

405758



PATENTE DE INVENCION

405758

Int. Cl.² C 01 B

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

S o b r e :

"PROCEDIMIENTO HIDROMETALURGICO PARA EL BENEFICIO DE
MINERALES PIRITICOS COMPLEJOS".

- - - - -

Solicitantes: D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA, D. FEDERICO BARRI
GA MATEOS, D. JOSE MANUEL REGIFE VEGA, -
D. FRANCISCO SIERRA GARCIA y D. ANGEL REDON
DO ABAD, todos ellos de nacionalidad españo
la y con domicilio en MADRID, Avda. Medite-
rraneo, 47, Povedilla, 10, San Ernesto, 12,
General Martínez Campos, 20 y Gabriel Ruiz
7, respectivamente.

- - - - -

Inventores : Los solicitantes.

- - - - -



Hasta el momento presente el procedimiento que se ha venido empleando para la recuperación de los valores metálicos de menas piríticas complejas, ha sido la tostación de las mismas para la producción de ácido sulfúrico y el tratamiento posterior de las cenizas de tostación para la obtención de metales. Así pues, los minerales piríticos complejos, como la pirita ibérica, se consideraban principalmente como mena de azufre y los metales no férricos y el óxido férrico obtenidos en el tratamiento de las cenizas, como subproductos.

Nosotros hemos descubierto que para que la pirita pueda seguir compitiendo en el mercado con el azufre elemental como materia prima para la fabricación de ácido sulfúrico, es necesario considerarla como subproducto del beneficio de los metales no férricos contenidos.

De esta forma, el alto contenido en cobre, cinc y plomo de nuestras piritas ibéricas, considerado hasta el presente como un grave inconveniente, puede llegar a ser el factor determinante de su explotación.

El esquema clásico de tostación previa y tratamiento de cenizas puede realizarse según dos alternativas generales: o se realiza una tostación controlada en varias etapas encaminada a producir cenizas de una lixiviación relativamente fácil o, si por el contrario se realiza una tostación sencilla, las cenizas requieren un tratamiento complejo como el de someterlas a una nueva tostación clorurante o volatización de cloruros. Ambas alternativas son, en su conjunto, muy costosas y a veces no realizables en plantas existentes.

Nosotros hemos encontrado que estos inconvenientes



nientes se podrían eliminar si fuéramos capaces de extraer los metales no férreos del mineral pirítico complejo previamente a su tostación, dejando como subproducto una pirita relativamente limpia exenta de metales no férreos, que podría tostarse en las condiciones más económicas, tostación fluidizada sencilla, sin preocupación por la calidad de las cenizas derivadas.

5. El procedimiento objeto de la presente invención, aplicable a piritas complejas, minerales complejos y, en general, a sulfuros metálicos, consiste en las siguientes etapas:

10. 12.- Flotación global de los sulfuros metálicos no férreos después de la molienda del mineral hasta un tamaño en el que las especies mineralógicas queden liberadas, utilizando preferentemente la técnica de la molienda escalonada, para disminuir la producción de ultrafinos. La flotación global de los metales no férreos se consigue mediante la activación de los sulfuros correspondientes y la desactivación de la ganga pirítica.

15. 20. Los reactivos a emplear en flotación son los clásicos, utilizando preferentemente un tratamiento previo con sulfito sódico y cal como regulador del pH. Este tratamiento previo, que variará dependiendo del mineral de que se trate, tiene como objetivo el lograr un concentrado de flotación que contenga la mayor parte de los metales no férreos, siendo el 90% un recobro típico aunque no limitativo de la presente invención. En cuanto a la ley del concentrado de flotación debe ser el mayor posible, pero compatible con el recobro alto de metales. En otras

25. 30. palabras, se trata de una flotación global de desbaste



10 APR 1914

en la que se persigue dejar un residuo muy limpio (pirita) a costa de perder en la ley del concentrado final. - Una cifra ilustrativa aunque no limitativa del recobro - en peso es la del 20%, es decir, el concentrado final su -
 5. pone un 20% de la alimentación, o lo que es lo mismo, la - ley del concentrado será unas cinco veces superior a la ley de la alimentación.

