

350,356



PATENTE DE INVENCION

Ref. S.G. 192

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO HIDROMETALURGICO
DE SULFUROS COMPLEJOS".

Solicitante: SHERRITT GORDON MINES LIMITED, entidad canadiense,
residente en 25 King Street West, TORONTO, Ontario
Canada.

Este invento se refiere al tratamiento hidrometalurgico de sulfuros complejos que contengan hierro y cobre y, mas especialmente, a un procedimiento para la extracción de contenidos en cobre, y la producción de azufre elemental a partir de dichos



sulfuros por oxidación directa y lavado a presión, en medio ácido acuoso.

5. El cobre se haya a menudo en minerales y concentrados en la forma de sulfuros minerales complejos que contienen cobre, hierro y azufre combinado en distintas proporciones por ejemplo, en la calcopirita (CuFeS_2) y bonita (Cu_2FeS_3). Un método hidrometalúrgico utilizado para extraer cobre y otros contenidos en metales no ferrosos de dichos minerales, implica la lixiviación de los mismos en las condiciones de oxidación, a elevada temperatura, por debajo del punto de fusión del azufre, en una solución ácida, acuosa, que contenga por lo menos un mol de ácido por mol de metal a lixiviar. El cobre y otros metales no ferrosos formadores de sulfatos solubles, se disuelven en la solución de lixiviación y el azufre al estado de sulfuro, en los sulfuros, se oxida y pasa a la forma elemental. Los metales disueltos pueden recuperarse de la solución de lixiviación, y el azufre elemental del residuo, por métodos conocidos en la técnica. Una característica especialmente conveniente de este procedimiento es que el azufre se recupera en forma elemental y puede por tanto almacenarse económicamente y expedirse a los mercados de consumo del mismo.
- 10.
- 15.
- 20.

25. Sin embargo, los procedimientos conocidos de baja temperatura para lixiviación y oxidación ácida, para sulfuros complejos cobre-hierro, adolecen de distintos inconvenientes que afectan perjudicialmente el capital de establecimiento y los gastos de explotación. Dichos procedimientos prefieren, en general, periodos prolongados de lixiviación para obtener extracciones de
30. cobre aceptables. Por ejemplo, para extraer alrededor del



- del 85% del cobre de un concentrado clásico de calcopirita, por lixiviación en solución de ácido sulfúrico alrededor de 188,9°C y a una presión de alrededor de 3,5 kg/cm² de oxígeno, se precisan unas 12 horas. Este prolongado periodo de retención se refleja naturalmente de modo desfavorable en la economía total de este método como medio para recuperar el cobre y el azufre de los sulfuros complejos de cobre-hierro. Otro inconveniente de este procedimiento, particularmente cuando se aplica a la calcopirita, es que, independientemente de las condiciones de lixiviación o del tiempo de retención, la recuperación total de cobre es en general inferior al 85%. Existe, por tanto, margen apreciable para mejorar el grado de extracción así como el ritmo de la misma en estos procedimientos.

- Otro problema es la eliminación de la contaminación por hierro de la solución de lixiviación. Para facilitar el tratamiento ulterior de la solución de lixiviación para la recuperación de cobre, es necesario que la solución contenga una cantidad mínima, con preferencia menos de 5 g por litro de hierro disuelto. Sin embargo, durante la lixiviación una cantidad apreciable del hierro presente en los sulfuros, reacciona con ácido disponible y pasa a la solución, en estado de sulfato ferroso. Este hierro puede retirarse efectivamente de la solución, por hidrólisis, pero el sulfato ferroso ha de oxidarse antes a su forma trivalente y la oxidación del hierro ferroso a hierro férrico prosigue muy lentamente en las condiciones de la etapa de lixiviación. El resultado en este periodo de retención, ha de prolongarse



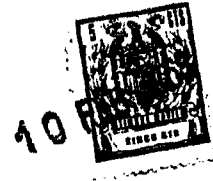
más aun con objeto de llevar a cabo la retirada del hierro por hidrólisis, o el contenido en hierro de la solución de lixiviación resulta indeseablemente elevado para el tratamiento posterior. Además, el ácido disponible se capta por el hierro en solución afectando perjudicialmente la eficiencia de las reacciones de lixiviación de cobre y de oxidación de azufre.

5. Como principal objeto de este invento, por tanto, es proporcionar un proceso para la lixiviación directa con oxidación en ácido acuoso de sulfuros complejos que contenga cobre y hierro, por cuyo medio las cantidades interesantes de cobre se extraen rápida y eficientemente con la máxima conversión del contenido de azufre en forma de sulfuro de los sulfuros en azufre elemental.

