros y disuelto

en el electrolito para aumentar la concentración de zinc del mismo a un nivel predeterminado adecuado para su tratamiento en la etapa de electrolisis. En cualquier caso, la cantidad exacta de electrolito de retorno alimentado a la segunda etapa de lixiviación dependerá de diversos factores, incluyendo la cantidad de zinc residual en el electrolito de retorno (normalmente 40-60 gramos/litro), cantidad de constituyentes consumidores de ácido, tal como plomo, en el material de alimentación, cantidad de ácido generado durante la lixiviación y eficacia global de la extracción de zinc. En la mayoría de los casos, se ha encontrado que a la segunda etapa de lixiviación debe suministrarse de 0,9 a 1,2 moles aproximadamente de ácido libre por cada mol de zinc a extraer. Puesto que el electrolito de retorno contiene una cantidad de ácido sulfúrico libre equivalente a la cantidad de zinc recuperado en forma metálica en la etapa de electrolisis 18, una vez que el proceso se pone en práctica continuamente se puede mantener simplemente el equilibrio de ácido empleado practicando las etapas de lixiviación primera y segunda bajo condiciones como las aquí expuestas, generándose a continuación la cantidad justamente suficiente de ácido para compensar las pérdidas mecánicas y la cantidad de ácido consumida en reacciones no reversibles por sustancias reactivas con ácido tal como plomo y calcio.

El ajuste y co-relación de la cantidad de sulfuros alimentados a la primera etapa de lixiviación y la cantidad de ácido libre alimentado a la segunda etapa de lixiviación en la forma antes descrita, asegura que en la primera etapa de lixiviación exista un defecto de ácido con respecto al necesario para combinarse con todo el zinc y otros constituyentes reactivos con ácido de los sulfuros, asegurando en la segunda etapa de lixiviación

que exista un exceso de ácido con respecto al requerido para combinarse con todos los constituyentes reactivos con ácido del residuo de la primera etapa de lixiviación. El resultado consiste en que en la primera etapa el pH sube, por ejemplo a 2-3 o más, a medida que avanza la reacción, promoviendo esto a su vez, una hidrólisis y precipitación rápida del hierro disuelto de la solución final de lixiviación descargada de la primera etapa de lixiviación 10. Si bien en la primera etapa de lixiviación se extraerá, a partir de los sulfuros, solamente una cantidad relativamente pequeña de zinc, por ejemplo aproximadamente 25% en peso, el contenido total en zinc de la solución final se encontrará en el nivel deseado ya que la solución que entra en la primera etapa de lixiviación procedente de la segunda etapa de lixiviación tendrá un elevado contenido en zinc disuelto. Por ejemplo, y según un caso típico, la solución reciclada de la segunda etapa de lixiviación contendrá 130 gramos/litro de zinc, 10 gramos/litro de hierro y 30 gramos/litro de ácido sulfúrico y la solución producto de lixiviación que sale de la primera etapa de lixiviación contendrá 160 gramos/litro de zinc, menos de 1 gramo/litro de hierro y menos de 2 gramos/litro de ácido sulfúrico. En la segunda etapa de lixiviación, y debido a que existe un exceso de ácido con respecto al requerido para combinarse con los constituyentes reactivos con ácido del residuo de lixiviación de la primera etapa alimentado a la misma, prevalecen condiciones fuertemente ácidas que permitirán una extracción rápida y sustancialmente completa, es decir del 97% en peso o más, de los contenidos en zinc del residuo.

Cada una de las citadas etapas primera y segunda de lixiviación se efectúa en recipientes a presión, equipados con agitación, tal como autoclaves, a una temperatura por encima del pun

