

Ref: tsp 397 s

Int. Cl:	C22B
----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: HELMUT CRONJÄGER.

Residencia: Lieferweg 15, 3071 Ellwangen Han. ALEMANIA
FEDERAL.

Enunciado: "PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE
METALES, EN ESPECIAL DE METALES NO
FERREOS".

CONCEDIDA
13 ENE. 1977

1 El presente invento tiene por objeto un procedimiento
para la extracción de metales, en especial de metales no fé-
rreos como Cu, Ni, Zn, Co, Sn, U, así como de metales nobles,
en especial Au y metales de Pt, en el que se puede partir de
5 minerales primarios y secundarios, de concentrados, de nód-
ulos de manganeso, de sedimentos de lejías térmales, produc-
tos metalúrgicos intermedios, de desechos y análogos.

Las materias primas metálicas más importantes ya no es-
tán disponibles en cantidades suficientes durante un tiempo
10 ilimitado. La exigencia del presente es el aprovechamiento
de todas las fuentes, de minerales pobres e incluso de ma-
teriales de desecho. Para el aprovisionamiento con metales no
ferricos y nobles se extraen de forma creciente minerales com-
plejos en los que el enriquecimiento y la separación selec-
15 tiva de los minerales que contienen metales apenas es posi-
ble por vía físico-mecánica. Los procedimientos pirometalúr-
gicos sólo se pueden utilizar con frecuencia de forma condi-
cionada, a causa de los problemas de la contaminación del me-
dio ambiente, de manera, que para el beneficio se recurre de
20 forma creciente a procesos hidrometalúrgicos. Por otra parte,
en los procesos industriales se producen productos interme-
dios y de desecho, que contienen concentraciones tan reduci-
das de metales valiosos, que para el beneficio de estos meta-
les no se pueden emplear de forma rentable los procedimientos
25 conocidos hasta ahora.

La hidrometalurgia se realiza en la actualidad casi ex-
clusivamente en el sentido de que los metales se transforman
en sulfatos o en cloruros solubles. Por lo tanto, se utilizan
predominantemente como disolventes ácido sulfúrico y ácido
30 clorhídrico. Para algunos minerales o materiales se recurre

1 previamente a un procedimientos de tostación para transfor-
mar los sulfuros en sulfatos solubles en agua o a una tosta-
ción clorante con NaCl o en una corriente de cloro para trans-
5 formarlos en cloruros solubles en agua, de manera, que des-
pués sea posible una lixiviación o solución de los metales
valiosos. Además, los sulfuros se pueden transformar direc-
tamente en sulfatos solubles en un autoclave cuando se recu-
rre a temperaturas y presiones elevadas y a una cantidad de
10 oxígeno suficientemente grande. En los procesos que transfor-
man en especial minerales sulfurados se obtiene el azufre,
siempre que se prevea una tostación previa, en forma de SO₂,
que se transforma en ácido sulfúrico, o en forma de sulfato
que se debe extraer del proceso creando así problemas de
contaminación del medio ambiente.

15 En el beneficio de minerales de cobre, que se basa pre-
dominantemente en materias primas sulfurosas, surgen por ejem-
plo problemas a causa de la inevitable necesidad de obtener
al mismo tiempo azufre en forma de gases de tostación y de
ácido sulfúrico; prescindiendo de la limitada capacidad de
20 aislamiento de este ácido denominado frecuentemente "acide
fatal", puede suceder que los costes de inversión de las
instalaciones para el gas de tostación y el ácido alcancen
e incluso rebasen a los de la fábrica metalúrgica de cobre
propriamente dicho. La solución de este problema creado por
25 el azufre en las plantas de obtención de metales no férreos
puede ser en el futuro el punto decisivo para el desarrollo
y el empleo de procesos metalúrgicos húmedos. (Véase Erzme-
tall, volumen 27 (1974) páginas 55 a 64).

