



6

PATENTE DE INVENCIÓN

415599

415599

Int. Cl.º C22B

MEMORIA DESCRIPTIVA

Sobre:

" PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACIÓN DE SULFUROS DE METALES NO FERREOS MEDIANTE MEZCLAS DE CLORURO, HIDROXIDO Y OXIDO FERRICOS "

Solicitantes: Don Eduardo DIAZ NOGUEIRA, de nacionalidad española, domiciliado en Madrid, Avda. del Mediterráneo nº 47;

Don Federico BARRIGA MATEOS, de nacionalidad española, domiciliado en Madrid, calle Doctor Esquerdo nº 59; y

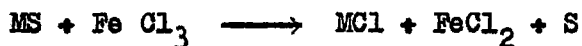
Don Angel REDONDO ABAD, de nacionalidad española, domiciliado en Madrid, calle Gabriel Ruiz nº 7.

Inventores: Los Solicitantes.

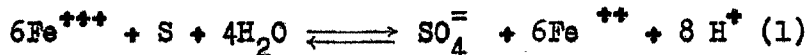
415599



La lixiviación de minerales que contienen mezclas de sulfuros metálicos, ordinariamente denominados minerales "complejos", como por ejemplo los típicos minerales sulfurados de cobre, cinc, plomo, plata, cadmio, bismuto, cobalto, tiene lugar de manera razonablemente satisfactoria mediante la utilización de solución de cloruro férrico como agente de solubilización. Esta tiene lugar a través de una reacción de óxido-reducción por la que los metales pasan a disolución, los sulfuros correspondientes pasan a azufre elemental, y la sal férrica es reducida a la sal ferrosa correspondiente:



Ocurre, sin embargo, una reacción secundaria, como consecuencia de la cual tiene lugar la producción de ácido y de ión sulfato, a consecuencia de la acción del ión férrico sobre el azufre elemental presente en el sistema reaccionante:



La presencia de elevada acidez y de sulfatos puede influir desfavorablemente en la ejecución de las etapas que siguen a la lixiviación, para la recuperación de los metales disueltos con resultados económicos satisfactorios.

Estas etapas pueden ser, cementación de cobre por chatarra de hierro y recuperación de cinc por cambio iónico; en cada una de las cuales es necesario efectuar la operación en condiciones de acidez controlada.

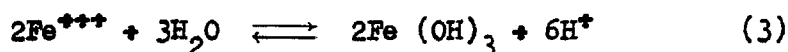
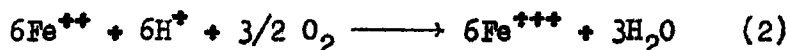
Por otra parte, es fundamental al procedimiento de lixiviación con cloruro férrico, el reciclaje de la solución férrea lixiviante para su utilización indefinida en ulteriores lixivitaciones, pues de lo contrario hay que renunciar a la obtención de resultados económicos.

415599



Para reutilizar la solución de cloruro ferroso que resulta de la operación de lixiviar, es necesario transformarla otra vez en solución de cloruro férrico. Uno de los procedimientos posibles es la oxidación con oxígeno a presión

5. en autoclave a temperatura elevada. Mediante esta acción energética se produce una solución mezcla de cloruro y de oxihidróxido férrico:



10. La presente invención está basada en el aprovechamiento del descubrimiento de estos dos fenómenos antagónicos que ocurren en las operaciones anteriormente descritas, uno, la reacción (1), en la que se desarrolla producción de ácido y otro, la reacción (2), en la que se origina consumo de ácido
15. siendo las reacciones (1) y (2) partes del conjunto de operaciones que integran el proceso desarrollado por nosotros para el beneficio de los elementos metálicos contenidos en los minerales complejos.

20. Así pues, es posible obtener rendimientos de extracción análogos a los conseguidos lixiviando con solución de cloruro férrico, cuando se utiliza solución lixiviante compuesta de mezcla de cloruro y oxihidróxido férrico en proporciones convenientes, con el ventajoso resultado de que el nivel de acidez del líquido de lixiviación es lo suficientemente bajo para poder proceder directamente a la etapa de cementación de cobre, sin gasto adicional de agente neutralizante (caliza, cal, sosa) para reducir dicha acidez. Este consumo sería inevitable en el caso de operar con solución de cloruro férrico puro, sin mezcla de oxihidróxido.