to de fusión del azúfre, es decir por encima de unos 135°C pero por debajo de unos 135°C. A temperaturas inferiores a 135°C aproximadamente, las velocidades de reacción son relativamente lentas, con lo cual quedan afectados de modo adverso los factores económicos del proceso. Durante la reacción de oxidación, parte del azúfre elemental se convierte a ácido sulfúrico. Con preferencia la temperatura de operación deberá ser de unos 140 a unos 160 °C aproximadamente. Como anteriormente se ha indicado, sin embargo, es deseable la generación de algo de ácido para compensar, en la mayoría de los casos, las pérdidas mecánicas de ácido y sustituir el ácido de reposición consumido en reacciones secundarias y reversibles por metales diluyentes tales como plomo y materiales de ganga tal como calcio y magnesio. A temperaturas por encima de unos 175°C, el azúfre elemental se convierte a ácido sulfúrico a una velocidad relativamente rápida y, por lo tanto, puede producirse más ácido sulfúrico del deseado para mantener el equilibrio de ácido. Las reacciones de lixiviación son exotérmicas y producen suficiente calor para mantener la lechada dentro de la gama preferida de temperaturas, sin añadir calor desde una fuente exterior una vez que se han iniciado las reacciones.

La presión total a la cual se efectúan las reacciones de las etapas primera y segunda 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 oxígeno, pero también se puede emplear aire o aire enriquecido en oxígeno. La reacción avanza satisfactoriamente con una sobrepresión de oxígeno por encima de 20 kPa aproximadamente. Sin embargo, se produce una mejora en la velocidad de reacción a medida que se aumenta la sobrepresión de oxígeno. De este modo, es preferible usar una sobrepresión de oxígeno por en-

cima de unos 100 kPa aproximadamente y con preferencia de 150 a 400 kPa aproximadamente. El límite superior de la presión de oxígeno será el impuesto por el aparato utilizado. Puesto que en general es deseable, por razones económicas, evitar el empleo de aparatos costosos de alta presión, generalmente el límite superior será de unos 1.000 kPa de sobrepresión de oxígeno o de aire.

Con preferencia, se añade una pequeña cantidad de un compuesto de superficie activa a la lechada de lixiviación en la primera y/o segunda etapa de lixiviación. Como se describe detalladamente en la patente USA número 3.867.268, los compuestos tales como lignosulfato de sodio y calcio, compuestos de tanino y alquilarilsulfatos, sirven para mejorar las extracciones de zinc durante la oxidación con ácido a presión a temperaturas elevadas por encima del punto de fusión del azufre. Para los fines del presente procedimiento, un aditivo preferido es extracto de quebracho añadido en la segunda etapa de lixiviación en una cantidad de al menos 0,1 gramos/litro aproximadamente, con preferencia 0,25 gramos/litro aproximadamente.

La primera etapa de lixiviación se efectúa hasta que se ha consumido prácticamente la totalidad del ácido disponible en la solución de lixiviación de la primera etapa por los sulfuros y hasta que el pH de la solución final de lixiviación es de 1,5 aproximadamente o mayor, con preferencia de 2 a 3 aproximadamente, y el contenido en hierro es inferior a 2 gramos/litro, con preferencia inferior a 0,5 gramos/litro. El tiempo real de lixiviación requerido para alcanzar este punto variará en cada caso en función de la naturaleza específica de los sulfuros a tratar, así como de los detalles operativos y de diseño del equipo. En general, sin embargo, en aproximadamente 40-60 minutos se obtiene una solución final de lixiviación de la primera etapa que

contiene menos de 1 gramo/litro de ácido sulfúrico y menos de 2 gramos/litro de hierro.

5 En la segunda etapa de lixiviación 12, la reacción de lixiviación se continua hasta obtener una extracción prácticamente completa del contenido en zinc del residuo de la primera etapa de lixiviación. En general, se ha encontrado que resulta suficiente un tiempo de 40 a 120 minutos aproximadamente para obtener una extracción del zinc del 98% o superior.

10 Una vez terminada la lixiviación de la segunda etapa, la lechada de lixiviación final se descarga del recipiente de lixiviación a un tanque desde el cual se introduce en un recipiente a presión atmosférica. La solución de lixiviación de la lechada descargada del recipiente de lixiviación de la segunda etapa contendrá normalmente aproximadamente de 100 a 140 gramos/litro de zinc, 5 a 25 gramos/litro de hierro y 10 a 50 gramos/litro de ácido sulfúrico. La solución de lixiviación se separa del residuo sin disolver en la etapa convencional de separación líquidos-sólidos 26 y se pasa en su totalidad a la primera etapa de lixiviación 10. El residuo de la segunda etapa de lixiviación contiene todo el azúfre elemental producido en ambas etapas de lixiviación así como una pequeña cantidad de sulfuro sin lixiviar, óxido de hierro hidratado, materiales insolubles de ganga y cualquier metal precioso presente en el material de partida.