10. Otro objeto es proporcionar un proceso tal como se ha indicado en el que se consiga la rápida y eficaz eliminación de la contaminación de hierro de la solución de lixiviación, de tal modo que se precise un periodo mínimo total de retención para obtener una solución de lixiviación que contenga una concentración adecuada de cobre disuelto y un nivel suficientemente inferior de contaminación de hierro, para permitir el ulterior tratamiento de la solución a fin de recuperar cobre puro metálico por métodos convencionales electrolíticos o de reducción directa.

15. El procedimiento por el cual pueden conseguirse estos y otros objetos y ventajas de este invento, se funda en el descubrimiento de que la velocidad de lixiviación de sulfuros complejos de cobre-hierro y especial

20.
25.
30.



- mente la calcopirita, en ácido sulfurico acuoso como medio, en presencia de oxigeno libre, y la velocidad de eliminación del hierro de la solución de lixiviación, pueden aumentarse apreciablemente llevando a cabo la
5. operación de lixiviación con una solución que contenga menos de un mol de ácido por mol de cobre en los sulfuros, y controlando los parámetros del procedimiento tales como el tamaño de las partículas del material introducido, la temperatura de lixiviación y la presión parcial del oxigeno, entre límites determinados y taxativos.
- 10.

- Este invento proporciona un procedimiento hidro metalurgico para tratar sulfuros minerales complejos que contengan cobre y hierro, para extraer cantidades interesantes de cobre de los mismos y producir azufre elemental y una solución acuosa de lixiviación que contenga una concentración predeterminada de cobre disuelto y una cantidad mínima de hierro disuelto, y que comprende las etapas de: dispersar los sulfuros de un tamaño de partículas de, por lo menos 90% susceptibles de atravesar el
15. tamiz normal Tyler de 325 mallas, en una solución acuosa de ácido sulfurico, para formar una lechada; ajustar las cantidades relativas de ácido y sulfuros en la lechada de tal modo que la cantidad de ácido sea suficiente para combinarse estequiométricamente con cantidades de
20. cobre contenidas en los sulfuros en forma de sulfatos, para producir la concentración predeterminada de cobre en solución, y de tal modo que la relación molar de ácido a cobre en la lechada sea inferior a 1:1 pero superior a 0,55:1; hacer reaccionar la lechada en un recipiente
25. de reacción cerrado, a una temperatura comprendida en-
- 30.



- tre 98,9 y 121°C, con un gas que contenga oxígeno libre introducido en el recipiente de reacción a un ritmo suficiente para mantener una presión parcial de oxígeno superior a 7 kg/cm², para extraer cantidades de cobre y hierro de los sulfuros y disolverlas en la solución
5. de lixiviación como sulfatos solubles con la conversión corriente del azufre de los sulfuros asociados con el cobre y el hierro, citados, a la forma elemental; continuar dicha reacción con agitación, para realizar el consumo de prácticamente todo el ácido sulfurico disponible
10. en la lechada, y para oxidar, hidrolizar y precipitar las cantidades de hierro disueltas; y separar la solución de lechada producto, que contiene cantidades de cobre disueltas y pequeñas cantidades de hierro, del residuo sólido de la lechada.
- 15.

- En un tipo preferido del procedimiento, el material de partida tiene un tamaño de por lo menos el 98,5% susceptible de atravesar el tamiz normal "Tyler" de 325 mallas, se proporciona, ácido suficiente para combinar
20. con 60-80 g/l de cobre en forma de sulfato de cobre; la relación molar de ácido a cobre en la lechada de lixiviación se mantiene entre los límites de 0,80:1 a 0,66:1, la temperatura de lixiviación se conserva entre 110 y 118,3°C y la presión parcial de oxígeno se mantiene entre 14 y 35 kg/cm².
- 25.

- El azufre elemental en el residuo de lixiviación puede recuperarse separándolo, junto con los sulfuros no lixivados, del resto del residuo de lixiviación, por ejemplo por flotación espumante, y luego separando la
30. fracción de azufre elemental de la fracción de sulfuros



por ejemplo por filtración en caliente, destilación o extracción por disolventes. Los sulfuros recuperados pueden reciclarse a continuación con preferencia después de volver de nuevo, á la operación de lixiviación.