30 Los procesos de lixiviación propuestos para numerosos
minerales o propuestos hasta ahora para las técnicas submari-

1 nas por ejemplo, fracasan por el hecho de que el precio de
la cantidad de ácido utilizada es demasiado elevado en com-
paración con el valor de la cantidad de metal extraída, al
mismo tiempo, que la regeneración del disolvente no es posi-
5 ble o más costosa que el ácido virgen o por el hecho de que
el coste técnico da lugar, debido por ejemplo a temperaturas
y presiones elevadas, a costes de explotación demasiado ele-
vados.

El objeto del presente invento es un procedimiento hidro-
10 metalúrgico sencillo, no contaminador del medio ambiente y
rentable, que se pueda aplicar también a materiales difícil-
mente beneficiables, eventualmente con un contenido en metal
reducido (por ejemplo minerales de Au ó Pt con contenidos
ppm) y que permita obtener un elevado rendimiento de extra-
15 cción.

Este problema se soluciona, según el invento, por el he-
cho de que el material, eventualmente triturado, se lixivia
a temperaturas de 20 a 110°C aproximadamente con una solución
con cloruro de magnesio y/o otros cloruros alcalinos con un
20 contenido equivalente a 50 a 350 g NaCl/l y ácido nítrico con
una concentración de 3 a 50 % en peso aproximadamente.

Los metales disueltos se pueden extraer, después de la
separación del material sólido residual, con procedimientos
apropiados conocidos, por ejemplo, intercambio de iones, elec-
25 trolisis, cristalización, cementación o extracción del disol-
vente.

En algunos procesos industriales es recomendable, que los
óxidos nítricos que se producen se incorporen nuevamente al
proceso de extracción con el fin de mantener lo más pequeña
30 posible la cantidad de ácido nítrico necesaria (reciclado).

1 El procedimiento es por lo tanto eficaz, económico y favorable al medio ambiente si se compara con los procesos de solución de minerales convencionales.

Las ventajas fundamentales del procedimiento son:

5 - los cloruros de magnesio y/o alcalinos representan a los generadores de cloro más baratos,

- el líquido de extracción obtenido con la solución de cloruro y el ácido nítrico ejerce sobre la estructura cristalina de las partículas minerales de casi todos los minerales de metales nobles y no férreos una acción destructora, eventualmente catalítica y oxidante, disolviendo con un elevada rendimiento casi todos los metales valiosos,

10 - el azufre contenido en los residuos de la lixiviación de sulfuros metálicos se presenta en forma elemental y se puede obtener con procedimientos conocidos,

15 - con preferencia se trabaja con presión normal,

- se pueden utilizar máquinas y aparatos convencionales.

Sorprendentemente, el procedimiento hace posible

20 -la transformación de casi todos los minerales de metales no férreos y materiales independientemente del hecho de que los metales se hallen en forma de sulfuro, de óxido, de sulfato y de carbonato o, en el caso de los metales nobles, en forma de partículas grandes (pepitas) o en forma de suspensiones o soluciones coloidales,

25 -la aplicación a casi todos los minerales de metales no férreos, tales como minerales de níquel, cobre, cobalto, cinc y uranio y con preferencia a minerales de metales nobles (minerales de oro y minerales del grupo del platino) en vulcanitas, dunitas, noritas, gabbros, kimberlitas, etc., así
30 como a sus yacimientos secundarios tales como arenas aluvia-

1 les y fluviales (arenas de mar),

-la transformación de escombreras que contienen todavía metales nobles y metales no férreos, que ya no se pueden beneficiar rentablemente con los procedimientos conocidos hasta ahora (escombreras antiguas de minerales de oro y de platino, residuos de los actuales procedimientos de flotación para la obtención de metales no férreos),

-la lixiviación de nódulos de manganeso con un elevado rendimiento en níquel, cobre, cobalto, etc.,

10 -la lixiviación de sedimentos de lejías térmicas, por ejemplo del Mar Rojo (con un 18 a 25 % NaCl, 5 a 20 % de materia sólida), de compuestos de sulfuro/óxido/hidróxido de metales no férreos de cinc, cobre, plata, hierro, etc., o también de lodos de sedimentación de uranio del fondo del
15 mar. Estas materias primas son materiales de partida ideales para el procedimiento según el invento, ya que estas suspensiones de lejías térmicas contienen ya en la materia prima y en forma acuosa casi óptima la cantidad de cloruro necesaria para el procedimiento,

20 -precipitar, en el caso de la lixiviación de minerales sulfurados el azufre en su mayor parte en forma elemental en el residuo sólido de la lixiviación y obtenerlo en estado seco con procedimientos conocidos. En esta forma se puede almacenar durante tiempo ilimitado en escombreras a cielo abierto
25 o bajo tierra. En caso necesario se puede utilizar en cualquier momento y en cantidades limitadas en forma de SO₂ gaseoso para la producción de ácido sulfúrico.