25 Este residuo se puede desechar como residuo, almacenar para su ulterior tratamiento o tratarse inmediatamente para la recuperación de azúfre elemental o cualquier otro contenido económicamente recuperable, tal como plomo. En adición, una característica importante del proceso es que prácticamente la totalidad de los metales preciosos contenidos en el material de partida  
30 estarán presentes en el residuo final en forma grandemente con-

centrada. De este modo, el proceso proporciona un medio simple pero eficaz para recuperar metales preciosos de concentrados de sulfuro de zinc portadores de metales preciosos, como un subproducto valioso.

5           La solución final de lixiviación de la primera etapa de lixiviación 10, después de la separación del residuo sin disolver en la etapa de separación líquido-sólido 20, se pasa a la operación de separación de hierro 14. Con preferencia, la separación del hierro se efectúa poniendo en contacto la solución con  
10           óxido de zinc o escoria y aire. Siempre y cuando las circunstancias lo garanticen, se pueden emplear también otros reactivos neutralizantes tales como calcina de zinc, cal o caliza. Debe observarse que puesto que los niveles de hierro y ácido libre de la  
15           solución final de lixiviación de la primera etapa de lixiviación son relativamente bajos, solamente se requerirán cantidades muy pequeñas de agente neutralizante en la etapa de separación de hierro, en comparación con los procesos de la técnica anterior.

          Después de la separación del hierro, la solución se pasa a la etapa de purificación 16 y, después de separar impurezas  
20           en la etapa de separación líquido-sólido 24, se pasa a la electrolisis del zinc 18. Cada una de estas etapas se efectúa de acuerdo con procesos convencionales bien conocidos que, por si mismos, no forman parte de la presente invención.

          El electrolito de retorno de la etapa de electrolisis  
25           18, que contiene contenido residual en zinc, por ejemplo 40-60 gramos-litro, y ácido sulfurico regenerado equivalente a un mol por cada mol de zinc metálico producido, se pasa a la segunda etapa de lixiviación 12, completando con ello el proceso en circuito cerrado de la invención.

30           El proceso de la invención se ilustra adicionalmente

en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 1

Se lleva a cabo un experimento utilizando un concentrado de zinc del siguiente análisis: Zn - 45,8%, Cu - 0,7%, Fe - 14,1%, Cd - 0,1%, Pd - 0,2% S(Total) - 33,9%, Mn - 0,1%, Mg - 0,3%, As - 0,2%, Ca - 0,2%, Al - 0,16%, SiO<sub>2</sub>-1,2% e Insol - 1,8%. Una muestra de 1.000gramos de este concentrado se enlecha en 300 ml de agua y se moltura durante 100 minutos en un molino de bolas cerámicas hasta que el 95% practicamente de las partículas sean de un tamaño de malla-325 del tamiz Tyler. En la siguiente tabla 1, se muestra el análisis del tamiz para material molturado y sin molturar.

TABLA 1

Tamaño de malla tamiz Tyler	Concentrado	
	Sin molturar % retenido	Molturado % retenido
100	9,0	0,0
150	18,1	0,0
200	27,1	0,2
325	50,2	3,1

A continuación, una muestra de 1.070 gramos del concentrado molturado y seco se enlecha con 4,9 litros de una solución de ácido obtenida de una operación de lixiviación en segunda etapa realizada en la forma a continuación descrita. Esta solución contiene 121 gramos/litro de zinc, 17,2 gramos/litro de ácido sulfurico y 9,3 gramos/litro de hierro. La lechada resultante, que contiene 4,49 moles de zinc en los sólidos por cada mol de ácido disponible en la solución se pasa a un autoclave revestido de plomo, de 10 litros, equipado con un agitador de titanio y unos accesorios internos (por el término "ácido disponible" se quiere

