



437686

Int. No.:	C22B
-----------	------

PATENTE DE INVENCION

Ref. 209-06.

*Memoria Descriptiva*

*sobre:*

PROCEDIMIENTO DE DISOLUCION SELECTIVA DE METALES  
NO FERREOS.

-----

*Solicitante:* SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE DE PEÑARROYA,  
entidad francesa, residente en 1 Boulevard de  
Vaugirard, Paris 15°, Francia.

-----

La presente invención se refiere a un procedimien-  
to para disolver, de manera selectiva frente al hierro  
y el azufre, el cobre, el plomo, el zinc y los metales  
preciosos asociados, que están contenidos en los minera-  
5 les o concentrados sulfurados.



Se conocen procedimientos hidrometalúrgicos que  
miten dicha solubilización selectiva: dicho procedimiento  
está descrito por ejemplo en la solicitud de patente fran-  
cesa nº 74-06 765 depositada el 28 de febrero de 1974 por  
5 la solicitante por "Procedimiento para la solubilización  
selectiva de los metales no férreos contenidos en los mine-  
rales de pirita". Si bien constituye un progreso cierto  
con relación a la técnica anterior, este procedimiento pre-  
senta sin embargo un cierto número de inconvenientes, en-  
10 tre los cuales es preciso citar el hecho de que no es se-  
lectivo frente al hierro más que si este último se encuen-  
tra en forma de pirita. Por otra parte, este procedimien-  
to exige la utilización de cloro gaseoso cuya utilización  
y recuperación son delicadas.

15 Uno de los objetos de la presente invención es el de  
proporcionar un procedimiento de este tipo que está exento  
de estos inconvenientes.

Otro objeto de la invención es el de poner a dispo-  
sición de los especialistas un procedimiento que pueda ser  
20 utilizado para un gran número de minerales y concentrados  
sulfurados, tal como se va a precisar a continuación.

En efecto, el procedimiento de la invención interesa  
principalmente a los minerales sulfurados que contienen me-  
tales no férreos en forma de sulfuro, o de sulfo-antimonu-  
ros, o de sulfo-arseniuros muy finamente cristalizado, de  
25 forma que es muy difícil, incluso imposible, concentrarles  
por flotación incluso global. Estos minerales no se explo-  
tan, salvo para la producción de ácido sulfúrico, si bien  
constituyen reservas considerables de metales no férreos.

30 Otro dominio de aplicación para la presente invención



es el del tratamiento de los concentrados globales que contienen simultáneamente galena, blenda y calcopirita, así como una cantidad notable de pirita.

5 Las metalurgias clásicas del cobre, del plomo y del zinc no pueden tratar este tipo de concentrados.

En efecto, a veces es imposible realizar una flotación diferencial con rendimientos correctos e incluso esta última necesita esquemas de tratamiento mineralúrgico complejos y onerosos. En este caso, una concentración global de los metales no férricos por flotación puede ser frecuentemente tomada en consideración y conducir a buenos rendimientos de recuperación. Sin embargo, esta posibilidad no se explota frecuentemente en razón de las dificultades casi insuperables que implicaría el tratamiento ulterior de este tipo de concentrados por la metalurgia clásica.

10

15

También es posible considerar el tratamiento de minerales y de concentrados de cobre, de zinc y de plomo, ricos en hierro obtenidos por flotación diferencial, que escapaban hasta el presente a la metalurgia clásica de estos metales. Ni que decir tiene que los concentrados habituales de blenda, de galena y de calcopirita se adaptan a fortiori perfectamente bien al procedimiento de la invención.

20

Un objeto de la invención es un procedimiento para la disolución selectiva que es muy poco influida por el contenido en hierro y en sílice del producto de partida.

25

Otro objeto de la invención es dicho procedimiento que, contrariamente al de la solicitud de patente francesa precitada, no exige para su realización la utilización de cloro gaseoso.

30 El objeto principal de la presente invención es el de



proporcionar un procedimiento de disolución selectiva que permite el tratamiento de todo el conjunto de estos minerales, utilizando o no una etapa de flotación previa, este procedimiento conduce a la obtención de una solución acuosa que contiene los metales no férricos contenidos en el producto de partida, sin que la pirita y el azufre sean atacados de forma notable, mientras que el hierro asociado a otros minerales diferentes de la pirita se encuentra separado en forma de goethita fácilmente filtrable.

Otro objeto de la invención es un procedimiento de este tipo aplicable a concentrados sulfurados procedentes de un tratamiento pirometalúrgico previo de minerales sulfurados u oxidados, como las matas plomo-cuprosas, los speiss, las matas de níquel, etc...

Según la invención, estos objetos y otros, que aparecen a continuación, se alcanzan por medio de un procedimiento del tipo descrito anteriormente en el que se somete el producto de partida a una lixiviación por medio de una solución acuosa de cloruro cuproso y se regenera este último "in situ" por medio de un agente de regeneración y de aire a la presión atmosférica.

Preferentemente la citada solución acuosa de cloruro cúprico contiene además un agente de solubilización del cloruro cuproso elegido del grupo que comprende los cloruros alcalinos, los cloruros alcalino-térreos, el cloruro de amonio y el cloruro ferroso.

El agente de regeneración, que se ha especificado anteriormente, y que se utiliza siempre conjuntamente con aire a la presión atmosférica, puede estar constituido bien por el ácido clorhídrico, bien por el cloruro ferroso, uno de



los dos o los dos modos de regeneración del cloruro cupri-  
co pueden utilizarse según los minerales a tratar y los ob-  
jetivos fijados. En el caso de la regeneración por el áci-  
do clorhídrico y aire, el pH es preferentemente como máxi-  
mo igual a 1 en presencia de cloruro ferroso y como máximo  
igual a 3 en ausencia de cloruro ferroso. En el caso de  
la regeneración por el cloruro ferroso y aire, el pH está  
comprendido ventajosamente entre 1 y 3, y su temperatura  
es superior a 90°C.

