

20 NOV. 1978

ES

11) NUMERO	169686
12) FECHA DE PRESENTACION	10-5-78

AI



ESPAÑA

AH

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

30) PRIORIDADES:		
31) NUMERO	32) FECHA	33) PAIS
20466/77	16-5-77	Gran Bretaña
47) FECHA DE PUBLICIDAD	51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B 19/22	
54) TITULO DE LA INVENCION		
UN PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DEL CINC DE UN MINERAL QUE CONTIENE SULFURO DE CINC.		
71) SOLICITANTE (S)		
INTEROX CHEMICALS LIMITED.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
Hanover House, 14 Hanover Square - London W1R OBE - Gran Bretaña		
72) INVENTOR (ES)		
James William Covington y Robert George Whittemore, ambos de nacionalidad británica.		
73) TITULAR (ES)		
74) REPRESENTANTE		
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU		

RESUMEN DE LA INVENCION

1 En un procedimiento de acuerdo con esta invención, se
extrae el cinc de los minerales que contienen sulfuro de
5 cinc utilizando un líquido lixivador acuoso de ácido sul-
fúrico que contiene como agente oxidante primario peróxido
de hidrógeno o ácido monoperoxosulfúrico. Preferiblemente,
la lixiviación se realiza a una temperatura de 70°C como mí-
nimo y especialmente entre 90 y 100°C. La acidez del baño
lixiviador se mantiene preferiblemente por debajo de pH 1,5
10 y especialmente para producir un pH final inferior a 1,0.
Preferiblemente el oxidante se introduce en la solución lixi-
viadora progresivamente, manteniendo su potencial electro-
químico en 450 mV o más alto. La invención también propor-
ciona un método para lixiviar preferentemente el cinc de un
15 mineral que contiene esfalerita y calcopirita.

COMPENDIO DE LA INVENCION

Esta invención se refiere a un procedimiento para la
extracción de un metal de su mineral y más especialmente a
un procedimiento para la extracción de cinc de sus minerales.

20 Varios de los minerales de los que es comercialmente
factible la extracción de cinc son de carácter sulfhídrico
y actualmente se tratan pirometalúrgicamente. Estos procedi-
mientos requieren una cantidad considerable de energía tér-
mica, de manera que existe un incentivo creciente para el es-
25 tablecimiento de procedimientos que pueden ser eficaces a
temperaturas moderadas.

De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento para la extracción de cinc de un mineral que con-
tiene sulfuro de cinc, que comprende la etapa de agitar el
30 mineral molido con un baño lixivador acuoso de ácido sul-

1 fúrico que contiene como agente oxidante primario peróxido de hidrógeno y/o ácido monoperóxosulfúrico, a temperatura elevada que puede llegar hasta el punto de ebullición del baño lixiviador.

5 El término "agente oxidante primario" en el sentido utilizado aquí se refiere al agente oxidante que realiza la mayor parte de la oxidación. Así, por ejemplo, puede rociarse oxígeno o aire a través de la vasija que contiene la mezcla de baño lixiviador y mineral, si se desea, pero es el peróxido de hidrógeno y/o el ácido peroxomonosulfúrico, al
10 que nos referiremos en lo que sigue como FMS, el que oxida a la mayor parte del sulfuro de cinc, permitiendo así que el cinc pase a la solución.

15 El procedimiento de esta invención es especialmente aplicable a los minerales en los que el sulfuro de cinc se encuentra en forma de esfalerita (blenda de cinc). Aunque preferiblemente el sulfuro de cinc representa la mayor proporción del mineral, el procedimiento de esta invención también puede emplearse para extraer el cinc de los minerales
20 en los que el sulfuro de cinc representa solamente una pequeña proporción del mineral, por ejemplo menos del 20 % en peso. Otros componentes del mineral pueden ser la calcopirita y la arsenopirita. Es especialmente difícil extraer el cinc de los minerales de esfalerita utilizando solamente líquidos lixivadores de ácido sulfúrico que solo contienen oxígeno
25 como oxidante a la presión atmosférica, ya que solo se puede lixiviar alrededor de un tercio del cinc disponible en cualquier periodo razonable de tiempo. Empleando el procedimiento de acuerdo con esta invención, sin embargo, en condiciones comparables, no sólo puede extraerse una mayor propor-
30

1 ción de cinc sino que la velocidad de lixiviación es también mayor.

