

438915

21.000



P.- 60781

"Activated
oxidation".

MEMORIA DESCRIPTIVA

Ini. Cl. C & B

para solicitar PATENTE DE INVENCION en España
por VEINTE años

a nombre de CYPRUS METALLURGICAL PROCESSES CORPORATION

entidad norteamericana

establecida en 555 South Flower Street, Los Angeles,
California, Estados Unidos de América

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE UN SULFURO
METALICO EN UN MEDIO ACUOSO"

5-8-75



1 230. 1975

Esta invención se refiere al tratamiento de sulfuros metálicos.

Los métodos propuestos hasta ahora para el tratamiento de minerales y concentrados de sulfuros implican la fusión o tostación de los sulfuros en una serie compleja de operaciones de tostación y fusión, desprendiéndose el azufre como dióxido de azufre. Los contenidos valiosos de metales se recuperan eficazmente por estas operaciones. Sin embargo, se producen volúmenes grandes de dióxido de azufre que no siempre se recuperan convenientemente, dando como resultado problemas graves de contaminación del aire. En un esfuerzo para resolver este problema del dióxido de azufre, se han propuesto con anterioridad procedimientos hidrometalúrgicos, los cuales están pensados para convertir el sulfuro en azufre elemental y recuperar el metal correspondiente.

Procedimientos hidrometalúrgicos típicos para estos sulfuros incluyen la disolución electrolítica y la lixiviación química. Las Patentes de los EE.UU. 3.673.061, 3.736.238, y 3.766.026, describen procedimientos para la disolución electrolítica de concentrados de sulfuros, y procedimientos de lixiviación química se describen en la Patente de los EE.UU. 3.767.543 y en el Informe de Investigaciones 7474 del Bureau of Mines de los EE.UU.

Estos procedimientos hidrometalúrgicos propues-



tos hasta ahora muestran algunos de los métodos que se están llevando a la práctica para intentar lograr una recuperación económica de metales a partir de sus sulfuros sin crear problemas de contaminación del aire.

5 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento para la oxidación de un sulfuro metálico en un medio acuoso en el que el azufre de sulfuros se oxida a azufre elemental, que comprende efectuar la oxidación en presencia de carbono activado.

10 La presente invención proporciona adicionalmente un procedimiento para la oxidación de un sulfuro de un metal del Grupo Ib, Iib, IVa, Va ó VIII en un medio acuoso en el que el azufre de sulfuros se convierte en azufre elemental, que comprende efectuar la oxidación en presencia de carbono activado.

15 La invención proporciona también, además, un procedimiento para la oxidación de un sulfuro de un metal del Grupo Ib, Iib, IVa, Va ó VIII de la Tabla Periódica en un medio acuoso en el que se produce azufre elemental, comprendiendo el procedimiento efectuar una porción inicial de la oxidación de acuerdo con un procedimiento hidrometalúrgico propuesto anteriormente, y efectuar una porción subsiguiente de la oxidación en presencia de carbono activado.

20 La invención proporciona también, además, un procedimiento para la oxidación de un sulfuro de un metal



del Grupo Ib, I Ib, IVa, Va ó VIII de la Tabla Periódica, conteniendo el sulfuro al menos un sulfuro de metal noble, en el que la oxidación se efectúa en un medio acuoso, comprendiendo el procedimiento efectuar la oxidación en presencia de carbono activado de tal modo que el metal noble es adsorbido por el carbono activado.

La invención proporciona adicionalmente también un procedimiento para la oxidación de un sulfuro de un metal del Grupo Ib, I Ib, IVa, Va ó VIII de la Tabla Periódica, en el que el sulfuro se lixivia con un cloruro metálico y el azufre de sulfuros se oxida a azufre elemental, comprendiendo el procedimiento efectuar la lixiviación en presencia de carbono activado.

Utilizando un procedimiento con empleo de la presente invención, pueden lograrse operabilidad y eficiencia mejoradas en comparación con los procedimientos hidrometalúrgicos propuestos hasta ahora, por aumento de las velocidades de reacción y mejora de los rendimientos. Por lo demás, la presente invención puede utilizarse tanto en la disolución electrolítica de los sulfuros como en la lixiviación química de los sulfuros. Adicionalmente, los procedimientos de oxidación hidrometalúrgica de sulfuros metálicos propuestos hasta ahora pueden llevarse a la práctica sin que se alteren los parámetros normales del tratamiento. La única modificación necesaria es la adición del carbono ac-



tivado.