30. El modo operatorio de lixiviación antes descrito

4155096



para los minerales complejos, ha sido igualmente aplicado con éxito al concentrado de flotación global que se obtiene a partir de dicho mineral complejos mediante la técnica mineralúrgica convencional, como resultado de lo cual se

5. obtiene un producto cuyas leyes en metales son de 5 a 10 veces superiores respecto de las del mineral de partida.

El objetivo y el alcance de la presente invención se comprenderán mejor con la ayuda de la figura 1 que representa un modo específico de aplicación de la invención aunque no limitativo, en la que las etapas del proceso se identifican con números romanos y los flujos principales con números arábigos.

10.

Las distintas etapas del procedimiento que se va a describir con ayuda de la figura 1 son las siguientes:

- | | | |
|-----|----------------|------|
| 15. | Lixiviación | I |
| | Filtración | II |
| | Cristalización | III |
| | Cementación | IV |
| | Extracción | V |
| 20. | Reextracción | VI |
| | Electrolisis | VII |
| | Regeneración | VIII |

El mineral sulfurado o concentrado de flotación (flujo 1) se trata con solución férrica lixivante "regenerada" (flujo 2), consistente en una mezcla convenientemente

25. ajustada con cloruro e hidróxido férricos. El contenido de férrico total de la pulpa lixivante debe oscilar entre el 100 y el 150% de la proporción estequiométrica calculada con respecto a la concentración en metales no ferreos del

30. mineral o concentrado a tratar. La concentración total de

415599



ión férrico en la pulpa lixivante (flujo 2) debe estar comprendida entre 150 y 200 g/l preferentemente 170 g/l, estando una proporción del 10 al 30% del férrico en forma de oxihidróxido y el resto en forma de cloruro. La operación debe

5: realizarse a temperatura cerca a la de ebullición con lo que el tiempo de reacción oscila entre 120 y 240 minutos, según la granulometría del material ensayado.

Terminada la reacción de lixiviación se procede a filtrar en caliente (etapa II), con lo que se obtiene un líquido fértil (flujo 3) conteniendo los cloruros de los metales solubilizados, y un residuo sólido (flujo 4) que contiene el azufre formado y la parte del mineral insoluble como pirita, sílice, etc.

10:

El líquido fértil se enfría en la siguiente etapa (III) de cristalización con lo que cristaliza el cloruro de plomo (flujo 5) que se separa del líquido (flujo 6) por filtración o centrifugación.

15:

Sigue inmediatamente la cementación de cobre y plata (etapa IV), mediante chatarra de hierro (flujo 7) produciéndose una cáscara de cobre y plata (flujo 8).

20:

El líquido final de esta etapa (flujo 9) consistente en una disolución de cloruro de cinc y cloruro ferroso, se somete a un proceso de extracción con disolventes de cambio iónico (etapa V y VI). El cambiador iónico líquido (flujo 10) se introduce en la etapa de extracción (etapa V) de la que se obtiene una fase orgánica cargada de cinc (flujo 11), la cual se somete a reextracción (etapa VI). Como agente de reextracción se utiliza el electrolito de cinc agotado (flujo 12) procedente de la electrolisis. El resultado de esta etapa es una disolución de sulfato de cinc pu-

25:

30:

415599₆



ro (flujo 13) que se somete a electrólisis (etapa VII) produciéndose un cinc electrolítico de alta calidad. El líquido efluente (flujo 14) consiste en una disolución concentrada de cloruro ferroso.

- 5. La disolución de cloruro ferroso (flujo 14) se somete a la siguiente etapa (VIII) de "regeneración" que consiste en un proceso de oxidación con oxígeno a presión (flujo 16) en autoclave con acidez ajustada mediante la adición de ácido clorhídrico (flujo 15). Controlando los parámetros
- 10. presión de oxígeno, temperatura y acidez, se logra oxidar todo el hierro de ferroso a férrico y producir la cantidad de oxihidróxido férrico adecuada para lograr una pulpa férrica conveniente (flujo 2) para reciclar a la sección de lixiviación (etapa I) como agente lixivante, del mineral
- 15. sulfurado complejo. Esta pulpa férrica será, por lo tanto, utilizada en circuito cerrado continuamente para la lixiviación del material sulfurado polimetálico.