5 Es muy conveniente durante la lixiviación mantener la temperatura del baño lixivador a 70°C como mínimo y preferiblemente a 80°C como mínimo. Aunque el límite superior de temperaturas es el punto de ebullición del baño lixivador en las condiciones empleadas, es decir, presión y concentración de los disolventes en la solución de ácido sulfúrico, normalmente no se utiliza una temperatura superior a 100°C. 10 En la práctica, frecuentemente la temperatura del baño lixivador se mantiene entre 90 y 100°C.

15 Otro parámetro importante, que es independiente de la temperatura del baño lixivador, es el tamaño de partícula del mineral. A medida que disminuye el tamaño de partícula del mineral, aumenta la eficacia de utilización del agente oxidante primario. Así, aunque el procedimiento de esta invención puede utilizarse con partículas retenidas en un tamiz de las normas británicas de 50 mallas, es preferible utilizar partículas que atraviesen el tamiz de 50 mallas de las normas británicas y más preferiblemente partículas que 20 atraviesen el tamiz de 100 mallas de las normas británicas. En las realizaciones preferidas, el mineral se muele hasta un tamaño de 200 mallas de las normas británicas o menor antes de ser lixiviado. El límite inferior del tamaño de partícula viene determinado en la práctica por el aparato empleado para separar el baño lixivador del mineral agotado. En 25 general, por lo menos la mayor parte de las partículas son retenidas por un tamiz de las normas británicas de 250 mallas. 30

1 Una variable importante del procedimiento de esta inven-
ción es la acidez del baño lixivador. Este parámetro es in-
dependiente del tamaño de partícula del mineral y de la tem-
5 peratura del baño lixivador. Es conveniente mantener el ba-
ño lixivador a un pH inferior a 1,5. Durante la extracción
del cinc a la solución, el pH del baño tiende a aumentar.
Debe tenerse en cuenta esta tendencia garantizando que ini-
cialmente hay presente ácido suficiente o agregando nuevas
cantidades de ácido en el transcurso de la reacción o emplean-
10 do una combinación de las dos técnicas. En las realizaciones
preferidas, la acidez del baño lixivador se mantiene a un
pH de hasta 1,0 o más bajo, debido a que utilizando esta aci-
dez es posible extraer a la solución una mayor proporción
del cinc a velocidad más alta que si se utiliza una solución
15 menos ácida. Frecuentemente esta acidez puede conseguirse em-
pleando una concentración inicial de ácido sulfúrico de 150
g/l como mínimo, convenientemente entre 170 y 250 g/l, pero
se observará que el pH real obtenido varía con la densidad
de la pulpa. Se advertirá que, en el caso de utilizar PMS
20 como agente oxidante primario, normalmente se emplea en so-
lución en ácido sulfúrico y debe tenerse en cuenta este áci-
do sulfúrico al calcular la cantidad de ácido sulfúrico pre-
sente en el baño. Además, cuando se agrega PMS durante el
proceso de extracción, su introducción, unida a la de ácido
25 sulfúrico, significa que es necesario menos ácido inicial-
mente. Sin embargo, la presencia de un exceso de ácido no es
inherentemente desventajosa para el procedimiento, excepto
en el sentido de que el uso de cantidades innecesarias de
cualquier material hace menos rentable cualquier procedi-
30 miento. En lugar de tratar el mineral de sulfuro de cinc en

1 una sola etapa, el procedimiento también puede realizarse
en dos o más etapas, en etapas sucesivas en las que se pone
5 en contacto un mineral de sulfuro de cinc cada vez más ago-
tado con una solución nueva de ácido sulfúrico que contiene
o a la que se agrega el agente oxidante primario o con una
solución que cada vez se aproxima más a la solución limpia.
Se observará que aunque la solución limpia ha de tener con-
venientemente el pH antes indicado, cuando la solución atra-
viesa las sucesivas etapas del procedimiento, se pone en con-
10 tacto con mineral de sulfuro de cinc menos agotado y puede
tolerarse un pH progresivamente creciente.