Las razones de los efectos beneficiosos logrados por el empleo de carbono activado de acuerdo con la presente invención no se conocen con exactitud, pero parece ser que aquél actúa como catalizador, dado que el carbono activado puede recuperarse en una forma aparentemente inalterada, y puede volver a ser utilizado.

No se ha encontrado que sea crítica la cantidad de carbono activado añadida a la reacción de oxidación. Sin embargo, si se añade una proporción muy pequeña, no se ha encontrado que se produzca la mejora de la reacción. Por esta razón, es preferible añadir al menos aproximadamente 2% en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente 10% en peso, y lo más preferiblemente aproximadamente 20% en peso de carbono activado, basado en el peso de sulfuro que se vaya a tratar. Cantidades mayores de carbono activado pueden producir ventaja adicional, pero llega un cierto momento en que las ventajas de la adición de más carbono resultan desproporcionadas frente a la cantidad de carbono que se añade.

El carbono activado se puede añadir de cualquier manera conveniente, y una vez completada la reacción se puede recuperar el mismo utilizando medios de recuperación propuestos con anterioridad, por ejemplo por tamizado o por flotación. El carbono recuperado puede recircularse después



y utilizarse en el tratamiento de una carga adicional de sulfuro. La oxidación de un sulfuro metálico, utilizando lixiviación química o electrolisis, resulta sustancialmente mejorada por la inclusión del carbono activado. En los procedimientos de lixiviación típicos, se utilizan agentes de lixiviación constituidos por cloruros metálicos, en particular cloruro férrico y cloruro cúprico. Otros agentes de lixiviación adecuados incluyen ácido crómico, ácido manganésico y peróxido de hidrógeno. Como se ha mencionado anteriormente en esta memoria, la lixiviación se puede llevar a cabo utilizando medios propuestos hasta ahora, por ejemplo utilizando el procedimiento descrito en la Publicación del Informe de Investigación 7474 del Bureau of Mines de los EE.UU., que lleva por título "Recovering Elemental Sulfur from Non-Ferrous Minerals". Análogamente, se pueden utilizar procedimientos propuestos con anterioridad para la disolución electrolítica de sulfuros metálicos, por ejemplo como se describe en las Memorias Descriptivas de las Patentes de los EE.UU. Nº 3.736.238 y 3.673.061, y dichos procedimientos se pueden utilizar sin modificar en absoluto los parámetros del procedimiento, los electrolitos, u otros factores.

Los sulfuros metálicos que son particularmente susceptibles de ser tratados por un procedimiento que emplee la presente invención, incluyen los de los metales del



5 Grupo Ib cobre, plata y oro; los de los metales del Grupo IIb zinc, cadmio y mercurio; los de los metales del Grupo IVa germanio, estaño y plomo; los de los metales del Grupo Va arsénico, antimonio y bismuto; y los de los metales del Grupo VIII hierro, cobalto, níquel, rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y platino. Estos sulfuros metálicos, por supuesto, existen en estado natural en muchos minerales y masas de minerales diferentes por todo el mundo.

10 Se ha encontrado que la adición de carbono activado aumenta la velocidad de oxidación en la lixiviación o la electrolisis. Asimismo, puede conseguirse una oxidación más eficiente, ya que para una intensidad de corriente o para un reactivo de lixiviación dados se produce una reacción más cuantitativa.

15 Adicionalmente, se ha encontrado que ciertos minerales y concentrados que son difíciles de solubilizar, por ejemplo enargita, pentlandita y calcopirita, se solubilizan con facilidad y con alta eficiencia utilizando carbono activado. Adicionalmente, se ha encontrado que ciertos metales nobles tales como plata, oro y platino, que son
20 difíciles de disolver, se separan de los minerales sulfurados con el empleo del carbono activado. Estos metales son adsorbidos fácilmente por el carbono activado, lo cual proporciona un medio no sólo para la recuperación de aquéllos
25 de la ganga, sino también para aislarlos de contenidos va-

liosos de otros metales.