5. Se ha comprobado que en la aplicación práctica de este proceso el tratamiento de una calcopirita clásica concentrada por flotación, por ejemplo, una solución que contenga de 60 a 80 g/l de cobre, puede obtenerse en 2,5 a 6 horas. Dentro del mismo periodo de tiempo, la
10. concentración de hierro en la solución de lixiviación, se reduce a 5 g/l a menos. Las recuperaciones de cobre en el proceso total son superiores al 97% con una conversión de alrededor del 85% o mas de azufre de los sulfuros, a la forma elemental.
15. Estos resultados representan una notable mejora en la eficiencia extractiva y el tiempo de retención para la lixiviación y la eliminación del hierro, en comparación con los métodos de la técnica anterior para la lixiviación y oxidación ácida de dichos materiales.
20. El procedimiento de este invento, es aplicable a materiales de grado superior o reducido, que contengan sulfuros complejos de cobre-hierro. Sin embargo, el material de partida corrientemente, será un concentrado de sulfuros que contenga un grado elevado de cobre y hierro,
25. obtenido por flotación espumante selectiva de menas que contengan cobre. Estos concentrados contienen a menudo otros metales no ferrosos además del cobre. Por ejemplo un concentrado clásico de calcopirita puede incluir algo de cinc, níquel y/o cobalto y cadmio. Debe tenerse presente, por tanto, que las denominaciones "sulfuros comple-
- 30.



5. "sulfuros" como se usan en esta memoria, se destinan a incluir dichos materiales y se destinan tambien a incluir cualesquiera materiales que en grado superior o inferior contengan hierro y contenidos económicamente recuperables de cobre, en forma de sulfuros complejos.

10. Al aplicar este invento, la primera etapa implica la pulverización del material sulfuro de partida, por ejemplo mediante molturación en humedo. El tamaño de particulas de los sulfuros tiene un efecto muy pronunciado sobre la velocidad de reacción de la ulterior etapa de lixiviación y oxidación ácida. Para conseguir los beneficios de este invento, es esencial que el material de partida se molture en condiciones tales que por lo menos el 90% atraviese el tamiz normal/Tyler de 325 mallas. Es generalmente deseable molturar los sulfuros tan finamente como pueda hacerse economicamente. O sea, para cualquier material de sulfuro determinado y para facilidad de tratamiento, el grado óptimo de molturación se determina equilibrando el coste de llevar a cabo el tamaño de las particulas crecientemente más finas con el beneficio económico del periodo reducido de retención resultante de aquella. En la mayoria de los casos a fin de conseguir todas las ventajas de este invento, es preferible molturar los sulfuros a un tamaño tal que por lo menos el 99,5% atraviese el tamiz normal Tyler de 325 mallas.

20. Despues de la pulverización, los sulfuros se enfangan con una solución acuosa y diluida de ácido sulfúrico. Con preferencia, esto se lleva a cabo sobre la base de continuidad, en una etapa separada de preparación

30.



de la lechada, en la que los sulfuros se dispersan en la solución ácida a la temperatura y presión atmosféricas. Las cantidades relativas de sulfuros y ácido se ajustan como se describe detalladamente más adelante, y la lechada ajustada se introduce continuamente en un recipiente de presión tal como un autoclave horizontal de compartimentos múltiples, en el que se lleva a cabo la reacción de lixiviación. El proceso puede realizarse también por partidas, con las operaciones de preparación de la lechada y de lixiviación realizadas ambas en el recipiente de lixiviación, pero desde luego la parte económica de trabajo en continuo es generalmente más favorable.

En la etapa de lixiviación, la lechada se hace reaccionar a temperatura y presión elevadas con un gas oxidante para llevar a cabo la extracción de cobre y hierro de los sulfuros, con la oxidación simultánea del azufre de los sulfuros a la forma elemental. De acuerdo con este invento, la relación molar ácido-cobre en la lechada, y la temperatura y la presión parcial del gas de oxidación en la etapa de lixiviación, se controlan entre determinados límites críticos para aumentar apreciablemente las velocidades las reacciones de lixiviación y eliminación del hierro, y para obtener elevadas extracciones de cobre y la máxima conversión de azufre de los sulfuros en azufre elemental.

