

336181



PATENTE DE INVENCION

Your Case No.S.G.183.

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para mejorar el comportamiento a la lixiviación de sulfuros complejos metálicos".

.=.=.=.=.=.=.=..

Solicitante: SHERRITT GORDON MINES LIMITED, entidad canadiense, residente en 25 King Street West, Toronto 1, Canadá.

.=.=.=.=.=.=.=..

5. Esta invención se relaciona con un procedimiento para el tratamiento de sulfuros complejos que contienen cobre, para mejorar su comportamiento al lixiviado de oxidación acuosa para la extracción del contenido en cobre. Más particularmente, se relaciona



- 2 -
336181

con un procedimiento para sulfurar sulfuros complejos que contienen hierro y cobre en forma combinada, mediante el cual el complejo es disociado en una serie de sulfuros metálicos simples de los cuales puede extraerse fácilmente el contenido en cobre mediante lixiviado de oxidación con ácidos acuosos.

5.

10.

15.

20.

25.

30.

El cobre se halla con frecuencia presente en menas en forma de sulfuros minerales complejos compuestos de cobre, azufre y hierro combinado en proporciones variables, por ejemplo como calcopirita (S_2CuFe) y bornita (S_2Cu_3Fe). Un procedimiento hidrometalúrgico usado para extraer el contenido en cobre de tales minerales implica su lixiviado bajo condiciones oxidantes a elevadas temperaturas, inferiores al punto de ebullición del azufre, en una solución ácida acuosa para oxidar el sulfuro a azufre elemental y solubilizar el cobre al estado de sulfatos. El cobre disuelto puede recuperarse de la solución de lixiviado y el azufre elemental del residuo mediante técnicas bien conocidas en el arte.

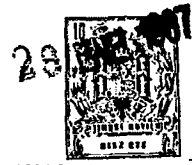
Los procedimientos conocidos de lixiviado ácido de menas o concentrados, que contienen tales minerales complejos, para recuperar el contenido en cobre, presentan varias desventajas que afectan adversamente a su economía de inversión y explotación. En primer lugar, tales procedimientos requieren generalmente prolongados períodos de lixiviado para producir aceptables extracciones de cobre. Por ejemplo, para extraer aproximadamente un 85% del cobre de un típico concentrado de calcopirita, mediante lixiviado



336181

- en una solución de ácido sulfúrico a 90° C aproximadamente y, bajo una presión de oxígeno de 3,5 Kgr/cm², se requieren aproximadamente 12 horas. Tales prolongados tiempos de retención se reflejan naturalmente de modo desfavorable en la economía global de este método como medio de recuperación de cobre de sulfuros complejos de cobre y hierro. Otra desventaja de estos métodos, particularmente cuando se aplican a la calcopirita, es la de que independientemente de las condiciones del lixiviado o de los tiempos de retención, la recuperación total de cobre es generalmente inferior al 85%. Por consiguiente, hay un campo sustancial en la mejora del grado de extracción, así como del tiempo de retención en estos procedimientos.
- 5.
- 10.
15. Otro problema consiste en que el hierro presente en el mineral es solubilizado en cantidades sustanciales junto con los contenidos no ferrosos. La porción principal de este hierro se hidroliza bajo las condiciones ácidas del sistema y precipita como hidróxido de hierro muy finamente dividido. Este precipitado de hierro es difícil de filtrar, experimentándose dificultades en la separación del residuo que contiene hierro, de la solución que contiene cobre al final de la fase de lixiviado.
- 20.
25. Uno de los objetos de esta invención es, por consiguiente, proporcionar un procedimiento para tratar sulfuros complejos que contienen cobre y hierro en forma combinada, en virtud del cual pueden extraerse rápida y efectivamente los deseados contenidos en cobre,
30. mediante lixiviado con una solución ácida acuosa bajo

336181



5. condiciones oxidantes y a temperaturas relativamente bajas. Otro objeto es proporcionar un procedimiento de tratamiento de tales sulfuros complejos, mediante el cual se reduce sustancialmente la solubilidad de su contenido en hierro en una solución de lixiviado ácida bajo condiciones oxidantes.