La oxidación en medio acuoso de los sulfuros metálicos utilizando un procedimiento propuesto con anterioridad transcurre por regla general con relativa facilidad al principio, y se hace cada vez más difícil a medida que la reacción se acerca a su final. De acuerdo con la presente invención, es, por consiguiente, ventajoso en muchas ocasiones permitir que una parte inicial de la reacción propuesta hasta ahora transcurra de una manera convencional, sin adición de carbono activado, e introducir luego el carbono activado durante la reacción cuando se aprecia relativa dificultad. Por ejemplo, la reacción puede efectuarse en más de una etapa, bien sea en paralelo o en contracorriente, y el carbono activado puede utilizarse en la etapa final o posiblemente en las dos últimas etapas. Esto puede reducir al mínimo la cantidad de carbono activado necesaria, y facilitar también la recuperación del carbono activado. Preferiblemente, se permite que la reacción propuesta hasta ahora proceda convencionalmente al menos hasta completarse aproximadamente en un 33%, más preferiblemente al menos hasta completarse aproximadamente en un 50%, y lo más preferiblemente al menos hasta completarse aproximadamente en un 66%, antes de añadir el carbono activado.

Los Ejemplos que siguen se dan únicamente a modo de ilustración:

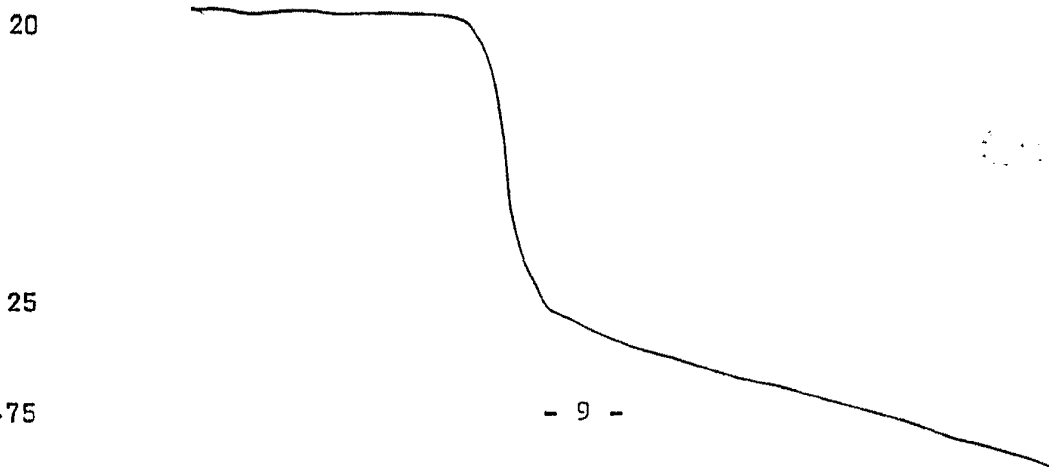


EJEMPLO 1

Se sometió un concentrado de cobre comercial que contenía principalmente el mineral calcopirita a prelixiviación con cloruro férrico, solubilizándose una porción sustancial del cobre y del hierro contenidos en el mineral y produciéndose azufre elemental. El residuo de esta prelixiviación arrojó por análisis, contenidos de 18,32% de cobre, 22,26 % de hierro, 12,5% de azufre elemental, y 39,8% de azufre total.

Muestras iguales de este residuo se lixiviaron adicionalmente con cloruro férrico. El reactivo de lixiviación contenía, según análisis, 62,5 gramos por litro de ion férrico y 49,2 g/l de ion ferroso, utilizando condiciones idénticas de: temperatura, 80°C; tiempo, 6 horas; pH, 0,5; y una densidad de suspensión acuosa de 295 gramos de residuo por cada dos litros de reactivo de lixiviación.

A una de las muestras del residuo, se añadieron 59 gramos de carbono activado (20% del peso en seco de residuo), y se obtuvieron los resultados siguientes:





	Sin adición de carbóno activado	Con adición de carbóno activado	% de Mejora
5	Cobre disuelto 18,56 g	25,79 g	39%
	Fe disuelto 15,11 g	22,19 g	47%
	g Fe ⁺⁺⁺ /g Cu disuelto 6,73	4,84	39%
	S elemental/S elemental más S de sulfatos 92,5%	93,6%	1,2%

10 En presencia del carbóno activado se disolvie-
ron cantidades de cobre y de hierro sustancialmente mayo-
res que en ausencia de aquél. El carbóno mejoró la utili-
zación del ion férrico oxidante. Se formó más azufre elemen-
tal, y se oxidó menos azufre a sulfato.