El peróxido de hidrógeno o el PMS puede introducirse
en el baño lixivador por diversos métodos. En el primer mé-
todo, todo el peróxido de hidrógeno o el PMS a utilizar se
15 encuentra presente inicialmente en el baño lixivador. Este
método es el menos preferido porque normalmente da lugar a
mayores pérdidas de peróxido de hidrógeno o de PMS, por des-
composición, que los otros métodos aquí descritos y también
podría introducirse una limitación indeseable sobre la den-
sidad de la pulpa que puede utilizarse. En otros métodos,
20 se introduce durante el periodo de extracción una parte del
peróxido de hidrógeno o del PMS. Se prefieren estos métodos
ya que suelen producir una utilización más eficaz del oxidan-
te primario. La introducción del oxidante primario puede rea-
lizarse a intervalos previamente establecidos o a una velo-
25 cidad previamente determinada durante todo el periodo de li-
xivación. En estos métodos, la cantidad total de agente oxi-
dante primario requerida puede ser determinada previamente,
por ejemplo efectuando ensayos preliminares sobre una mues-
30 tra del mineral en las condiciones que se emplearán más tar-

1 de, es decir, tamaño de partícula, temperatura y acidez del
baño lixivador y duración del periodo de lixiviación. En
otros métodos más preferidos, el peróxido de hidrógeno o el
5 PMS se agrega durante el periodo de lixiviación o a lo lar-
go del mismo, en cantidades y/o a una velocidad determinadas
por el propio mineral. Aunque se observará que pueden intro-
ducirse fácilmente algunas variaciones sin apartarse del es-
píritu de este método, es muy conveniente emplear la salida
de una pareja de electrodos patrón que registran el poten-
10 cial electroquímico (fem) para regular la introducción del
peróxido de hidrógeno o del PMS. Esta regulación puede con-
seguirse estableciendo un par de límites alrededor de la fem
deseada, medida aquí con respecto a un electrodo patrón de
calomelanos, que normalmente es de 450 mV como mínimo y fre-
15 cuentemente de 450 a 650 mV, dispuestos de forma que cuando
se alcanza el límite inferior, se desencadena la introducción
de peróxido de hidrógeno o PMS en el baño lixivador y cuan-
do la fem es igual o superior al límite más alto, se inte-
rrumpe el paso de peróxido de hidrógeno o de PMS. Si se de-
20 sea, el paso de agente oxidante primario al baño lixivador
puede iniciarse e interrumpirse bruscamente en los límites
respectivos o, alternativamente, utilizando una bomba dosi-
ficadora que bombea la solución de agente oxidante primario
a una velocidad en proporción inversa a la fem, puede con-
25 seguirse un control más suave y más estrecho de la fem. Uti-
lizando métodos en los que se agrega una parte del agente
oxidante primario durante el periodo de lixiviación y en es-
pecial en los métodos donde la introducción es controlada
para mantener una fem prácticamente constante, es posible
30 utilizar más eficazmente el agente oxidante primario. Em-

1 pleando un control apropiado de la introducción del agente
oxidante primario, en combinación con la molienda del mine-
5 ral hasta un tamaño de partícula apropiado y empleando un
baño lixivador de la acidez adecuada, puede conseguirse un
empleo relativamente eficaz del agente oxidante primario.
Así, en un procedimiento donde la fem se mantiene a 450 mV
o más, el tamaño de partícula es inferior a 100 mallas (tami-
ces de las normas británicas) y preferiblemente inferior a
200 mallas, y el pH es 1,2 ó menor, la utilización del agen-
10 te oxidante primario normalmente será del orden del 100 %
al 200 % de la cantidad teórica requerida para extraer el
100 % del cinc del mineral a la solución, en el caso del pe-
róxido de hidrógeno y del 80 al 100 % aproximadamente en el
15 caso del PMS. Cuanto más se alejen las condiciones del pro-
cedimiento de esta combinación de parámetros, mayor será la
tendencia a desperdiciar agente oxidante primario. Así, por
ejemplo, utilizando un mineral que contenga una gran propor-
ción de partículas mayores de 100 mallas (normas británicas)
puede requerirse más del 500 % en peso de la cantidad teó-
20 rica del agente oxidante. Análogamente, cuando no se contro-
la adecuadamente la introducción del agente oxidante prima-
rio, la velocidad de extracción del cinc a la solución puede
disminuir y también la utilización del agente oxidante pri-
mario.

25 Frecuentemente, como el mineral de sulfuro de cinc pue-
de contener compuestos de hierro como impureza, tales como
pirita, el baño lixivador puede contener proporciones in-
deseablemente altas de compuestos de hierro. Sin embargo,
la proporción de estos compuestos de hierro puede reducirse
30 drásticamente reduciendo la acidez del baño lixivador a un

1 pH comprendido entre 2,5 y 4,0, preferiblemente a pH aproxima-
madamente 3,0 y manteniendo el pH del baño en estos valores
hasta que las sales férricas han precipitado, con frecuencia
durante un periodo de hasta 1 hora. El ajuste del pH puede
5 realizarse mediante cualquier hidróxido alcalino adecuado,
como hidróxido sódico o hidróxido amónico. Alternativamente,
el pH puede ajustarse a 1,5 aproximadamente mediante la adi-
ción de hidróxido amónico y el hierro precipita de la solu-
ción en forma de la sal jarrosita.