La cantidad de ácido que ha de proporcionar se para la reacción de lixiviación depende de la cantidad de cobre que se desee en la solución final de lixiviación. En la etapa de lixiviación ha de haber



- suficiente ácido disponible para combinarse con las cantidades de cobre contenidas en los sulfuros de estado de sulfato, para producir la concentración deseada de cobre disuelto en la solución. En general es conveniente
5. obtener una solución de lixiviación que contenga de 60 a 80 g/l de cobre, dado que este se recuperará normalmente de la solución de lixiviación por electrolisis por reducción directa a presión, y de 60 a 80 g/l es la cantidad preferida de concentración de cobre para estas
10. operaciones. En cuanto se establece la concentración deseada de cobre, la cantidad precisa de ácido para obtener esta concentración puede calcularse fácilmente teniendo en cuenta que el ácido residual y el contenido de cobre, si existe, de la solución de lixiviación
15. y las exigencias estequiométricas de la cantidad de cobre que ha de extraerse de los sulfuros, para conseguir la concentración de cobre deseada.
- En muchos casos, la instalación de lixiviación
20. estará asociada con un auxiliar para la recuperación del cobre, y toda o parte de la solución de lixiviación se preparará partiendo de líquido reciclado de la operación de obtención del cobre. Este líquido contendrá normalmente ácido sulfurico regenerado equivalente a la cantidad de cobre disuelto que se recupera en forma elemental.
25. Consiguientemente, excepto para el ácido de preparación las necesidades de ácido total para la operación de lixiviado cuando se realiza a base de trabajo continuo en combinación con recuperación electrolítica por reducción directa del cobre se limita a la cantidad necesaria para
30. compensar las pérdidas mecánicas y las pérdidas de cuales



quiera materiales diluyentes del reactivo ácido en los sulfuros, tales como plomo, que forman sulfatos insolubles.

- La relación molar ácido-cobre en la lechada de lixiviación, ha de ajustarse de tal modo que exista menos de 1 mol pero más de 0,55 moles de ácido, para cada mol de cobre en la lechada o sea, ha de haber un exceso de sulfuro en la lechada de lixiviación con respecto a la cantidad necesaria para proporcionar cantidades de cobre para combinarse estequiométricamente con el ácido disponible en la lechada, para producir sulfato de cobre. En general, la relación molar H_2SO_4/Cu ha de controlarse entre 0,80: 1 (el equivalente de un 25% en peso de sulfuros en exceso) a 0,55:1 (el equivalente de un 30% en peso en exceso) y con preferencia de 0,66:1 (el equivalente de un 50% en peso de sulfuros en exceso).

- La densidad del producto molido en la lechada de lixiviación, o sea, la cantidad de sulfuros proporcionada en la etapa de lixiviación, se determina teniendo en cuenta el contenido en cobre de los sulfuros, la concentración deseada de cobre en la solución final de lixiviación y la necesidad de mantener un exceso de sulfuros con respecto a la cantidad precisa para satisfacer las exigencias estequiométricas del ácido disponible. En general, es conveniente trabajar a una densidad de producto molido, del orden de 20% a 50%. La velocidad de reacción se reduce al aumentar la densidad del producto molido, más allá del nivel en el que puede mantenerse la dispersión óptima de los sólidos y el oxígeno en la solución y, desde luego, la eficiencia total del proceso se reduce si la densidad



del producto molido es demasiado reducida.

- La reacción de lixiviación se realiza a una temperatura superior a $98,9^{\circ}\text{C}$ pero inferior a 121°C . La reacción de lixiviación es exotérmica de tal modo que, normalmente, solo se precisa una pequeña cantidad de calor adicional para iniciar la reacción. La temperatura preferida de trabajo en la reacción de lixiviación es del orden de 110 a $118,3^{\circ}\text{C}$. El límite superior de temperatura, 121°C , es taxativo para la capacidad de trabajo del proceso. A temperaturas superiores a 128°C , la reacción de lixiviación termina cuando solamente una parte del ácido disponible se ha consumido y, aunque la velocidad de lixiviación es rápida hasta el punto de la terminación, se obtienen extracciones de cobre muy reducidas, independientemente del tiempo de retención.
5.
10.
15.

- La presión total a que la reacción de lixiviación se lleva a cabo, es la presión autógenamente creada a la temperatura de la reacción, más la sobrepresión del gas de oxidación. Con preferencia, el gas oxidante es aire, pero podrían usarse también oxígeno puro o aire enriquecido en oxígeno. Es esencial que el gas de oxidación se introduzca en el recipiente de reacción a una velocidad y a una presión suficientes para mantener la presión parcial de oxígeno en el recipiente de reacción por encima de 7 kg/cm^2 . Las velocidades de reacción de lixiviación y de oxidación de hierro y las reacciones de hidrólisis, aumentan al aumentar la presión parcial de oxígeno. Se ha observado que los incrementos de mejora en las velocidades de reacción son más pronunciadas al aumentar la presión parcial de oxígeno de 7 a 14 kg/cm^2 . Entre 14 y
20.
25.
30.