2º.- Lixiviación del concentrado de flotación mediante la acción de disoluciones clorhídricas de cloruros metálicos oxidantes, preferentemente cloruro férrico a ebullición. Durante dicha disolución, los sulfuros metálicos se descomponen según la reacción:

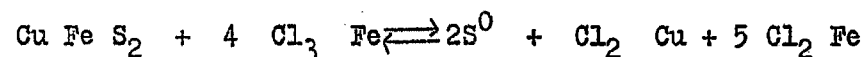
10.



quedando solubilizado el metal Me en forma de cloruro y produciéndose azufre elemental insoluble. El único sulfuro que no se solubiliza en estas condiciones es precisamente la pirita y la cantidad necesaria de $Cl_3 Fe$ es preferentemente un ligero exceso inferior al 10% sobre la - estequiométrica, teniendo en cuenta que la calcopirita -

15.

se ataca según la reacción:



20.

3º.- Filtración de la pulpa producida en la - etapa anterior de lixiviación, preferentemente en caliente para evitar que el plomo precipite sobre el medio filtrante. El lavado del precipitado se realiza también con preferencia en caliente utilizando como líquido de lavado agua o disolución de cloruros y preferentemente disolución de cloruro ferroso, que constituye el efluente - líquido del proceso objeto de la presente invención, después de recuperar los componentes metálicos valiosos.

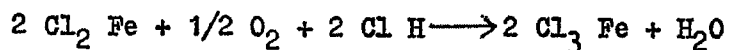
25.

30.



- 4º.- Recuperación del plomo disuelto en el líquido de lixiviación mediante precipitación en forma de sulfato de plomo, filtración, lavado y secado del mismo.
5. 5º.- Recuperación del cobre disuelto en el líquido de lixiviación mediante un proceso propio de extracción con disolventes y electrolisis, o mediante el proceso clásico de cementación, con chatarra de hierro.
10. 6º.- Recuperación del cinc disuelto mediante un proceso propio de extracción con disolventes y electrolisis.
15. 7º.- Recuperación del azufre elemental contenido en el residuo sólido de la lixiviación mediante su repulpado en un alcalí, su granulación a una temperatura mayor de 120º C. a presión en autoclave durante un tiempo, preferentemente de 1 hora y su separación mediante tamizado. La pulpa exenta de azufre puede sufrir un tratamiento posterior de flotación para la recuperación de las últimas fracciones de sulfuros metálicos no lixivitados que en forma de concentrado se reciclan a lixiviación.
20. 8º.- Regeneración de la disolución de cloruro férrico lixiviante mediante la oxidación con aire a presión en autoclave de la disolución de cloruro ferroso que constituye el efluente del proceso.

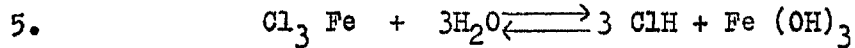
La oxidación del cloruro ferroso mediante aire a presión se produce según la siguiente reacción:



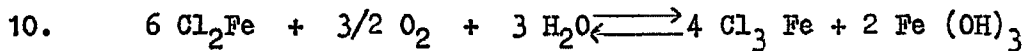
30. Es obvio, que en esta reacción se consume -



ácido, por lo que el pH de la disolución irá aumentando, lo mismo que la concentración de ión férrico, hasta que se alcance un valor tal que parte del férrico se hidroliza según la reacción:

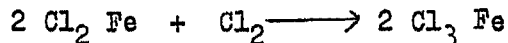


por lo que se regenera el ácido consumido y la oxidación puede proseguir hasta casi su totalidad. En resumen la oxidación de ferroso a férrico mediante aire a presión y alta temperatura procede según la reacción global:



es decir, en la regeneración, la tercera parte del hierro precipita como óxido de hierro y las otras dos terceras partes pasan a cloruro férrico, que se recicla a lixiviación.

15. Otra alternativa para la regeneración del agente de lixiviación es la oxidación del cloruro ferroso mediante cloro gaseoso, según la reacción:



20. El diagrama que se adjunta y su descripción ayudarán a explicar la presente invención. Con referencia al dibujo se presenta en él una posibilidad, no limitativa, de aplicación de la invención propuesta a un tipo de mineral pirítico complejo específico, cuya composición aproximada es:



en forma de calcopirita, blenda y galena respectivamente, siendo el resto pirita. Este material previamente triturado se alimenta en el molino de bolas 1 en el que se reduce su tamaño de partícula en húmedo hasta un 100% inferior a 300 mallas. El corte de tamaño se realiza en el

30.