10 La concentración de la solución de peróxido de hidró-
geno que se introduce en el baño lixivador puede ser cual-
quier concentración comercial hasta el 65 % en peso. Las con-
centraciones frecuentemente empleadas se encuentran en la
región del 6 %, 10 %, 20 % y 30-35 % en peso. Preferiblemen-
15 te estas soluciones contienen estabilizantes.

En las realizaciones más convenientes, el agente oxidan-
te principal es el PMS porque suele ser más estable que el
peróxido de hidrógeno en las condiciones del proceso. Como
consecuencia de ello, puede emplearse un mineral hasta cier-
20 to punto menos molido que cuando se utiliza peróxido de hi-
drógeno. La concentración de PMS está comprendida normalmen-
te entre 5 y 75 % en peso, utilizándose frecuentemente una
concentración del 10 al 65 % en peso. En un método conve-
niente para su producción, la solución de PMS se prepara por
25 reacción de peróxido de hidrógeno acuoso con ácido sulfúrico
fumante o ácido sulfúrico concentrado. Por consiguiente, las
soluciones que contienen PMS también contienen frecuentemen-
te un pequeño porcentaje de peróxido de hidrógeno.

30 Las condiciones adecuadas para la producción de PMS
están descritas en las patentes británicas 738.407 y 844.096.

1 En términos amplios, es especialmente conveniente emplear
una solución concentrada de peróxido de hidrógeno, es decir,
del orden del 60 al 85 % en peso de peróxido de hidrógeno,
5 junto con ácido sulfúrico fumante, ya que esta combinación
permite convertir el sulfato en ácido peroximonosulfúrico
en mayor grado que cuando se emplean soluciones más diluidas.
Siempre que se adopten las precauciones normales en las reac-
ciones exotérmicas, tal como refrigeración, el PMS puede ser
10 producido con seguridad y eficiencia mediante el método in-
dicado. Alternativamente, si se desea, el PMS puede obtener-
se por hidrólisis de un peroxidisulfato, especialmente ácido
peroxidisulfúrico producido, por ejemplo, por electrolisis
o sus sales de sodio, potasio o amonio; produciéndose la hi-
15 drólisis a PMS, en lugar de continuar hasta peróxido de hi-
drógeno, más rápidamente a temperaturas comprendidas entre
50 y 70°C. Como las soluciones de PMS tienden a perder su
contenido en oxígeno disponible durante el almacenamiento,
incluso a la temperatura ambiente, es preferible emplear
20 PMS recién preparado, por ejemplo preparado y utilizado el
mismo día. En algunas realizaciones de esta invención, es
conveniente producir el PMS a la velocidad a la que es consu-
mido, por ejemplo controlando la velocidad a la cual se in-
troducen el peróxido de hidrógeno y el ácido sulfúrico en
una cámara de reacción mediante la velocidad a la cual se in-
25 troduce la solución de PMS en el baño lixivador. Este con-
trol puede realizarse independientemente del método de con-
trol de la velocidad a la cual se introduce el PMS en el ba-
ño lixivador o en combinación con dicho método. Se observa-
rá que el aparato para controlar el caudal de los fluidos,
30 como válvulas y bombas dosificadoras, es muy conocido así

1 como los sistemas mecánicos y eléctricos para transmitir la
señal de control desde un detector a estos medios de con-
trol.

5 La densidad de la pulpa de la mezcla de mineral y ba-
ño lixivador puede ser cualquier densidad hasta el máximo
al cual pueda ser agitada la mezcla. En la práctica, la den-
sidad de la pulpa es frecuentemente alrededor del 40 al 50 %,
porque a estas densidades el equipo se utiliza con relativa
10 eficacia y la concentración final de cinc en el baño lixivia-
dor es relativamente alta, facilitando así su posterior sepa-
ración del baño lixivador y su purificación. Si se desea
pueden utilizarse densidades menores de la pulpa, por ejem-
plo del orden del 10 al 20 % y son especialmente adecuadas
para poner de manifiesto la eficacia del peróxido de hidró-
15 geno y del PMS a pequeña escala.

Aquí nos hemos referido al tratamiento del mineral pe-
ro hay que advertir que esta invención es especialmente útil
con los minerales concentrados, como los sometidos a flota-
ción diferencial para separar el concentrado de cinc de la
20 galena, por ejemplo.