Hay que hacer notar a este respecto que, si se rege-  
nera el cloruro cuproso por una mezcla de cloruro ferroso  
y de aire, el procedimiento según la invención permite eli-  
minar el hierro contenido en la solución en forma de un hi-  
dróxido fácilmente filtrable, generalmente conocido bajo el  
nombre de goethita.

El presente procedimiento de disolución selectiva se  
realiza ventajosamente a una temperatura superior a la tem-  
peratura ambiente, y controlando el potencial de óxido-re-  
ducción de la solución de lixiviación que está comprendido  
preferentemente entre 400 y 800 milivoltios. El valor a  
adoptar para los diferentes parámetros operatorios depende,  
en una amplia medida, del producto de partida a tratar y  
de los objetos precisos que se fije a la operación. De es-  
te modo se puede desear disolver una cantidad máxima de me-  
tales no férreos, consintiendo en que una parte del azufre  
y de la pirita sean igualmente atacadas. Inversamente, pue-  
de suceder también que baste un rendimiento de disolución  
inferior para los metales no férreos para poder limitar es-  
trictamente las cantidades de azufre y de pirita disueltas.  
Es claro que estas dos elecciones de partida corresponderán



a parámetros operatorios diferentes, pero los especialistas en la materia podrán fácilmente determinar aquellas que conviene adoptar, merced a las explicaciones detalladas que se dan a continuación.

5 La descripción que sigue y que no presenta ningún carácter limitativo, permitirá comprender como la presente invención puede llevarse a la práctica.

A. Etapas de disolución propiamente dicha.

10 Se tritura el mineral o el concentrado de partida y se le introduce bajo agitación, a una temperatura superior a la ambiente, en uno de los compartimentos de un reactor que contiene una solución de cloruros cuproso y cúprico.

15 La solución de lixiviación contiene, además, un agente de solubilización de cloruro cuproso elegido del grupo que comprende los cloruros alcalinos, los cloruros alcalino-térreos, el cloruro amónico y el cloruro ferroso. Es claro que, durante una explotación industrial, se elegirá un cloruro poco costoso como, por ejemplo, el cloruro sódico a una concentración que varia de 100 a 250 g/l, pero es  
20 evidente que la elección podría ser diferente según la materia prima a tratar y los objetivos que se fijan.

25 En esta parte del reactor de lixiviación, los sulfuros de los metales no férreos que están contenidos en el mineral o el concentrado de partida, se transforman en cloruros de los metales correspondientes, mientras que el cloruro cúprico se reduce al estado de cloruro cuproso. Este último permanece en solución merced a la presencia del agente de solubilización y, por otra parte, se obtiene azufre al estado elemental.

30 Es de hacer notar desde ahora que, teniendo en cuenta



5 el mecanismo de reacción, el potencial de óxido-reducción de la solución no puede ser superior al de una solución de cloruro cúprico sin cloruro cuproso, es decir 800 milivoltios, tomando como referencia el potencial de un electrodo de hidrógeno.

Ejemplo 1

10 Este ejemplo se refiere al ataque por el cloruro cúprico de un mineral de pirita complejo de plomo y de zinc procedente del yacimiento de Mac Arthur River en Australia. Este mineral, rico en zinc y en plomo, se presta mal a las técnicas de flotación diferencial que permitiría obtener concentrados comerciales de plomo y de zinc. Su composición aproximada es la siguiente:

15 Zn = 10,8 %  
Pb = 4,89 %  
Fe = 9,7 %  
S<sup>2</sup> = 15 %

20 El ataque se ha efectuado en dos etapas. En la primera, se procede a una lixiviación del mineral fresco por una solución que contiene 40 g/l de iones cúpricos y 250 g/l de cloruro de sodio. En la segunda, se recoge el residuo del primer ataque por una solución fresca que tenga  
25 la misma composición. Para cada ataque, la cantidad de solución introducida es igual a 1,1 Qs con relación a la cantidad inicial de plomo y de zinc, la notación Qs designa bien entendido la cantidad que sería estequiométricamente necesaria teniendo en cuenta las reacciones químicas. Al  
30 final de las operaciones, se lava el residuo y se le repul-



pa en 410 ml de agua caliente. Se analizan las diversas soluciones obtenidas y se deducen los rendimientos de disolución de los principales metales contenidos en el mineral. Los resultados están reagrupados en la tabla I siguiente:

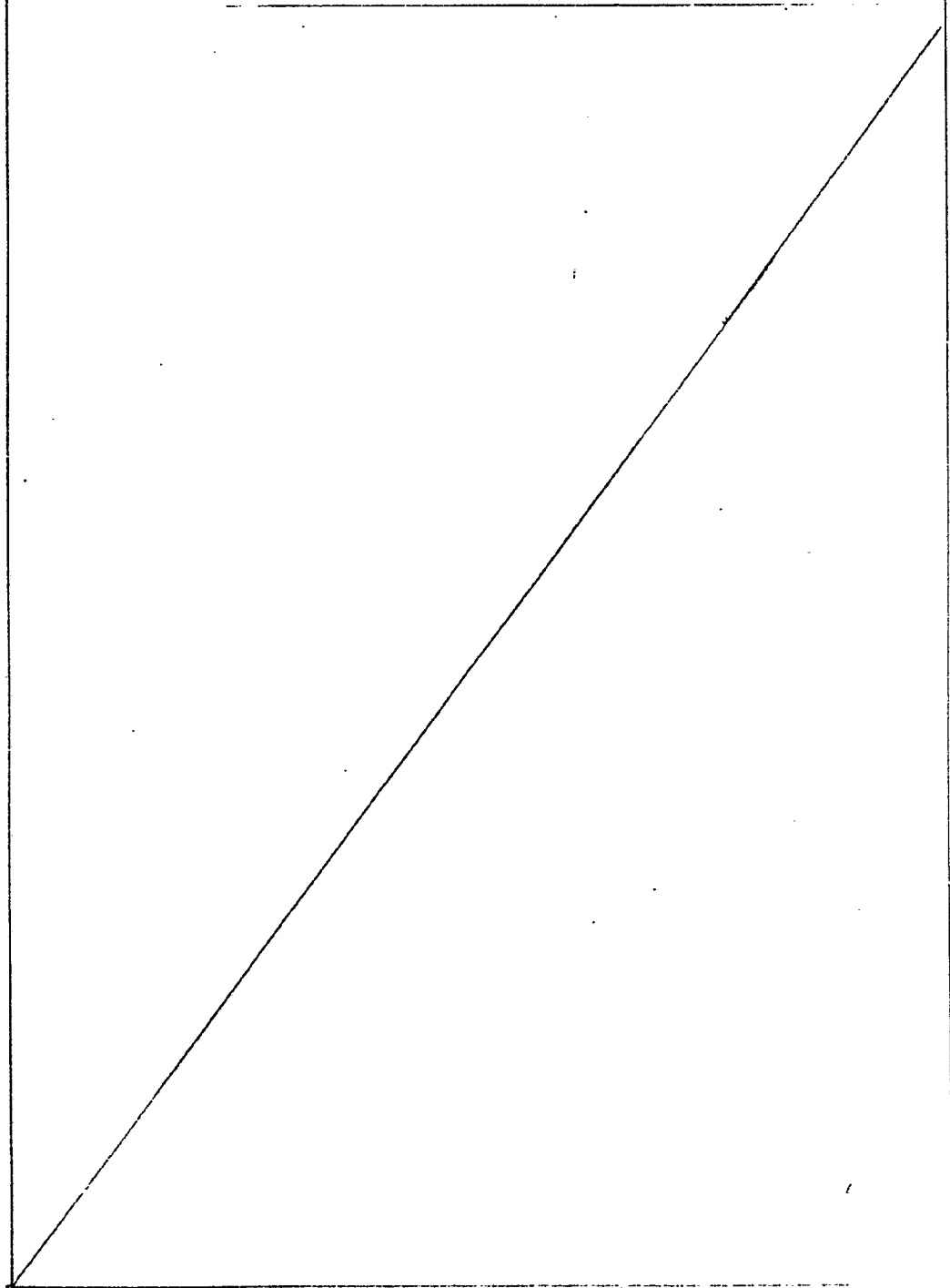




TABLA I

Composiciones (% o g/l)	<u>Zn</u>	<u>Pb</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>Fe</u>
Mineral inicial	10,8%	4,29%	44 g/t	0,03%	9,7%
Solución tras ataque 1	8,65 gl <sup>-1</sup>	7,6 g.l <sup>-1</sup>	4,86 mg l <sup>-1</sup>	26 mg l <sup>-1</sup>	2,9mg l <sup>-1</sup>
Rendimiento de disolución tras ataque 1	45%	92%	62%	50%	0,02%
Solución de ataque 2	8,95 gl <sup>-1</sup>	0,87gl <sup>-1</sup>	2,2mg l <sup>-1</sup>	25mg l <sup>-1</sup>	22mg l <sup>-1</sup>
Lavado del residuo final	1,73gl <sup>-1</sup>	61mg l <sup>-1</sup>			3,2mg l <sup>-1</sup>
Residuo final	0,84%	0,18%	6 g/t	30 g/t	12%
Rendimiento global	94%	97%	89%	92%	0,04%



Se comprueba que los rendimientos de disolución de los metales no férricos son todos superiores al 90 %, para alcanzar incluso 97 % en el caso del plomo. Por el contrario, solamente una cantidad ínfima de hierro pasa a la solución, lo que demuestra la selectividad del procedimiento según la invención.

B. Regeneración del cloruro cúprico con ácido clorhídrico y aire.

En este primer modo de realización, la solución procedente de la etapa de lixiviación propiamente dicha se envía a otra parte del mismo reactor donde se añaden bajo agitación aire a la presión atmosférica y ácido clorhídrico. El cloruro cúprico se regenera entonces "in situ" y puede ser utilizado de nuevo para la lixiviación.

Antes de definir las condiciones operatorias a utilizar, conviene señalar que la realización de las dos etapas del procedimiento pueden realizarse, bien en dos compartimentos de un mismo reactor, bien en un reactor único.

Ya se ha dicho anteriormente que los diversos parámetros operacionales debían elegirse en función de la naturaleza del mineral o del concentrado sulfurado a tratar, así como de los objetivos que se fijan al comienzo. En consecuencia, se examinaron ahora como es preciso determinar las condiciones físico-químicas en el reactor de lixiviación, es decir principalmente el pH de la solución y su potencial de óxido-reducción, y como elegir la composición y el volumen de la solución de lixiviación inicial.

Durante la etapa de regeneración, las reacciones de oxidación que tienen lugar muestran que la cantidad de ácido clorhídrico teóricamente necesaria, o cantidad estequiométrica,



métrica Qs, depende del mineral a tratar. La cantidad que será prácticamente utilizada depende del modo de realización utilizado, pero se puede indicar que debe situarse a un valor comprendido entre 1 y 1,05 Qs aproximadamente.

5 En lo que se refiere al pH de la solución, debe mantenerse a un valor inferior a la unidad, cuando la solución contenga hierro en estado ferroso y a un valor inferior a 3 si no le contiene. Este pH puede reglarse muy fácilmente actuando sobre el caudal de aire y/o de ácido clorhídrico inyectado en el reactor.

10 En lo que se refiere al potencial de óxido-reducción de la solución, debe estar comprendido entre 400 y 800 milivoltios, tal como se ha dicho anteriormente. La elección exacta de este potencial en esta gama depende, en una amplia medida, de la naturaleza del producto sulfurado a tratar.

15 Se puede también, operando a un potencial próximo a 400 milivoltios, obtener una gran selectividad de disolución de los metales no férricos con relación al azufre y al hierro. Este primer tipo de reglaje es particularmente interesante

20 cuando los sulfuros de metales no férricos considerados son muy reactivos frente al cloruro cúprico. Entonces no es necesario, para obtener un buen rendimiento de disolución y una buena selectividad, operar a un potencial elevado. Cuando el producto es menos reactivo, puede suceder que se

25 conserve a pesar de todo un potencial próximo a 400 milivoltios, si el objetivo principal es la selectividad y no el rendimiento. Frecuentemente se aumentará entonces el potencial a un valor próximo a 700 milivoltios para mantener un rendimiento muy elevado, sin otro inconveniente que el

30 de disolver un poco más de hierro y de azufre.



