



ESPAÑA

19	ES	11	NÚMERO	10	A1
		21	458898		
		22	FECHA DE PRESENTACIÓN		

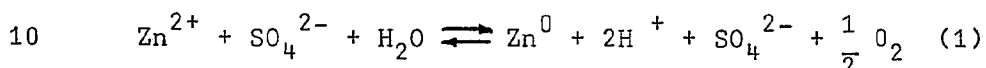
PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NÚMERO	32 FECHA	33 PAIS
Int. 4 ^a c 25 c 416		
47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
54 TITULO DE LA INVENCION		
"PROCEDIMIENTO DE OBTENCION POR VIA HIDROMETALURGICA DE CINC ELECTROLITICO A PARTIR DE PULPAS DE MINERAL O DE SOLUCIONES ACUOSAS QUE LO CONTIENEN".		
71 SOLICITANTE (S)		
D. Juan Antonio TRILLEROS VILLAVERDE D. José Luis OTERO DE LA GANDARA		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Valdevarnes, 29. Madrid San Francisco de Sales, 25. Madrid		
72 INVENTOR (ES)		
D. Juan Antonio TRILLEROS VILLAVERDE D. José Luis OTERO DE LA GANDARA		
73 TITULAR (ES)		
D. Juan Antonio TRILLEROS VILLAVERDR D. José Luis OTERO DE LA GANDARA		
74 REPRESENTANTE		

ANULADO

La presente invención, se refiere a un procedimiento para la fabricación de cinc electrolítico, por vía hidrometalúrgica a partir de pulpas de mineral o de soluciones acuosas que lo contienen.

5 La casi totalidad del cinc que se produce con una calidad superior a los cuatro nueves, tiene como operación final una electrodeposición a partir de soluciones de dicho elemento en forma de sulfato y en medio ácido, según el equilibrio químico siguiente.



en él junto a la precipitación de cinc, el electrolito agotado aumenta su acidez libre. En las celdas de electrólisis se produce un desprendimiento de oxígeno.

15 Para que esta reacción tenga lugar es preciso que la concentración de cinc y la acidez libre del electrolito se mantengan entre unos límites apropiados y que el grado de pureza del mismo sea elevado ya que pequeñas concentraciones de otros elementos tales como (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...etc) da lugar a que el depósito de cinc no sea el adecuado, siendo los consumos de energía y la tensión de alimentación superiores a los normales y esperados en fabricación.

25 Otra característica de la precipitación de cinc por electrólisis convencional, es que los niveles de concentración de las soluciones de sulfato de cinc y la acidez libre son elevadas (de 80 a 120 gr/l) para la primera especie y (80 gr/l o más) para la segunda y expresada como gr. de ácido sulfúrico por litro de electrolito.

30 Estas circunstancias de cantidad y de calidad

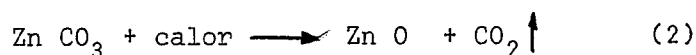
que se requieren para el electrólito, hacen que la ley de los minerales de cinc que se precisa beneficiar sea elevada.

En los métodos convencionales de tratamiento de menas de cinc para su reparación como elemento de pureza -
5 elevada; se parte, bien de menas ricas en contenido de cinc o bien de otras de menor ley que es preciso concentrar en la especie que retiene al elemento a beneficiar, por procedimientos de flotación global y diferencial.

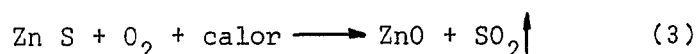
Una vez que se dispone de un mineral rico, se
10 le somete a una secuencia de operaciones con objeto de que la especie mineralógica este constituida por un óxido del elemento, que ya es apto para solubilizarlo por medio de una lixiviación con reactivos apropiados.

Esta etapa previa, de naturaleza pirometalúrgica, suele ser una reacción heterogénea a temperatura - -
15 elevada que será o no de tipo oxidante atendiendo a la naturaleza química de las diferentes especies mineralógicas.