dar a entender ácido sulfurico libre más ácido sulfúrico que re-  
 sutaría en el caso de que la totalidad del hierro ferroso y férrico  
 en solución se precipitara de la misma en forma de  $Fe(OH)_3$ .  
 La lechada se calienta bajo agitación moderada (600 rpm) bajo  
 5 una presión parcial de oxígeno de 206 kPa a 139°C y se mantiene  
 a esta temperatura durante 30 minutos. La lechada final de lixi-  
 viación de esta primera etapa de lixiviación se descarga del au-  
 toclave y por filtración se separa la solución del residuo sin  
 disolver. El residuo sin disolver, seco, pesa 980 gramos y tie-  
 10 ne el siguiente análisis: 36,6% Zinc, 15,9% de hierro y 36,4% de  
 azufre. Esta solución que tiene un pH de 2 y contiene 150 gramos/  
 /litro de zinc, 0,47 gramos/litro de ácido sulfúrico, y 0,96 gra-  
 mos/litro de hierro, se somete a purificación añadiendo 4 gramos/  
 /litros de caliza para elevar el pH a 5,5. La solución se mantie-  
 15 ne a 82°C durante 1,4 horas mientras se pulveriza oxígeno. La  
 temperatura de la solución libre de hierro se eleva entonces a  
 85°C y se ajusta el pH a 4. Como se muestra en la tabla 2, se  
 añade polvo de zinc, sulfato de cobre y óxido arsenioso.

TABLA 2

PURIFICACION PRIMERA ETAPA

Tiempo	Temperatura	Polvo de zinc	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	$As_2O_3$
	° C	(basto) (gm/l)	gm/l	gm/l
0	85	2,19	0,17	0,16
30	88	1,56	—	—
25 60	92	1,25	0,07	0,04
90	95	0,62	—	—
120	95	0,31	0,06	0,04
150	95	0,31	—	—

La solución se filtra y su temperatura se rebaja a 80°C.  
 30 El pH se ajusta a 4 y, como se muestra en la tabla 3, se añade

polvo de zinc y sulfato de cobre.

TABLA 3

Tiempo (mins)	Temperatura °C	Polvo de zinc (fino) (gm/l)	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O gm/l
5	0	1,85	0,30
	30	1,54	—
	60	0,92	—
	90	0,62	—
10	120	0,31	—