La utilización de cloruros alcalinos baratos como generador de cloro para la obtención de cloruros metálicos sólo
30 se realiza en la actualidad a escala industrial en la tosta-

1 ción clorante (600 a 700°C). El ácido nítrico todavía no
se emplea a escala industrial en la hidrometalurgia; en los
últimos años únicamente se realizaron estudios encaminados
al aprovechamiento del efecto fuertemente oxidante del áci-
5 do nítrico combinado con ácido sulfúrico, en especial sobre
los sulfuros metálicos.

Sin embargo, estos ensayos no condujeron, hasta el pre-
sente, a una aplicación industrial. No es posible derivar
el camino emprendido, según el invento, de estas iniciati-
10 vas, ya que los cloruros se utilizaban exclusivamente para
la tostación de minerales en forma de óxidos, pero en ningún
caso para tratamientos hidrometalúrgicos. Sin embargo, ahora
se produce su combinación, de efectos sorprendentes, con
ácido nítrico para el beneficio de componentes que no poseen
15 la forma de un óxido y que se hallan en solución acuosa.

En la lixiviación, según el invento, es fundamental la
presencia simultánea de iones cloruro, nitrato e hidrógeno.
Estos se pueden obtener en primera línea por mezcla de mag-
nesio y/o cloruros alcalinos con ácido nítrico o, eventual-
20 mente, también por mezcla de nitratos, por ejemplo, salitre
y ácido clorhídrico, siempre que esto sea todavía rentable.
La concentración necesaria de estos iones depende de las re-
laciones estequiométricas, en parte complejas, de las reac-
ciones químicas que tienen lugar durante la lixiviación y
25 se debe adaptar en medida equivalente a la cantidad de com-
ponentes que se quiere beneficiar. Para ello se debe tener
en cuenta la cantidad ya existente en las materias primas,
por ejemplo NaCl en lodos marinos.

En el caso de un desarrollo continuo del proceso es na-
30 tural, que la concentración de iones H^+ , Cl^- y NO_3^- puede ser

1 menor, ya que los iones consumidos se renuevan continuamente.

Con preferencia se trabaja con una concentración equivalente a 50 a 150 g NaCl/l y 5 a 20 % en peso de ácido nítrico. Esto también es válido para la lixiviación discontinua de minerales y análogos con un contenido en componentes beneficiables relativamente pequeño. En estos casos puede suceder que ya sea suficiente un contenido en cloruro equivalente a 50 a 100 g NaCl/l y a una adición de ácido nítrico del 3 al 10 % en peso. Estos contenidos reducidos son especialmente recomendables teniendo en cuenta la utilización de intercambiadores de iones para la preparación y la protección del medio ambiente. Además, la eficacia de la lixiviación según el invento también tiene que resultar sorprendente en los márgenes de concentración reducida mencionados más arriba. Estos márgenes no pueden estar relacionados en modo alguno con la formación normal de agua regia y con sus efectos conocidos. La lixiviación, según el invento, se produce en todos los casos con un potencial ácido y de oxidación menor, en parte considerablemente menor, que el del agua regia.

En el desarrollo continuo del proceso se devuelve, como se desprende de la figura, el filtrado procedente por retorno de la segunda o tercera etapa de lavado a la lixiviación donde se reactiva con los correspondientes ácidos y sales y por medio de aparatos de dosificación y de regulación con funcionamiento automático de acuerdo con las concentraciones en iones H^+ , Cl^- y NO_3^- deseadas.