Si el cinc está en forma de carbonato, una calcinación dará lugar a la formación del óxido de cinc, de
20 acuerdo con la ecuación química siguiente.



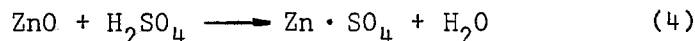
Por el contrario, si el cinc está formando parte de la especie mineralógica como un sulfuro, es por medio de una tostación como se puede llegar a obtener el
25 óxido de cinc.



En ambas operaciones pueden darse otras reacciones de oxidación de otros elementos que forman parte del mineral de partida y que pueden ser segregados en -
30 mayor o menor grado en una escoria, cuando se le añaden

aditivos adecuados.

A continuación el mineral que contiene fundamentalmente el óxido de cinc, se lixivía con agua ácida formada fundamentalmente por electrólito agotado y en donde el cinc se solubiliza como sulfato, según la ecuación química siguiente.



Esta operación se guía y acondicionan sus etapas en el sentido de obtener rendimientos elevados de solubilización en el óxido de cinc y mínimos en otros elementos, que al estar como óxido, pueden ser y de hecho son solubilizados en la lixiviación.

La pulpa de mineral que se obtiene de la operación anterior, se debe lavar y separar los sólidos. Toda operación de lavado requiere el aporte de una cantidad de agua, lo que provoca una dilución del cinc, aspecto no deseable para la etapa posterior de electrólisis. Rendimientos adecuados en la operación de lavado dan como valor promediado una dilución comprendida entre 1/3 y 1/4, cuando se emplean un número razonable de etapas. Antes de entrar a electrólisis, el líquido de lavado se acondiciona de forma adecuada para que los contenidos en cinc y ácido sulfúrico sean los requeridos y los niveles de concentración de otros cationes solubilizados en la lixiviación lo más bajo posible, sobre todo en aquellos que interfieren la precipitación del cinc.

Otro modo de beneficiar cinc por electrodeposición, lo constituyen las lechías agotadas procedentes del beneficio de otro u otros elementos, y que por tanto el cinc no constituye el objetivo principal. El tratamiento de es-

tas lejias suele ser de interés cuando la cantidad de cinc que contienen son del orden o superior al uno por ciento - en cinc.

5 El contenido en cinc de estas lejias no es apto para que se pueda precipitar dicho catión por el paso de una corriente electrica continua, por lo que se deben concentrar bien por cambio de ión, bien por extracción liquido-liquido, empleando resinas sólidas o liquidas de tipo cationico.

10 Si las lejias contienen otros cationes o grupos anionicos procedentes de etapas anteriores, y en cantidades importantes, puede ser de interés separarlos con objeto de que no interfieran tanto en la operación de concentración como en la de precipitación del cinc. Por esto, es frecuente en ocasiones encontrar circuitos de extracción líquido-líquido y/o de cambio de ión previos al de concentración de cinc y que eliminan todo aquello que pueda interferir tanto en la extracción como en la electrodeposición del cinc. Estas etapas previas traen consigo una dilución de la solución fertil de entrada a extracción, que en general no suele superar el valor de 1/2 y que influyen negativamente en las etapas de separación - necesarias para separar al elemento metálico.

25 De acuerdo con esta invención, se ha previsto un proceso para la producción de cinc electrolitico a -- partir de minerales de cinc de baja ley que por medio de un tratamiento a temperatura adecuada y/o atmosfera apropiada se consigue que la especie quimica en la que está retenido el cinc sea un oxido; o para aquellos otros procesos de beneficio metalurgico en los que el cinc no es

30

el producto principal, dando como corriente de fase líquida esteril una lejía cuyo contenido en cinc es inferior o igual al uno por ciento.

