



430503

PATENTE DE INVENCION

Ref. Case S.G. 280.

C21B

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA TRATAR SULFUROS METALICOS
CONTENIENDO HIERRO.

=====

Solicitante: SHERRITT GORDON MINES LIMITED Y COMINCO LTD.,
entidades canadienses, residentes: la 1ª en: 2800 Com-
merce Court West, Toronto, Ontario, Canadá, y la 2ª en
200 Granville Square, Vancouver, British Columbia, Canadá.

=====

Este invento se refiere a un proceso hidro-
metalúrgico para el tratamiento de sulfuros metálicos
conteniendo hierro, tales como sulfuros metálicos pirí-
ticos conteniendo valores metálicos no ferrosos, para
la recuperación por separado de dichos valores metáli-



cos no ferrosos y valores de azufre, mediante el cual los valores de azufre se pueden producir selectivamente como azufre elemental ó en forma de ácido sulfúrico para abastecer las necesidades de ácido del proceso de elaboración.

5 Se conocen muchos procedimientos para la extracción hidrometalúrgica de valores metálicos deseados y azufre a partir de materiales de sulfuro. Estos procedimientos hidrometalúrgicos suelen comprender la lixiviación de concentrados de mineral a temperaturas elevadas y a grandes presio-
10 nes en presencia de un oxidante en un medio ácido, por lo que los valores metálicos no ferrosos se pueden extraer por disolución y el azufre se puede separar en forma elemental. Los inconvenientes graves de estos procedimientos conocidos
15 son las dificultades que se encuentran para disolver sulfuros de cobre y de hierro piríticos y para separar los compuestos de hierro precipitados de los metales preciosos y metales no ferrosos disueltos. En la mayoría de los procedimientos cono-
20 cidos, los minerales tales como la calcopirita y la pirita no son directamente solubles ó exigen condiciones estrictas de lixiviación por lo que estos procedimientos resultan anti-
económicos.

 Por consiguiente, el objeto principal del presente invento es proporcionar un procedimiento hidrometalúrgico pa-
25 ra el tratamiento de sulfuros metálicos piríticos que contie-
nen pirita, calcopirita, bornita, pirrotita y otros, y que se caracteriza porque los valores de hierro y metales no fe-
rrosos se activan para extracción selectiva y recuperación por separado.

 Otro objeto importante del invento es proporcionar
30 un procedimiento hidrometalúrgico prácticamente cerrado y



5 autónomo para el tratamiento de los sulfuros piríticos mencionados, que se caracteriza porque los valores de azufre se pueden producir en una forma controlable como azufre elemental ó en forma de ácido sulfúrico para satisfacer las necesidades de ácido del proceso de elaboración y para evitar prácticamente la descarga de gases con contenido en azufre a la atmósfera.

10 Otro objeto importante del invento es proporcionar un procedimiento que permite la separación en masa selectiva de valores de hierro de los sulfuros metálicos piríticos para que se pueda recuperar después los sulfuros metálicos no ferrosos en forma enriquecida y activada con las consiguientes economías en los costes de explotación y de inversión.

15 Otro objeto importante del presente invento es proporcionar un procedimiento para el tratamiento de sulfuros de cobre piríticos para la recuperación de valores de cobre y metales preciosos junto con sulfuros metálicos tales como sulfuro de zinc, cobalto y níquel y molibdenita.

20 Por consiguiente, el procedimiento del invento se puede describir en términos generales como sigue: Los minerales y concentrados de sulfuros metálicos piríticos se activan térmicamente calentando y reduciendo en secuencia dichos sulfuros en un flujo en contracorriente de un gas prácticamente antioxidante y un gas reductor, respectivamente, en un reactor, por lo que los productos de reacción del gas reductor y los sulfuros, junto con azufre lábil liberado, se hacen entrar en combustión de una forma controlable con oxígeno para satisfacer las necesidades de calor del proceso de activación térmica y para convertir los valores de azufre en gas
30 SO_2 . La mayor parte del hierro sulfídrico presente en los



sulfuros se convierte en una forma lixiviable por ácido y los valores metálicos no ferrosos se activan y se vuelven idóneos para una lixiviación de oxidación con ácido. Los sulfuros activados de éste modo se someten a lixiviación ácida en ácido sulfúrico acuoso para la producción de sulfato ferroso y desprendimiento de gas H_2S que se separan del residuo de sulfuro sólido que contiene valores metálicos no ferrosos concentrados. El sulfato ferroso se oxida y se hidroliza para precipitar el hierro, que se separa del sistema, y para regenerar ácido sulfúrico que se recicla a la lixiviación ácida. Por lo menos una parte del gas SO_2 procedente de dicha etapa de calentamiento, y por lo menos una parte del H_2S procedente de la lixiviación ácida se convierte en ácido sulfúrico para satisfacer las exigencias de ácido del proceso de elaboración, y el SO_2 restante se combina y se hace reaccionar catalíticamente con H_2S restante para producir azufre elemental.

El residuo de sólidos procedente de la lixiviación ácida, que contiene cobre enriquecido y otros valores metálicos no ferrosos, puede someterse directamente a una lixiviación de oxidación ácida en ácido sulfúrico acuoso donde los valores de cobre entran en solución como un licor de sulfato de cobre fecundo que se purifica y se somete a recuperación de cobre por extracción electrolítica ó reducción con hidrógeno. El residuo de lixiviación de oxidación restante se puede elaborar adicionalmente para obtener azufre elemental y un concentrado que contiene metales preciosos y cualquier molibdeno presente en los sulfuros de alimentación.

Como variante, el residuo de sólidos procedente de lixiviación ácida puede someterse a lixiviación de activa-



5 ción húmeda con sulfato de cobre, antes de la lixiviación de oxidación ácida, para la activación adicional y selectiva de valores de cobre y para la disolución de valores de hierro y ciertos valores metálicos no ferrosos, tales como zinc, níquel y cobalto, para su ulterior recuperación.

El procedimiento se describe a continuación con relación al dibujo adjunto que ilustra esquemáticamente sus fases.

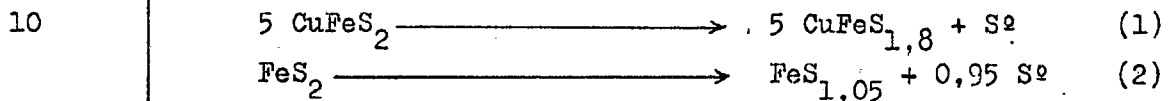
10 Los minerales y concentrados apropiados para el tratamiento de recuperación de valores metálicos no ferrosos puede consistir en sulfuros de cobre piríticos de grado inferior, como los concentrados de grado inferior de bornita, calcopirita y mezclas de los mismos con pirrotita y pirita, y puede contener metales preciosos y otros valores metálicos
15 tales como sulfuros de zinc, cobalto, níquel y plomo y molibdenita, así como pequeñas cantidades de arsénico, antimonio, selenio, telurio y estaño.

20 El tamaño de partícula del concentrado ha demostrado no ser un factor crítico para una elaboración con éxito, siendo el grado normal de trituración necesario para la beneficiación normalmente satisfactoria para la activación y lixiviación rápidas.

25 El concentrado (c) se alimenta a la fase 1 de activación térmica que consiste en una operación bistápica de calentamiento y reducción, que se lleva a cabo preferiblemente en un reactor de contracorriente, por ejemplo un horno de tostación vertical de soleras múltiples. El concentrado se alimenta a una zona de calentamiento en la parte superior del reactor y desciende a través de las soleras en contracorriente con un flujo ascendente de un gas inerte caliente ó
30

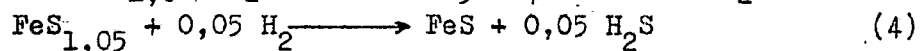
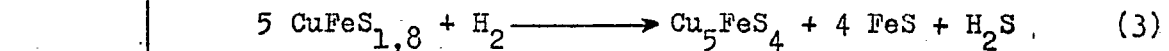


prácticamente antioxidante, que se describirá a continuación, donde la temperatura del concentrado se eleva a una temperatura del orden de aproximadamente 550° C. hasta una temperatura que no excede del punto de fusión del concentrado, preferiblemente de unos 650 a unos 800° C. Calentando el concentrado de cobre a esta gama de temperaturas se produce una descomposición térmica de los sulfuros piríticos con la liberación de azufre lábil. Las reacciones pueden expresarse, por ejemplo como siguen:



Se comprenderá que la composición exacta y particularmente el contenido en azufre de los sulfuros deslabilizados, puede variar y depende de las condiciones del proceso.