25 kg/cm², las velocidades de reacción aumentan marginalmente con la creciente presión parcial del oxígeno. Por encima de 35 kg/cm², se obtienen aumentos despreciables en la velocidad de reacción, con la presión parcial creciente del oxígeno; la presión parcial preferida del oxígeno para este procedimiento, es de 14 kg/cm².

5. La reacción de lixiviación se lleva a cabo hasta que prácticamente se ha consumido todo el ácido disponible y, si es necesario, se continua el caldeo con agitación y bajo la presión parcial de oxígeno, durante un periodo adicional de tiempo, suficiente para disminuir el contenido en hierro disuelto de la solución, a un nivel aceptable (corrientemente por debajo de 5g/l) por oxidación e hidrólisis.

10. Se ha comprobado que la velocidad de eliminación de hierro de la solución, puede acelerarse por la presencia de hasta 20g/l y con preferencia de 5 a 10g/l de sulfato amónico en la solución. Por ejemplo, en un caso típico, el contenido en hierro de una solución de lixiviación que no contenga sulfato amónico, se reduce a menos de 5g/l en tres horas. Este tiempo se reduce a dos horas por la adición de 5 g/l de sulfato amónico y a solamente a 90 minutos por la adición de 10 g/l. Dado que el sulfato amónico añadido no se consume en la reacción de hidrólisis del hierro, el contenido en sulfato amónico del sistema puede controlarse fácilmente entre los límites deseados, por una adición inicial seguida por ajustes menores del contenido en sulfato amónico de la solución de reciclaje, tal como se precise para compensar las pérdidas mecánicas.

15.

20.

25.

30.



5. Cuando el consumo de ácido y la eliminación de hierro son prácticamente completos, la lechada se descarga, corrientemente en forma continua a una velocidad suficientemente para equilibrar la velocidad de alimentación de lechada en el recipiente de reacción y se enfría rápidamente a una temperatura inferior al punto de ebullición. La descarga de lechada está constituida por una fracción de sólidos y una solución acuosa de sulfato que contiene cobre disuelto, una pequeña cantidad de hierro disuelto y, se hayan presentes en los sulfuros, pequeñas cantidades de cualesquiera otros metales no ferrosos tales como cinc, cadmio y níquel, por ejemplo, que entran en solución sometidos a las condiciones de lixiviación. Dado que la operación de lixiviación se realiza con menos ácido del preciso para lixiviar todos los sulfuros en la lechada de lixiviación, la fracción sólida contiene sulfuros sin lixiviar además de azufre elemental y material de ganga tal como sílice y sustancias oxidadas producidas en la reacción de lixiviación tal como hidróxido férrico y sulfato básico férrico.
- 10.
- 15.
- 20.

25. La lechada descargada en el recipiente de reacción, ha de separar la solución de la lechada del residuo sólido de la misma, y este puede tratarse para separarla fracción oxidada y el material de ganga, del azufre elemental y de los sulfuros sin lixiviar. Con preferencia, la fracción de éstos se separa del azufre elemental, se muele de nuevo y se recicla a la etapa de lixiviación. La cantidad de sulfuros reciclados dependerá, desde luego de la cantidad exacta de sulfuros en exceso proporcionada en la operación de lixiviación.

30. Los detalles de los métodos por los cuales se llevan a cabo estas distintas separaciones liquido sólido



- y sólido-sólido, son convencionales y no constituyen parte alguna de este invento. Un procedimiento adecuado es como sigue: La lechada descargada del recipiente de lixiviación, se somete a una separación líquido-sólido tal como por espesamiento y filtración. La solución y el agua de lavado pueden hacerse pasar a una operación de extracción de cobre, en la que la solución se trata para eliminar las impurezas de metales no ferrosos, si es necesario, y el cobre se recupera por electrolisis o reducción directa con un gas reductor tal como hidrógeno monóxido de carbono o dióxido de azufre. El líquido final de la operación de recuperación de cobre, que contendrá ácido sulfúrico regenerado equivalente, en cantidad al cobre recuperado como cobre elemental, puede reciclarse a la operación de lixiviación.

- El residuo del lavado de lixiviación de las etapas de separación líquido-sólido, se reduce nuevamente a pulpa en agua para proporcionar una lechada que contiene de 200 a 400 g/l de sólido. Esta lechada se somete luego a una operación convencional de flotación de sulfuros para separar el azufre elemental y los sulfuros no lixivados, del residuo sólido restante. Las colas de la etapa de flotación que normalmente contendrán hidróxido férrico, sulfato básico de hierro, material de ganga y sulfatos insolubles de metales no ferrosos, tales como $PbSO_4$ pueden desecharse o tratarse para recuperar productos interesantes tales como plomo y metales preciosos, si existen.