5 El beneficio del cinc se consigue lixiviando -
el óxido de cinc con agua ácida, y/o soluciones de una sal
amónica (p.e. sulfato amónico), obteniéndose una solución
diluida (menor o igual al 5%) en cinc después de las ope-
raciones de lavado y separación. Si se parte de una lejía
de cinc, se obtendrá la solución de cinc diluida después
10 de una o más extracciones líquido-líquido y/o cambio de
ión con objeto de acondicionar dicha solución.

La concentración de las soluciones de cinc se
hace por extracción líquido-líquido con agentes orgánicos
de tipo catiónico a pH comprendidos entre (6 y 11) y --
15 acondicionando previamente dichas fases con una sal amo-
nica y con objeto de que no precipite el cinc, la reex-
tracción se hace en presencia de ácido sulfúrico. La pre-
cipitación del cinc se hace por medio de electrolisis con-
vencional de soluciones de cinc que se obtienen en reex-
20 tracción, bien a densidad de corriente normal o con valo-
res superiores.

El proceso de acuerdo con la invención, tiene -
las ventajas siguientes sobre los procesos conocidos.

Se pueden beneficiar minerales de cinc de baja
25 ley y obtener como producto final un cinc electrolítico.

Se pueden lixiviar de forma controlada las
pulpas de metales oxidados al hacerlo con soluciones de
ácido sulfúrico que pueden o no contener cinc y/o solu-
ciones de sulfato amónico, que debido a su baja acidez
30 y a su selectividad por el cinc, se obtienen rendimientos

de ataque químico superiores.

Se pueden concentrar soluciones pobres de cinc (0,01% a 1% en peso) por extracción líquido-líquido hasta valores superiores a los que se necesita en una electrodeposición convencional.

Se puede precipitar cinc electrolítico empleando elevadas densidades de corriente, lo que redundará en una mayor economía de esta operación.

El empleo de sales amónicas supone un elemento de coste adicional ya que el amoníaco se recupera por desorción con reacción química de hidróxido cálcico y el amoníaco desprendido se absorbe sobre soluciones de ácido sulfúrico o electrolito agotado, incorporándose de nuevo a proceso el amoníaco como sulfato amónico. Ambas operaciones desorción y absorción se realizan a presiones ligeramente por debajo y por encima respectivamente de la presión atmosférica y ambas a temperatura ambiente. Como subproducto de difícil comercialización se obtiene sulfato cálcico, consumiéndose una cantidad equivalente de ácido sulfúrico. Este aspecto también ocurre en los procesos que emplean la electrólisis como operación de precipitación de cinc, en la que se debe purgar una parte de electrolito agotado después de eliminar la mayor cantidad de cinc hay que quitar su acidez empleando para ello carbonato cálcico o hidróxido de calcio, formándose sulfato cálcico. Este punto se puede trasladar parcial o totalmente en el tratamiento de las soluciones agotadas procedentes de extracción, en aquellos procesos que recirculan electrolito agotado a lixiviación y emplean la extracción líquido-líquido como etapa de separación y concentración. Todo ello se

debe a la obligatoriedad que imponen las normas sobre el vertido de efluentes líquidos ácidos y relacionados con la polución del medio ambiente.

La figura -1- es el diagrama de flujo de una planta para el beneficio de cinc por vía hidrometalúrgica. La invención se refiere a procesos en los que se dispone de mineral que retiene óxido de cinc y que ha sido llevado a tamaño de liberación adecuado para ser procesado y por tanto se dispondrá de una pulpa de mineral; o a las lejías de cinc que han sido acondicionadas por etapas de extracción y/o cambio de ión, y por tanto se dispone de una solución de cinc pobre.