15 Los sulfuros deslabilizados descienden entonces a través de una zona de reducción del horno de tostación que tiene un flujo ascendente en contracorriente de un gas reductor capaz de aceptar azufre, por ejemplo hidrógeno, ó un gas con contenido en hidrógeno por ejemplo gas de síntesis de amoníaco, gas natural reformado ó metano, que reacciona con los sulfuros deslabilizados a temperaturas dentro de la gama de aproximadamente 550° C. hasta una temperatura que no exceda del punto de fusión del concentrado, preferiblemente desde unos 650 a 800° C. para formar una mezcla del tipo de bornita-pirrotita, como sigue:



25 El sulfuro de cobre hierro formado según la reacción (3) tiene la fórmula empírica aproximada de la bornita pero su composición real semeja una mezcla de material del

30



- 7 -

tipo de la bornita y sulfuro ferroso y cuproso. La pirrotita formada según las reacciones (3) y (4) se puede lixiviar fácilmente con ácido.

5 Hemos descubierto que la utilización adecuada del hidrógeno en la zona de reducción se puede conseguir por con tacto en contracorriente del hidrógeno con los sulfuros de la bilizados.

10 El H_2S producido se eleva en la zona de calentamiento mencionada para mezclarse con aire ó un gas que contiene oxígeno en cantidad sólomente suficiente, v.g., una cantidad de oxígeno prácticamente estequiométrica, para la combustión controlada del H_2S , H_2 y azufre lábil con el fin de formar SO_2 y H_2O que se descargan de la zona de calentamiento, y para abastecer las necesidades de calor de la zona de calenta-
15 miento. El H_2S procedente de una lixiviación ácida ulterior puede introducirse, si se desea, según indica la línea de rayas 18 en el dibujo, a la zona de calentamiento para suplementar las necesidades de calor cuando se elaboran sulfuros metálicos de bajo contenido en pirita. En el caso de una tem-
20 peratura en exceso, dicha temperatura de los sólidos se puede regular por inyección de agua, eliminando gases combustibles, tales como H_2 , H_2S y vapores de azufre, ó inyectando aire en puntos próximos al extremo de descarga gaseosa del reactor.

25 Es importante que los sólidos en la zona de calentamiento se mantengan en un estado virtualmente neutro ó parcialmente reductor para evitar la formación de óxidos metálicos.

30 La atmósfera en la zona de calentamiento y de delatización se mantiene tan sólo suficientemente oxidante aña



diendo, por ejemplo, sólomente aire suficiente ó un gas que contenga oxígeno para permitir la combustión de los gases combustibles y el azufre lábil, y para calentar el concentrado a las temperaturas convenientes de deslabilización y reducción. La atmósfera en la zona de calentamiento se define como preferiblemente neutra en esencia ó parcialmente reductora con relación a los sólidos sometidos al tratamiento y que contiene menos del 5 % en volumen de oxígeno.

Es importante en las zonas de calentamiento y reducción que el concentrado no se caliente a una temperatura en la que pueda ocurrir un fenómeno con la sintetización y formación de puentes. Aglomerando la carga de alimentación antes de introducirla en la fase de activación térmica, por ejemplo formando nódulos ó briquetas de material, se pueden llevar a cabo la activación térmica a una temperatura elevada mientras se reduce al mínimo la sinterización y formación de puentes. Hemos averiguado que se puede conseguir un control bastante preciso de la temperatura y mantenerse dicho control añadiendo cantidades controladas de aire a intervalos a lo largo de la zona de calentamiento del reactor. Por ejemplo, se puede establecer una temperatura del concentrado de aproximadamente 700° C. añadiendo de una forma selectiva aire ú otro gas que contenga oxígeno a lo largo de la zona de calentamiento, de modo que la atmósfera gaseosa se caliente a una temperatura que no exceda de 770° C. La utilización de gas hidrógeno y la solubilidad en ácido de los valores de hierro resultantes, se reduce a temperaturas mas bajas y, por lo tanto, es conveniente mantener la temperatura del concentrado, durante la activación térmica, lo mas elevada posible sin que ocurra el fenómeno citado anteriormente. Parte del



As, Sb y Se presentes en el concentrado se volatilizan en la fase de activación térmica.

Un concentrado de cobre nodulizado normal, que da un análisis del 23,4 % cobre, 30,2 % hierro, 4,8 % zinc y 35,0 % azufre, se elaboró de una forma continua en un horno de tostación de soleras múltiples calentando el concentrado en una zona de calentamiento superior del horno por combustión controlada de hidrógeno y productos de reacción gaseosos descritos anteriormente, con aire, para conseguir temperaturas en las soleras que oscilaban de 640 a 735° C. El concentrado caliente descendía a través de una atmósfera de hidrógeno con un tiempo total de residencia de 30 minutos. Unas muestras de los sólidos de descarga se sometieron a lixiviación ácida, que se describirá mas adelante, dando por resultado extracciones de hierro que aumentaban según se elevaban las temperaturas, y según se indica en la Tabla 1.

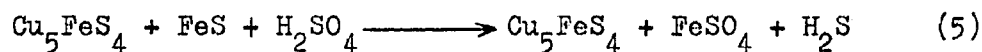
Tabla 1

<u>Prueba</u>	<u>Promedio de temperatura de las soleras ° C.</u>	<u>% de extracción de Fe</u>
1	640	56
2	700	63
3	705	73
4	735	83

El concentrado térmicamente activado se alimentó a una lixiviación ácida 2 donde se mezcló con una solución que contenía aproximadamente de 60 a 300 gpl de ácido sulfúrico libre, preferiblemente en una cantidad que alcanzaba hasta aproximadamente el 20 % en exceso de las necesidades estequiométricas.



métricas, para convertir hierro en FeSO_4 , a una temperatura del orden de la temperatura ambiente hasta unos 200°C . De preferencia, la lixiviación se lleva a cabo a una temperatura del orden de 30 a 100°C . a presión atmosférica, durante un período de tiempo suficiente para lixiviar desde aproximadamente el 60 hasta aproximadamente el 90% de hierro como FeSO_4 , según representa la ecuación general que sigue:



El contenido de ácido libre de la solución final se reduce a aproximadamente 15 gpl, normalmente desde un contenido inicial de aproximadamente 130 gpl, antes de que cese la lixiviación de hierro, para producir una solución que contiene aproximadamente de 50 a 90 gpl de hierro como FeSO_4 . Esta separación en masa del hierro deja un residuo de lixiviación agotado de hierro que contiene cobre y hierro en una relación molar de aproximadamente $1 : 1$, normalmente del orden de aproximadamente $2 : 1$ a $15 : 1$, que es idónea para una lixiviación de oxidación ácida. La temperatura no es un factor crítico dentro de la gama de preferencia una vez que se ha iniciado la reacción, siendo necesaria normalmente una temperatura de aproximadamente 30 a 40°C . para iniciar la reacción, y teniendo en cuenta que las temperaturas superiores a 100°C . reducen la solubilidad del FeSO_4 .

Para controlar la formación de espuma, la reacción puede moderarse por adición lenta de ácido ó mediante el empleo de lixiviación dietápica en contracorriente. Si fuera necesario, se pueden emplear rompedores de espuma mecánicos. La lixiviación dietápica en contracorriente es también prefe



5 rible en el sentido de que mejora la extracción de hierro y
 el licor de FeSO_4 tiene baja acidez que es conveniente para
 la fase ulterior de precipitación del hierro. La primera eta
10 pa se realiza en un filtrado procedente de la segunda etapa.
 ó fase que contiene aproximadamente de 60 a 150 gpl de ácido
 sulfúrico libre y aproximadamente 60 gpl de Fe durante un
 tiempo suficiente para obtener una extracción de hierro del
 orden de aproximadamente el 60 al 70 % del hierro lixiviable
 con ácido, con un contenido en hierro en el filtrado de apro
15 ximadamente 80 a 90 gpl y ácido libre de aproximadamente 1 a
 5 gpl. El residuo de sólidos de la primera etapa se carga a
 la segunda etapa donde se pone en contacto con ácido sulfúri
 co generado en otras fases del proceso de elaboración que se
 describirán, conteniendo en exceso de 200 gpl de ácido sulfú
20 rico libre. La suspensión acuosa espesa se hace reaccionar
 durante un tiempo suficiente para extraer el resto del hie
 rro lixiviable con ácido y el filtrado se recicla a la lixi
 viación de la primera etapa.