Preferentemente, se mantiene este potencial a un valor sensiblemente constante actuando sobre el caudal de aire inyectado en el reactor.

5 La temperatura de reacción, por su parte, debe ser superior a 50°C y está, preferentemente, comprendida entre 70 y 105°C. En cuanto a la presión, todas las operaciones de lixiviación pueden efectuarse a la presión atmosférica, lo que constituye una ventaja del procedimiento según la invención, tal como se ha dicho anteriormente.

10 Tras haber definido de este modo las condiciones operatorias en el reactor, se precisará ahora la composición de la solución de lixiviación inicial, así como el volumen utilizado para disolver una cantidad dada de metales no férricos.

15 En primer lugar, como se ha dicho precedentemente, con el fin de aumentar la solubilidad del cloruro cuproso formado, es preferible que la solución contenga un cloruro que puede ser, bien el cloruro ferroso, bien el cloruro de un metal alcalino o alcalino-térreo o del cloruro amónico.  
20 Cuando es el cloruro sódico el elegido, se recuerda que su concentración debe ser del orden de 100 a 250 g/l.

La concentración inicial en cloruro cúprico, en cuanto a esta, no está fijada más que por imperativos de velocidad de reacción. En efecto, el procedimiento según la  
25 invención presenta la ventaja de permitir la utilización de soluciones en las que la relación entre el peso de cobre y el del conjunto de los metales valorizables en el producto a tratar es pequeña, lo que es posible debido a que se oxida el cloruro cuproso con el ácido clorhídrico  
30 y el aire a medida que se forma. Ni que decir tiene sin



5 embargo que si la solución inicial no contiene cobre, el mecanismo de oxidación por intermedio de par cloruro cuproso/cloruro cúprico sería muy lenta de establecer. A título indicativo y sin que esto limite la aplicación del procedimiento es preferible utilizar una concentración en cobre superior a 5 g/l.

10 La elección de la concentración inicial en cobre depende por otra parte también de los objetivos fijados, una gama de contenidos ventajosa está comprendida entre 10 y 50 g/l.

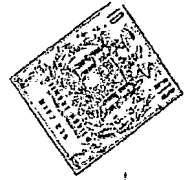
15 El volumen de solución a utilizar está fijado por consideraciones de orden físico-químico. La pulpa obtenida en el reactor no debe contener un grado de sólido superior al 30 % en volumen, lo que determina, teniendo en cuenta la naturaleza del mineral o del concentrado a tratar, la relación entre el volumen de solución y el peso de los metales valorizables. De este modo, en el caso del tratamiento de mineral con bajo contenido en cobre, en plomo y en zinc, esta relación será elevada; por el contrario, será principalmente menor en el caso de un concentrado.

20

#### Ejemplo 2

25 Este ejemplo se refiere al ataque de la blenda por el ácido clorhídrico y el aire, en presencia de cloruro cúprico, los reactores de ataque y de oxidación están separados por un decantador.

30 La instalación se llena inicialmente con 3.260 ml de solución de ataque, es decir, 1,6 litros en el reactor de ataque, 1 litro, en el reactor de oxidación, y el resto se encuentra en el decantador. Esta solución presenta la composición siguiente:



$\text{Cu}^{++} = 15 \text{ g/l}$   
(en forma de  $\text{CuCl}_2$ )

$\text{NaCl} = 120 \text{ g/l}$

5

La solución del reactor de ataque se lleva a ebullición, es decir a una temperatura igual a  $103^\circ\text{C}$ , mientras que la solución contenida en el reactor de oxidación se lleva a una temperatura de  $80^\circ\text{C}$ , Se introducen entonces, al tiempo cero, 100 g de blenda en el reactor de ataque, este mineral procede de Saint-Salvy (Francia) y presenta la composición siguiente:

10

$\text{Zn} = 54,7\%$

$\text{S} = 31,4\%$

15

El caudal de circulación de la solución que sale del reactor de oxidación y que se dirige hacia el reactor de ataque es igual a 1,5 l/h, mientras que el caudal de reciclo del rebosadero del decantador hacia el reactor de ataque es de 0,5 l/h. Por su parte, el caudal de introducción del oxígeno en el reactor de oxidación es igual a 160 l/h. Se introduce igualmente en este último ácido clorhídrico 6 veces normal con un caudal que regula el pH. La manipulación dura 16 h, en el transcurso de las cuales se sigue la evolución del contenido en iones  $\text{Cu}^+$ , y del potencial en los reactores de ataque y de oxidación. Al cabo de 16 horas, se han vertido 260 ml de solución clorhídrica y se recogen 37,0 g de residuo de ataque con un contenido del 2,7 % de zinc. El rendimiento de zinc de la operación es

20

25

30



pués igual al 98,1 %.

### Ejemplo 3

5 Este ejemplo se refiere al ataque de la blenda con el ácido clorhídrico y aire en presencia de cloruro cúprico, las reacciones de ataque y de oxidación se efectúan en el mismo reactor.

10 Esta experiencia se conduce en un reactor cilíndrico agitado, cuya base está constituida por una placa porosa de vidrio fritado. En el tiempo cero, se carga este reactor por medio de un litro de solución de ataque y de 30 g de blenda. La solución de ataque y la blenda presentan las composiciones siguientes:

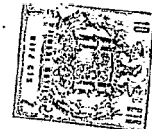
<u>Solución de ataque</u>	Cu <sup>++</sup> = 15 g/l
	en forma de CuCl <sub>2</sub>
	NaCl = 120 g/l
<u>Blenda</u>	Zn = 54,8 %
	S = 31,4 %

20 La temperatura en el reactor se mantiene a 90°C, el pH se conserva a un valor constante e igual a 1,5, por adición automática de ácido clorhídrico aproximadamente 6 veces normal.

25 Al cabo de 5 h 35, se han vertido 52 ml de ácido clorhídrico y se recogen 17 g de residuo que contienen 36 %. El rendimiento de disolución del zinc es pués igual al 62,7%.

