



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21		
	22	FECHA DE PRESENTACION	

PATENTE DE INVENCION

40 PRIORIDADES: 41 NUMERO	42 FECHA	43 PAIS
227.457	21 de Mayo de 1975	Canadá

47 FECHA DE PUBLICIDAD	48 CLASIFICACION INTERNACIONAL	49 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B	

54 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE MATERIALES INTERMEDIOS PORTA-
DORES DE METALES.

71 SOLICITANTE (S)

SHERRITT GORDON MINES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Suite 2800, Commerce Court West, Toronto, Ontario, Canadá.

75 INVENTOR (ES)

SJAAK JOHAN VAN DER NEULEN, BAUKE WEIZENBACH, VLADIMIR N.
MSCKIW, THEODORE A. KINJERSKI.

76 TITULAR (ES)

72 REPRESENTANTE

D. Jaime Gómez-Acebo y Modet.

Esta invención se relaciona con un procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de valores metálicos no ferrosos a partir de material portador de metales. La invención está particularmente dirigida a un procedimiento en el cual níquel, cobalto, cobre, zinc y metales no ferrosos formadores de sulfatos solubles, contenidos en dicho material portador de metales, tal como matas, speiss (arseniuros y antimoniueros), ánodos agotados y rotos y precipitados y residuos metálicos, son extractados y disueltos en una solución ácida de sulfatos y los metales preciosos, si están presentes en el material de partida, se recuperan en forma concentrada en el residuo sin disolver. La solución puede separarse del residuo no disuelto, recuperándose fácilmente el contenido en níquel, cobalto y cobre de la solución por métodos conocidos. Similarmente, los metales preciosos pueden recuperarse fácilmente del residuo por métodos conocidos.

Los intermedios metalúrgicos, producidos artificialmente, tales como matas, speiss, residuos, ánodos rotos, chatarra metálica y precipitados químicos, constituyen una fuente importante de metales no ferrosos, tales como níquel, cobre y cobalto. Con frecuencia, tales materiales contienen también cantidades significativas de metales preciosos, tales como oro, platino, plata y paladio, así como metales no ferrosos. Se encuentran problemas en el tratamiento de tales materiales por los procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos convencionales. Un principal problema está causado por la amplia variación de composición de tales materiales, lo cual frecuentemente necesita distintos esquemas de procesado para diferentes tipos de material, con el fin de recuperar todos los constituyentes metálicos valiosos. Por ejemplo, los inter

medios metalúrgicos que contienen metales no ferrosos, tales como níquel, cobalto y cobre, pueden lixivarse bajo condiciones oxidantes en medios básicos o ácidos, para solubilizar los metales valiosos mientras que, en lo que sea posible, las impurezas indeseadas permanecen en el residuo de lixiviación. Sin embargo, la lixiviación a presión en medios básicos, tales como soluciones acuosas de amoníaco, si bien es muy útil en el tratamiento de intermedios relativamente simples que contienen, por ejemplo, sólo níquel, cobalto, cobre, hierro y azufre, tiene ciertas desventajas. Para ciertos casos, los procesos de lixiviación a presión con amoníaco-aire, requieren una instalación complicada para evitar contaminación, tales como lavadores de amoníaco al objeto de limpiar el aire agotado. Igualmente, cuando se aplican a materiales que contienen cantidades significativas económicamente de metales preciosos, éstos últimos se disuelven por soluciones amoniales de lixiviación junto con los valores de níquel, cobre e hierro y sólo pueden separarse de los mismos mediante procedimientos difíciles y costosos. Los medios ácidos de lixiviación, por otro lado, si bien son útiles en el tratamiento de los intermedios mas complejos, en particular aquellos que contienen metales preciosos, son altamente corrosivos a las temperaturas y presiones elevadas generalmente requeridas para la lixiviación de tales materiales. Por tanto, la lixiviación debe efectuarse en recipientes a presión muy costosos dotados de revestimientos resistentes a los ácidos.

El objeto principal de esta invención es proporcionar un proceso hidrometalúrgico económico y eficaz, que puede ser usado para tratar una amplia variedad de intermedios metalúrgicos que contienen metales no ferrosos, incluyendo al

menos un elemento entre níquel, cobre y cobalto y que pueden o no contener también metales preciosos.

5 Otro objeto es proporcionar un procedimiento como el definido que opera a una temperatura relativamente baja en condiciones débilmente ácidas y, por lo tanto, requiere un material de construcción, para la instalación del proceso, de un costo relativamente bajo.

10 Otro objeto de esta invención es proporcionar un proceso en el cual los intermedios metalúrgicos que contienen metales preciosos, son tratados para extraer los valores de metales no ferrosos y disolverlos en solución, mientras que el contenido en metales preciosos permanece sin disolver y es concentrado en el residuo, de modo que la separación de los valores no ferrosos de los metales preciosos pueda efectuarse fácilmente mediante simples métodos de separación líquido-sólido.

15 Otro objeto mas de la invención es proporcionar un proceso que, comparado con la lixiviación a presión con amoníaco-aire, requiere poca o ninguna instalación de supresión de contaminación.