 El filtrado procedente de la primera etapa se ali
25 menta a una fase de separación de hierro y regeneración de
 ácido. El residuo procedente de la segunda etapa es apropia
 do para una ulterior lixiviación de oxidación ácida, ó si
 fuera necesario, para una fase de lixiviación de activación
 húmeda anterior a la lixiviación de oxidación ácida para se
30 parar hierro adicional y conseguir una solución exenta de co
 bre idónea para separar zinc y controlar la acumulación de
 zinc en el sistema.

 Las muestras de sólidos de descarga del horno de
 tostación, activadas térmicamente según se ha descrito ante
35 riormente, se emplearon para una nueva pasta con agua y áci



do sulfúrico concentrado, equivalente a una relación molar de H_2SO_4 : Fe de 1,8 : 1,0, y se añadieron por etapas para simular lixiviaciones atmosféricas biotópicas que alcanzaban un período de una hora. La temperatura se mantuvo a unos 100° C. Se obtuvieron extracciones de hierro de hasta el 81,3 % con relaciones molares de cobre a hierro en el residuo de aproximadamente 4 : 1.

El sulfuro de hidrógeno procedente de la reacción de lixiviación ácida y SO_2 en los gases de salida procedentes de la zona de calentamiento de activación térmica, se utilizaron en varias etapas del procedimiento, convirtiéndose el exceso en azufre elemental. Partes del H_2S y SO_2 se alimentan a una planta de ácido 3, bien conocida en esta rama de la industria, para la producción de ácido sulfúrico, después de la combustión del H_2S , en cantidad suficiente para satisfacer las necesidades de ácido del proceso de elaboración. El exceso de H_2S y SO_2 se alimenta a una planta de Claus 4, también bien conocida en esta rama de la industria, para reacción catalítica y producción de azufre elemental que es estable y relativamente inerte y, por lo tanto, idóneo para almacenamiento ó transporte. El H_2S sin convertir de la planta Claus se hace entrar en combustión para formar SO_2 y se alimenta a la planta de ácido. Se emplea una pequeña cantidad de SO_2 en la reducción de hierro férrico, según se describirá, y se pueden utilizar pequeñas cantidades de H_2S en la activación térmica y la precipitación de zinc, cobalto y níquel, según sea necesario.

El licor de lixiviación ácida que contiene de 50 a 90 gpl de hierro como $FeSO_4$ y de 5 a 60 gpl de H_2SO_4 libre, se alimenta a la fase de oxidrólisis 5 donde se precipita el



5 hierro de la solución en una operación de oxidación y de hidrólisis monoetápica y se produce ácido sulfúrico. De preferencia se precipitan compuestos de hierro del tipo de la jarosita. Se añade amoníaco ó un compuesto de amonio ó metal alcalino al licor de lixiviación en una cantidad del 50 al 120 %, preferiblemente del 80 al 100 % aproximadamente, de las necesidades estequiométricas, junto con un gas portador de oxígeno que proporciona una presión parcial del oxígeno del orden de aproximadamente 3,51 a 14,06 Kg/cm², preferiblemente 10,54 Kg/cm². Se mantiene una temperatura por encima de unos 140° C., preferiblemente entre 140 y 230° C., y se deja que prosiga la hidrólisis de hierro en presencia de cationes tales como amonio, sodio ó potasio por espacio de 30 a 90 minutos para producir jarosita ($[A Fe_3 (SO_4)_2 (OH)_6]$ donde A = NH₄⁺, Na⁺ ó K⁺) y ácido sulfúrico diluido. La solución de ácido sulfúrico que contiene algo de hierro residual se recicla a la fase de lixiviación ácida después de la reducción del hierro férrico al estado ferroso con SO₂ en la fase 6. La reducción se lleva a cabo según métodos bien conocidos a una temperatura de aproximadamente 70 a 80° C. a presión atmosférica.

20 Un licor de lixiviación, que contiene 3,7 gpl de cobre, 51,3 gpl de hierro y 23,0 gpl de ácido sulfúrico libre, al que se ha añadido un 90 % de la cantidad estequiométrica de ión NH₄⁺ (como NH₄OH) necesaria para formar jarosita amónica, se somete a hidrólisis calentando con agitación en un recipiente de presión a una temperatura mantenida a 180° C. bajo una presión parcial de oxígeno de 12,65 Kg/cm². El promedio de tiempo de residencia de la solución en el recipiente de presión es de 42 minutos. El filtrado del produc



to resultante da un análisis de 2,5 gpl de cobre, 3,8 gpl de hierro y 36,2 gpl de ácido sulfúrico. Los sólidos dan un análisis de $< 0,1 \%$ de cobre, $34,7 \%$ de hierro y $13,1 \%$ de azufre total.

5 Las fases de activación térmica y lixiviación ácida, con producción integrada de azufre elemental y ácido sulfúrico, y oxidrólisis del licor FeSO_4 para la producción de ácido sulfúrico y separación de la mayor parte del hierro del sistema, forman un sistema esencialmente cerrado que se
10 puede equilibrar fácilmente para cumplir con las necesidades de ácido y de calor del proceso de elaboración con un exceso de azufre producido en forma elemental estable sin descarga de vapores y gases nocivos a la atmosfera.

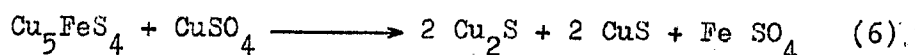
15 El residuo de sólidos de la lixiviación ácida puede alimentarse directamente a una lixiviación de oxidación ácida 7, ó alimentarse opcionalmente a una fase de lixiviación de activación húmeda 8 indicada por las líneas de rayas en el dibujo, si los residuos de lixiviación ácida contienen, además de valores de cobre, cantidades significantes de zinc,
20 plomo, níquel y cobalto e hierro residual. En la lixiviación 8, la cantidad total de hierro que se puede separar de una forma selectiva del proceso de elaboración puede aumentar sensiblemente, y se puede facilitar la recuperación de metales preciosos del residuo de lixiviación debido a la separación
25 del hierro, los valores de cobre se concentran mas, y se puede tener control sobre la acumulación de zinc en el proceso de elaboración, que es el metal presente mas común, por precipitación del zinc disuelto en una fase ulterior, según resultará evidente en el transcurso de esta descripción.

30 En la lixiviación de activación húmeda 8, el resí-



5 duo de sólidos de la lixiviación ácida se hace reaccionar con una solución ácida de sulfato de cobre para reemplazar con cobre el hierro residual y cualquier valor de zinc, plomo, níquel y cobalto presentes en los sólidos residuales con producción de sulfuro de cobre activado, sulfato de plomo y una solución de sulfato ferroso y un sulfato de cualquiera de dichos valores de zinc, níquel y cobalto presentes. Por ejemplo, el hierro en el material a modo de bornita se reemplaza por cobre de la solución CuSO_4 ácida según la ecuación siguiente:

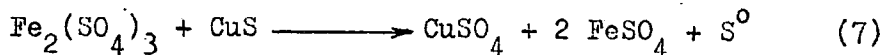
10



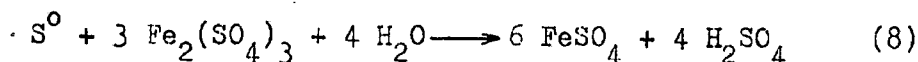
15 El hierro se separa del residuo de lixiviación ácida hasta un nivel del 2 al 10 % Fe en los sulfuros de cobre activados, con una utilización de cobre correspondiente a una relación molar de Cu (precipitado)/Fe(solubilizado) próxima a la unidad.

20 La lixiviación de activación húmeda se efectúa a una temperatura del orden de aproximadamente 140 a 200° C., preferiblemente unos 160° C., bajo presión autógena y a un pH de aproximadamente 0,5 a 2, con una parte de la solución ácida de CuSO_4 de la fase de lixiviación de oxidación ácida 7. La solución ácida de CuSO_4 contienen de 20 a 100 gpl de Cu, de aproximadamente 3 a 15 gpl de Fe, de aproximadamente 25 5 a 35 gpl de H_2SO_4 y aproximadamente 20 gpl de Zn.

30 El hierro férrico en la solución de alimentación a la lixiviación de activación húmeda puede dar lugar a la formación de azufre elemental según ejemplifica la ecuación siguiente:

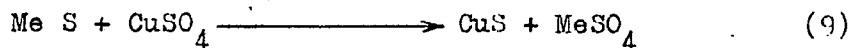


El azufre elemental reacciona además para producir ácido sulfúrico según se ejemplifica una de diversas reacciones:



El sulfato de cobre formado según la ecuación (7) debe recuperarse ulteriormente y el ácido sulfúrico generado según la reacción (8) se suma indeseablemente a la acidez del sistema. La cantidad de hierro férrico alimentada a la lixiviación de activación húmeda deberá mantenerse, por lo tanto, en un mínimo para evitar la disolución de cobre y la producción de ácido en exceso.