### Ejemplo 4

30 Este ejemplo es análogo al precedente, en lo que se refiere al modo operatorio utilizado, pero el producto tratado es una mata plomo-cuprosa, sub-producto de la fábrica



de plomo de Noyelles-Godault (Francia), que procede de un taller de descubreado del plomo y que contiene aproximadamente 44,5 % de cobre, 37,1 % de plomo y 16,5 % de azufre.

5 El reactor se carga en el tiempo cero, con un litro de solución de ataque que contiene 30 g/l de iones cúprico en forma de  $\text{CuCl}_2$  y 220 g/l de cloruro sódico. Se introducen igualmente en el reactor 80 g de mata plomo-cuprosa y se mantiene la temperatura a 85°C durante 5 horas, el pH se mantiene a 2,0 por adición de ácido clorhídrico aproximadamente 12 veces normal. El caudal de introducción del aire en el reactor es de aproximadamente 200 l/h.

10 Determinaciones efectuadas en el transcurso del ataque permiten verificar la eficacia de la oxidación del ion cuproso por el ácido clorhídrico y el aire. La operación se detiene al cabo de 4 horas, a continuación la solución se filtra y el residuo de ataque se lava con una solución acidulada de cloruro sódico a 270 g/l para eliminar el cloruro de plomo que no está totalmente solubilizado.

15 Se recogen finalmente 12 g de residuo que contienen 0,35 % de cobre y 0,38 % de plomo. El rendimiento de la operación es pues el siguiente:

- 99,9 % para el cobre
- 99,8 % para el plomo.

#### Ejemplo 5

25 Este ejemplo se refiere al ataque de una pirita gruesa con ácido clorhídrico y aire, esta lixiviación se realiza en un solo compartimento.

La experiencia se conduce bajo agitación en un reactor cilíndrico cuya base está constituida por una placa porosa de vidrio fritado. En el tiempo cero se introduce en

30



5 el reactor un litro de solución de ataque y 270 g de p. i-  
ta grosera. La solución de ataque contiene 15 g/l de iones  
cúprico, en forma de cloruro cúprico, y 120 g/l de cloruro  
sódico. La pirita grosera utilizada es originaria de Huel-  
va (España) y presenta la composición siguiente:

Zn = 4,25 %

S = 45% aproximadamente

Fe = 40 % aproximadamente (pirita)

10

Debido a la finura de su cristalización, es difícil  
de concentrar por flotación.

15

La temperatura en el reactor se mantiene a 90°C, y el  
pH se mantiene a 2,0 por adición automática de ácido clor-  
hídrico aproximadamente seis veces normal. El aire se in-  
troduce a través de la placa porosa a razón de 160 l/h.

La manipulación se conduce durante 5 horas 10, y du-  
rante este tiempo se han vertido 46,8 ml de ácido clorhídri-  
co.

20

Al final del ataque, se recogen 288 g de residuo hú-  
medo. Tras lavado con agua, este residuo contiene 0,55 %  
de zinc. En lo que se refiere al zinc, el rendimiento de  
ataque de esta operación es pues igual a 86,1 %.

#### Ejemplo 6

25

Este ejemplo se refiere al ataque de un concentrado  
global de flotación del mineral de Mac Arthur River (Austra-  
lia) con ácido clorhídrico y aire, las reacciones de ataque  
y de oxidación se efectúan bajo agitación en el mismo reac-  
tor cilíndrico provisto en su base de una placa porosa.

30

En el tiempo cero, se introducen en el reactor un li-



tro de solución de ataque y 50 g de concentrado. La solución de ataque contiene 15 g/l de iones cúprico, en forma de cloruro y 120 g/l de cloruro sódico. El concentrado presenta la composición siguiente:

5

Zn = 21,7 %  
Pb = 9,08 %  
Fe = 12,2 %

10

La temperatura en el reactor se mantiene a 90°C. El aire penetra en el seno del líquido por intermedio de la placa porosa, con un caudal igual a 160 l/h.

15

En el transcurso del ataque, se observa la evolución del potencial del contenido de la solución en iones cuprosos. La presencia de una cantidad importante de ion cuproso revelaría una oxidación insuficiente, que necesitaría un aumento del caudal de aire.

20

La manipulación se detiene al cabo de una hora. En este momento, se han vertido 62 ml de HCl aproximadamente seis veces normal. Al final de la operación, se recogen 40 g de residuo húmedo, lavado con agua, que contiene:

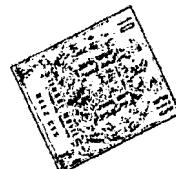
25

0,96 % de plomo  
0,85 % de zinc

30

Los rendimientos de la operación son pues:

para Pb : 91,6 %  
para Zn : 96,9 %



Se comprueba que estos excelentes rendimientos se obtienen muy rápidamente, lo que es ventajoso desde el punto de vista económico.

5     C. Regeneración del cloruro cúprico por cloruro ferroso y aire.

10     El modo de regeneración del cloruro cúprico por el cloruro ferroso y el aire bajo presión atmosférica, la cual ya se ha mencionado anteriormente, presenta la ventaja suplementaria de proporcionar un proceso global de lixiviación perfectamente selectivo frente al hierro, ya que este metal, que no habría sido eliminado en forma de pirita inatacada selectivamente, lo sería en forma de goethita tras una etapa transitoria de solubilización del cloruro ferroso.

15     Según el tipo de productos a tratar, esta etapa de regeneración del cloruro cúprico por oxidación del hierro puede utilizarse conjuntamente al modo de regeneración precedente o reemplazar completamente ésta.

20     Para realizar esta etapa, se introduce en otro compartimento del reactor una parte de la solución que haya servido para la lixiviación y que contenga pues cloruro cuproso y cloruro ferroso si la lixiviación no ha sido perfectamente selectiva. En este otro compartimento, se procede a la oxidación del hierro en estado de goethita tras haber procedido, esto es evidente, a una separación líquido-sólido para eliminar el residuo inatacado y el azufre elemental procedente de la lixiviación.