15

EJEMPLO 2

20 Dos muestras adicionales del residuo producido
en el Ejemplo 1 se oxidaron en el compartimiento anódico de
una célula de electrolisis, como se describe en la Patente
de los EE.UU. 3.736.238. A una de las muestras, se añadie-
ron 60 gramos (20% en peso) de carbóno activado. Las dos
muestras se sometieron a oxidación electrolítica en las con-
diciones idénticas siguientes:

25 120 amperios-hora, un pH de 0,5, una temperatu-
ra de 80°C, una densidad de corriente anódica de 0,129 am-

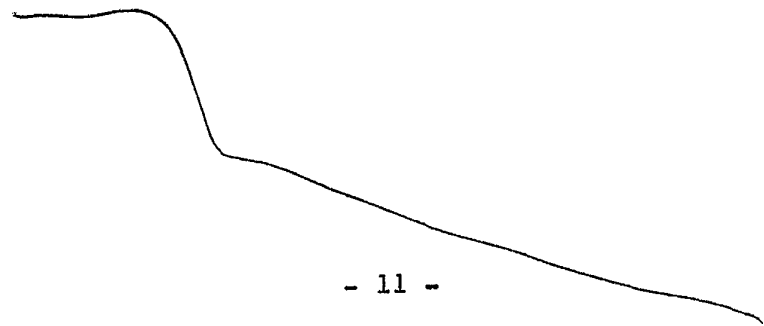


perios/cm², una solución de cloruro ferroso 2 molar como electrolito, y una densidad de suspensión acuosa de 300 gramos de residuo para 2 litros de solución.

	Sin adición de carbono activado	Con adición de carbono activado	% de Mejora
Cobre disuelto, g	37,91	39,60	4,3%
Amperios-hora por gramo	3,16	3,03	4,3%

EJEMPLO 3

Se lixiviaron dos muestras adicionales del residuo producido en el Ejemplo 1, siendo el agente de lixiviación una solución de cloruro cúprico. A una de las muestras se añadieron 20 gramos de carbono activado. Las condiciones de lixiviación fueron idénticas, siendo las siguientes: una temperatura de 80°C, un pH de 0,5, una solución de 150 g/l de ion ferroso como cloruro y 50 g/l de ion cúprico como agente de lixiviación de cloruro, un tiempo de 4 horas, y una densidad de la suspensión acuosa de 100 g de residuo para 0,5 litros de solución.





	Sin adición de carbono activado	Con adición de carbono activado	% de Mejora
Cobre disuelto, g	5,02	5,34	6,4%
5 g Cu ⁺⁺ /g Cu dis-			
suelto	4,98	4,68	6,4%

EJEMPLO 4

10 Muestras de un concentrado de plomo comercial
(que contenía principalmente galena), cuyo análisis arrojó
72% de plomo y 1,1% de antimonio, se disolvieron anódica-
mente en una celda de electrolisis. Las condiciones utili-
zadas fueron: una corriente anódica de 60 amperios-hora,
15 una densidad de corriente anódica de 0,065 amperios-hora/
cm², un pH de 0,5, una temperatura de 80°C, cloruro de so-
dio 4N como electrolito, y una densidad de suspensión acug-
sa de 250 g de concentrado para 2 litros de solución.

A una de las muestras se añadieron 50 g de car-
bono activado. Se obtuvieron los resultados siguientes:

	Sin adición de carbono activado	Con adición de carbono activado	% de Mejora
20 Plomo disuelto (g)	106,5 g	126,1 g	18,4%
% de la alimentación	59,2 %	70,0 %	
Antimonio disuelto (g)	0,64 g	1,1 g	71,9%
25 % de la alimentación	23,6 %	40,6 %	



Son particularmente notables los resultados para el antimonio, dado que el sulfuro de antimonio es difícil de disolver.