- El concentrado de flotación, que contiene prácticamente todos los sulfuros no lixivados y el azufre elemental, se somete a una etapa de recuperación de este



último. Existen varios métodos adecuados que pueden emplearse para este fin. De acuerdo con un procedimiento el azufre elemental de los sulfuros por volatilización, el azufre se condensa, se filtra en caliente, y se recupera como subproducto con una pureza de 99,9%. La extracción alternativa por disolvente del azufre elemental, en un disolvente apropiado, tal como disulfuro de carbono o disulfuro de dimetilo, puede emplearse también. En cualquiera de los casos los sulfuros, después de la separación del azufre elemental, con preferencia se muele de nuevo y se disuelven a las etapas de preparación de la lechada o de lixiviación.

En una modificación del procedimiento anterior la lechada descargada del autoclave de lixiviación, se caliente y agita en un recipiente separado, a una temperatura superior al punto de fusión del azufre, por ejemplo 138°C, durante un corto periodo de tiempo tal como 20 minutos. La lechada se enfria luego muy rápidamente con la resultante formación de nódulos de azufre elemental que contienen sulfuros sin reaccionar enlazados por azufre elemental. Los nódulos se tamizan, los de tamaño inferior del material resultante de la operación de tamizado, se someten a flotación espumante y el concentrado de esta operación se combina con los nódulos y este producto combinado se somete luego al procedimiento de recuperación del azufre elemental antes indicado.

Otro procedimiento adecuado consiste en reducir nuevamente a pulpa el concentrado de la flotación que contiene azufre elemental y sulfuros, en agua. La lechada resultante se calienta en un recipiente de presión, a

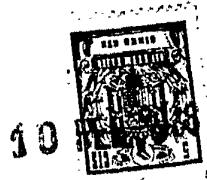


una temperatura de 138 a 149°C y luego se filtra a presión. Esto da por resultado un filtrado que contiene azufre elemental puro y agua, y una torta de filtración constituida esencialmente por sulfuros.

5. Este invento se explica y aclara en mayor grado por los ensayos siguientes:

10. El material en ellos tratado, era un concentrado de calcopirita-obtenido por flotación espumante selectiva de una mena sulfurosa que contenía níquel y cobre de la composición siguiente: (% en peso), Cu - 31,5% Fe, -31,1%; S-33,1%, insol. 2,6 y el resto metales incidentales e impurezas no-metálicas. El análisis granulométrico (tamiz normal Tyler) fué el siguiente: Malla + 65, trazas; -65 + 100, 5%; -100 + 200, 20,4%; -200 + 325, 22,0%
15. -325, 52,6%. Todos los ensayos se llevaron a cabo en un autoclave de presión elevada de 13,62 litros de capacidad, con revestimiento de titanio y agitador. La carga, en cada caso, 6000 ml que contenían 95 g/l de H₂SO₄ que es la cantidad teórica de ácido necesario para poner en solución 60 g/l de cobre.
20.

25. ENSAYO 1 - En este ensayo, la carga contenía 300 g/l de concentrado (una relación molar de ácido a cobre de 0,66:1 ó 50% en peso en exceso de sulfuros de la cantidad necesario para proporcionar contenidos en cobre para la combinación con todo el ácido). El tamaño de las partículas del material de partida se varió para cada ensayo, moliendo en humedo las muestras del concentrado, a fin de aumentar el grado de finura. La temperatura y la presión parcial de oxígeno, se conservaron constantes a 110°C y 35 kg/cm², respectivamente, para todos los ensa
30.



yos. Los resultados se indican en la Tabla 1.

TABLA I

Ensayo No.	% sólidos inferiores malla normal tamiz Tyler 325	Cu en solución (g/l)		Fe en solución (g/l)	
		después de 3.h.	6.h.	después de 3.h.	6.h.
5. 1	52,6	25,0	41,5	21,5	9,5
2	65,8	25,5	42,0	23,0	12,5
3	79,6	28,5	46,5	25,0	10,0
4	89,7	37,5	57,0	23,0	4,5
10. 5	99,5	61,5 &	71,5&	3,0	0,8

& En estos y otros ensayos en los que la solución contenía una proporción de cobre superior a la normal (60 g/l), las necesidades de ácido para la adición de cobre se obtuvieron de la oxidación de una parte del azufre al estado de sulfuro al estado de sulfato.

15.