25     En esta parte de la lixiviación en que el cloruro cuproso se oxida a cloruro cúprico y el cloruro ferroso a goethita (FeO(OH)), es preciso respetar condiciones operatorias

30



precisas, principalmente en lo que se refiere al pH.

5 En particular no es posible bajo la presión atmosférica oxidar el hierro ferroso al estado de goethita si no se neutraliza continuamente la acidez que se forma durante la reacción. Esta neutralización puede realizarse muy simplemente, en el ámbito del procedimiento según la invención, merced a las condiciones particulares. En efecto, basta inyectar en el medio reaccional aire en exceso para consumir la acidez formada y así llegar a una reacción de hidrólisis de hierro y de regeneración del cloruro cúprico. Esta reacción se produce muy fácilmente a la presión atmosférica, cuando el pH está comprendido entre 1 y 3.

10 Desde este punto de vista, es ventajoso que la solución que sale del reactor para ser reciclada hacia la lixiviación propiamente dicha contenga al menos 1 g/l de ión cuproso y 2 g/l de ion ferroso para que el pH sea respectivamente superior a 1 e inferior a 3.

15 En lo que se refiere a la temperatura, las numerosas experiencias realizadas por la solicitante han mostrado que debía ser superior a 90°C con el fin de que la pulpa de goethita obtenida posea buenas propiedades de filtrabilidad.

20 Debe indicarse que es suficiente tratar en esta etapa una parte solamente del volumen total en juego durante la lixiviación. La cantidad exacta será fijada en función de la selectividad de la lixiviación frente al hierro y de los imperativos que resultan de las etapas de separación y de purificación realizadas conjuntamente con la lixiviación.

#### Ejemplo 7

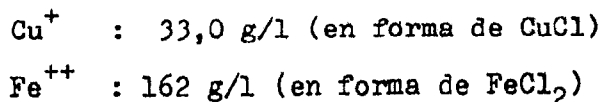
25 Este ejemplo se refiere a la precipitación de la goethita a partir de una mezcla de cloruro cuproso y de cloru-



ro ferroso, este último siendo el agente de solubilización del cloruro cuproso.

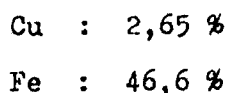
Esta solución es representativa de la que se obtiene por lixiviación con cloruro cúprico de un concentrado sulfurado.

En un reactor cuyo fondo está constituido por una placa porosa, se introduce un litro de una solución que tiene la composición siguiente:



La temperatura se lleva a  $95^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ , se introduce aire comprimido a un caudal de aproximadamente 160 g/l.

Al final de la manipulación, la solución se filtra y el insoluble se seca. Se recogen así 34 g de óxido de hierro hidratado, que tiene la composición siguiente:



Este resultado muestra que en una solución que contenga cloruro cuproso disuelto en cloruro ferroso, se puede eliminar selectivamente una parte del hierro en forma de óxido de hierro hidratado.

Por otra parte, se mide la concentración en iones cuprosos de la solución, al comienzo y al final del ensayo. Esta concentración pasa de 33 g/l a 8,0 g/l lo que provoca que una parte importante de los iones cúpricos se regenere durante la eliminación del hierro.



N O T A

5            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  
alteren su principio fundamental. También se hace constar  
que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, pre-  
sentada en Francia con el número 74-16 773 de 15 de mayo  
de 1974, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que con-  
ceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que  
constituye la esencia del referido invento y por lo que se  
solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre:  
PROCEDIMIENTO DE DISOLUCION SELECTIVA DE METALES NO FERREOS;  
caracterizándose por lo siguiente:

15            1.- Procedimiento de disolución selectiva de metales  
no férreos, contenidos en un producto de partida elegido del  
grupo que comprende los minerales y concentrados sulfurados,  
caracterizado porque se somete el citado producto de parti-  
da a una lixiviación por medio de una solución acuosa de clo-  
20            ruro cúprico y se regenera esta última "in situ" por medio  
de aire a la presión atmosférica y un agente de regeneración  
elegido del grupo que comprende el ácido clorhídrico y el  
cloruro ferroso.

25            2.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque la citada solución acuosa de cloruro cúpri-  
co contiene además un agente de solubilización del cloruro  
cuproso elegido del grupo que comprende los cloruros alcali-  
nos, los cloruros alcalino-térreos, el cloruro amónico y el  
cloruro ferroso.

30            3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2,

ME



caracterizado porque la citada solución acuosa de cloruro cúprico presenta un potencial de óxido-reducción comprendido entre 400 y 800 milivoltios con relación al potencial del electrodo de hidrógeno.

5           4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el citado agente de regeneración es el ácido clorhídrico y el pH de la citada solución es como máximo igual a 1 en presencia de cloruro ferroso y como máximo igual a 3 en ausencia de cloruro ferroso.

10           5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque el citado pH está controlado por el caudal de ácido clorhídrico de regeneración.

15           6.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 y 5, caracterizado porque se controla el caudal de aire de regeneración de tal manera que el potencial de óxido-reducción de la citada solución permanezca sensiblemente estable en el transcurso de la operación.

20           7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el citado agente de regeneración es el cloruro ferroso y el pH de la citada solución está comprendido entre 1 y 3 y su temperatura superior a 90°C.!

25           8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se somete la citada solución acuosa, tras regeneración, a un tratamiento de separación de la goethita precipitada.

30           9.- Procedimiento según las reivindicaciones 7 y 8, caracterizado porque la citada solución acuosa, tras regeneración, contiene al menos 1 g/l de iones cuprosos y 2 g/l de iones ferroso.

M E



10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la citada lixiviación se realiza a una temperatura superior a 50°C y preferentemente comprendida entre 70 y 105°C.