- 20. Dado que en la lixiviación y cementación se introduce hierro en solución, es necesario realizar una purga de parte de la disolución de cloruro ferroso (flujo 17) para mantener el balance de hierro en el sistema. Esta purga además sirve para eliminar las impurezas y mantener una concentración adecuada de las mismas en el líquido fértil.

- 25. La invención se ilustra a continuación con unos ejemplos no limitativos.

Ejemplo 1.

El mineral complejo empleado responde a la siguiente composición:

30.	Cu	1,37 %
	Zn	2,27 %

415599



Pb 1,38 %
 Ag 0,0044 %

5. Se mezclan 400 g. con solución regenerada conteniendo 131 g/l Fe⁺⁺⁺ en forma de cloruro y 19 g/l Fe⁺⁺⁺ en forma de oxihidróxido que representa un 12,6 % de Fe⁺⁺⁺ como hidróxido sobre el Fe⁺⁺⁺ total.

10. Se lixivia a temperatura de ebullición con reflujo, durante 180 minutos. Se filtra en caliente y lava con agua caliente. Se pesa el residuo de lixiviación después de seco y analiza.

	Peso g.	Riqueza %			Peso g.			Repartición %		
		Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb	Cu	Zn	Pb
Cabeza	400	1.33	2.27	1,18	5.32	9.08	5.12	100	100	100
Filtrado					4.68	7.98	4.87	88	88	95
15. Residuo	357	0.18	0.31	0.07	0.64	1.10	0.25	12	12	5

La acidez final del líquido de lixiviación es de 31,9 g/l, expresada como SO₄H₂.

Ejemplo 2.

20. Se repite el modo operatorio del ejemplo 1, variando solamente la proporción relativa de oxihidróxido correspondiente al 18,6% del férrico total. Los rendimientos de lixiviación obtenidos son:

25. Cu 89 %
 Zn 93 %
 Pb 93 %
 Ag 82 %

La acidez final del líquido de lixiviación es de 14,7 g/l. expresada como SO₄H₂.

415599



Ejemplo 3.

Se repite el modo operatorio de los ejemplos 1 y 2, estableciendo la proporción de oxihidróxido en 25.1 % del férrico total. Los rendimientos de lixiviación obtenidos son:

5.	Cu	85 %
	Zn	94 %
	Pb	93 %
	Ag	80 %

La acidez final del líquido de lixiviación es de 6,70 g/l.

10. expresada como H_2SO_4 .

Ejemplo 4.

Se repite el modo operatorio descrito en los ejemplos 1, 2, y 3 empleando concentrado de flotación global de la siguiente composición:

15.	Cu	6,10 %
	Zn	12,70 %
	Pb	4,00 %
	Ag	0,0150 %

y solución lixiviante conteniendo 20 % de oxihidróxido férrico sobre el férrico total. Los rendimientos de lixiviación obtenidos son:

20.	Cu	95 %
	Zn	96 %
	Pb	98 %
25.	Ag	85 %

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

30.

415599



Los solicitantes se reservan el derecho de extender esta demanda a los países extranjeros, reivindicando la misma prioridad de la presente solicitud al amparo del Convenio Internacional para la protección de la Propiedad Industrial.

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

N O T A

La Patente de Invención que se solicita por veinte años, para España, de acuerdo con la vigente Legislación, deberá recaer sobre: "PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACION DE SULFUROS DE METALES NO FERREOS MEDIANTE MEZCLAS DE CLORURO, HIDROXIDO Y OXIDO FERRICOS", según las características esenciales de las siguientes:

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

1º.- Procedimiento de lixiviación de sulfuros de metales no ferreos mediante mezclas de cloruro, hidróxido y óxido férricos, que comprende la mezcla íntima de una fase sólida que contiene dichos sulfuros metálicos con una pulpa líquida conteniendo cloruro y oxihidróxido férricos; el contacto íntimo entre ambas fases sólida y líquida con agitación y en caliente durante un tiempo adecuado para obtener finalmente una solubilización de los metales no ferreos en la fase líquida con rendimientos que correspondan a un óptimo económico para cada aplicación específica del invento.