Las reacciones que comprenden sulfuros de Zn, Pb, ni y Co tienen lugar también como sigue:



donde Me = Zn, Pb, Co ó Ni. Estas reacciones, que consumen una cantidad de CuSO_4 dependiente de la cantidad de los sulfuros presentes, proporcionan un medio eficaz para la disolución y recuperación ulterior ó separación de Zn, Co y Ni del sistema mientras que el Pb se precipita como su sulfato. Por ejemplo, los concentrados de cobre contienen frecuentemente esfalerita que se lixivia al menos parcialmente en la etapa de lixiviación de activación húmeda 8.

El residuo de sólidos de la lixiviación ácida anterior se mezcla con solución de sulfato de cobre ácida que contiene 70 gpl de cobre como sulfato de cobre y se agita en



un recipiente cerrado durante una hora a una temperatura de 160° C. La cantidad de cobre obtenida en solución es equivalente a una relación molar de cobre a hierro de 1,04 : 1, ó una relación molar de cobre a hierro mas zinc de 0,85 : 1.

5 El producto de sólidos separados de la solución da un análisis del 55,7 % cobre, 7,15 % hierro, 2,58 % zinc y 23,9 % total de azufre, indicando extracción de hierro y zinc del residuo de sólidos del 54,7 % y 39,9 %, respectivamente. La extracción de hierro combinado en las lixiviaciones ácida y de activación húmeda es del 87,2 % y la extracción de zinc combinado de estas lixiviaciones es del 70 %.

10 La solución procedente de la lixiviación de activación húmeda 8 es un licor de FeSO_4 prácticamente exento de cobre de la que después se arranca zinc en la fase de precipitación de zinc 9 donde se mantiene una presión parcial de H_2S del orden de aproximadamente 2,10 a 7,03 Kg/cm^2 , preferiblemente unos 7,03 Kg/cm^2 , a una temperatura que va desde la temperatura ambiente a unos 100° C., para precipitar el zinc, como un concentrado de ZnS . La separación de zinc de la solución se reduce al aumentar la acidez. Una temperatura de aproximadamente 70° C., una temperatura normal de operación, y la acidez producida por contenidos de ácido libre del orden de aproximadamente 20 a 40 gpl de ácido sulfúrico, son aceptables para la separación de zinc. El licor de FeSO_4 ácido remanente, que contiene menos de aproximadamente 2 gpl Zn, se devuelve a lixiviación ácida para captar mas hierro como FeSO_4 , ó, como variante, se alimenta a oxidrólisis 5 para separación de hierro, segun indica la línea de rayas 20 en el dibujo. El cobalto y níquel en la solución de la lixiviación de activación húmeda 8 no se precipita con H_2S en las condi-

15

20

25

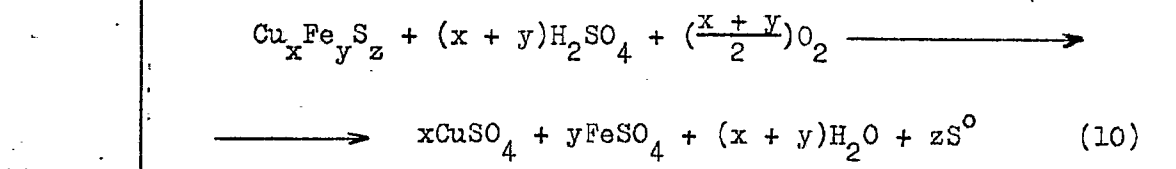
30



5 ciones mantenidas en la fase de precipitación de zinc 9; por lo tanto, se puede conseguir una separación virtualmente completa. Si se desea, el níquel y el cobalto se pueden precipitar de la solución residual desde la fase de precipitación de zinc elevando la temperatura de la solución por ejemplo hasta 150° C., preferiblemente una temperatura del orden de 100 a 150° C., y manteniendo una presión parcial de H₂S de aproximadamente 7,03 Kg/cm². Se recupera un concentrado de sulfuro de cobalto y sulfuro de níquel para elaboración adicional.

10 La operación de la precipitación de zinc se puede tipificar por el tratamiento de una solución representativa de la lixiviación de activación húmeda, que contiene 0,019 gpl cobre, 41,3 gpl hierro, 13 gpl zinc y 58 gpl ácido sulfúrico, por agitación en un recipiente de presión por espacio de 30 minutos a 60° C. y a una presión de 7,03 Kg/cm² de H₂S para la precipitación de sulfuro de zinc. La suspensión resultante se filtra para obtener un filtrado que contiene 1,1 gpl de zinc. Los sólidos dan un análisis de 60,8 % zinc, 32,4 % azufre, 0,15 % cobre y 0,15 % hierro.

20 Los sulfuros de cobre activados de lixiviación de activación húmeda 8, ó el residuo de sólidos de la lixiviación ácida 2, se alimenta a una lixiviación de oxidación ácida de etapas múltiples 7 y se lixivia con ácido de retorno de la recuperación de cobre 16 según la ecuación siguiente:





donde x, y y z tienen valores en combinaciones que abarcan varios sulfuros de cobre y sulfatos de cobre-hierro. Por ejemplo, para Cu_2S , x tiene el valor 2, y tiene el valor 0 y z tiene el valor 1. En las condiciones oxidantes, el sulfato ferroso se suele oxidar al menos parcialmente a sulfato férrico. La reacción principal que tiene lugar en la lixiviación oxidante es la disolución de cobre como ión cúprico y la oxidación del azufre sulfídico a azufre elemental. Los sulfuros como los de plata y molibdeno son relativamente inreactivos y, junto con los metales preciosos, permanecen prácticamente como sólidos en el residuo de lixiviación junto con los materiales de ganga y azufre elemental. Los sulfuros de zinc y plomo reaccionarán de un modo similar al cobre para formar ZnSO_4 y PbSO_4 . El ácido de esta lixiviación es ácido de retorno procedente de una fase de recuperación de cobre ulterior que contiene aproximadamente de 40 a 200 gpl de H_2SO_4 , de aproximadamente 0 a 40 gpl de iones cúpricos y aproximadamente de 0 a 10 gpl de ión ferroso. La composición del ácido de retorno dependerá sensiblemente del método de recuperación de cobre empleado. Si, por ejemplo, se emplea reducción con hidrógeno, el ácido de retorno puede contener aproximadamente de 80 a 120 gpl de H_2SO_4 , aproximadamente de 10 a 25 gpl de cobre como iones cúpricos y aproximadamente de 1 a 5 gpl de hierro como iones ferrosos.

Para conseguir velocidades elevadas de reacción, la temperatura deberá controlarse a un punto inmediatamente por debajo de la temperatura de fusión del azufre elemental. La temperatura límite superior es, por lo tanto, aquella temperatura a la que se funde el azufre elemental, v.g., 113 a 119° C., que produce oclusión de los sulfuros sin reaccionar



e inhibe, por lo tanto, la reacción de lixiviación. Hemos averiguado que, en una lixiviación de oxidación en contracorrente de dos etapas, manteniendo la temperatura en una primera etapa de lixiviación en el extremo inferior del límite, v.g., dentro de la gama de aproximadamente 70 a 100° C., se evita que se cieguen las superficies de las partículas, mientras que la temperatura en la segunda etapa de la lixiviación se puede mantener en el extremo superior de los límites indicados, v.g., dentro de la gama de aproximadamente 105 a 110° C.

La lixiviación de oxidación puede realizarse en una amplia gama de presiones. Hemos averiguado que en presencia de un gas portador de oxígeno, la presión en la lixiviación de oxidación puede alcanzar aproximadamente una presión parcial del oxígeno de 28,12 Kg/cm² para conseguir una extracción satisfactoria. Las presiones superiores a 28,12 Kg/cm² mejoran las proporciones de lixiviación marginalmente y no justifican los gastos adicionales ó inversión en equipo de mayor presión. De este modo, se puede realizar la lixiviación de oxidación con un gas portador de oxígeno que proporcione una presión parcial de oxígeno en la gama de aproximadamente la presión atmosférica a unos 28,12 Kg/cm², preferiblemente 14,06 Kg/cm². Se puede obtener una lixiviación de oxidación eficaz manteniendo la presión en una primera etapa de la lixiviación de oxidación en el límite inferior de la gama de presiones indicada desde una presión aproximadamente atmosférica hasta unos 21,09 Kg/cm², y mantener la presión de la segunda etapa en el extremo de la gama de aproximadamente 7,03 a 28,12 Kg/cm².