10. Un objeto más específico de la invención es la provisión de un procedimiento de pretratamiento de calcopirita, bornita y análogos complejos de sulfuro de cobre y hierro para hacerlos más susceptibles de tratamiento por oxidación con ácidos acuosos a bajas temperaturas, para la recuperación de los contenidos en cobre.

15. Otros objetos y ventajas de la invención resultarán evidentes con la siguiente descripción detallada.

En los dibujos, las figuras 1 y 2 muestran los resultados de los ejemplos 1, 2 y 3 en forma gráfica.

20. El procedimiento, mediante el cual, se consiguen los objetos de esta invención se basa en el descubrimiento de que ciertos sulfuros minerales complejos que contienen cobre y hierro, cuando se calientan dentro de un nivel crítico de temperatura en contacto con azufre elemental, toman azufre y cambian sus estructuras mineralógicas a una forma en la que el cobre es más susceptible, y el hierro menos, de extracción mediante lixiviado de oxidación con ácidos, respecto a

25. como lo son en su forma compleja original.

30. Por consiguiente, el procedimiento de la in-

336181 28



vención comprende el calentamiento de un mineral complejo que contiene cobre, hierro y azufre en forma combinada, a una temperatura del orden de 300 a 600°C en una zona de reacción en contacto con azufre elemental, durante un período de tiempo suficiente para que, por lo menos, una porción del azufre elemental sea tomado por el sulfuro complejo y preferiblemente hasta que la absorción de azufre haya cesado sustancialmente.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- El tratamiento del sulfuro complejo de acuerdo con este procedimiento tiene por resultado, según parece, la conversión del sulfuro complejo en una serie de sulfuros complejos. Los sulfuros de cobre recién formados son fácilmente disueltos en una solución ácida acuosa bajo condiciones oxidantes, incluso a temperaturas relativamente bajas del orden de 85 a 95°C. El hierro, por otra parte, en su forma compuesta modificada, tiene una velocidad de lixiviado muy lenta en comparación con el cobre. Como resultado, el cobre puede extraerse preferentemente mediante lixiviado de oxidación con ácidos acuosos y puede obtenerse una separación efectiva de la mayor parte del hierro respecto a aquél. El residuo que contiene al compuesto de hierro y otros constituyentes insolubles es fácilmente separado de la solución por filtración, pues sólo una pequeña porción del hierro estará en forma de hidróxido finamente dividido.

El método de esta invención es aplicable a material de alto o bajo grado que contenga sulfuros complejos de cobre y hierro. Sin embargo, el material inicial será normalmente un concentrado de sulfuro de alto



336181

- grado obtenido mediante flotación selectiva en espuma de una mena de sulfuro que contiene cobre. Estos concentrados contendrán frecuentemente otros metales no ferrosos además del cobre. Por ejemplo, un
5. concentrado de calcopirita puede incluir algo de cinc, níquel y/o cobalto, etc. Por consiguiente, se comprenderá que mediante el uso de los términos "sulfuro complejo", "concentrado" o "concentrado de sulfuro" se pretende incluir tales materiales, pretendiéndose
10. asimismo incluir cualquier otro material de grado alto o bajo que contenga hierro y cantidades económicamente recuperables de cobre en forma de sulfuros complejos.

15. En la práctica de la invención, la primera operación implica la pulverización del material inicial de sulfuro complejo de acuerdo con métodos convencionales. Preferiblemente, deberá desmenuzarse sustancialmente en un 100% de manera que pase una criba standard Tyler de 150 mallas.

20. Después de la pulverización, el concentrado se mezcla con azufre finamente dividido.

25. El azufre puede proporcionarse como azufre elemental común o como un compuesto que contenga azufre y que, a la temperatura de la subsiguiente operación de calentamiento, reaccione o se descomponga proporcionando azufre elemental dentro de la zona de reacción. Para proporcionar una gran superficie reactiva, el azufre deberá estar preferiblemente finamente dividido. Las partículas de azufre capaces de pasar a través de una criba Tyler de 150
- 30.