El cinc que ha sido extraído a la solución en el baño
lixivador puede ser después separado y purificado por los
métodos convencionalmente empleados cuando se lixivía con
ácido sulfúrico la calcina sulfatada. Por consiguiente, el
25 procedimiento puede incluir la neutralización con óxido de
cinc para precipitar el hierro, el arsénico y el antimonio,
la clarificación de la pulpa en espesadores y el desplaza-
miento del cadmio por adición de cinc en polvo. Una ventaja
de esta invención es que la proporción de arsénico extraída
30 a la solución a partir de la arsenopirita, que es el mine-

1 ral arsenioso más comúnmente asociado a la esfalerita, es
relativamente baja, reduciendo con ello los problemas de
eliminar el arsénico extraído. Una característica adicional
del uso de peróxido de hidrógeno y PMS en esta invención es
5 que, aunque por una parte la cantidad de sulfuro de hidróge-
no gaseoso venenoso desprendida es extraordinariamente pe-
queña, hasta el punto de ser frecuentemente indetectable,
una proporción muy importante del azufre es producido en
forma elemental en lugar de ser oxidado a dióxido de azufre
10 gaseoso. Esta es una característica cada vez más importante
a medida que se aumentan las restricciones sobre la emisión
de gases sulfurados a la atmósfera. Además, el transporte
y la venta de un azufre sólido resultan mucho más sencillos
que el del dióxido de azufre gaseoso que requeriría opera-
15 ciones de procesado adicionales o tendría que ser licuado
antes de poder ser transportado fácilmente. Debido a que el
PMS generalmente es más estable a la descomposición que el
peróxido de hidrógeno, puede utilizarse PMS como agente oxi-
dante secundario dentro de una amplia gama de condiciones
20 desde la ambiente hasta el punto de ebullición del baño
lixiviador. Cuando el agente oxidante secundario se agrega
en las condiciones descritas, es muy conveniente que esté
presente durante una gran parte del tiempo, preferiblemente
agregándolo poco a poco o continuamente durante todo el pe-
25 riodo de lixiviación.

Varios minerales de sulfuro de cinc contienen también
sulfuro de cobre como calcopirita. Los agentes oxidantes
primarios aquí descritos pueden emplearse para lixiviar el
cinc a mayor velocidad que el cobre, realizando así una se-
30 paración parcial. Un método adecuado para extraer preferen-

1 temente el cinc de un mineral que contiene esfalerita y cal-
cospirita consiste en agitar el mineral de esfalerita y calco-
pirita a una temperatura de 65 a 75°C con una solución acuo-
sa de ácido sulfúrico a un pH inferior a 1,5, que contenga
5 peróxido de hidrógeno suficiente para mantener el potencial
de oxidación por encima de 450 mV, preferiblemente entre 450
y 700 mV, y separar el mineral del baño lixivador después
de haber extraído a la solución una proporción predetermina-
da del cinc. En la práctica, la proporción predeterminada de
10 cinc generalmente está comprendida entre 80 y 95 %, típicamente
alrededor del 90 % en peso. Este procedimiento produ-
ce un baño lixivador que contiene una proporción relativa-
mente pequeña de cobre y, por lo tanto, reduce el coste de
producción de cinc metálico prácticamente puro. Después, si
15 se desea, el mineral que ha sido separado del baño lixivador
que contiene el cinc puede ponerse en contacto con un
baño lixivador de ácido sulfúrico limpio, que contiene pe-
roxido de hidrógeno o PMS, a una temperatura de 75 a 100°C
y un pH inferior a 1,5, para extraer el resto del cinc y el
20 cobre a la solución, produciendo así un baño lixivador re-
lativamente rico en cobre.

En otro método de extracción preferente del cinc de un
mineral que contiene esfalerita y calcopirita, el mineral
puede agitarse con un baño lixivador que contiene PMS y áci-
25 do sulfúrico a una temperatura superior a 70°C, hasta que se
ha extraído a la solución una proporción predeterminada de
cinc, preferiblemente del 75 al 90 %, típicamente un 80 %, y
después se separa el mineral parcialmente agotado y el ba-
ño lixivador. El mineral parcialmente agotado puede ponerse
30 en contacto con baño lixivador limpio como se ha descrito

1 en el párrafo inmediatamente anterior.

5 Habiendo descrito la invención en general, describiremos ahora con más detalle algunas realizaciones específicas de la misma, a título de ejemplos. Las descripciones de los procedimientos alternativos, presentadas con el prefijo "C", se incluyen solamente a título comparativo.