5

11.- Procedimiento de disolución selectiva de metales no férricos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

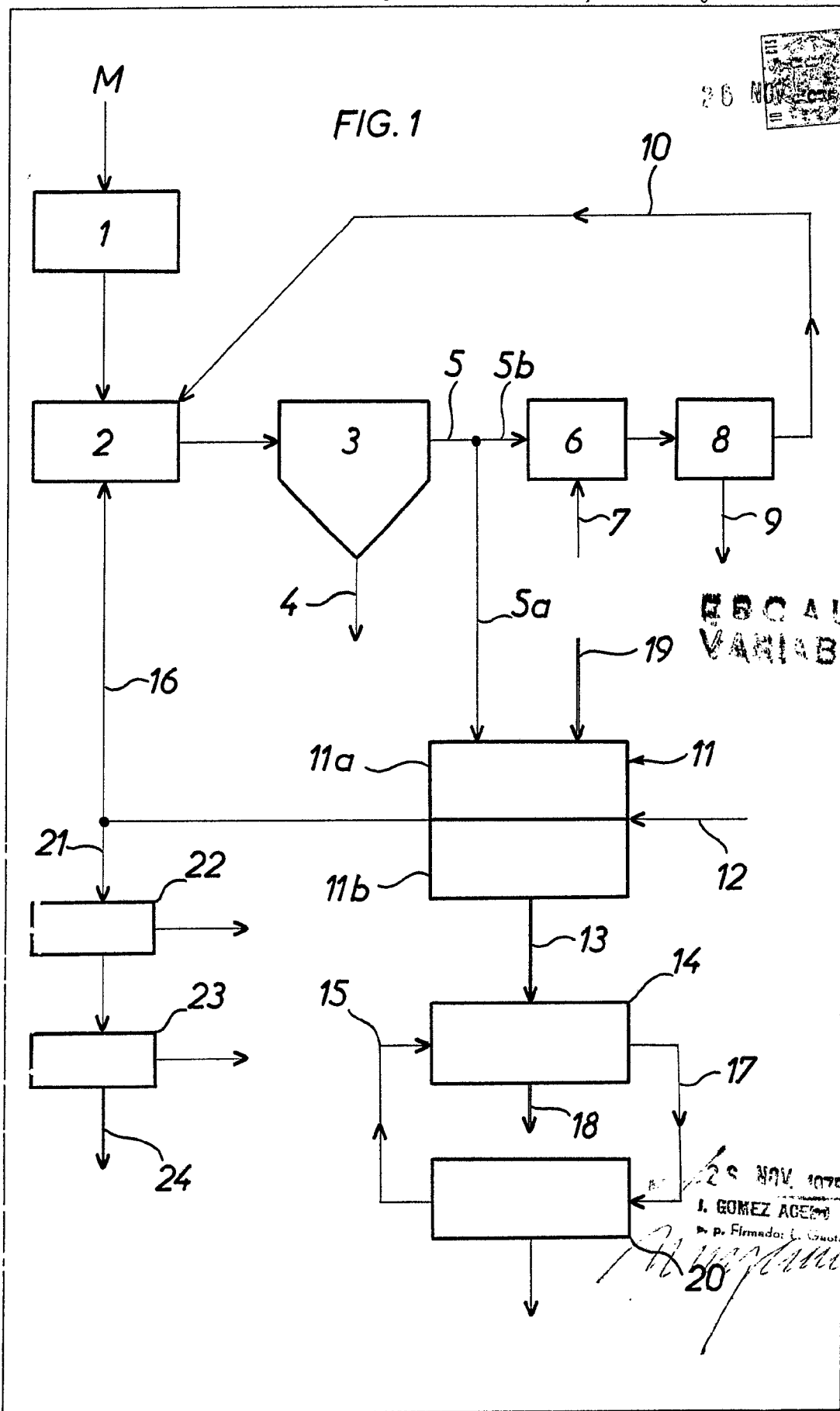
Esta Memoria consta de 24 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 OCT. 1975

SOCIETE MINIERE ET METALLUR-  
GIQUE DE PEÑARROYA.