- ciclón 2 reciclándose el rechazo al molino de bolas 1. La pulpa del rebose superior del ciclón 2 se pasa al -
espesador 3 en el que se separa el exceso de agua de -
la pulpa, reciclándose el circuito de molienda y la -
5. pulpa espesada se pasa a los tanques de acondicionado
4. En estos tanques se ajusta la densidad de sólidos -
de la pulpa, se realiza el tratamiento con sulfito só-
dico, se ajusta el pH con cal, se adiciona el colector
de flotación y el agente espumante. La pulpa acondicio-
10. nada pasa del tanque 4 a las baterías de flotación 5 en
las que se realiza una flotación global de sulfuros ti-
po desbaste. Las colas de esta flotación pasan a las -
baterías de agotamiento 6, en las que se realiza una -
segunda flotación. Las dos espumas de las baterías 5 y
15. 6 pasan al espesador 9. Las colas de las baterías de -
agotamiento 6 exentas de sulfuros metálicos no féreos
pasan al espesador 7 en el que se recupera la mayor -
parte del agua utilizada que se recicla al circuito de
molienda y acondicionado, y la pulpa de pirita espesa-
20. da pasa al filtro de vacío 8 produciéndose una torta -
de filtración que contiene la pirita flotada que pasa
a almacenamiento. Esta pirita se venderá como materia
prima para la fabricación de ácido sulfúrico.

25. El concentrado global de flotación producido
en 5 y 6 y espesado en 9 pasa al filtro de vacío 10, -
en el que se disminuye su contenido en humedad al míni-
mo posible. El concentrado de flotación supone un 18%
en peso de la alimentación y tiene la siguiente ley:

$$\text{Cu} = 5\%, \text{Zn} = 10,6\% \text{ y } \text{Pb} = 4\%$$

30. El concentrado de sulfuros pasa del filtro -



de vacío 10 al tanque de mezcla 11 en el que se pone en contacto y repulpa con una disolución concentrada de cloruro férrico de una concentración aproximada de 200 g. de Fe^{+++} por litro y ligeramente acidificada con ClH .

5. La pulpa producida en 11 con una relación sólido-líquido correspondiente a un exceso del 5% de $Cl_3 Fe$ sobre el estequiométrico, se alimenta mediante la bomba de sólidos 12 a los tanques de lixiviación 13 en serie. El ataque se realiza a ebullición ($\sim 106^\circ C$) y los vapores producidos se condensan en el condensador 14 que trabaja a reflujo. El tiempo de ataque corresponde a un tiempo de residencia de 3 horas en los tanques 13 que se calientan mediante camisa de vapor.

15. La pulpa atacada que sale del último reactor de ataque 13 pasa al filtro horizontal de vacío 15. La técnica de filtración es similar a la empleada en la fabricación del ácido fosfórico por vía húmeda para separar el yeso. La filtración se realiza en caliente para evitar la cristalización del cloruro de plomo en el medio filtrante y los lavados sucesivos se llevan a cabo con líquidos cada vez más diluidos desde los tanques 17 y 18, realizándose el último lavado con agua que se calienta en el cambiador 16.

25. El residuo sólido lavado exento de Cu , Zn y Pb que sale del filtro 15 pasa al tanque 22 en el que se neutraliza con un alcalí, el exceso de ácido. La pulpa producida en 22, ligeramente alcalina, se introduce en la autoclave 23 en la que se somete a un tratamiento a $125^\circ C$. durante 1 hora con agitación. En estas condiciones el azufre después de enfriar funde y se granula

30.



5. por lo que la descarga de la autoclave 23 se pasa por un tamiz vibratorio de 64 mallas, separándose el azufre elemental como rechazo y el cernido está constituido principalmente por la pirita no atacada que puede acondicionarse para su venta.

10. El líquido fértil del depósito 19 pasa al tanque agitado 20 en el que se adiciona un sulfato soluble o ácido sulfúrico, produciéndose la precipitación del plomo contenido en forma de sulfato de plomo, que se separa por filtración en el filtro prensa 21. El líquido filtrado exento de plomo y conteniendo el cobre y el cinc pasa al tromel giratorio 25 en el que se pone en contacto con chatarra de hierro de primera calidad muy fina, produciéndose la precipitación del cobre en forma de cáscara que se separa por filtración en el filtro a vacío 26. El líquido filtrado pasa al tanque 27 en el que se eliminan las trazas de cobre, cadmio, etc. mediante la adición de polvo de cinc y el precipitado metálico producido se separa por filtración en el filtro prensa 28.