10 En los Ejemplos E1 a E8 y en las comparaciones C1 y C2, el mineral es un concentrado australiano, típico de los materiales actualmente procesados pirometalúrgicamente, que contiene como constituyente principal esfalerita y también contiene pirita con trazas de calcopirita y hierro metálico. Su composición es: 52,0 % Zn, 32,2 % S, 10,0 % FeO, 1,0 % Pb, 1,4 % SiO₂, 0,4 % Al₂O₃, 0,24 % CaO, y 0,03 % MgO, siendo estos porcentajes en peso. La distribución de tamaños del concentrado utilizado en los Ejemplos E1 y E2 es la siguiente:

TABLA I

Mallas tamices británicos	% en peso	Peso acumulativo, %
+ 52	7,0	7,0
- 52 + 100	25,4	32,4
-100 + 200	21,0	53,4
-200	46,4	100,0

25 En los restantes Ejemplos E3 a E8 y en las comparaciones C1 y C2, los concentrados se han molido hasta atravesar un tamiz de 200 mallas de las normas británicas.

30 En los Ejemplos E9 a E12, el mineral era un concentrado arsenical mezclado con sulfuro, obtenido como subproducto en la obtención de estaño y actualmente procesado pirometalúrgicamente. La fase principal del concentrado es la pirita y

1 otras fases menores son esfalerita, arsenopirita y calco-
pirita, estando asociada esta última hasta cierto punto con
la pirita. Su composición es: 11,5 % Zn, 2,5 % Cu, 4,0 % As,
5 31,0 % Fe, 0,8 % Sn, y 37,0 % S, siendo estos porcentajes
en peso. El concentrado se muele hasta atravesar un tamiz de
200 mallas de las normas británicas.

La composición del peróxido de hidrógeno empleado es
la indicada en la Tabla II, junto con otras condiciones y
resultados y la composición de la solución de PMS es la si-
10 guiente: 10 % de ácido peroxomonosulfúrico, 24 % de ácido
sulfúrico, 1,2 % de peróxido de hidrógeno y 64,8 % de agua,
siendo todos los porcentajes en peso. La solución de PMS se
obtiene haciendo reaccionar una solución acuosa de peróxido
de hidrógeno al 70 % en peso/volumen con ácido sulfúrico al
15 98 % en peso/volumen, agitando y enfriando continuamente de-
trás de una pantalla de seguridad y después diluyendo hasta
una concentración del 10 % en peso/volumen de PMS por adi-
ción de agua destilada.

El aparato empleado en todos los ejemplos y en las
20 comparaciones está constituido por una vasija de reacción de
250 ml provista de una tapa de cinco bocas y un elemento de
calefacción, un termostato con una precisión de $\pm 2^{\circ}\text{C}$, un
termómetro, un agitador de paletas que opera a 450 ± 100 rpm,
un refrigerante enfriado por agua, una bomba peristáltica
25 para bombear la solución y un electrodo patrón de platino/ca-
lomelanos para medir el potencial. Además, en los ejemplos,
el aparato incluye un tubo de vidrio de pequeño diámetro,
configurado y colocado de manera que la solución de agente
oxidante se introduce inmediatamente por debajo del agita-
30 dor.

1 En todos los ejemplos y en las comparaciones, se introduce en la vasija de reacción una suspensión (al 10 % en peso/volumen, 15 g/150 ml) de mineral en una solución de ácido sulfúrico de una concentración dada, y se agita y calienta
5 continuamente a la temperatura indicada en la Tabla II. Durante todo el periodo de reacción, la solución acuosa del agente oxidante primario seleccionado se introduce intermitentemente en la suspensión para mantener un medio oxidante, normalmente dentro de unos límites de 450 a 700 mV, aunque
10 pueden tolerarse ciertas variaciones fuera de estos límites. Al cabo de 1, 2, 4 y 6 horas, se toman muestras del baño lixivador y se analiza el contenido en cinc que se expresa como porcentaje de la cantidad total de cinc que se sabe está presente inicialmente en el mineral. Al cabo de 6 horas, se
15 mide el potencial electroquímico (E_h , expresado en mV respecto al electrodo de calomclanos), el pH y la concentración de hierro en el baño lixivador.

20 En una pequeña variante, toda la cantidad de agente oxidante en el Ejemplo E8 se agrega durante las tres primeras horas. En las comparaciones C1 y C2 no se bombea al baño lixivador ninguna solución de agente oxidante sino que en lugar de ello se rocían respectivamente oxígeno y argón en las vasijas de reacción, de forma continua durante todo el periodo de extracción.