EJEMPLO 5

5 Muestras de un concentrado comercial de zinc-plomo-plata que contenía 23,6% de Zn, 18% de Pb, 0,017% de Ag, 0,056% de Cd, 0,039% de Sb, y 0,012% de Bi, se disolvieron anódicamente en una celda de electrolisis. Las condiciones utilizadas fueron: una corriente anódica de 60
10 amperios-hora, una densidad de corriente anódica de 0,129 amperios/cm², un pH de 0,5, una temperatura de 75°C, NaCl 4N como electrolito, y una densidad de la suspensión acuosa de 200 g de concentrado para 2 litros.

15 A una de las muestras se añadió 10% en peso de carbono activado (20 gramos) referido al residuo. Se obtuvieron los resultados siguientes:

	Sin adición de carbono activado	Con adición de carbono activado	% de Mejora
20	Zinc disuelto 37,3 g	44,5 g	19,3%
	% de la alimentación 79%	94,3%	
	Plomo disuelto 31,1 g	33,7 g	8,4%
	% de la alimentación 86%	93,6%	
	Plata disuelta 0,031 g	0,033 g	6,5%
25	% de la alimentación 91,2%	97,1%	



	Sin adición de carbón activado	Con adición de carbón activado	% de Mejora	
5	Plata adsorbida sobre el carbón vegetal, %	-	6,1%	-
	Cadmio disuelto	0,052 g	0,054 g	3,8%
	% de la alimentación	72,2 %	75,0%	
	Antimonio disuelto	0,053 g	0,059 g	11,3%
	% de la alimentación	68,0%	75,6%	
10	Bismuto disuelto	0,016 g	0,0233 g	22,6%
	% de la alimentación	79,2%	97,1%	

15 Una parte de la plata fué adsorbida por el carbono activado, proporcionando un medio conveniente de separación de la valiosa plata de los otros iones solubles.

EJEMPLO 6

20 Muestras de un concentrado de cobre que contenía el mineral enargita, y cuyo análisis arrojaba 29,2% de cobre y 8,6% de arsénico, se disolvieron anódicamente en una célula de electrólisis. Las condiciones utilizadas fueron: 60 amperios-hora, densidad de corriente anódica de 0,129 amperios/cm², un pH de 0,5, una temperatura de 75°C,

25 NaCl 4N como electrolito, y una densidad de la suspensión



acuosa de 391,6 g de concentrado para 2 litros de solución.

A una de las muestras se añadieron 39,2 g (10%) de carbono activado:

5

	<u>Sin adición de</u> <u>carbono activado</u>	<u>Con adición de</u> <u>carbono activado</u>	<u>% de</u> <u>Mejora</u>
Cobre disuelto	26,21 g	31,46 g	74,5%
% de la alimentación	22,9%	27,5%	
10 Arsénico disuelto	2,55 g	3,81 g	49,4%
% de la alimentación	7,5%	11,2%	

EJEMPLO 7

15

Muestras de un concentrado de sulfuros de níquel y cobalto se disolvieron anódicamente en una célula de electrolisis. El concentrado contenía 7,3% de níquel y 0,2% de cobalto. Las condiciones utilizadas fueron: una corriente anódica de 35 amperios-hora, una densidad de corriente anódica de 0,032 amperios/cm², una temperatura de 75°C, un pH de 0,5, NaCl 4N como electrolito, y una densidad de la suspensión acuosa de 325 g de concentrado para 2 litros de solución.

20

A una de las muestras, se añadieron 32,5 g (10%) de carbono activado.

25



	Sin adición de carbóno activado	Con adición de carbóno activado	% de Mejora
5	Níquel disuelto 10,97 g	16,78 g	53,0%
	% de la alimentación 46,3%	70,7%	
	Cobalto disuelto 0,23 g	0,38 g	65,2%
	% de la alimentación 35,3%	58,4%	

EJEMPLO 8

10 Muestras del mismo concentrado utilizado en el
Ejemplo 7 se sometieron a una lixiviación con cloruro fé-
rrico. Las condiciones de lixiviación fueron: una tempera-
tura de 90°C, un tiempo de 8 horas, un pH de 0,5, una so-
lución de 120 g/l de ion férrico como reactivo de lixivía-
15 ción, y una densidad de la suspensión acuosa de 200 g de
concentrado para 1 litro de solución.

A una de las muestras se añadieron 10 g (5%)
de carbóno activado.