2º.- Procedimiento de lixiviación de sulfuros de



- metales no ferreos mediante mezclas de cloruro, hidróxido y óxido férricos, según la reivindicación 1ª, en la que la fase sólida a lixiviar puede ser un mineral sulfurado complejo de uno o varios de los siguientes metales: cobre, cinc,
5. plomo, plata, cadmio, bismuto, cobalto, níquel y otros, o un concentrado obtenido a partir de dichos minerales mediante los procedimientos clásicos mineralúrgicos como flotación, separación magnética, etc.
- 3ª.- Procedimiento de lixiviación de sulfuros de
10. metales no ferreos mediante mezclas de cloruro, hidróxido y óxido férricos, según las reivindicaciones 1ª y 2ª, en la que la pulpa líquida lixivante contiene una concentración total de hierro en forma férrica equivalente a 150 ó 200 gramos de hierro por litro de pulpa, encontrándose una proporción del 10 al 30% del férrico total en forma de oxihidróxido, siendo el resto cloruro férrico.
- 4ª.- Procedimiento de lixiviación de sulfuros de metales no ferreos mediante mezclas de cloruro, hidróxido y óxido férricos, según las reivindicaciones 1ª, 2ª y 3ª,
20. en la que la relación de pulpa lixivante a fase sólida a lixiviar se ajusta de tal forma que la cantidad de hierro férrico total empleado esté comprendida entre el 100 y el 150 % de la cantidad estequiométrica teórica requerida por la composición en metales no ferreos del metanol a lixiviar.
- 5ª.- Procedimiento de lixiviación de sulfuros de metales no ferreos mediante mezclas de cloruro, hidroxido y óxido férricos, según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª y 4ª, en la que la temperatura a la que se efectua dicha operación está comprendida entre 80 y 110°C próxima a la de
25. ebullición de la mezcla.
- 30.

415599



5, 6ª.- Procedimiento de lixiviación de sulfuros de metales no ferreos mediante mezclas de cloruro, hidróxido y óxido férricos, según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª, 4ª y 5ª en la que la granulometría del material a lixiviar es similar a la que ordinariamente se requiere para la flo- tación de sus especies mineralógicas, equivalente a un tamaño de partícula en el que las especies mineralógicas de interés se encuentren total o parcialmente liberadas.

10, 7ª.- Procedimiento de lixiviación de sulfuros de metales no ferreos mediante mezclas de cloruro, hidróxido y óxido férricos, según las reivindicaciones 1ª, 2ª, 3ª, 4ª, 5ª y 6ª, en la que, una vez separados los metales no ferreos del líquido de lixiviación mediante las técnicas hidrometalúrgicas adecuadas (cristalización, cementación, 15, extracción con disolventes, electrolisis, etc.), la pulpa lixivante se prepara a partir del efluente líquido del proceso que consiste en una disolución de cloruro férrico, mediante su oxidación en autoclave con oxígeno a presión al estado férrico a una temperatura adecuada; la propor- 20, ción conveniente de oxihidróxido férrico a cloruro férrico en la pulpa se logra mediante el ajuste de la acidez inicial con la adición de ácido clorhídrico.

25, 8ª.- PROCEDIMIENTO DE LIXIVIACION DE SULFUROS DE METALES NO FERREOS MEDIANTE MEZCLAS DE CLORURO, HIDROXIDO Y OXIDO FERRICOS.

Según queda sustancialmente descrito en la pre-

.../...

415599 6 JUN 1973



sente memoria, que consta de doce hojas, escritas a máquina por una sola cara y dibujos.

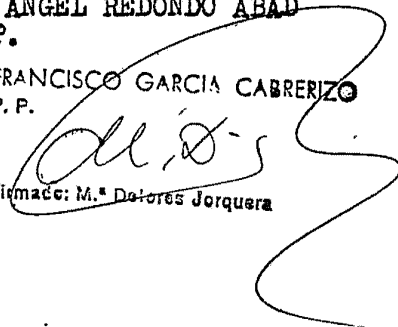
Madrid, 6 de Junio de 1973

Don EDUARDO DIAZ NOGUEIRA;

Don FEDERICO BARRIGA MATEOS y

Don ANGEL REDONDO ABAD
P. P.