25 Las condiciones de reacción y los resultados de la extracción se encuentran en la siguiente Tabla II. En esta tabla, el título "% CT" representa la cantidad de oxidante empleada, expresada como porcentaje de la cantidad teórica de agente oxidante primario requerida para que todo el
30 cinc sea extraído a la solución en los Ejemplos E1 a E8 ó

1 todo el cobre y el cinc en los Ejemplos E9 a E12, suponiendo que en los Ejemplos E1 a E6 y E9 a E10 la oxidación es realizada exclusivamente por el peróxido de hidrógeno y en los Ejemplos E7, E8, E11 y E12 la oxidación es realizada exclusivamente por el PMS, y calculando el % CT sobre el contenido medido total de cinc de la solución y el residuo. El título Volumen Añadido es el volumen de solución de H₂O₂ o de PMS agregado y el título Conc. Fe es una medida del hierro en solución, ya se encuentre en forma ferrosa o, principalmente, férrica.

TABLA II

Ejemplo/ comparación Nº	Temperatura, °C	Volumen añadido ml	Concentración de H ₂ O ₂ % en peso/ volumen	% CT	Concentración de H ₂ SO ₄ , g/l
15 E1	70	60	30	444	128
E2	90	80	30	593	128
E3	90	140	6	207	128
E4	90	91	6	134	171
E5	90	112	6	165	213
20 E6	90	16	30	118	213
E7	90	108		79	128
E8	90	112		82	128
E9	90	104	6	570	32
E10	70	98	6	539	32
25 E11	90	130		353	32
E12	100	100		272	32
C1	90	rociada de oxígeno			213
C2	90	rociada de argón			213

TABLA II (continuación)

Ejemplo/ compara- ción nº	% de cinc recuperado al cabo de				Lecturas finales		
	1 h	2 h	4 h	6 h	Eh, mV	pH	Conc. Fe g/l
E1	N.D. ¹	N.D. ¹	N.D. ¹	33,0	675	0,8	2,0
E2	14,7	33,9	N.D. ¹	84,3	645	1,1	5,2
E3	13,3	31,2	77,5	79,9	585	1,2	6,1
E4	33,7	60,0	88,4	99,0	550	0,8	4,1
E5	41,6	70,1	98,2	99,3	565	0,6	4,0
E6	41,8	66,6	86,9	93,6	480	0,5	5,0
E7	46,5	88,1	98,3	98,8	610	0,1	4,3
E8	67,3	95,1	96,5	98,1	595	0,6	4,7
E9	48,3	61,0	91,0	99,0	450	0,4	1,7
E10	47,4	55,2	92,6	98,2	510	0,4	5,4
E11	72,5	81,4	92,0	99,6	465	0,1	6,8
E12	48,0	86,0	94,5	99,0	575	0,6	4,9
C1	N.D. ¹	32,8	N.D. ¹	33,3	288	0,35	N.D. ¹
C2	N.D. ¹	N.D. ¹	N.D. ¹	30,5	0	0,3	N.D. ¹

N.D.¹ = no determinado.

En la Tabla II se observa que el efecto de aumentar la temperatura desde 70°C a 90°C acelera significativamente la velocidad de extracción del cinc a la solución a partir de un mineral menos finamente molido. El efecto de moler el mineral por debajo de 200 mallas de las normas británicas consiste en aumentar considerablemente la eficacia de utilización del peróxido de hidrógeno. Un aumento de la concentración de ácido sulfúrico da lugar a un aumento de la proporción de cinc que puede extraerse dentro de un periodo dado desde el mineral pero por encima de una cierta concentración,

1 se ha extraído prácticamente todo el cinc. Además, se obser-
vará que cuando se emplea PMS, la concentración inicial de
ácido sulfúrico puede ser considerablemente menor que si se
5 utiliza peróxido de hidrógeno. Finalmente, puede observarse
que no se consigue ningún aumento significativo de la ex-
tracción del cinc a la solución cuando se rocía oxígeno en
lugar de un gas químicamente inerte como el argon y que es-
tos dos métodos son comercialmente inaceptables incluso a
90°C y empleando un mineral molido hasta atravesar un tamiz
10 de 200 mallas de las normas británicas. En comparación, sin
embargo, empleando las mismas condiciones de temperatura y
de mineral molido y una concentración igual o en algunos ca-
sos incluso mayor de ácido sulfúrico, tanto el peróxido de
hidrógeno como el PMS realizan una extracción prácticamente
15 completa del cinc del mineral durante el mismo periodo de
tiempo.