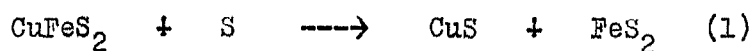
336181⁷ -

28

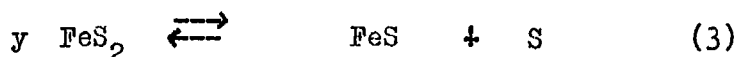
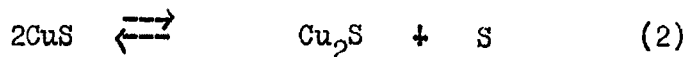


mallas son preferibles para los fines de esta invención.

5. Generalmente, la cantidad de azufre proporcionada en la operación de calentamiento será del orden del 5 al 20% en peso. La cantidad precisa de azufre requerida en cualquier caso es variable, dependiendo del tipo de sulfuro complejo sometido a tratamiento y de la temperatura a que se efectúa la operación de calentamiento. Como hay una absorción de azufre en la
10. operación de calentamiento que tiene por resultado la conversión del mineral complejo en diferentes minerales simples, la cantidad óptima de azufre será en cualquier caso la cantidad estequiométrica requerida para formar los sulfuros simples del sulfuro complejo. Como
15. el tipo de sulfuro simple formado dependerá en algunos casos de la temperatura, las necesidades óptimas de azufre para la conversión en sulfuros simples pueden ser diferentes para diferentes temperaturas. Por ejemplo, en el caso del mineral calcopirita, se supone que
20. la reacción que tiene lugar en la operación de calentamiento puede expresarse como sigue:



25. Sin embargo, al nivel de temperaturas de la operación de calentamiento (300-600°C), la descomposición de estos productos ha de considerarse igualmente:



30. Así, la composición final de los productos y las nece-

336181

- 8 -

28



- sidades óptimas de azufre dependerán de las velocidades relativas de las tres reacciones, así como de la velocidad de vaporización de azufre elemental. Las ecuaciones (2) y (3) indican que estas reacciones tienen por resultado la regeneración de azufre libre. Las reacciones de "regeneración de azufre" se encuentran en un estado de equilibrio, disociándose sólo una porción de cada uno de los productos de sulfuración de la ecuación (1), de acuerdo con las ecuaciones (2) y (3). A las temperaturas preferidas para llevar a cabo la operación de calentamiento, la cantidad de azufre libre que ha de proporcionarse al sistema para obtener una completa sulfuración será tan baja como la mitad de la cantidad estequiométrica requerida para satisfacer la ecuación (1), debido a la regeneración de azufre libre de acuerdo con las ecuaciones (2) y (3). Cuando la operación de calentamiento se lleva a cabo al nivel preferido, el efecto de las ecuaciones (2) y (3) se eleva al máximo. Con relación a estos factores, el nivel preferido de la cantidad de adición de azufre para el tratamiento de calcopirita es del 50 al 100% de las necesidades estequiométricas de la ecuación (1). Unas cantidades inferiores de azufre serán beneficiosas para cualquier cantidad de sulfuros metálicos simples que se formen por la absorción del disponible. El azufre superior a la necesidad estequiométrica permanece simplemente en la mezcla al final de la operación de calentamiento en forma no combinada. Consideraciones similares son aplicables al tratamiento de otros sulfuros complejos de cobre, tales como bornita.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.
 - 30.

336181⁹ -



5. La temperatura a que se realiza la operación de sulfuración es importante. La gama de temperaturas permisibles dependerá de la precisa naturaleza del sulfuro complejo sometido a tratamiento, pero en muchos casos estarán comprendidas entre 300 y 600°C. En el caso de la calcopirita, por ejemplo, la sulfuración se lleva a cabo a temperaturas del orden de 375°C a 575°C y preferiblemente de 450 a 500°C. A temperaturas inferiores a 375°C, se produce muy poca sulfuración o la velocidad de la reacción es demasiado lenta para fines prácticos.