En la realización discontinua del procedimiento se puede preparar el líquido de extracción mezclando simplemente la cantidad de solución de cloruro necesaria con un ácido nítrico

1 con concentración apropiada (o mezcla sulfonítrica de desecho).

La conducción de la temperatura se debe regular entre 20 y 110°C, según los materiales de partida que se quieren transformar. Cuanto más alta es la temperatura tanto más rápido es generalmente el proceso de lixiviación y tanto mayor es el grado de extracción, pero por encima de 95°C puede surgir el indeseado inconveniente de que se evapora una cantidad de agua excesiva, al mismo tiempo, que la reacción decisiva (cloruros + nitratos + material con valor P_H correspondiente) se desarrolle con una velocidad tan grande que no se disponga de tiempo suficiente para la disolución de los minerales que contienen metales (dependiente de la velocidad de solución, granulación, clase de mineral, etc.).

En relación con el tamaño de las partículas de los materiales que se quieren lixiviar se comprende, que la lixiviación dará lugar a un rendimiento tanto mayor y se desarrollará con una velocidad tanto más alta cuanto menor sea el tamaño de las partículas. En numerosos casos de aplicación se dispone de materiales de partida que ya poseen un tamaño de partícula apropiado, por ejemplo, cuando se trata de concentrados de flotación, de sedimentos de lejías termales, así como de algunos productos de desecho. En cualquier caso, es preciso que el material de partida se lleve, por trituración o molienda, hasta un tamaño de grano óptimo en función de la clase de mineral, del tamaño de los minerales valiosos, del grado de complejidad, etc.

Desde el punto de vista de la densidad de la suspensión, es decir, de la relación entre materia sólida y volumen de producto de extracción (relación materia sólida-líquido) se recomienda una relación de 1:1 a 1:8, según las materias pri-

1 mas empleadas.

Para intensificar el proceso de lixiviación es, en la mayoría de los casos, recomendable favorecer la lixiviación por medio de un movimiento apropiado del baño. Para ello
5 se prestan, por ejemplo, agitadores mecánicos, así como agitadores neumáticos o sistemas combinados.

El grado de extracción, utilizado como criterio de la extracción de metales en la lixiviación de minerales de metales no férricos y análogos, depende principalmente de los
10 siguientes parámetros fundamentales:

- La estructura mineralógica del material a tratar (grado de complejidad y enlace del metal valioso que se quiere disolver con la matriz y con los minerales acompañantes),
- la composición y la concentración del líquido de disolución,
15
- el potencial Redox del líquido de disolución desde el punto de vista de los minerales de metal valioso correspondientes,
- la granulación, finura o grado de molienda de la materia prima,
20
- la conducción de la temperatura y el tiempo de lixiviación,
- la relación materia sólida-líquido (FFV) del proceso de lixiviación.

25 La técnica a emplear y la elección de los disolventes correspondientes, así como la optimización de los parámetros mencionados más arriba dependerán en la práctica y en la realización del procedimiento según el invento, sobre todo, de la estructura del material de partida y del empleo rentable
30 de los reactivos.

1 Los ejemplos de ejecución que siguen describen con detalle el invento.

a) Un mineral de dunita de Rhodesia, que contenía los siguientes metales:

5 0,19 % cobre, 0,3 % níquel,
0,6 ppm oro y 9 ppm PGM (Platin Group Metals*
Pt, Pd, Rhodio, Rhutenio,
Osmio, Iridio)

se trituró hasta una granulación inferior a 1 mm y se sometió
10 al proceso de lixiviación según el invento. Se partió de un kg de mineral de dunita, dos l. de agua, 0,350 kg de cloruro
sódico/potásico y 0,350 kg de ácido nítrico al 63 %. La lixiviación se realizó a una temperatura de 90°C; después de
30 minutos ya se hallaban en solución más del 90 % del contenido en cobre y en níquel y más del 95 % del contenido en
15 oro y en platino.

b) un concentrado de calcopirita ($CuFeS_2$) se lixivió según el invento, realizando al mismo tiempo un ensayo comparativo sin sal alcalina. La ganga silicática y el azufre elemental formaron el residuo obtenido después de la lixiviación. La lixiviación realizada sin cloruros alcalinos, es decir sólo con ácido nítrico, no dio lugar a extracción de
20 cobre alguna.