De acuerdo con este diagrama, una pulpa de mineral que procede de una molienda húmeda y en la que el óxido de cinc tiene el tamaño de liberación adecuado para ser atacado químicamente, se lixivía en una batería de tanques de mezcla 1, con electrolito agotado procedente de la deposición electrolítica. A lo largo de las etapas de disolución del óxido de cinc se está en condiciones de ajustar la acidez libre y/o la concentración de sulfato de cinc de forma que la operación transcurra en sentido preferente sobre el elemento de interés, para lo que se puede integrar al circuito solución clara procedente de lavado por repulpado. Así mismo y atendiendo a las características de la pulpa (composición porcentual y naturaleza química de las sustancias que los componen) se está en condiciones de obtener un buen rendimiento en la recuperación de cinc, disminuyendo en lo posible el consumo de ácido del electrolito enviando todo, nada o parte de la pulpa a la etapa de lixiviación secundaria.

La pulpa atacada en la lixiviación primaria, se lava en contracorriente y por repulpado en un sistema de - etapas con agua exente de solubles, mezclandose en 2 y separandose en 4, pudiendose agregar una solución de floculantes que se prepara en 3, para que dicha separación sea adecuada.

La pulpa obtenida en 4, más parte o no de la que aún no ha sido atacada en 1, se envia a una lixiviación secundaria con sulfato amónico en una batería de tanques de - mezcla 5. La acidez libre del líquido lixivante se controla añadiendo sí procede líquido de lavado 4. El resto de - dicha corriente se envia a absorción de amoníaco en una torre de platos perforados y en contracorriente con una corriente de aire y amoníaco que procedente de desorción 19, se le da la presión necesaria en 25 y entre en 20 por el - fondo.

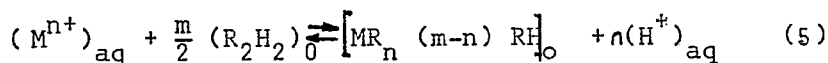
Por la parte superior se alimenta la solución clara de líquido de lavado. Las fases que abandonan la absorción van prácticamente exentas de amoníaco, ya que se está en condiciones de actuar sobre la acidez libre de la corriente líquida en cabeza añadiendo electrólito agotado. Los gases agitados se envian a la atmosfera de forma adecuada y en lugar seguro.

La solución de sulfato amónico y de sulfato de cinc que se descarga del fondo de la torre de absorción, se almacena en 21 y se envia a extracción y/o a lixiviación - bien primaria o secundaria 1 o 5, en donde se completa el ataque químico del óxido de cinc. La pulpa agotada sale de 5 y se lava con agua exenta de solubles en un sistema por desplazamiento positivos en 6, enviandose la pulpa agota-

da al dique de estériles.

La solución fertil de cinc que procede de 6 se
almacena en 7 en donde se acondiciona su pH con amoníaco
procedente de desorción o del deposito 24, en caso de re-
5 reparar las posibles perdidas hasta un valor del pH compren-
dido entre (6 y 11) segun interese llevar la extracción,
aspecto este que está relacionado con el agente de extrac-
ción empleado; su concentración, y la presencia cuantita-
tiva de cinc y de otros cationes en la solución fertil.
10 Por supuesto el control de la concentración y por tanto de
la absorción de amoníaco se hace en base del pH a que va
a transcurrir la extracción.

En la extracción líquido-líquido de soluciones
de cinc con agentes de tipo cationico, el reparto de cinc
15 de la fase acuosa a la organica se puede representar por
el equilibrio químico siguiente.



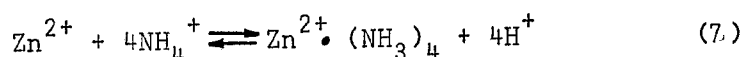
y el coeficiente de reparto se puede expresar por

$$\log D = \log K + n \text{ pH} + \frac{m}{2} [R_2H_2]_0 \quad (6)$$

20 siendo función de la concentración de cinc, de la concen-
tración del agente de extracción y del pH de la fase acuo-
sa. Para valores paramétricos de la concentración del agen-
te de extracción, el reparto se favorece con un aumento -
del valor del pH, siendo este efecto tanto más significa-
25 tivo cuanto menor son los niveles de la concentración de
cinc en la fase acuosa. La posibilidad de concentración de
soluciones de baja concentración de soluto (mas de 0,01%
y menos o igual a 2% en peso de cinc) está relacionado -
con el acondicionamiento de dichas soluciones con sales -
30 amónicas y de este modo poder realizar la extracción en

condiciones químicas que de otro modo no se podrían llevar por la precipitación del cinc.