El gas portador de oxígeno puede ser aire, oxígeno,



5 ó mezclas de los mismos, preferiblemente oxígeno. Hemos averiguado que una parte sensible de los sulfuros de cobre como Cu_2S , CuS y Cu_5FeS_4 puede extraerse en presencia de gas portador de oxígeno en la primera etapa de la lixiviación de oxidación mientras que el resto de los sulfuros de cobre se extraen en la segunda etapa de la lixiviación.

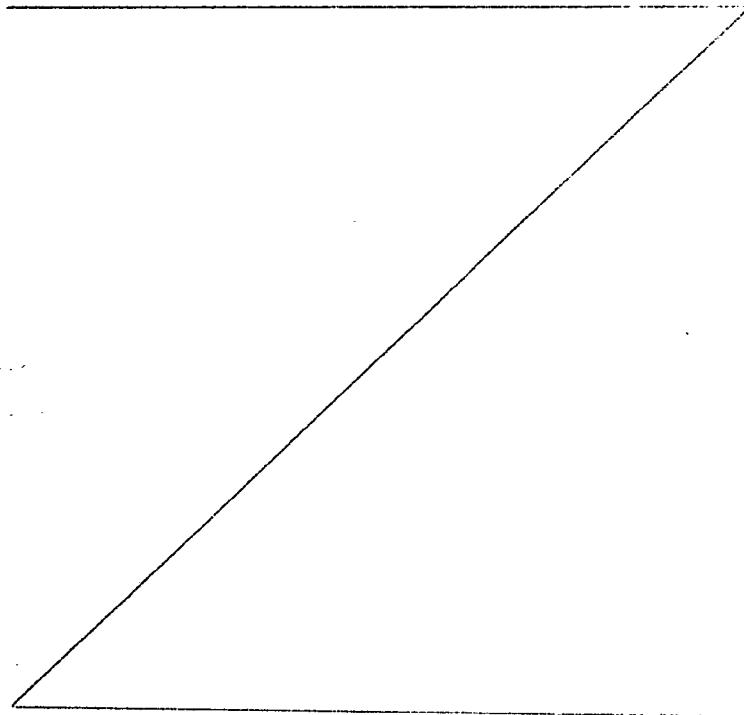
10 El tiempo de residencia de la mezcla de reacción en cada una de las etapas de la lixiviación de oxidación puede de variar dentro de una amplia gama y depende no solamente de la extracción necesaria en cada etapa, sino también de las condiciones de cada etapa. Así, hemos averiguado que a temperaturas y presiones mas elevadas, el tiempo de residencia puede estar comprendido entre 10 minutos a 30 minutos, mientras que a temperaturas y presiones inferiores el tiempo de residencia puede variar entre 1 hora y 12 horas.

15 La acidez de la mezcla de reacción en la lixiviación de oxidación es crítica y debe controlarse cuidadosamente para tener la seguridad de obtener una elevada disolución del cobre así como para evitar la precipitación de compuestos de hierro y la pérdida correspondiente de plata y molibdeno. Si el pH de la mezcla de la reacción se eleva demasiado, el hierro en la solución se hidrolizará y se precipitará y la plata y el molibdeno valiosos que están presentes en la mezcla de reacción se ocluirán por este precipitado y saldrán del proceso de elaboración en los residuos de la ulterior etapa de flotación. La acidez se controla por la adición de ácido de retorno, ó ácido sulfúrico de la planta de ácido, para evitar la precipitación de hierro.

25 Una lixiviación de oxidación se llevó a cabo como sigue:
30



5 El residuo de sólidos de la lixiviación de activa-
ción húmeda precedente, que contenía 53,4 % de cobre, 11,6 %
de hierro, 2,14 % de zinc y 24,8 % de azufre total, se em-
pleó para preparar una nueva pasta con un electrolito que
10 contenía un exceso de ácido sulfúrico, de forma que la rela-
ción molar de ácido sulfúrico a cobre - zinc - hierro era de
1,05. La suspensión se agitó en un recipiente de presión con
una presión parcial de oxígeno de 14,06 Kg/cm² a una tempera-
tura mantenida inicialmente a 95° C. y se elevó a 110° C. du-
rante la última parte de la lixiviación de oxidación ácida.
La Tabla 2 indica el análisis de los componentes sólidos y
líquidos de las muestras tomadas a intervalos de 1 hora a
partir del comienzo de la alimentación.



-23- Aii

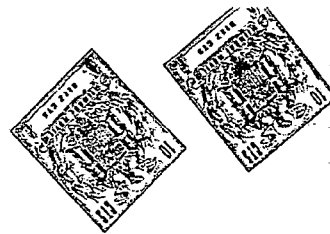
T A B L A 2

Tiempo (Horas) Alimen- tación	Filtrado (gpl)			H ₂ SO ₄ %	Residuos (%)			Extracciones (%)			
	Cu	Zn	Fe		Cu	Zn	Fe	Cu	Zn	Fe	
1	20	20	5	14,5	53,4	2,14	11,6	24,8	95,6	67,0	65,3
2	75,4	21,4	10,1	43,8	5,61	1,69	9,6	37,8	98,6	88,3	88,4
3	80,8	22,4	15,6	24,0	2,23	0,73	3,9	61,5	99,4	97,5	97,2
4	83,4	23,4	18,3	16,0	0,99	0,17	1,0	70,3	99,5	98,8	97,9
	82,0	22,8	18,0	13,9	0,79	0,08	0,7	67,3			

T A B L A 2

<u>Tiempo</u> (Horas) Alimen- tación	<u>Filtrado (gpl)</u>				<u>Resi</u>	
	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Fe</u>	<u>H₂SO₄</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>
	20	20	5	145	53,4	2,14
1	75,4	21,4	10,1	43,8	5,61	1,69
2	80,8	22,4	15,6	24,0	2,23	0,73
3	83,4	23,4	18,3	16,0	0,99	0,17
4	82,0	22,8	18,0	13,9	0,79	0,08

-23- Bis



<u>Residuos (%)</u>				<u>Extracciones (%)</u>		
<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Fe</u>	<u>S^o</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Fe</u>
3,4	2,14	11,6	24,8			
5,61	1,69	9,6	37,8	95,6	67,0	65,3
2,23	0,73	3,9	61,5	98,6	88,3	88,4
0,99	0,17	1,0	70,3	99,4	97,5	97,2
0,79	0,08	0,7	67,3	99,5	98,8	97,9



Los sólidos en la suspensión de descarga de la lixivación de oxidación, que contenía azufre elemental, sulfuros sin reaccionar, sulfato de plomo, molibdeno y metales preciosos, se separan del licor de cobre de la lixivación y se someten a tratamiento para la recuperación de estos valores. Dependiendo de la cantidad de materiales de ganga de la suspensión de descarga, la suspensión se puede someter, si se desea, a flotación (no representada) para separar el material de ganga insoluble del concentrado que se somete a tratamiento para la recuperación de los valores indicados.

La suspensión de descarga, ó el concentrado procedente de flotación, se somete a una fase de nodulización. La nodulización del azufre elemental se efectúa calentando la suspensión a aproximadamente 125° C. bajo agitación constante durante un tiempo suficiente para permitir que el azufre elemental se funda y forme coalescencia, enfriándose después a unos 90° C. durante un período de tiempo que permita que se solidifiquen los nódulos. Estos nódulos se separan empleando técnicas normales. Por ejemplo, la suspensión resultante se criba sobre un tamiz de 35 mallas Tyler y los nódulos de -35 mallas se lavan para eliminar los cienos. Los nódulos de -35 mallas y cienos se sometan a separación contrífuga en un hidrociclón. Los nódulos de -35 mallas y el subflujo del hidrociclón se calientan de 120 a 140° C. y se someten a filtración en caliente 11 a una presión de aproximadamente 1,40 Kg/cm² relativos de presión de aire para producir un azufre elemental que comprende del 80 al 95 % del azufre presente en la suspensión de descarga de la lixivación de oxidación.