Condiciones del ensayo:

25 Mineral sulfurado con 4 % de cobre, 20 % de cinc, 20 % de hierro

	I	II
	300 g de mineral	300 g de mineral
	2000 ml de H_2O	2000 ml de H_2O
30	sin NaCl	750 g de NaCl

1 400 ml de HNO_3 conc. 400 ml de HNO_3 conc.
 temperatura 80°C temperatura 80°C

Resultado después de 30 minutos de lixiviación:

Rendimiento:

5 Zn 50 % superior al 90 %
 Cu 0 % superior al 90 %
 Fe 50 % superior al 80 %

c) un mineral de uranio del Alto Palatinado con 0,158 %
 U_3O_8 (0,134 % U), 4,75 % Fe, 0,914 % Ca, 1,74 % Mg, 46,24 %
10 SiO_2 , 3,57 % Ca y 0,35 % Na, se lixivió con el procedimiento
según el invento.

I. Condiciones del ensayo:

Mineral de partida: 200 g con 1580 ppm U_3O_8

Acido: 25 ml HNO_3 en 500 ml de agua

15 Cloruro alcalino: 100 g NaCl

Granulación $\leq 0,1$ mm Temperatura 85°C

Tiempo: 30 minutos

Contenido en uranio del residuo de lixiviación: 100 ppm

Rendimiento: 94,3 %

20 Para optimar el parámetro del tiempo de lixiviación se
realizaron tres ensayos con el mismo mineral de partida y en
las mismas condiciones de ensayo con tiempos de lixiviación
de 5, 10 y 30 minutos.

Condiciones del ensayo como en I.

25 Contenido en U_3O_8 del mineral de partida: 1580 ppm

Cantidad: 200 g

Tiempo de lixiviación: 5 min 10 min 30 min

Granulación: inferior a 0,1 mm

Cantidad de sal y de

30 ácido: 25 ml HNO_3 , 100 g NaCl en 500 ml H_2O

Rendimiento %: 84 % 92 % 94,3 %

1

d) Un mineral de oro de Goldhausen/Korbach con un contenido en oro de 10 ppm se lixivió igualmente por el procedimiento según el invento.

5

Condiciones del ensayo:

Mineral de partida: 400 g

Acido: 100 ml HNO_3

en 500 ml de agua

Cloruro alcalino: 150 g NaCl

Granulación: $\leq 0,1$ mm

temperatura: 90°C

10

Tiempo de lixiviación: 60 min

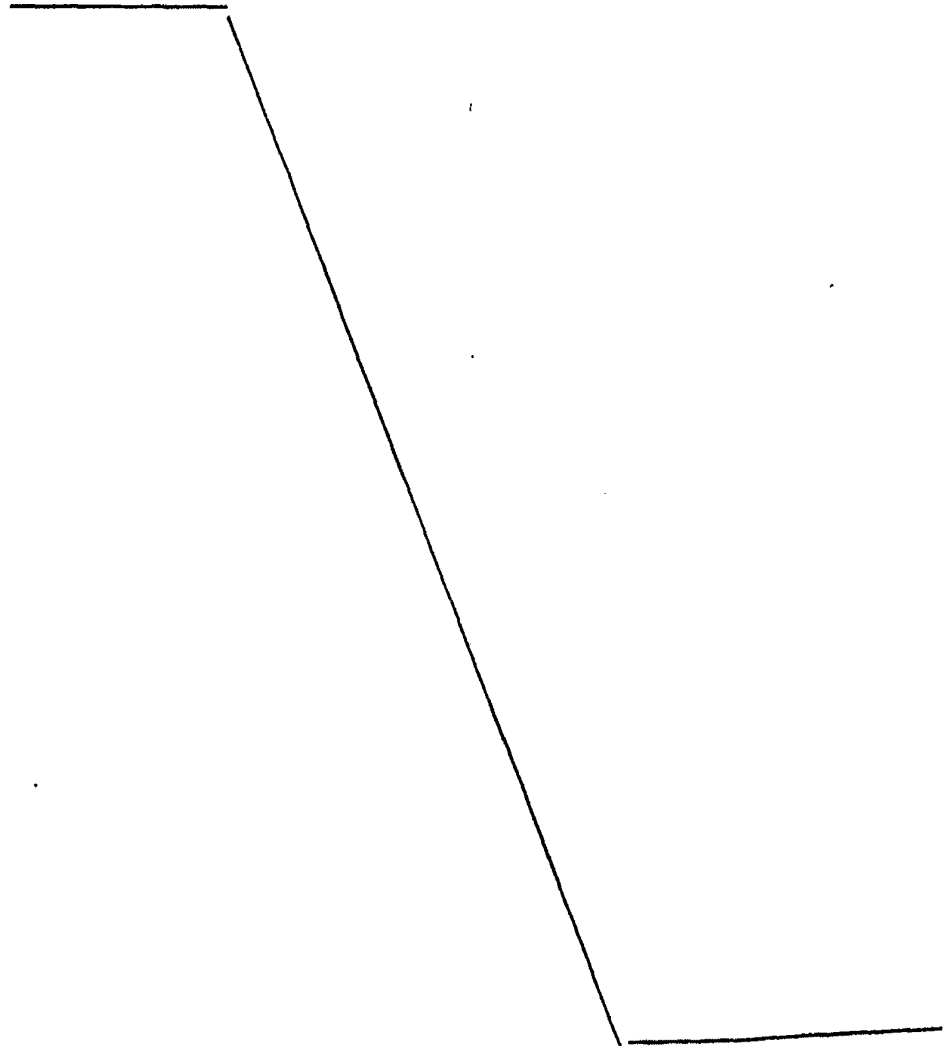
Rendimiento en oro: superior al 90%

15

20

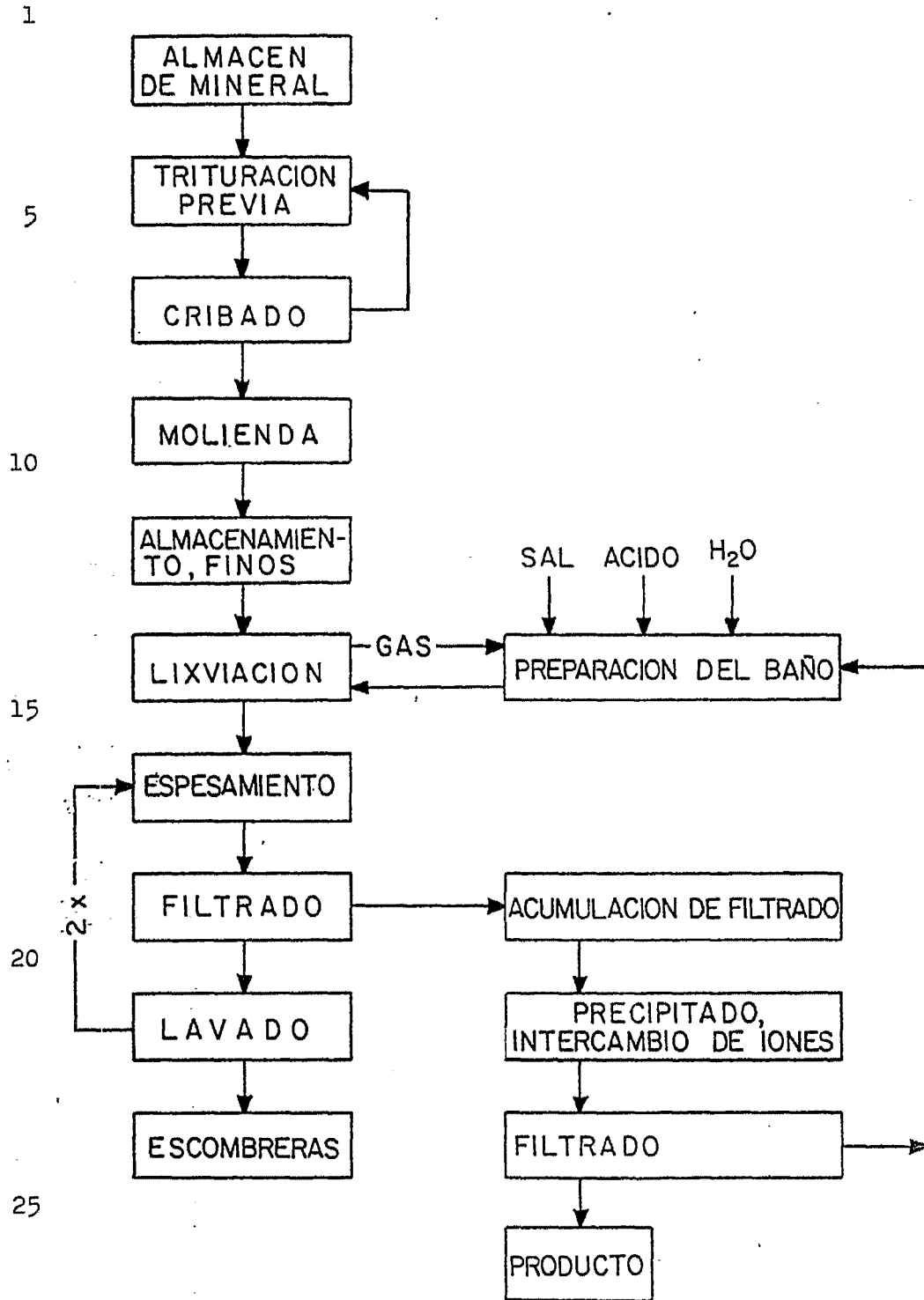
25

30



**POOR
QUALITY**

GRAFICO



En resumen la Patente de Invención que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la extracción de metales, en especial de metales no férreos como Cu, Ni, Zn, Co, Sn, U, así como de metales nobles, en especial Au y metales de Pt, a partir de minerales primarios y secundarios, de concentra-
dos, de nódulos de manganeso, de sedimentos de lejías termal-
les, de productos metalúrgicos intermedios, de desechos in-
dustriales y análogos, caracterizado por el hecho de que
10 el material, eventualmente triturado, se lixivia a tempera-
turas de 20 a 110°C aproximadamente con una solución con clo-
ruro de magnesio y/o otros cloruros alcalinos con un conteni-
do equivalente a 50 a 350 g NaCl/l y ácido nítrico con una
concentración de 3 a 50 % en peso aproximadamente.

15 2. Procedimiento, según la reivindicación 1, caracteri-
zado por el hecho de que las soluciones de extracción regene-
radas y los condensados de vapor se hacen circular por un
circuito de lixiviación cerrado.

20 3. Procedimiento, según la reivindicaciones 1 ó 2, ca-