25. El líquido filtrado conteniendo el cinc y exento de plomo y cobre se recoge en el depósito 29 desde el que se alimenta a la batería de mezcladores-sedimentadores de extracción 30, en la que se extrae el cinc mediante una amina terciaria disuelta en queroseno que se bombea desde el depósito 31. La fase orgánica cargada de cinc pasa a la batería de reextracción 32 en la que se extrae el cinc desde la fase orgánica a la fase acuosa mediante su contacto en contracorriente con agua. De esta forma se regenera el -

30.



- disolvente que pasa al tanque 31 para su reciclado, y se produce una disolución pura de cloruro de cinc que se recoge en 33. Desde el tanque 33 la disolución de Cl_2 Zn - se bombea a la batería de extracción 34 en la que se extrae el cinc mediante su contacto en contracorriente con una fase orgánica compuesta por un ácido carboxílico (ácido nafténico) disuelto en queroseno que se bombea desde el depósito 36. Este ácido actúa como un cambiador catiónico e intercambia ión H^+ por cationes Zn^{++} , por lo que hay que adicionar NH_3 a la primera etapa de extracción 34 para neutralizar el exceso de H^+ y que la extracción proceda hasta que se haya extraído la totalidad del cinc. La fase orgánica cargada de cinc pasa a la batería de reextracción 35 en la que se reextrae el cinc mediante el electrolito agotado de la instalación 37 de electrolisis de cinc en medio sulfúrico. El electrolito agotado contiene sulfúrico en cantidad equivalente al cinc depositado en la electrolisis y los iones H^+ correspondientes se intercambian con el cinc en la reextracción 35. El disolvente orgánico se regenera pasando al depósito 36 desde el que se recicla a extracción y la fase acuosa cargada de cinc es una disolución de sulfato de cinc que constituye un excelente electrolito para la producción de cinc electrolítico en la instalación 37.
5. El refinado acuoso de la batería de extracción 30 contiene todo el cloruro ferroso procedente del cloruro férrico utilizado en lixiviación, del hierro disuelto que se encontraba en la calcopirita, y del hierro utilizado para la cementación del cobre. El punto importante para la economía de este procedimiento radica en la rege
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- neración del cloruro férrico. Para ello la disolución de cloruro ferroso se recoge en el tanque 39 en el que se adiciona una pequeña fracción de ácido clorhídrico. El cloruro ferroso se oxida a cloruro férrico mediante aire a presión producido por el compresor 41, en las autoclaves 40 en las que parte del hierro férrico se hidroliza a óxido produciéndose además evaporación de agua, con lo que se obtiene una pulpa formada por una disolución saturada de cloruro férrico y un sólido que es óxido férrico. El óxido férrico se separa mediante filtración en el filtro de vacío 42 y el líquido filtrado pasa al tanque agitado 43 en el que se reponen las pérdidas de Cl_3 Fe y ClH y, en definitiva, se ajusta en concentración para su reciclado al tanque 11. De esta forma, este proceso no consume prácticamente cloruro férrico.
- 5.
- 10.
- 15.

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento y la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las especificaciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
- 20.

- El solicitante se reserva el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la protección de la Propiedad Industrial.
- 25.

- Igualmente el solicitante se reserva el derecho de introducir en la presente invención cuantos perfeccionamientos sobre la misma puedan derivarse, mediante la solicitud de los correspondientes Certifi
- 30.



1312

cados de Adición en la forma señalada por la Ley.

N O T A

La Patente de Invención que se solicita por -
veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Le-
5. gislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO HIDROME-
TALURGICO PARA EL BENEFICIO DE MINERALES PIRITICOS COM-
PLEJOS", según las características esenciales de las -
siguientes:

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

10. 1ª.- Procedimiento hidrometalúrgico para el be-
neficio de minerales piríticos complejos, caracterizado
porque el mineral previamente molido se somete a un pro-
ceso de flotación en el que se obtiene un concentrado -
global de sulfuros metálicos no férreos, en forma tal -
15. que se logra un alto recobro en metales no férreos sin
perseguir una ley elevada en el concentrado.