10. Cuando se trata calcopirita a una temperatura superior a 575°C, se estropean rápidamente la extracción de cobre y la velocidad de lixiviado bajo condiciones oxidantes ácidas. El equilibrio de la reacción de sulfuración representado por la ecuación (1) se desplaza hacia la izquierda y se regenera calcopirita.

15. Los sulfuros tratados, descargados de la operación de sulfuración pueden lixivarse fácilmente mediante técnicas convencionales de oxidación con ácidos acuosos a bajas temperaturas. De acuerdo con estos procedimientos, los sulfuros son dispersados en una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene por lo menos la cantidad estequiométrica de ácido requerida para combinarse con los metales no ferrosos como sulfatos y la solución resultante es agitada y se hace reaccionar con oxígeno a una temperatura del orden de 85 a 119°C aproximadamente. Pueden emplearse temperaturas superiores de oxidación, por ejemplo de hasta 150°C, pero han de adoptarse especiales procedimientos

336181

- 10 -

28 DEC 27



para evitar los problemas resultantes de la oclusión de sulfuros no lixiviados por los glóbulos de azufre fundido que se forman a estas temperaturas.

5. En el tratamiento del material sulfurado de esta invención por estos procedimientos conocidos, el material puede molerse primero ligeramente para reducir cualquiera de los grumos o aglomerados formados en la operación de calentamiento o bien puede pasarse directamente a la operación de lixiviado. Durante el lixiviado, el cobre es rápida y preferentemente oxidado y disuelto en la solución de lixiviado como sulfato, con simultánea formación de azufre elemental.
- 10.

15. El contenido en hierro de los sulfuros pretratados permanece sustancialmente intacto hasta que la mayor parte del cobre ha sido extraído. Este hierro no lixiviado es fácilmente separable de la solución de lixiviado por filtración. Por otra parte, es notable el que al lixiviar con ácido sulfuros de cobre y hierro que no han sido pretratados de acuerdo con la invención bajo las mismas condiciones, inicialmente se solubiliza el hierro a una velocidad aproximadamente igual a la del material que no contiene cobre presente en el mineral y al consumirse el ácido disponible por el cobre y el hierro, empieza a hidrolizarse el hierro disuelto.
20. El hierro hidrolizado precipita en forma muy fina y como tal, causa serias dificultades en la separación de la solución de lixiviado del residuo por filtración. Naturalmente, aun con el material pretratado, se solubilizará algo de hierro en cualquier caso y al continuarse el lixiviado más allá del punto
- 25.
- 30.



- en que ha sido extraído aproximadamente un 95% del cobre, aumentará la velocidad de extracción de hierro. La separación selectiva de pequeñas cantidades de hierro disuelto de una solución que contenga
5. cobre disuelto es un proceso conocido y relativamente sencillo en hidrometalurgia, aunque en ciertos casos puede desearse acortar el período de lixiviado para reducir la cantidad de contaminación de hierro. Tras el completamiento de la operación de lixiviado
10. y la separación del residuo sin disolver, se recuperan de la solución de lixiviado el cobre y cualquiera de los otros metales no ferrosos que puedan haberse disuelto del material inicial y, cuando es económicamente factible, se recupera el azufre elemental
15. del residuo por métodos conocidos en el arte.

La invención se describe e ilustra adicionalmente en los siguientes ejemplos.

EJEMPLO I

20. El material usado para estos ensayos fué un concentrado de flotación de calcopirita, que mostró el siguiente análisis en porcentajes:

<u>Cu</u>	<u>Fe</u>	<u>S</u>	<u>Insol.</u>	<u>H₂O</u>
30.2	31.4	35.5	3.0	Tr.