racterizado por el hecho de que el líquido de lixiviación se
reactiva, por mezcla con materiales de partida correspondien-
tes y por medio de aparatos de dosificación y de regulación
con funcionamiento automático, de acuerdo con las concentra-
ciones en iones H^+ , Cl^- y NO_3^- necesarias y se lleva después
al proceso de lixiviación.

25 4. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1
a 3, caracterizado por el hecho de que la lixiviación se rea-
liza durante un espacio de tiempo de 30 min a 5 h.

30 5. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1
a 4, caracterizado por el hecho de que para la lixiviación
se pueden utilizar eventualmente mezclas sulfonítricas de

1 desecho, así como salmueras naturales, agua de mar o aguas
industriales o subterráneas salinas apropiadas.

5 6. Procedimiento, según una de las reivindicaciones 1
a 5, caracterizado por el hecho de que el proceso de lixi-
viación se intensifica por medio de un agitado mecánico y/o
neumático.

10 7. Se reivindica por último como objeto sobre el que
ha de recaer la patente de invención que se solicita: PRO-
CEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION DE METALES, EN ESPECIAL DE
METALES NO FERREOS.

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la pre-
sente memoria descriptiva que consta de dieciseis páginas
mecnografiadas.

Madrid 27 de junio de 1975
BERNARDO UNGREA
P.P.

15

20

25

30

POOR
QUALITY