Los cienos y la torta de filtro de filtración 11,



5 consistente en una pequeña cantidad de sulfuros de cobre sin reaccionar, hierro hidrolizado, azufre y minerales de ganga, junto con metales preciosos, estaño, sulfato de plomo y molibdeno, pueden elaborarse para una recuperación adicional de metales empleando diversas técnicas. Por ejemplo, la suspensión se puede someter a una lixiviación ácida oxidante 12 a una temperatura del orden de 200 a 250° C. y una presión parcial del oxígeno del orden de aproximadamente 10,54 a - 17,57 Kg/cm² para disolver valores de cobre como CuSO₄ e hierro como FeSO₄, donde este último se oxida e hidroliza a sulfatos férricos básicos u óxidos hidratados. Estos productos de hierro se pueden volver a disolver, si se desea a 90° C. con un tratamiento de SO₂ (no ilustrado) dejando un residuo final que contiene metales preciosos, estaño, sulfato de plomo y molibdeno. Cualquiera plata que se solubilice puede recuperarse por cementación con polvo de cobre en una fase de esponjamiento de plata 13. El licor remanente que contiene valores de cobre e hierro y ácido sulfúrico, junto con ácido residual de la recuperación del cobre ulterior, que se describirá, se recicla a la lixiviación de oxidación 7.

10

15

20

El licor de cobre fecundo de la lixiviación de oxidación ácida 7, que contiene aproximadamente 60 a 100 gpl de cobre, aproximadamente 5 a 25 gpl de ácido sulfúrico y aproximadamente 3 a 15 gpl de iones férricos, se purifica por medio de un proceso dietápico, como medida preparatoria a la recuperación de valores de cobre, por separación de la mayor parte de plata, selenio, telurio, arsénico, antimonio, estaño e hierro. La plata se precipita primero del licor fecundo por adición de polvo de cobre en cementación de plata 14. El polvo de cobre se añade en una cantidad de aproximadamente

25

30



5 el 10 % en exceso de las necesidades estequiométricas para
reducir el hierro férrico a hierro ferroso y a una tempera-
tura del orden de aproximadamente la temperatura ambiente a
unos 100° C., preferiblemente de 60 a 70° C., por lo que el
10 contenido en plata se reduce a menos de 5 mgpl, se separa al
go de selenio, y el hierro se reduce al estado ferroso. El
licor se trata en la fase de purificación 15 calentando apro-
ximadamente de 150 a 250° C., preferiblemente a unos 200° C.,
bajo una presión parcial de oxígeno del orden de aproximada-
mente 1,40 a 14,06 Kg/cm², preferiblemente 10,54 Kg/cm², pa-
ra precipitar hierro como óxido férrico y sulfato básico y
para separar parte de arsénico, antimonio, telurio y selenio.
Es importante que el licor fecundo no contenga mas de 10 gpl
15 de ácido libre, correspondiente a un pH de aproximadamente
1 - 2. Cualquier exceso de ácido libre se neutraliza, por lo
tanto, con CaO que se puede inyectar directamente en el reac-
tor de purificación.

La purificación biotápica se ejemplifica en el ejem-
plo que sigue. Una solución de lixiviación, conteniendo 60
20 gpl de cobre, 4,9 gpl de hierro (1,2 gpl de Fe⁺⁺⁺ y 3,7 gpl
de Fe⁺⁺), 21,4 gpl de ácido sulfúrico, 1,0 mgpl de plata y
0,38 mgpl de selenio, se mezcló con 6 gpl de polvo de cobre,
se agitó en ausencia de aire por espacio de 20 minutos a 60
- 70° C., y después se filtró a través de un lecho de polvo
25 de cobre. El filtrado daba un análisis de 67 gpl de cobre,
4,4 gpl de hierro (0,1 gpl de Fe⁺⁺⁺ y 4,3 gpl de Fe⁺⁺), 19
gpl de ácido sulfúrico, 0,2 mgpl de plata y 0,25 mgpl de se-
lenio. La solución prácticamente exenta de plata se elaboró
adicionalmente neutralizando primero el ácido sulfúrico a 10
30 gpl añadiendo cal, filtrándose y agitándose después en un re-



5 ciente de presión a una temperatura mantenida a 200° C. bajo una presión parcial de oxígeno de 10,54 Kg/cm² con un tiempo de permanencia de 35 minutos. La suspensión resultante se filtró para obtener un residuo de sólidos que contenía 2,1 % de cobre, 52,6 % de hierro y 4,6 % de azufre total. El filtrado deba un análisis de 66 gpl de cobre, 0,5 gpl de hierro, 17,6 gpl de ácido sulfúrico, 0,3 mgpl de plata y 0,12 mgpl de selenio. El filtrado, prácticamente exento de hierro, plata y selenio, era idóneo para una ulterior recuperación del cobre.

10 La suspensión de óxido de hierro se espesó se filtró, se lavó para separar el cobre y se alimentó a una fase de oxidrólisis 5. El licor fecundo, esencialmente una solución de CuO₄ puro que contenía menos de 1 gpl de hierro, se puede alimentar a recuperación de cobre 16 para recuperar cobre metálico por extracción electrolítica ó por reducción con hidrógeno.

15 Se pueden recuperar cátodos de cobre puros del licor fecundo de CuSO₄ purificado en un depósito de extracción electrolítica normal. El licor con contenido de cobre se divide con un reciclo de electrolito gastado para una alimentación de licor de cuba electrolítica que contiene aproximadamente 45 gpl de Cu y 100 gpl de H₂SO₄ y se alimenta a cubas electrolíticas para la producción de cátodos a una densidad de corriente del orden de aproximadamente 180 a 400 amperios por metro cuadrado y un licor de descarga de la cuba de 20 gpl de Cu y aproximadamente 140 gpl de H₂SO₄. El electrolito gastado se recicla a la fase de lixiviación de oxidación 7.

25 Como variante, se puede obtener cobre de la solución fecunda de CuSO₄ por reducción con hidrógeno. Hemos ave

30

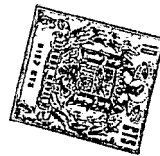


5 rigurado que una reducción directa con gas hidrogeno a tempe-
raturas y presión elevadas de una forma continua es una ope-
ración muy rápida. La reacción se lleva a cabo sobre una ba-
se continua en un recipiente de reacción apropiado con agita-
ción a una temperatura de aproximadamente 130 a 200° C. bajo
una presión parcial del hidrógeno de aproximadamente 21,09 a
28,12 Kg/cm². El tiempo de residencia necesario para la re-
ducción de cobre desde aproximadamente 80 gpl hasta la canti-
dad residual perseguida de 20 gpl no es de mas de 30 minutos.
10 La solución residual se recicla a la fase de lixiviación de
oxidación 7.

N O T A

15 Descrita suficientemente la naturaleza del invento
así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacer-
se constar que las disposiciones anteriormente indicadas son
susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alte-
ren su principio fundamental. También se hace constar que el
invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en
20 Canadá, con fecha 28 de Septiembre de 1.973, bajo el número
182.368, acogándose por lo tanto a los beneficios que conce-
den los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que
constituye la esencia del referido invento y por lo que se
solicitita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:
25 PROCEDIMIENTO PARA TRATAR SULFUROS METALICOS CONTENIENDO HIE-
RRO; caracterizándose por lo siguiente:

30 1ª.- Procedimiento para tratar sulfuros metálicos
conteniendo hierro, para la separación masiva del contenido
en hierro de los mismos y para que los valores metálicos no
ferrosos sean susceptibles de recuperación por separado, ca-



5 racterizado porque comprende las fases de: calentar dichos
sulfuros metálicos con contenido en hierro a una temperatura
elevada en una atmósfera prácticamente antioxidante para eli
minar el azufre lábil; poner en contacto dichos sulfuros des
labilizados con un gas reductor capaz de aceptar azufre para
convertir el hierro sulfúrico de dichos sulfuros en una for
ma lixiviable ácida, poniéndose en contacto dicho gas reduc
tor, en contracorriente, con dichos sulfuros deslabilizados,
10 por lo que los productos de reacción combustibles y el azu
fre lábil de los mismos pueden quemarse de una forma regula
ble con oxígeno suficiente para proporcionar calor para di
cha fase de calentamiento y para convertir los valores de
azufre en SO_2 que se descarga de la citada fase de calenta
miento, someter dichos sulfuros a una lixiviación ácida en
15 ácido sulfúrico acuoso para producir una solución de sulfato
ferroso y un residuo sólido que contiene cobre y hierro en
una relación molar de por lo menos aproximadamente 1 : 1,
con desprendimiento simultáneo de gas H_2S ; descargar dicho
sulfato ferroso y residuo sólido para la separación ulterior,
20 así como la recuperación de valores metálicos no ferrosos y
la producción de ácido sulfúrico para reciclo a dicha lixi
viación ácida; quemar una parte de dicho gas H_2S ; combinar
el H_2S quemado con SO_2 procedente de la fase de calentamiento
para la producción de por lo menos una parte del ácido sulfú
rico necesario en la citada lixiviación ácida; y combinar el
25 H_2S restante con el SO_2 restante procedente de dicha fase de
calentamiento para la producción de azufre elemental, contro
lándose la producción de ácido sulfúrico y azufre elemental
para abastecer las necesidades de ácido de la fase de lixi
viación ácida con azufre en exceso producido como azufre ele
30

[Handwritten signature or initials]



mental, con lo que se elimina prácticamente la descarga de valores de azufre a la atmósfera.