20. 2ª.- Procedimiento hidrometalúrgico para el -
beneficio de minerales piríticos complejos, según la -
reivindicación 1ª, por la que el concentrado global de
sulfuros metálicos no férreos se somete a un tratamien-
to de lixiviación con una disolución de cloruros metáli-
cos, preferentemente de cloruro férrico, en el que se -
logra la solubilización de los valores metálicos y la -
producción de azufre elemental, sin que prácticamente -
25. sea atacada la ganga pirítica.

30. 3ª.- Procedimiento hidrometalúrgico para el -
beneficio de minerales piríticos complejos, según las -
reivindicaciones 1ª y 2ª por el que la pulpa producida
en la lixiviación con cloruro férrico, se filtra prefe-
rentemente en caliente y se lava en caliente con disolu



- ciones cada vez más diluidas en cloruros metálicos y finalmente con agua caliente, utilizando preferentemente un filtro continuo horizontal de vacío similar a los utilizados para separar el yeso del fosfórico en la fabricación de ácido fosfórico por vía húmeda.
5. 4ª.- Procedimiento hidrometalúrgico para el beneficio de minerales piríticos complejos, según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, por el que el azufre elemental producido en la lixiviación se recupera del residuo sólido producido en la filtración de la pulpa de lixiviación, mediante su repulpado en alcalí, su tratamiento en autoclave a temperatura superior a 120º C. durante un tiempo adecuado, preferentemente 1 hora, que lo funde y granula; y su tamizado, que lo separa de la pulpa residual en forma de granulos de azufre elemental de alta pureza.
10. 5ª.- Procedimiento hidrometalúrgico para el beneficio de minerales piríticos complejos, según las reivindicaciones 1ª, 2ª, y 3ª, por el que el plomo contenido en el líquido producido en la lixiviación con cloruro férrico una vez filtrado, se recupera por precipitación como sulfato de plomo y filtrado posterior, mediante la adición de un sulfato soluble o, preferentemente, ácido sulfúrico con lo que se obtiene un producto de plomo de alta pureza.
15. 6ª.- Procedimiento hidrometalúrgico para el beneficio de minerales piríticos complejos, según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª, por el que el cobre contenido en el líquido de lixiviación en cloruro férrico se recupera mediante cementación con chatarra de hierro fina produciéndose una cáscara de cobre de alta calidad.
- 20.
- 25.
- 30.



- 7^a.- Procedimiento hidrometalúrgico para el beneficio de minerales piríticos complejos, según las reivindicaciones 1^a, 2^a y 3^a, por el que el cinc contenido en el líquido de lixiviación con cloruro férrico se recupera mediante extracción líquido-líquido con un disolvente orgánico constituido por una amina terciaria disuelta en queroseno y su reextracción con agua, produciéndose una disolución acuosa de cloruro de cinc muy pura.
- 5.
10. 8^a.- Procedimiento hidrometalúrgico para el beneficio de minerales piríticos complejos, según las reivindicaciones 1^a, 2^a, 3^a y 7^a, por el que la disolución acuosa pura de cloruro de cinc se transforma en una disolución concentrada de sulfato de cinc mediante extracción líquido-líquido con un disolvente orgánico constituido por un cambiador catiónico líquido preferentemente un ácido carboxílico y su reextracción con el electrolito agotado de la electrolisis de cinc. Mediante la electrolisis clásica de la disolución concentrada de sulfato de cinc se produce cinc electrolítico de una pureza mayor del 99,95%.
- 15.
- 20.
25. 9^a.- Procedimiento hidrometalúrgico para el beneficio de minerales piríticos complejos, según las reivindicaciones 1^a, 2^a, 3^a, 4^a, 5^a, 6^a, 7^a y 8^a por el que la disolución acuosa de cloruro férrico necesaria para la lixiviación se regenera a partir del efluente líquido procedente de la recuperación del cinc que contiene cloruro ferroso, mediante su oxidación con aire a presión a alta temperatura e hidrolisis de parte de la sal férrica a óxido férrico en autoclave y subsiguiente
- 30.



filtración del óxido férrico formado.

10a.- "PROCEDIMIENTO HIDROMETALURGICO PARA EL BENEFICIO DE MINERALES PIRITICOS COMPLEJOS".

5. Según queda sustancialmente descrito en la presente Memoria que consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara y acompañada de dibujos.