La concentración de sales amónicas de la solución fertil es función de la concentración de cinc de dicha fase, formándose a pH debilmente ácidos, neutro o básicos, el complejo amoniacal siguiente.

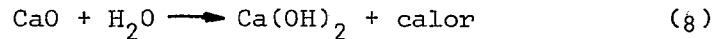


La extracción de la solución fertil se realiza en una batería de mezcladores sedimentadores 8, ajustándose el pH con amoníaco entre las etapas. El agente de extracción agregado procedente de extracción se reextrae también en una batería de mezcladores-sedimentadores 9 con electrolito agotado procedentes de 21 y verificándose su acidez libre con ácido sulfurico procedente del tanque de repuesto de perdidas 14. El agente de extracción descargado en 9 se lava en 10 también en un sistema de mezcladores con agua, cuyo pH se selecciona de acuerdo con las necesidades de la operación.

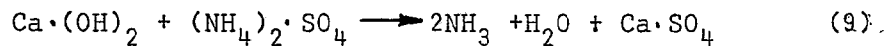
El circuito de extracción -reextracción- lavado, es cerrado para el agente de extracción. La corriente de extracto organica procedente de lavado se almacena en 11 del que se envia de nuevo a extracción. A este tanque fluyen sendas corrientes de diluyente y agente de extracción reponiendo las perdidas que tengan lugar por arrastre mecánico de la fase acuosa.

La solución agotada que abandona extracción y que contiene sulfato amonico, se envia a desgasificación en donde se recupera el amoníaco. En 16 se prepara una lechada de cal en un tanque agitado provisto de un sistema de intercambio de calor para eliminar el de reacción de -

acuerdo con el equilibrio químico siguiente.



La corriente de lechada de cal se descarga en un tanque de mezcla donde se pone en contacto con la solución agotada, procedente de un tanque de almacenamiento intermedio 17, enviándose, la pulpa formada a una torre de platos perforados en donde se completa la reacción química regenerándose el amoníaco.



La desorción de amoníaco se hace en depresión -- (700 a 100 mm de Hg) consiguiéndose por medio de la bomba 24. Del fondo de la torre se descarga una pulpa de sulfato calcico que se envia fuera del límite de bateria a un dique de esteriles. Por la cabeza de la torre sale una corriente rica en amoníaco, se le dá presión en 25 y se envia a absorción.

La solución fertil procedente de reextracción se almacena en 15 y se ajusta su acidez libre antes de enviarse a precipitación electrolitica 22. Los valores de la concentración de cinc y la acidez libre se ajustarán en 9 y 15 según que la electrólisis sea convencional o de densidad de corriente elevada. La posibilidad de cargar de cinc la fase organica de salida de extracción con valores que pueden oscilar entre (10 y 25 gr/l) permite obtener con facilidad - valores en reextracción superiores a los 80 gr/l y 120 gr/l de cinc).

El cinc depositado en los cátodos, se saca de las celdas de electrólisis, se lava y se desprende de las ánimas para su almacenaje.

El solicitante se reserva el derecho de extender

esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la protección de la propiedad industrial.

Igualmente el solicitante se reserva el derecho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certificados de Adición en la forma señalada por la Ley.