La Tabla 1 indica que el tamaño de las partículas del concentrado es taxativo en cuanto a las velocidades de extracción de cobre y de eliminación de hierro. En los ensayos 1 a 3, en los que el material tenía menos del 90% inferior a la malla 325, incluso al cabo de 6 horas sólo se había extraído de 69% a 78% del cobre deseado y la concentración de hierro era por lo menos doble del nivel máximo aceptable, de 5 g/l. Con el concentrado molido para un 89,7% inferior a la malla 325, se extrajo el 95% del cobre deseado, en 6 horas, y la concentración de hierro se redujo a 4,5 g/l en el mismo tiempo. Con el 99,5% del concentrado inferior a la malla 325, los resultados deseados se alcanzaron en 3 horas.

20.

25.

ENSAYO 2 - En este ensayo se repitió el procedimiento del ensayo anterior, excepto que el material de

30.



partida para cada operación se molió para un 99,5% inferior a la malla 325 del tamiz Tyler normal, la temperatura se conservó constante a 110°C y la presión parcial de O₂ varió para cada caso. Los resultados figuran en la Tabla II

TABLA II

Ensayo No.	Presión parcial de O ₂ (kg/cm ²)	Cu en solución (g/l)		Fe en solución (g/l)	
		después de 3 h.	6 h.	después de 3. h.	6 h.
10. 1	2,1	38,0	48,5	18,0	5,8
2	7	45,5	58,0	9,0	3,3
3	14	56,0	68,0	5,8	2,0
4	35	61,5	71,5	3,0	0,8

15. La tabla II muestra que a una presión parcial de oxígeno de 2,1 kg/cm², solo entraron en solución 38 g/l de cobre. Esto representa solamente alrededor del 63% de la concentración de cobre deseada (60 g/l). Después de otras 3 horas (6 horas en total) la concentración de cobre había aumentado tan solo a 48,5 g/l (81% de la concentración deseada). A una presión parcial de oxígeno de 7kg/cm², al cabo de 3 horas había entrado en solución el 76% del cobre deseado, y a las 6 horas, se había disuelto alrededor del 97%. Se obtuvieron nuevas mejoras en las velocidades de extracción aumentando la presión parcial de oxígeno por encima de 7 kg/cm² y, a 35 kg/cm²; se extrajo más del 100% del cobre deseado, en un periodo de 3 horas. Al mismo tiempo, el hierro total en solución, era de 3 g/l unicamente.

30. ENSAYO 3 - En este ensayo se repitió el proce-



5. dimiento del anterior, excepto que la presión parcial de oxígeno se conservó a 35 kg/cm² en cada operación mientras que la cantidad de sulfuros en exceso (relación ácido/cobre) se alteró. Los resultados figuran en la Tabla III.

TABLA III

Ensayo No.	% de exceso de sulfuros	Relación molar H ₂ SO ₄ /Cu	Cu en solución (g/l)		Fe en solución (g/l)	
			después de 3 h.	6 h.	después de 3 h.	6 h.
1	0	1:1	42,0	53,0	7,0	
2	25	0,8:1	62,0	70,0	6,0	
3	50	0,66:1	61,5	72,0	3,0	
4	100	0,5:1	66,0	75,0	2,0	

15. La Tabla III evidencia que en ausencia de un exceso de sulfuros, en las condiciones óptimas de temperatura y sobrepresión de oxígeno, a las 3 y 6 horas, respectivamente, solo se había extraído 70% y 88,5% de los 60 g/l deseados, para los cuales la solución contenía ácido suficiente. Además, la cantidad de hierro en la solución, después de 3 horas, era indeseablemente elevada. Con un exceso de 50% a 100% de sulfuros en exceso, las concentraciones deseadas de cobre y hierro, se alcanzaron en un periodo de 3 horas.

25. ENSAYO 4 - En este ensayo se siguió el mismo procedimiento de los ensayos 2 y 3, excepto que la presión parcial de oxígeno y la relación ácido/cobre se conservaron a 35 kg/cm² y 0,66:1 respectivamente, para cada operación, variándose en cambio la temperatura. Los resultados figuran en la Tabla IV.