Madrid, 10 AGO, 1972

- D. EDUARDO DIAZ NOGUEIRA.
- D. FEDERICO BARRIGA MATEOS.
- D. JOSE MANUEL REGIFE VEGA.
- D. FRANCISCO SIERRA GARCIA.
- D. ANGEL REDONDO ABAD.

10.

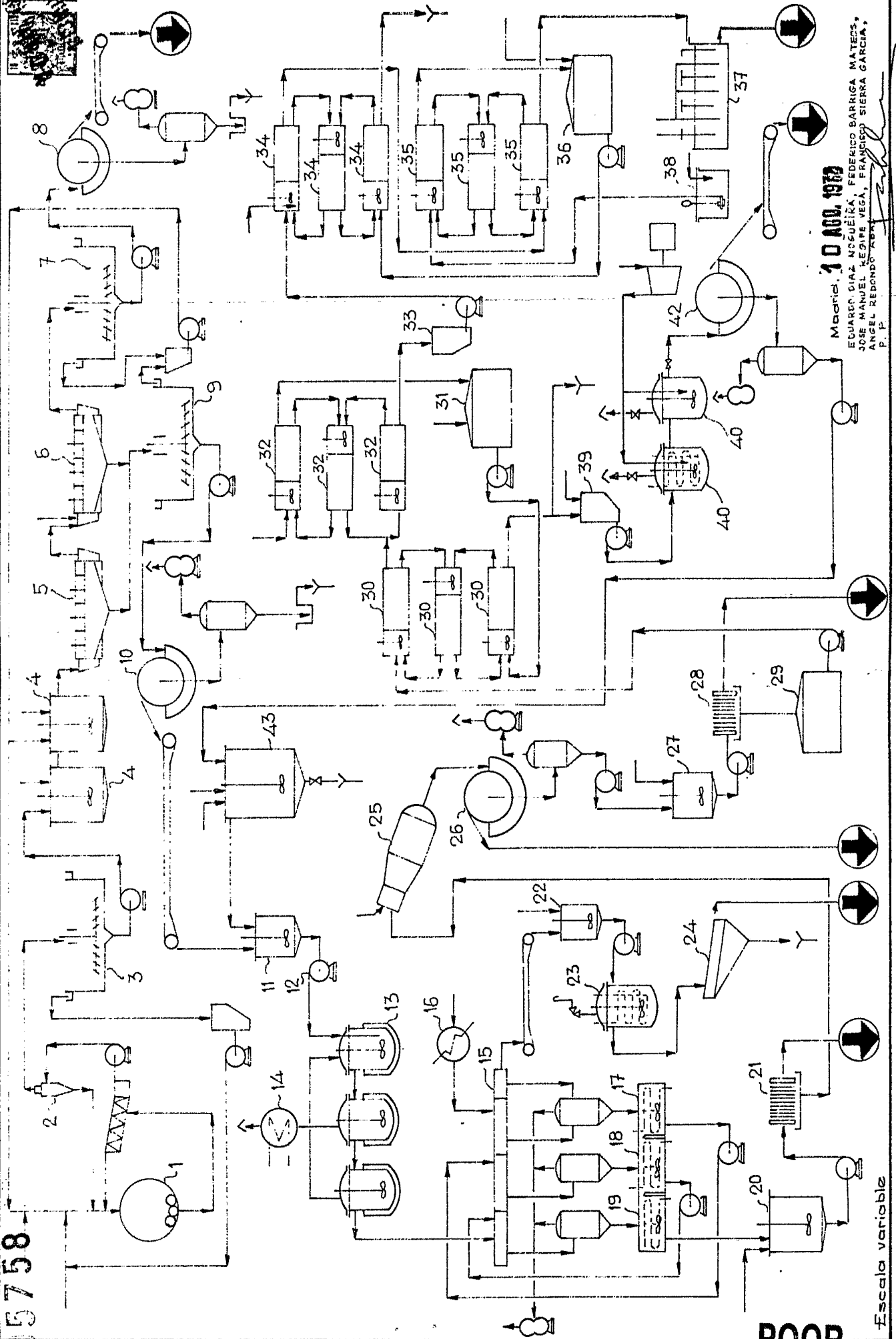
P. P.

EDUARDO DIAZ NOGUERA, FEDERICO BARRIGA MATEOS,
JOSE MANUEL REGIFE VEGA, FRANCISCO SIERRA GARCIA,
ANGEL REDONDO ABAD.