FRANCISCO GARCIA CABRERIZO
P. P.

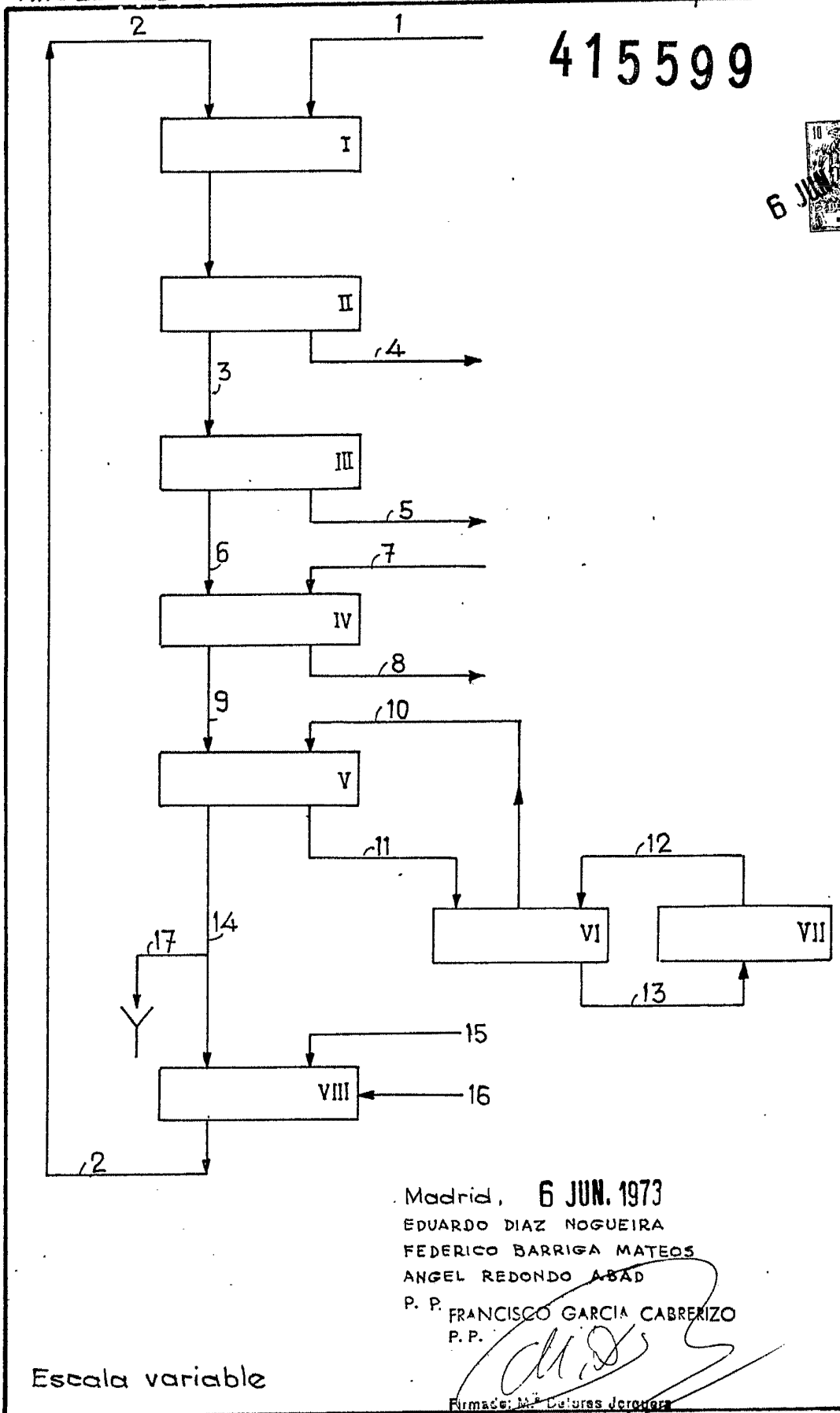

Firmado: M.ª Dolores Jorquera



EDUARDO DIAZ NOGUEIRA
FEDERICO BARRIGA MATEOS
ANGEL REDONDO ABAD

Hoja única

415599



Escala variable