L. GOMEZ ACEBO Y CAÑADA  
De F. Firmados L. Gomez Acebo y Cañada

OM/E



ESCALA VARIABLE

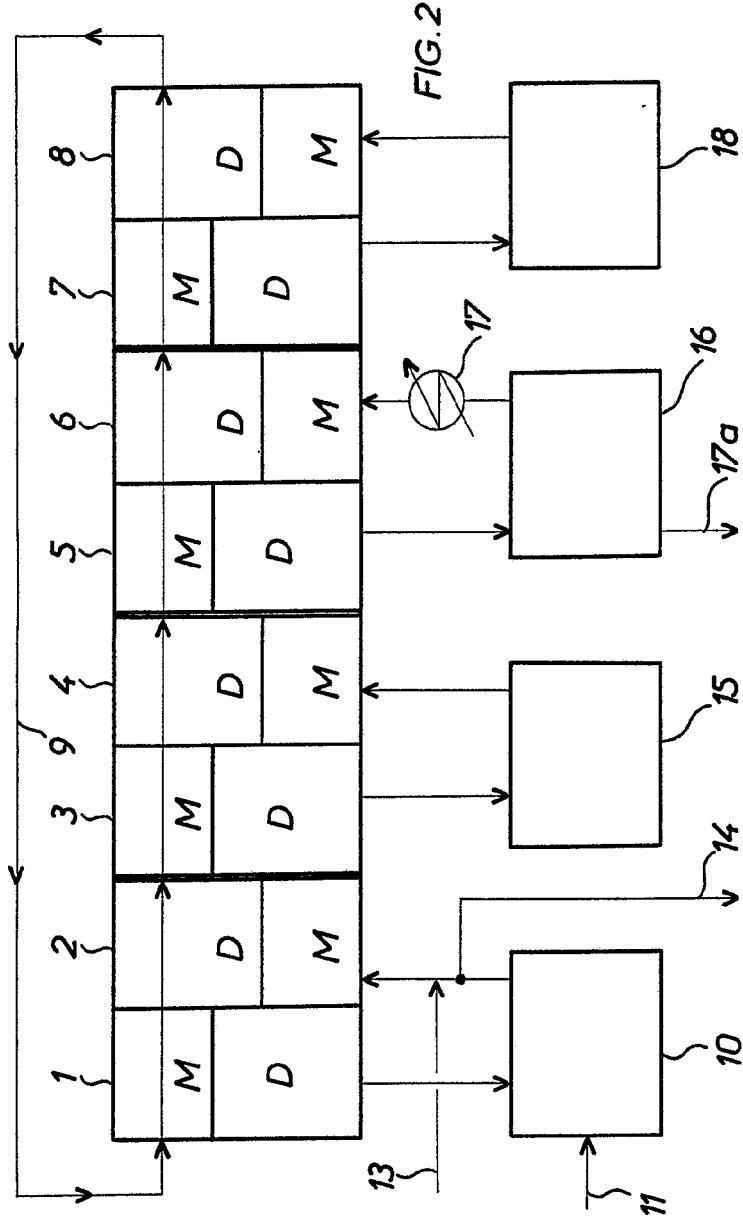
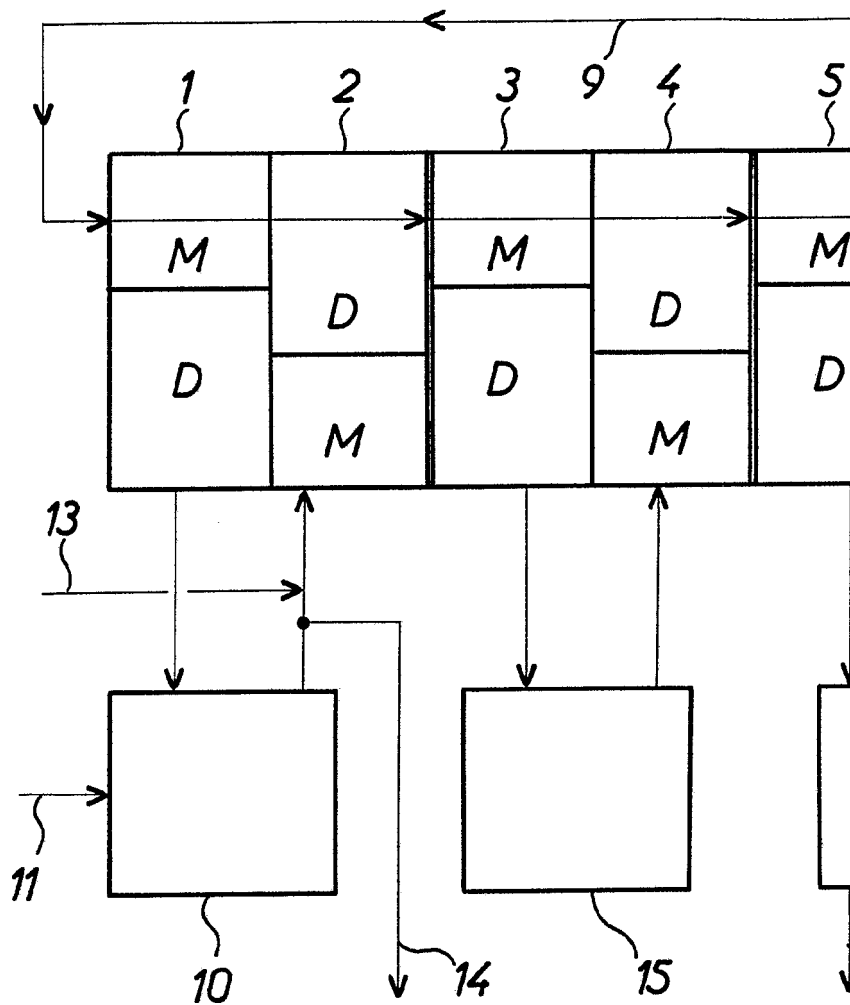
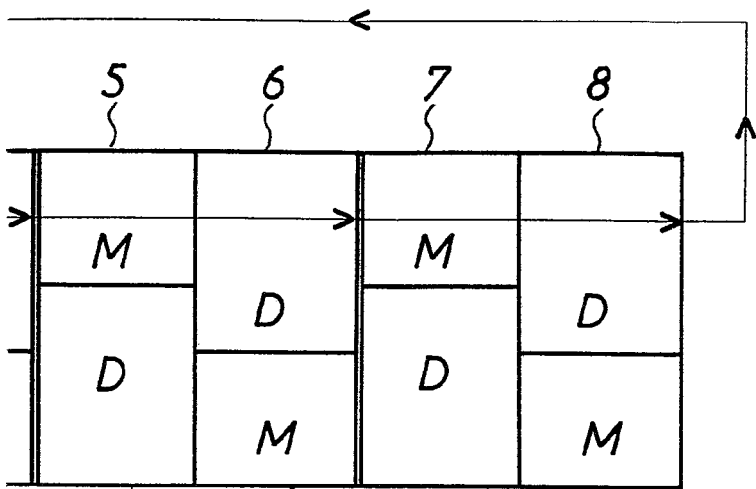
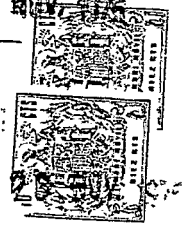


FIG. 2

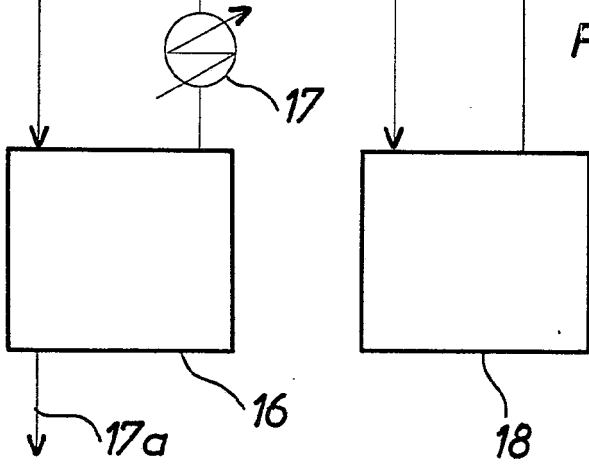
28 NOV 1978  
 L. GOMEZ ACESES Y MODEY  
 Director General de Estudios





ESCALA  
VARIABLE

FIG.2



10 NOV 1975  
I. GOMEZ ACEVEDO Y MODESTO  
Firmado: L. Gasta Fernández