25. Se mezclaron íntimamente 685 g de este concentrado con un 10% aproximadamente en peso de azufre elemental. Se puso la mezcla en una retorta y se calentó a 475°C durante 2 horas. Durante este tratamiento hubo una absorción del 8% de azufre y un cambio evidente en la estructura mineral. El original color
30. amarillo-verde cambió a negro azulado, asemejándose

336181-12 -



5. à la covelita y calcocita. La composición del producto de esta operación era: Cu 28,3; Fe 29,5; S_t 40,0; S^o 0,2; S_{SO₄} nada; insolubles 1,8. Este producto fué molido en un molino de piedras cerámico de modo que pasase sustancialmente en un 100% por criba Tyler de 325 mallas.

10. Se suspendieron 730 g del producto molido y tratado con azufre en 3,5 litros de solución que contenía 191 ml de SO₄H₂ (equivalente de 1 mol de ácido por mol de cobre). La suspensión resultante (17% densidad de pulpa) se colocó en un autoclave de 4,54 litros a baja presión y se calentó con agitación a 90°C bajo una presión de oxígeno de 4,9 Kgr/cm². Se tomaron muestras con intervalos de 0,5, 1,3,5 y 10 horas. Los resultados se muestran en la tabla I.

T A B L A I

Tiempo de retención horas.	% extracción		Distribución de S (%)*		
	Cu	Fe	S ⁼	S ^o	SO ₄ ⁼
1/2	84	21	74	24	2
1	93	27.5	66	28	6
3	97.5	40	53	30	17
5	98.5	53	40	35	25
10	99.5	76	22	39	39

*No incluye el S añadido como SO₄H₂)

25.

EJEMPLO II

30. A efectos de comparación, se molió una muestra no tratada de 675 g del mismo concentrado descrito en el ejemplo I, a 325 mallas en un 100%, y se lixivió bajo las mismas condiciones empleadas en el ejemplo I. Los resultados se muestran en la Tabla II.

336181



T A B L A II

5.	Tiempo de retención horas	% extracción		Distribución de S(%)		
		Cu	Fe	S ⁼	S ^o	SO ₄ ⁼
	1/2	11.5	16.5	75	25	-
	1	18.0	23.0	74	26	-
	3	30.5	35.0	64	36	-
10.	5	49.5	45.0	56	44	-
	10	62.0	21.0	46	54	-

EJEMPLO III

15. Para una comparación adicional, se tostaron 645 g del concentrado del ejemplo 1 en una retorta abierta a 825°C durante 2 horas. Este tratamiento tuvo por resultado una pérdida del 6% de azufre y un evidente cambio en la estructura mineral, evidenciado por un cambio de color de verde a negro y el inmediato desprendimiento de H₂S tras el contacto con ácido. El producto mostró el siguiente análisis (%): Cu 31,8; Fe 33,2; S_t 31,9 e insolubles 3,1 Este calcinado fué molido en un molino de piedras cerámico en un 100% a 325 mallas. Se lixiviaron con ácido 635 g del concentrado bajo las condiciones descritas en el ejemplo 1. Los resultados se muestran en la tabla III.

20.

25.

T A B L A III

30.	Tiempo de retención horas.	% extracción		Distribución de S (%)		
		Cu	Fe	S ⁼	S ^o	SO ₄ ⁼
	1/2	48	35.5	75	25	-



336181

1	58.5	39.5	62	38	-
3	75.5	22.0	28	72	-
5	83.0	12.5	70	80	-
10	91.5	6.0	9	91	-

5. Los resultados de los ejemplos I,II y III se muestran gráficamente en las figuras 1 y 2 del adjunto dibujo. En la figura 1, en abscisas se representa el tiempo de retención en horas y en ordenadas la extracción de cobre en %. En la figura 2, se representa en
10. abscisas la extracción de cobre en % y en ordenadas la extracción de hierro en %. En las figuras 1 y 2, las curvas marcadas con O significan "tratamiento del azufre a 475^oC de acuerdo con la invención" las curvas marcadas con □ significan "calcinado a 825^oC" y las
15. curvas marcadas con Δ significan "Cobre concentrado no tratado". Puede observarse que el concentrado tratado con azufre de acuerdo con esta invención se comporta de modo enteramente diferente al material sin tratar o calcinado. En general, el concentrado tra-
20. tado con azufre responde al lixiviado ácido de la siguiente manera:
- a) El cobre empieza a disolverse inmediatamente.
 - b) La disolución del hierro es inicialmente lenta y aumenta con
 - 25. c) La producción de ácido
- Por otra parte, el concentrado sin tratar o calcinado se comporta como sigue:
- a) El cobre y el hierro se disuelven simultáneamente;
 - 30.