405758

405758

Hoja única



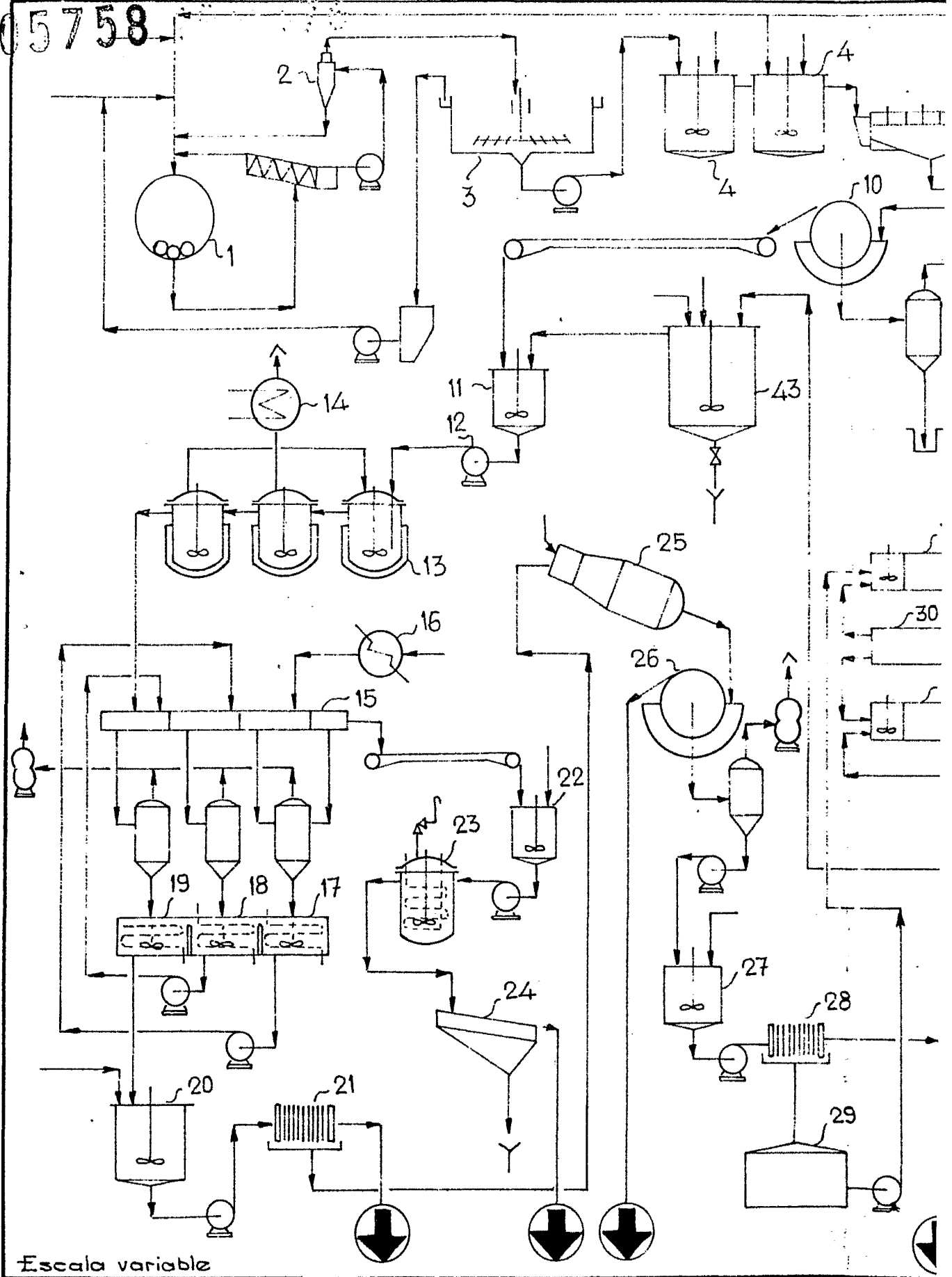
Madrid, 10 ABR. 1973
EDUARDO DIAZ NOGUERA, FEDERICO BARRIGA MATEOS,
JOSE MANUEL REGIFE VEGA, FRANCISCO SIERRA GARCIA,
ANGEL REDONDO ABAD.

Escala variable

POOR
QUALITY

EDUARDO DIAZ NOGUERA, FEDERICO BARRIGA MATEOS,
JOSE MANUEL REGIFE VEGA, FRANCISCO SIERRA GARCIA,
ANGEL REDONDO ABAD.