5 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho gas reductor es hidrógeno, añadiéndose una cantidad prácticamente estequiométrica de oxígeno a dicha zona de calentamiento para la combustión controlada de hidrógeno, H_2S y azufre lábil con el fin de cubrir las necesidades térmicas de la fase de calentamiento y para convertir H_2S y azufre lábil en SO_2 .

10 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se añade H_2S de la lixiviación ácida a la zona de calentamiento para suplementar las necesidades térmicas en la zona de calentamiento.

15 4ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho oxígeno se encuentra contenido en aire que se añade a intervalos separados a lo largo de la zona de calentamiento y en cantidades controladas, por lo que la combustión de hidrógeno, H_2S y azufre lábil se puede controlar para obtener la temperatura deseada en los sulfuros y en la zona de calentamiento, cuya temperatura no excede del punto de fusión de dichos sulfuros.

20 5ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha atmósfera prácticamente antioxidante es una atmósfera neutra ó parcialmente reductora que contiene menos del 5 % en volumen de oxígeno.

25 6ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dichos sulfuros metálicos con contenido en hierro se calientan y reducen en secuencia en un horno de tostación vertical de soleras múltiples, según descienden dichos sulfuros a través de zonas de calentamiento y reducción



en contacto con un flujo en contracorriente de un gas prácticamente antioxidante y gas hidrógeno respectivamente.

5

7^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se aglomeran los sulfuros que contienen hierro antes de calentar dichos sulfuros a una temperatura elevada para eliminación del azufre lábil.

10

8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las fases de calentamiento y reducción se llevan a cabo a una temperatura del orden de aproximadamente 550° C. hasta el punto de fusión de los sulfuros metálicos.

15

9^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque las fases de calentamiento y reducción se llevan a cabo a una temperatura del orden de 650° C. a 800° C. aproximadamente.

20

10^a.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la temperatura máxima de los sulfuros es de aproximadamente 700° C. y la temperatura máxima de la atmósfera en la zona de calentamiento no es superior a unos 760° C.

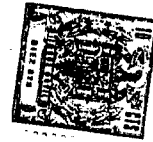
25

11^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el residuo de sólidos de la lixiviación ácida contiene cobre e hierro en una relación molar del orden de 2 : 1 a 15 : 1 aproximadamente.

12^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido sulfúrico en la lixiviación ácida se encuentra presente en una cantidad que alcanza aproximadamente hasta el 20 % en exceso de las exigencias estequiométricas para convertir el hierro en FeSO_4 .

13^a.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque la lixiviación ácida se lleva a cabo a

30



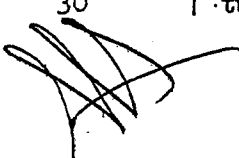
una temperatura del orden de 30 a 100° C. aproximadamente.

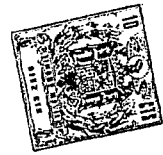
5 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, ca-
racterizado porque la lixiviación ácida se lleva a cabo como
una lixiviación en contracorriente biestática y el hierro fe-
rroso en el filtrado procedente de la primera etapa se oxida
e hidroliza en presencia de amoníaco ó compuestos de amonio
ó metal alcalino para la precipitación de jarosita y la pro-
ducción de ácido sulfúrico,

10 15ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque se hace reaccionar residuo de sólidos pro-
cedentes de la lixiviación ácida con una solución ácida de
sulfato de cobre para reemplazar el hierro residual y cual-
quier valor de zinc, plomo, níquel y cobalto presentes en el
residuo de sólidos por cobre para la producción de sulfuros
15 de cobre activados, sulfato de plomo y una solución de sulfa-
to ferroso y un sulfato de cualquiera de dichos valores pre-
sentes de zinc, níquel y cobalto.

20 16ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque el residuo de sólidos procedente de dicha
lixiviación ácida se somete a una lixiviación de oxidación
ácida en una solución acuosa de ácido sulfúrico para la oxi-
dación del azufre en estado de sulfuro a zufre lemental y pa-
ra la disolución de cobre como ión cúprico con el fin de for-
mar una solución de sulfato de cobre.

25 17ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, ca-
racterizado porque dicha lixiviación de oxidación es una li-
xivación de oxidación de etapas múltiples donde la presión
parcial del oxígeno en la primera etapa se mantiene a una
presión que alcanza aproximadamente 21 Kg/cm² a una tempera-
30 tura del orden de aproximadamente 70 a 100° C. y en la prime





ra etapa se mantiene a una presión del orden de aproximadamente 7 a 28 Kg/cm² a una temperatura del orden de aproximadamente 105 a 110° C., y se regula la acidez de la solución acuosa para evitar la hidrólisis y la precipitación de hierro contenido.

5

18ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque para la recuperación de valores de zinc en el residuo de sólidos procedente de la lixiviación ácida antes de dicha oxidación ácida, se pone en contacto una parte de la solución de sulfato de cobre procedente de la oxidación ácida con dicho residuo de sólidos para la precipitación de valores de cobre como sulfuros de cobre y valores de plomo, como sulfato de plomo y se forma un licor de FeSO₄ que contiene dichos valores de zinc, se hace reaccionar el licor de FeSO₄ con H₂S para la precipitación y recuperación de valores de zinc del mismo como sulfuro de zinc y la generación de ácido sulfúrico y se recicla el licor de sulfato ácido resultante a la lixiviación ácida.

10

15

19ª.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado porque se hace reaccionar dicho licor de FeSO₄ con H₂S a una temperatura que oscila desde la temperatura ambiente hasta 100° C. con una presión parcial de H₂S del orden de 2,1 a 7 Kg/cm².

20

20ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado porque para la recuperación de valores de zinc, plomo, níquel y cobalto en el residuo de sólidos procedentes de la lixiviación ácida antes de dicha oxidación ácida, se pone en contacto una parte de la solución de sulfato de cobre procedente de la oxidación ácida con dicho residuo de sólidos para la precipitación de valores de cobre como sulfu-

25

30



ros de cobre y valores de plomo como sulfato de plomo, y se forma un licor de FeSO_4 que contiene dichos valores de zinc, níquel y cobalto, se hace reaccionar el licor de FeSO_4 con H_2S para la precipitación y recuperación de valores de zinc, cobalto y níquel del mismo como sulfuros de zinc, cobalto y níquel y la generación de ácido sulfúrico, y se recicla el licor de sulfato ácido resultante a la lixiviación ácida.

21ª.- Procedimiento según la reivindicación 20, caracterizado porque se hace reaccionar dicho licor de FeSO_4 con H_2S a una presión parcial de H_2S del orden de 2,1 a 7 Kg/cm^2 aproximadamente a una temperatura que oscila desde la temperatura ambiente hasta 100°C . para la precipitación y recuperación de sulfuro de zinc del licor y para la generación de ácido sulfúrico; y se aumenta dicha temperatura desde aproximadamente 100° hasta 150°C . para la precipitación y recuperación de sulfuros de níquel y cobalto y la generación de ácido sulfúrico; y se recicla el licor de sulfato ácido resultante a la lixiviación ácida.

22ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la recuperación de valores de zinc contenidos en sulfato de cobre que contiene hierro térmicamente activado, se hace reaccionar dicho sulfuro de cobre con una solución de sulfato de cobre ácida por lo que los valores de cobre se precipitan como un sulfuro de cobre simple con disolución simultánea de los valores de hierro y zinc para formar una solución de sulfato ferroso que contiene dichos valores de zinc disueltos; se separa dicha solución de sulfato ferroso de los sulfuros de cobre simples; y se hace reaccionar dicha solución con H_2S para la precipitación de los valores de zinc de la misma como sulfuro de zinc.



5 23ª.- Procedimiento según la reivindicación 22, ca-
racterizado porque se hace reaccionar dicha solución de sul-
fato ferroso que contiene valores de zinc disueltos con H_2S
a una temperatura que oscila desde la temperatura ambiente
hasta $100^\circ C.$, con una presión parcial de H_2S del orden de
2,1 a 7 Kg/cm^2 aproximadamente.