336181⁵ -



b) el hierro hidroliza instantáneamente de la solución;

c) no se genera ácido, sino que se consume

- Mediante el pretratamiento con azufre del
5. concentrado, puede conseguirse una satisfactoria extracción de cobre (aproximadamente el 98%) en 3 horas, lo que no puede duplicarse en el tratamiento de material sin tratar o calcinado. Como indicación de las velocidades relativos, puede observarse que se consiguen idénticas extracciones de cobre (62%) en 10 horas para el concentrado sin tratar, en 1 hora aproximadamente para el concentrado precalcinado y en 15 minutos aproximadamente para el concentrado tratado con azufre.

EJEMPLO IV

15. Se repitieron los procedimientos de los ejemplos I, II y III, con la excepción de que el material inicial fue bornita (S_4Cu_5Fe), que mostró el siguiente análisis (%):

	<u>Cu</u>	<u>Fe</u>	<u>S</u>	<u>Insol</u>
20.	50.6	9.2	22.1	6.2

Los resultados se muestran en la Tabla IV.

T A B L A IV

<u>Tiempo de retención</u> horas	<u>I</u>		<u>II</u>	
	<u>Bornita sulfurada*</u>		<u>Bornita no tratada</u>	
	% extracción		% extracción	
	<u>Cu</u>	<u>Fe</u>	<u>Cu</u>	<u>Fe</u>
25. 1	67	38	61	48
3	83	27	74	15
5	92	15	83	8
30. 9	99	14	89	8

33618128 

III

Bornita calcinada

% extracción

Cu Fe

5.	62	38
	74.5	16
	82	9.0
	90	7.5

10. * La bornita sulfurizada mostró el siguiente análisis (%):

<u>Cu</u>	<u>Fe</u>	<u>S</u>	<u>Insol</u>
48.6	8.5	23.9	6.0

15. Los perfeccionados resultados obtenibles mediante la aplicación de la invención a la bornita son fácilmente observables por los resultados de la tabla IV.

20. Se comprenderá, naturalmente, que pueden efectuarse modificaciones en la versión preferida de la presente invención anteriormente descrita, sin apartarse del ámbito y extensión de las adjuntas reivindicaciones.

- NOTA -

25. 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. También se hace constar que el invento
30. corresponde a una solicitud de patente presentada



336181

en Canadá con el número 951.309 de 2 de febrero de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España

5. sobre: "PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR EL COMPORTAMIENTO A LA LIXIVIACION DE SULFUROS COMPLEJOS METALICOS", caracterizándose por lo siguiente:

10. 1.- Procedimiento para mejorar el comportamiento a la lixiviación de sulfuros complejos metalicos que contienen cobre y hierro, caracterizado porque se calientan dichos sulfuros dentro de la gama de temperaturas de 300 a 600°C, en contacto con azufre elemental durante un período de tiempo suficiente para que, por lo menos, una porción del azufre elemental sea absorbida por los sulfuros.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento se continua hasta que ha cesado sustancialmente la absorción de azufre.

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el calentamiento se realiza a una temperatura del orden de 450 a 500°C y preferentemente del orden de 475°C.

25. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el complejo que contiene cobre y hierro es calcopirita ó bornita.

30. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque añade de 0,5 a 1,0 mol aproximadamente de azufre en dicha operación de calentamiento por cada mol de calcopirita a tratar.