405758

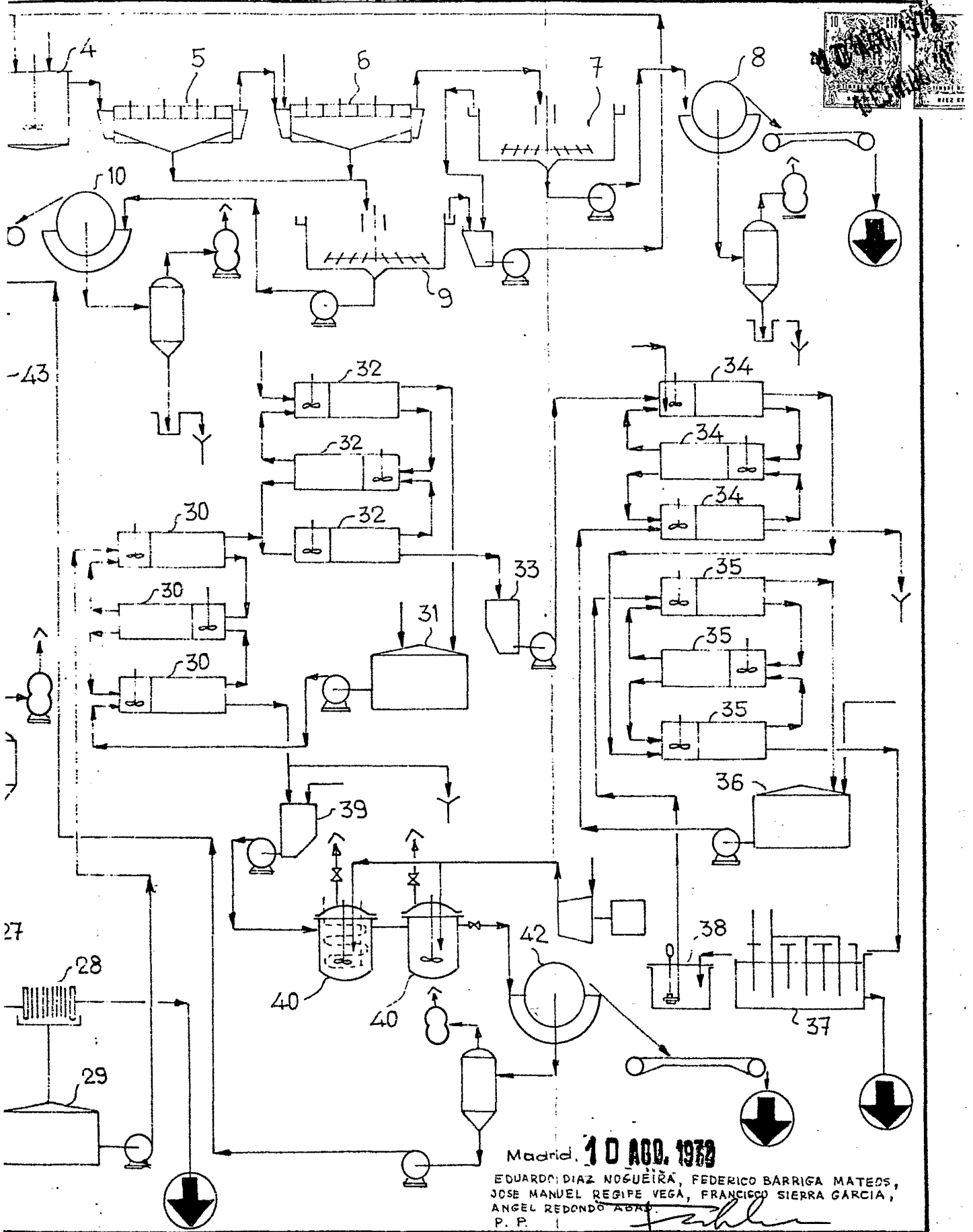


Escala variable

POOR
QUALITY

405758

Hoja única



Madrid. 10 AGO. 1978

EDUARDO DIAZ NOGUEIRA, FEDERICO BARRIGA MATEOS,
JOSE MANUEL REGIFE VEGA, FRANCISCO SIERRA GARCIA,
ANGEL REDONDO ABAS. P. P.

POOR
QUALITY