N O T A

La patente de Invención, que se solicita por veinte años para España, de acuerdo con la legislación vigente, deberá recaer sobre "PROCEDIMIENTOS DE OBTENCION POR VIA - HIDROMETALURGICA DE CINC ELECTROLITICO A PARTIR DE PULPAS DE MINERAL O DE SOLUCIONES ACUOSAS QUE LO CONTIENEN", según las características esenciales de las siguientes:

R E I V I N D I C A C I O N E S

1º.- Procedimiento de obtención por vía hidrometalúrgica de cinc electrolítico, a partir de pulpas de mineral que lo contienen y por lixiviación de su óxido con soluciones de concentración variable de sales amónicas (p.e. sulfato amónico) y/o con el empleo de soluciones ácidas (p.e. - electrolito agotado), obteniéndose un ataque preferencial - y selectivo de los óxidos de cinc que conforman la pulpa de mineral.

2º.- Procedimiento de obtención por vía hidrometalúrgica de cinc electrolítico según la reivindicación primera y/o de soluciones acuosas de cinc que lo contienen y - caracterizado por la concentración de dichas soluciones por extracción líquido-líquido empleando agentes de extracción de tipo catiónico (p.e ácido nafténico, DEHPA. etc.) y

reextracción con soluciones concentradas de ácido sulfurico. La extracción de las soluciones de cinc se realizan a pH comprendidos entre (6 y 11) y se acondicionaran con sales a mónicas en la proporción necesaria para evitar la precipita
5 ción del cinc, haciendo por todo ello altamente selectiva - su extracción.

3°.- Procedimiento de obtención por vía Hidrome-
talurgica de cinc electrolitico según las reivindicaciones
primera y segunda para obtener la precipitación del cinc
10 empleando corriente electrica continua con densidades de corriente superiores a los valores de la electrodeposición convencional; permitiendose en todo momento el empleo de - una densidad de corriente optima, adecuando en cada momen- to los valores de la concentración de cinc de salida de -
15 reextracción o entrada a electrólisis.

4°.- Procedimiento de obtención por vía Hidrome-
talurgica de cinc, electrolitico, según las reivindicacio-
nes anteriores y caracterizado por la posibilidad de recu-
peración del amoniaco retenido en la sal amónica que se -
20 emplea para el acondicionamiento de la solución fertil a extracción. La obtención de amoniaco se consigue tratando las soluciones agotadas en extracción y que retienen la - sal amónica con lechada de cal, seguida de una desorción química del amoniaco en un sistema de etapas en contracor-
25 rriente y en depresión.

El amoniaco se reintegra a proceso, absorbiendo se en un sistema de etapas en contracorriente y sobrepre-
sión (mayor o igual a $1\text{Kg}/\text{cm}^2$), sobre soluciones de acido sulfurico o electrolitico agotado.

30 5°.- PROCEDIMIENTO DE OBTENCION POR VIA HIDROME

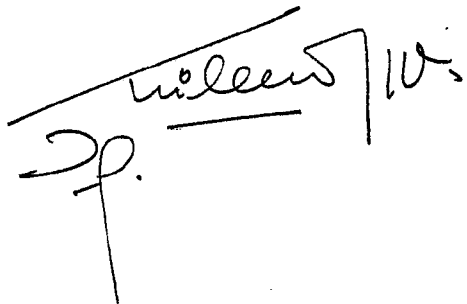

TALURGICA DE CINC ELECTROLITICO A PARTIR DE PULPAS DE MINE-
RAL O DE SOLUCIONES ACUOSAS QUE LO CONTIENEN y que de acuer
do con las reivindicaciones anteriores es preceptivo el uso
de sales amónicas y recuperación posterior de amoniaco.

5 Segun queda sustancialmente descrito en la present
te memoria que consta de quince hojas escritas a máquina
por una sola cara y acompañada de dibujos.

Madrid,

D. Juan Antonio Trilleros Villaverde

D. José Luis Otero de la Gándara

D. JUAN ANTONIO TRILLEROS VILLAVERDE
D. JOSE LUIS OTERO de la GANDARA

J. Trilleros
20/10/18
Hoja única

Escala variable.

Madrid,