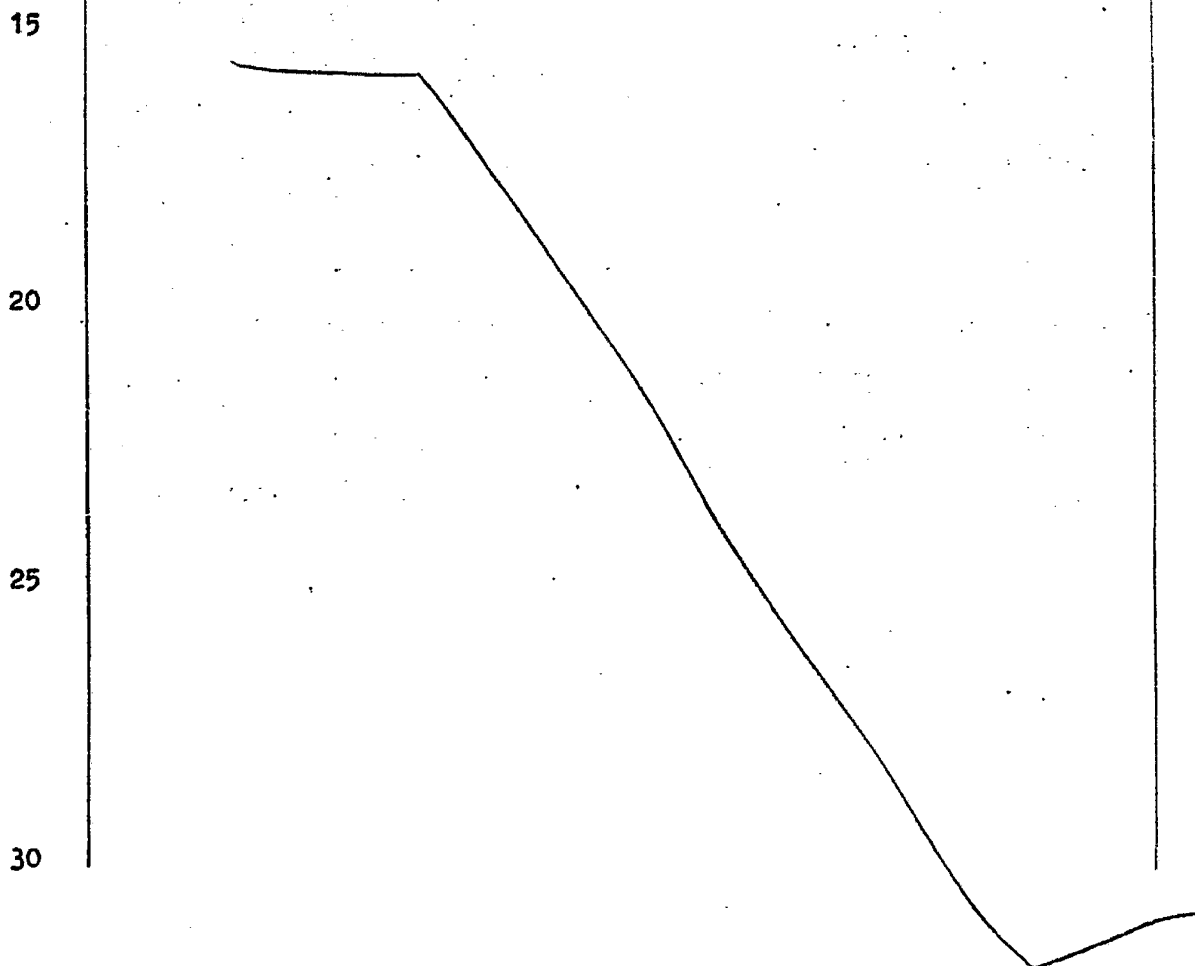
La solución obtenida después de la purificación se filtra y después del filtrado se somete a recuperación electrolítica utilizando una célula de ensayo de 3 litros equipada con dos anodos de Pb-Ag y un cátodo de aluminio, empleando un rectificador metálico como fuente de corriente continua. Trás aplicar 0,043 amperios/cm<sup>2</sup> durante 24 horas, se obtienen depósitos de zinc fácilmente arrancables que por análisis tienen las siguientes impurezas (%): Cu - 0,0005, Pb - 0,0007, Cd - 0,0002 y Fe - 0,0002.

El electrolito agotado contiene 50 gramos/litro de zinc y 150 gramos/litro de ácido sulfúrico.

Se prepara un electrolito de retorno artificial que tiene el mismo análisis de ácido libre y zinc que el electrolito agotado procedente de la electrolisis de zinc anteriormente descrita y se enlechan 974 gramos del residuo de la primera etapa de lixiviación anteriormente descrita con 4,85 litros de esta solución, proporcionando así 1,36 moles de ácido libre por mol de zinc en el residuo. A la mezcla se añade 0,5 gramos/litro de quebracho y se lleva a cabo la segunda etapa de lixiviación del mismo modo anteriormente descrito para la primera lixiviación, durante

30 minutos. La lechada final de lixiviación se descarga y la solución se separa del residuo sin disolver que pesa 532 gramos  $\bar{M}$  que tiene el siguiente análisis: 1,03% Zn, 21,8% Fe, 159,8% S (Total) y 42% S (elemental). A partir de este análisis, la extracción de zinc calculada es del 98,9 % y el 61,5% del azúfre sulfurado se convierte a la forma elemental. La solución separada del residuo de lixiviación de la segunda etapa es esencialmente de la misma composición que la utilizada en la primera etapa de lixiviación anteriormente descrita.

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.



REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de zinc a partir de sulfuros minerales que contienen zinc e hierro, en donde los sulfuros, en forma finamente dividida, son lixiviados a presión con una solución acuosa de ácido sulfurico, bajo condiciones oxidantes, para convertir el azufre sulfurado a la forma elemental y producir una solución final de lixiviación que lleva sulfato de zinc, la cual, después de la purificación, se somete a electrolisis para recuperar zinc catódico y producir un electrolito de retorno que contiene zinc residual y ácido sulfúrico; caracterizado porque, para obtener una extracción rápida y sustancialmente completa del zinc y dichos sulfuros y producir una solución final de lixiviación de bajo contenido en hierro disuelto y ácido libre, se efectúan las siguientes etapas: conducir dicha lixiviación a presión bajo una presión parcial positiva de oxígeno y a una temperatura por encima de unos 135 ° C pero por debajo de unos 175 °C, en dos etapas en contracorriente, alimentándose dichos sulfuros minerales a la primera de las dos etapas de lixiviación y alimentándose dicho electrolito de retorno a la segunda de las dos etapas de lixiviación; ajustar y co-relacionar la cantidad de sulfuros minerales añadidos a la primera etapa de lixiviación, con respecto a la cantidad de ácido alimentado a la segunda etapa de lixiviación, con dicho electrolito de retorno, de modo que por lo menos entre un mol aproximadamente de zinc en forma de sulfuro en la citada primera etapa de lixiviación por cada mol de ácido que entra en la citada segunda etapa de lixiviación y, al mismo tiempo, controlar la cantidad de electrolito de retorno que entra en la segunda etapa de lixiviación de modo que entre aproximadamente un mol de ácido por cada mol de zinc que debe ser disuelto en dicho electrolito para aumentar su con-

*MGE*

centración de zinc a un nivel predeterminado adecuado para el tratamiento de dicha solución en la operación de electrolisis; continuar dicha primera etapa de lixiviación para extraer el contenido en zinc de dicho sulfuros minerales, con conversión simultánea del azufre sulfurado a azufre elemental y producir un residuo de lixiviación de la primera etapa que contiene sulfuro sin reaccionar, azufre elemental, hierro precipitado y una solución de lixiviación de la primera etapa que contiene un pH superior a 1 y que contiene zinc disuelto, menos de 3 gramos/litro aproximadamente de ácido sulfúrico libre y menos de 2 gramos/litro de hierro disuelto; pasar la solución de lixiviación de la primera etapa a la citada operación de purificación y a continuación a la etapa de electrolisis y pasar entonces el residuo de lixiviación de la primera etapa a la segunda etapa de lixiviación; continuar dicha segunda etapa de lixiviación para extraer prácticamente la totalidad del zinc del residuo de lixiviación de la primera etapa y producir un residuo de lixiviación de la segunda etapa que contiene cualquier sulfuro sin reaccionar, azufre elemental e hierro precipitado y una solución de lixiviación de la segunda etapa que contiene zinc extractado, ácido sulfúrico sin reaccionar e hierro disuelto; y separar dicha solución de lixiviación de la segunda etapa de dicho residuo de lixiviación de la segunda etapa y pasar la solución de lixiviación de la segunda etapa a la citada primera etapa de lixiviación.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha primera etapa de lixiviación se continua hasta producir una solución final de lixiviación que tiene un pH superior a 2 aproximadamente y que contiene menos de 2 gramos/litro de ácido sulfúrico y menos de 0,5 gramos/litro de hierro disuelto.

ME

5

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichas primera y segunda etapas de lixiviación se efectúan a una temperatura del orden de 130 a 160 ° C bajo una presión parcial positiva de oxígeno superior a 100 kPa aproximadamente.

10

4. Procedimiento según la reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tamaño de partícula de los sulfuros es tal que aproximadamente el 95% de dichas partículas tiene un tamaño de malla-325 según el tamiz Tyler convencional.

15

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en al menos una de las etapas de lixiviación, se añade, a la lechada de lixiviación, 0,25 gramos/litro aproximadamente de extracto de quebracho.

20

6. Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque los sulfuros tratados contienen metales preciosos que se recuperan en forma concentrada con el residuo de lixiviación procedente de la segunda etapa de lixiviación.

7. Procedimiento para la recuperación de zinc a partir de sulfuros minerales que contienen zinc e hierro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

25

Madrid, 27 OCT. 1976

SHERRITT GORDON MINES LIMITED.

30

*mg*

*[Handwritten signature]*