336181



6.- " Procedimiento para mejorar el comportamiento a la lixiviación de sulfuros complejos metálicos", tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria, y en los dibujos adjuntos.

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

Madrid,

28 DE 1961

SHERITT GORDON MINES LIMITED.

J. GOMEZ AC EDO Y MODEI
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

336191

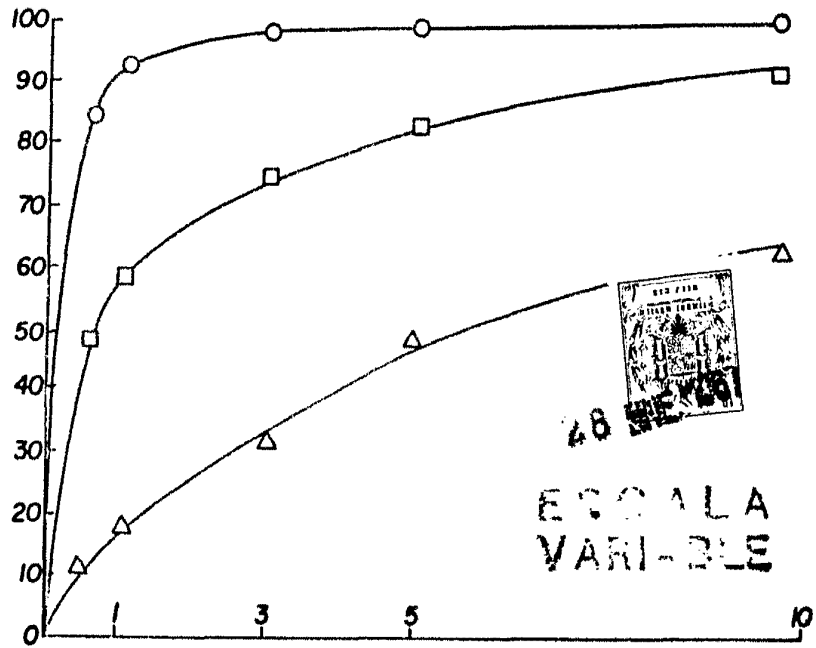


FIG. 1

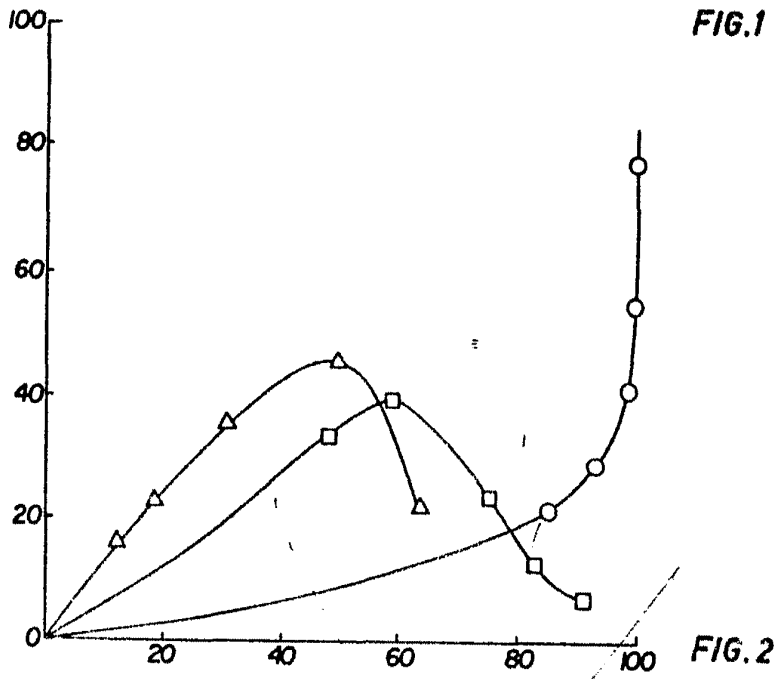


FIG. 2

Madrid 28 ENE. 1967

J. GONZALEZ DE NOVA