	Sin adición de carbóno activado	Con adición de carbóno activado	% de Mejora
20	Níquel disuelto 10,65 g	12,94 g	21,5%
	% de la alimentación 73,0%	88,6%	
	Cobalto disuelto 0,32 g	0,388 g	21,3%
25	% de la alimentación 80,4%	97,0%	

21 300.



EJEMPLO 9

Una mata de níquel, cobalto, cobre y hierro que contenía platino y paladio se sometió a oxidación electro-
lítica en el compartimiento anódico de una celda de elec-
trolisis. 400g de la mata se sometieron a una corriente de
5 80 amperios-hora. La mata contenía 0,0641 g de platino y
0,0364 g de paladio. Se habían añadido 15 g de carbono ac-
tivado. Mientras que en la solución del líquido anódico no
se encontró cantidad alguna de platino o paladio, se encon-
10 tró que 0,0115 g de platino y 0,0078 g de paladio habían
sido adsorbidos por el carbono activado. En un estudio si-
milar de electro-disolución con esta alimentación, en el
que 400 g de la alimentación se sometieron a 92,5 amperios-
hora, no se obtuvo cantidad alguna de platino o paladio sin
15 empleo del carbono activado.

EJEMPLO 10

Muestras de un residuo de calcopirita que con-
tenía oro y plata, y cuyo análisis arrojaba 0,075% de cobre,
0,00089% en peso de oro y 0,022% en peso de plata, se some-
20 tieron a ataque anódico en una celda de electrolisis. Las
condiciones fueron: una corriente anódica de 12,5 amperios-
hora, una densidad de corriente anódica de 0,013 amperios/
cm², una temperatura de 80°C, un pH de 0,5, y NaCl 4N como
electrolito.

25 A una de las muestras, se añadieron 20 g (5%)



de carbono activado.

	<u>Sin adición de carbono activado</u>	<u>Con adición de carbono activado</u>
5 Cobre disuelto, % de la alimentación	20%	36,7%
Oro disuelto, %	0%	13,6%
Plata disuelta, %	43,2%	43,7%

10 Se encontró que la plata y el oro habían sido adsorbidos por el carbono activado. Esto ilustra que, en presencia de carbono activado, estos metales nobles se pueden separar por adsorción por carbono activado.

15 La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 28 de Junio de 1974, bajo el Nº 484.132, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20 REIVINDICACIONES

25 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se

5-8-75



24 AG

recogen en las Reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un procedimiento para la oxidación de un sulfuro metálico en un medio acuoso en el que el azufre de sulfuros se oxida a azufre elemental, caracterizado porque la oxidación se efectúa en presencia de carbono activado.

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la oxidación se efectúa electrolíticamente.

10 3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la oxidación es una reacción de lixiviación química.

15 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque la lixiviación química se efectúa utilizando un cloruro metálico, por ejemplo cloruro férrico o cloruro cúprico.

20 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque al menos 2% en peso de carbono activado basado en el sulfuro metálico está presente durante la oxidación.

25 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque el sulfuro metálico es sulfuro de cobre, sulfuro de plata, sulfuro de oro, sulfuro de zinc, sulfuro de cadmio, sulfuro de mercurio, sulfuro de germanio, sulfuro de estaño, sul



5 furo de plomo, sulfuro de arsénico, sulfuro de antimonio,
sulfuro de bismuto, sulfuro de hierro, sulfuro de cobalto,
sulfuro de níquel, sulfuro de rutenio, sulfuro de rodio,
sulfuro de paladio, sulfuro de osmio, sulfuro de iridio,
o sulfuro de platino.

10 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque una
porción inicial de la oxidación se efectúa de acuerdo con
un procedimiento hidrometalúrgico propuesto con anteriori-
dad, y una porción subsiguiente de la oxidación se efectúa
en presencia de carbono activado.

15 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera
de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque el
sulfuro contiene al menos un sulfuro de metal noble, y por
que el metal noble producido es adsorbido por el carbono
activado.

9ª.- UN PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACION DE UN
SULFURO METALICO EN UN MEDIO ACUOSO.

20 Tal y como se ha descrito en la memoria que an-
tecede, y para los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de veinte hojas, escritas a
máquina por una sola cara.

Madrid,

P.A.

21 AGO. 1975

Fernando de Elizaburu
Por Poder

5-8-75

MCI