TABLA IV

Ensayo No.	Temperatura °C	Cu en solución (g/l)		Fe en solución (g/l)		
		despues de 3 h.	6 h.	despues de 3 h.	6 h.	
5.	1	98,9	40,0	63,0	21,0	1,5
	2	110	61,5	71,5	3,0	0,6
	3	115,6	67,5	75,2	3,0	0,8
	4	121	66,0	72,0	2,7	0,6
	5	127	39,5	44,5	12,0	13,0
10.	6	138	45,0	50,0	14,5	16,5

La tabla IV indica que a 98,9°C, las concentraciones deseadas de cobre y hierro se alcanzaron en 6 horas, mientras que en las condiciones óptimas de temperatura (110 - 115,6°C) solo se precisan 3 horas. A

15. temperaturas superiores a 121°C, la reacción de lixiviación termino prácticamente cuando se obtuvo alrededor del 66% de la concentración deseada de cobre. La concentración de hierro permanecio tambien indeseablemente elevada.

20. Se comprenderá desde luego que en la modalidad preferida de este invento, anteriormente descrita, pueden introducirse modificaciones, sin rebasar el alcance y el campo de las reivindicaciones siguientes.

N O T A

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. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Canada con el nº 982.536

30.



de fecha 10 de Febrero 1967, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento, es por lo que se solicita Patente de

5. Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO DE TRATAMIENTO HIDROMETALURGICO DE SULFUROS COMPLEJOS"; caracterizándose por lo siguiente:

10. 1ª.- Procedimiento de tratamiento hidrometalúrgico de sulfuros complejos que contengan cobre y hierro, para extraer de los mismos contenidos en cobre y producir una solución acuosa de lixiviado que contenga una concentración predeterminada de cobre disuelto y una cantidad mínima de hierro en disolución, caracterizado porque en una primera etapa, se dispersan los sulfuros que tengan un tamaño de partícula de, por lo menos, un 90% inferiores a la malla 325 del tamiz Tyler normal, en una solución acuosa de ácido sulfurico, para formar una lechada; en una segunda etapa se ajustan las cantidades relativas de ácido y sulfuros en la lechada de tal modo que la cantidad de ácido sea suficiente para combinarse estequiométricamente con las cantidades de cobre contenidas en los sulfuros como sulfatos para producir dicha concentración predeterminada de cobre en solución y de tal modo que la relación molar ácido a cobre en la lechada sea inferior a 1:1, pero superior a 0,55:1; en una tercera etapa se hace reaccionar la lechada en un recipiente cerrado de reacción, a una temperatura del orden de 98,9 a 121°C, con un gas que contenga oxígeno libre, introducido en el recipiente de reacción a una velocidad suficiente para mantener una presión
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- parcial de oxígeno superior a 7 kg/cm^2 , para extraer cantidades de cobre y hierro de los sulfuros y disolverlas en la solución de lixiviado al estado de sulfatos solubles, con conversión corriente, a la forma elemental, del azufre de sulfuros asociados con dichas cantidades de cobre y hierro; en una cuarta etapa se continúa dicha reacción con agitación, para realizar el consumo de prácticamente todo el ácido sulfúrico disponible en la lechada y oxidar, hidrolizar y precipitar cantidades de hierro disueltas, y en una quinta etapa se separa la solución de lixiviación producto que contiene cantidades de cobre disueltas y cantidades mínimas de hierro, del residuo sólido de lixiviado.
5. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la relación molar ácido de cobre se ajusta en la lechada de lixiviación, entre 0,80:1 y 0,66:1 y se proporciona ácido suficiente para combinarse estequiométricamente con las cantidades de cobre de los sulfuros, para producir de 60 a 80 g/l de sulfato de cobre en la solución de lixiviación producto.
10. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque adicionalmente se incluyen las etapas de separar sulfuros no lixiviados y azufre elemental del residuo de lixiviado, separar el azufre elemental de los sulfuros no lixiviados y reciclar los sulfuros no lixiviados a la etapa de formación de la lechada.
15. 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reacción de lixiviación se realiza a una temperatura del orden de 110 a 118, 3°C.
20. 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª,
- 25.
- 30.



caracterizado porque el oxígeno, en la reacción de lixiviación, tiene una presión parcial de 14 kg/cm².

5. 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque los sulfuros dispersos tienen un tamaño de partículas tal que el 99,5% sean inferiores a la malla 325 del tamiz normal Tyler.

10. 7ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se proporcionan hasta 20 g/l de sulfato amónico a la solución de lixiviación, antes de la etapa de precipitación del hierro, por cuyo medio se aumenta la velocidad de precipitación del hierro de la solución.

15. 8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque se proporcionan de 5 a 10 g/l de sulfato amónico.

9ª.- "Procedimiento de tratamiento hidrometalúrgico de sulfuros complejos", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

20. Esta memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 FEB. 1930

SHERRITT GORDON MINES LTD.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
p. Firmado: F. Hernández Ruiz