En los Ejemplos E9 a E12 también se midió la veloci-
dad de extracción del cobre a la solución al cabo de 1, 2,
4 y 6 horas. Los resultados se encuentran en la siguiente
20 Tabla III.

TABLA III

Ej. nº	% de recuperación del cobre al cabo de			
	1 h	2 h	4 h	6 h
9	12,7	82,1	96,0	98,0
25 10	6,8	17,3	24,0	92,0
11	21,7	33,2	44,3	46,4
12	14,5	38,5	72,5	73,6

Comparando las Tablas II y III, se observa que mien-
tras se extrae una proporción muy alta del cinc al cabo de
30 4 horas empleando peróxido de hidrógeno a una temperatura de

1 70°C, solamente se ha extraído una proporción muy pequeña del
cobre.

En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

5

REIVINDICACIONES

10

1. Un procedimiento para la extracción del cinc de
un mineral que contiene sulfuro de cinc, que consiste en agi-
tar el mineral en forma molida con un baño acuoso lixivador
oxidante de ácido sulfúrico, caracterizado porque se utiliza
como agente oxidante primario peróxido de hidrógeno y/o áci-
do monoporoxosulfúrico, a temperatura elevada que puede lle-
gar hasta el punto de ebullición del baño lixivador.

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, carac-
terizado porque el pH del baño lixivador se mantiene por de-
bajo de 1,5 durante la lixiviación.

20

3. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, caracterizado porque la concentración
inicial de ácido sulfúrico en el baño lixivador está com-
prendida entre 170 y 250 g/l.

25

4. Un procedimiento según cualquiera de las Reivindi-
caciones 1 a 3, caracterizado porque el baño lixivador se
mantiene a una temperatura comprendida entre 70 y 100°C du-
rante la lixiviación.

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, carac-
terizado porque la temperatura del baño lixivador se man-
tiene entre 90 y 100°C.

30

6. Un procedimiento según cualquiera de las preceden-
tes reivindicaciones, caracterizado por introducir por lo
menos parte del oxidante primario en el baño lixivador du-
rante el periodo de extracción.

1 7. Un procedimiento según la Reivindicación 6, caracterizado porque la velocidad de introducción del oxidante
5 primario se regula para mantener el potencial electroquímico del baño lixivador dentro de unos límites predeterminados.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 7, caracterizado porque los límites predeterminados son de 450 a 650 mV con respecto a un electrodo patrón de calomelanos.

10 9. Un procedimiento según la Reivindicación 7, caracterizado porque el potencial electroquímico del baño lixivador se mantiene en 450 mV o más con respecto a un electrodo patrón de calomelanos, el tamaño de partícula es inferior a 100 mallas (tamices de las normas británicas) y la acidez del baño es inferior a pH 1,2.

15 10. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el mineral se muele hasta un tamaño de partícula inferior a 200 mallas de las normas británicas.

20 11. Un procedimiento según cualquiera de las precedentes reivindicaciones, caracterizado además porque, cuando el mineral contiene impurezas de hierro, la acidez del baño lixivador se ajusta posteriormente entre pH 2,5 y 4,0 para conseguir la precipitación preferente de sales férricas.

25 12. Un procedimiento según la Reivindicación 2, caracterizado además porque, cuando el mineral contiene calcopirita y esfalerita, en la etapa i) el potencial de oxidación del baño lixivador se mantiene por encima de 450 mV con respecto a un electrodo patrón de calomelanos y, cuando contiene peróxido de hidrógeno, su temperatura se mantiene entre
30 65 y 75°C ó cuando contiene ácido peroxomonosulfúrico, su

1 temperatura se mantiene a 70°C ó más y en la etapa ii) el
baño se separa del mineral cuando se ha extraído una propor-
ción predeterminada del cinc.

5 13. Un procedimiento según la Reivindicación 12, ca-
racterizado porque la proporción predeterminada de cinc ex-
traído está comprendida entre 80 y 95 % cuando se emplea pe-
róxido de hidrógeno y entre 75 y 90 % cuando se emplea ácido
peroxomonosulfúrico.

10 14. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:
UN PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DEL CINC DE UN MINERAL
QUE CONTIENE SULFURO DE CINC.

15 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de ventidos páginas
mecanografiadas.

Madrid, 10 de Mayo de 1.978
BERNARDO UNGRIA
P.P.



20

25

30