10 24ª.- Procedimiento según la reivindicación 22, ca-
racterizado porque para la recuperación por separado de va-
lores de níquel y cobalto contenidos en sulfuro de cobre, se
hace reaccionar una solución de sulfato ferroso que contiene
valores de zinc, níquel y cobalto disueltos con H_2S a una
temperatura que oscila desde la temperatura ambiente hasta
100° C., con una presión parcial de H_2S del orden de 2,1 a
15 7 Kg/cm^2 aproximadamente, para la precipitación de sulfuro
de zinc y se eleva la temperatura de la solución hasta $150^\circ C.$
a una presión parcial de H_2S de aproximadamente 7 Kg/cm^2 pa-
ra la precipitación de sulfuros de cobalto y níquel.

20 25ª.- Procedimiento según la reivindicación 14, ca-
racterizado porque se reduce cualquier hierro férrico de di-
cho ácido sulfúrico a hierro ferroso con SO_2 y se recicla di-
cho ácido sulfúrico a la lixiviación ácida.

25 26ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, ca-
racterizado porque se calienta dicha solución de azufre ele-
mental y sulfato de cobre a aproximadamente $125^\circ C.$, se agi-
ta dicha solución para que la coalescencia del azufre, se en-
fría dicha solución y el azufre elemental a aproximadamnete
90° C. para la solidificación del azufre en forma de nódulos,
y se filtran dichos nódulos a una temperatura del orden de
aproximadamente 120 a $140^\circ C.$ para obtener un producto de
azufre elemental y una torta de filtro.

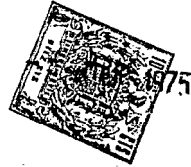
30



5 27ª.- Procedimiento según la reivindicación 26, ca
racterizado porque se somete la torta de filtro de lixiviaci-
ón, que contiene valores de cobre e hierro, metales precio-
sos y molibdeno, a una lixiviación ácida oxidante a una tem-
peratura del orden de aproximadamente 200º a 250º C. y una
presión parcial de oxígeno del orden de aproximadamente 10,5
a 17,5 Kg/cm² para la disolución de los valores de cobre e
hierro en un licor ácido como sulfatos de cobre e hierro; se
separan dichos metales preciosos y molibdeno de dicho licor
10 como un residuo; se cementa la plata solubilizada con polvo
de cobre y se separa dicha plata cementada del licor; y el
licor ácido resultante se recicla a la lixiviación de oxida-
ción.

15 28ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, ca
racterizado porque para la purificación de dicho licor de
sulfato de cobre para la separación sustancial de cualquier
plata, selenio, telurio, arsénico, estaño, antimonio e hierro
del mismo, se añade polvo de cobre en una cantidad de apro-
ximadamente el 10 % en exceso a la necesaria estequiométri-
camente para reducir cualquier hierro férrico a hierro ferro-
20 so, a dicha solución a una temperatura del orden de la tempe-
ratura ambiente a aproximadamente 100º C., por lo que la pla-
ta se reduce a menos de 5 mgpl, el hierro se reduce al esta-
do ferroso, y se separa una parte de selenio, se ajusta el
25 pH del licor a 1 - 2 aproximadamente y se calienta dicho li-
cor a una temperatura del orden de aproximadamente 150 a 250º
C. a una presión parcial del oxígeno del orden de 1,4 a 14
Kg/cm² por lo que el hierro se precipita y se separa la ma-
yor parte del arsénico, molibdeno, telurio y selenio.

29ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, ca



5

racterizado porque para la recuperación de cobre metálico de dicha solución de sulfato de cobre por extracción electrolítica, se ajusta la solución a aproximadamente 45 gpl de Cu y aproximadamente 100 gpl de H_2SO_4 , se electroliza dicha solución ajustada a una densidad de corriente del orden de aproximadamente 180 a 400 amperios por metro cuadrado para la producción de cátodos de cobre, y se recicla la solución residual a la lixiviación de oxidación.

10

30ª.- Procedimiento según la reivindicación 16, ca racterizado porque para la recuperación de cobre metálico de dicha solución de sulfato de cobre por reducción con hidrógeno, se hace reaccionar la solución que contiene aproximadamente 80 gpl de Cu con gas hidrógeno a una temperatura del orden de aproximadamente 130 a 200° C. a una presión parcial del oxígeno del orden de 21 a 28 Kg/cm² aproximadamente para la producción de cobre metálico y la solución residual se re cicla a la lixiviación de oxidación.

15

20

31ª.- Procedimiento para tratar sulfuros metálicos conteniendo hierro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

25

Esta Memoria consta de 37 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid - 5 MAR. 1975

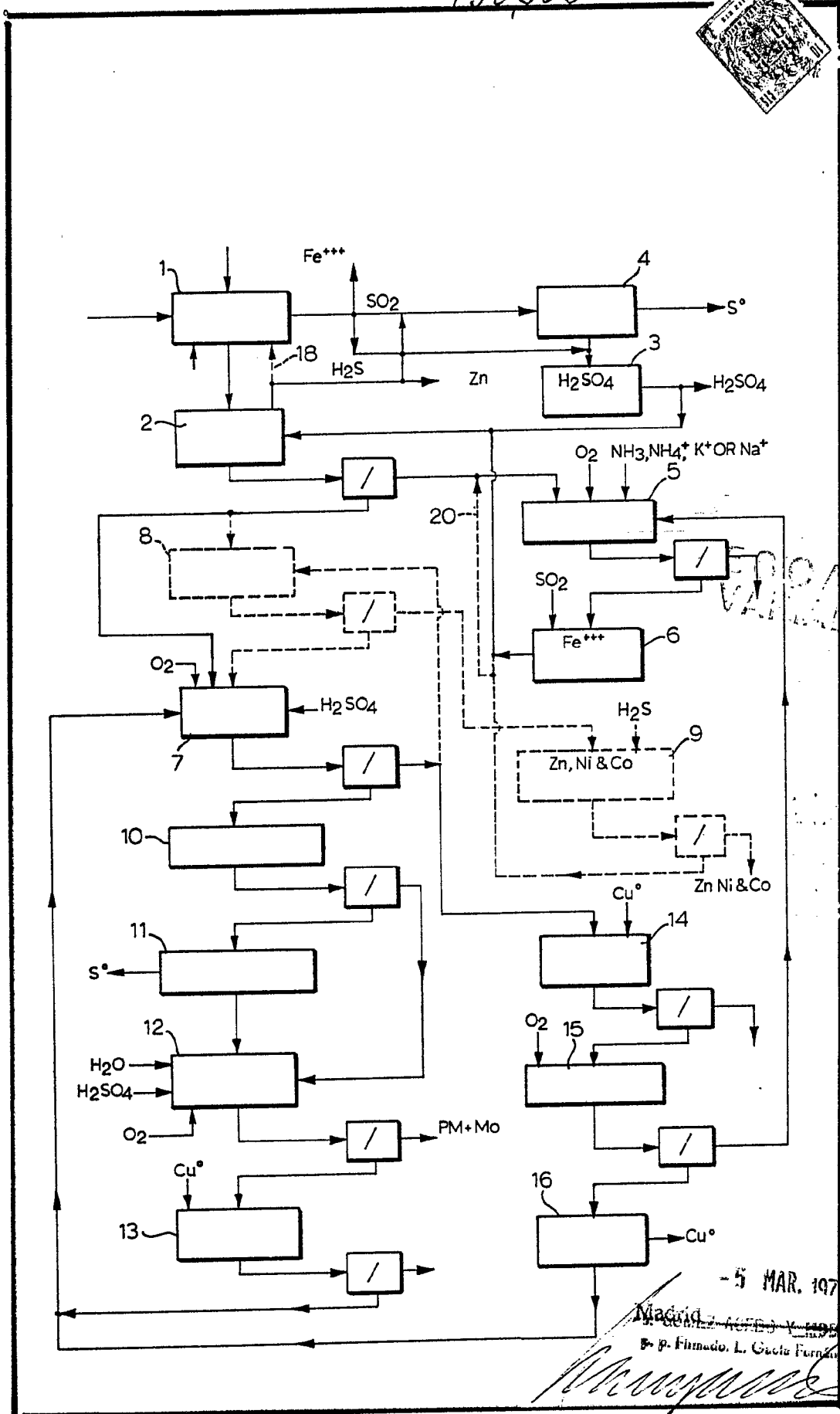
SHERRITT GORDON MINES LIMITED
Y COMINCO LTD.

J. GOMEZ ACEBS Y RODET
p. p. Firmado: L. García Fernández

430503



975



LA VARIABLE

- 5 MAR. 1975

Madrid, ~~Agosto y 1975~~
p. Firmado: L. G. García Fernández