20 Estos y otros objetos de la invención se efectúan mediante un proceso que implica formar una lechada de partículas finamente divididas de intermedios metalúrgicos portadores de metales no ferrosos, en un medio acuoso sustancialmente libre de amoníaco, que contiene en solución de 26 a 300 g/l aproximadamente de al menos una sal sulfato elegida entre sulfato amónico, sulfato sódico y sulfato de níquel sin amoníaco libre; ajustar el pH de la lechada acuosa a un valor dentro de la gama de 4,5 a 6,5 aproximadamente y hacer reaccionar dicha lechada, bajo una presión parcial positiva de

25

30

oxígeno, con un gas que contiene oxígeno libre, a una temperatura entre 80 y 180° C. aproximadamente; continuar dicha reacción para convertir cualquier níquel, cobre, cobalto y los valores metálicos no ferrosos formadores de sulfatos solubles, similares, de dicho material, a hidróxidos de metales no ferrosos; enfriar la lechada así reaccionada por debajo de 100° C. y reducir la presión a la atmosférica; añadir ácido sulfúrico a la lechada enfriada, en una cantidad suficiente para disminuir el pH de la misma a un valor de 3 a 4,5 aproximadamente y agitar dicha lechada tratada con ácido a presión atmosférica para disolver dichos hidróxidos de metales no ferrosos en la solución y separar la solución que contiene valores metálicos no ferrosos de dicha lechada tratada con ácido.

El proceso permite una extracción rápida y sustancialmente completa de metales no ferrosos formadores de sulfatos solubles, tales como níquel y cobre, del material tratado sin recurrir a condiciones fuertes acídicas o amoniaca-les empleadas en los procesos hidrometalúrgicos convencionales. A su vez, lo anterior permite realizar el proceso con una instalación de un costo relativamente bajo y que sea incapaz de manipular soluciones áltamente acídicas y, asimismo, asegura que cualquier metal precioso del material de partida se recupere en forma concentrada en el residuo.

Los intermedios metalúrgicos sujetos al tratamiento por el proceso de esta invención, son aquellos materiales artificialmente producidos que contienen valores de al menos uno de los metales níquel, cobalto y cobre, pero que contienen azufre insuficiente para combinarse estequiométricamente con los metales no ferrosos en forma de sulfatos. Los metales

no ferrosos pueden estar en forma elemental y/o en forma de sub-sulfuros, por ejemplo sub-sulfuro de níquel (Ni_3S_2), sub-sulfuro de cobre (Cu_2S) y otros. El material puede contener también hierro y otras impurezas metálicas y no metálicas, así como pequeñas cantidades, pero económicamente significativas, de metales preciosos, tales como oro, plata, paladio, platino, iridio, rutenio y rodio. Materiales típicos incluyen matas, speiss, ánodos rotos, precipitados metalúrgicos, lodos y residuos y chatarra, portadores de metales no ferrosos.

Con el fin de asegurar velocidades de reacción satisfactorias y una extracción prácticamente completa de metales no ferrosos, el material de alimentación para el proceso deberá estar en forma de partículas de las cuales el 80 % tengan un tamaño no superior al tamiz Tyler de malla 325 aproximadamente. Las partículas mayores de esta malla deben ser trituradas por cualquier medio conveniente a por lo menos dicho tamaño.

En el caso de que el material esté contaminado con impurezas solubles en agua, tales como sales halogenadas, en particular cloruros, dichas impurezas deberán ser eliminadas preferiblemente antes de que el material se someta a la operación de oxidación acuosa descrita mas abajo. Normalmente, esto puede efectuarse simplemente por lavado del material contaminado con un disolvente adecuado para la impureza en cuestión. Por ejemplo, las sales halogenadas pueden ser separadas por lavado del material con agua caliente que contenga álcali suficiente para mantener el pH en 9 o mas, de modo que la disolución de los valores de níquel, cobalto y/o cobre del material se suprima a niveles negligibles.

Las partículas, después del lavado si es necesario, se dispersan en una solución que contiene sal sulfato y que está prácticamente desprovista de amoníaco libre. La sal sulfato preferida para usarse en la invención es sulfato amónico, aunque pueden usarse otras sales sulfato compatibles, tales como sulfato sódico y sulfato de níquel, por separado o en combinación con sulfatos amónicos. La gama preferida de concentración de sal sulfato en la solución, es de 25 a 300 g/l aproximadamente y con preferencia la concentración es de 50 - 100 g/l aproximadamente. Se puede usar una solución que tiene una mayor concentración de sal sulfato, pero es menos preferido a causa de la tendencia a formarse sales insolubles de níquel al pH inferior de la ulterior etapa de disolución de hidróxidos. La solución que contiene sal sulfato debe estar sustancialmente desprovista de amoníaco libre ya que los metales preciosos del material de alimentación se disolverán por amoníaco y, en lugar de concentrarse en los residuos, se perderán en la solución. (El término "amoníaco libre" tal y como aquí se emplea, significa amoníaco que es valorable con ácido sulfúrico).

Con preferencia, se ajustan las cantidades relativas de material de alimentación y solución que contiene sal sulfato, para proporcionar una densidad de pulpa de 20 a 40 % en peso de sólidos aproximadamente, dependiendo la densidad de pulpa óptima, para un caso particular, de la naturaleza del material de alimentación y de la concentración de metales deseada en la solución de producto. Los factores operativos, tales como el tamaño y forma del recipiente de reacción y el tipo de agitación proporcionada, influenciarán también la selección de una densidad de pulpa para cualquier caso dado.

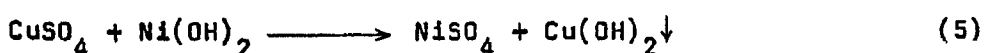
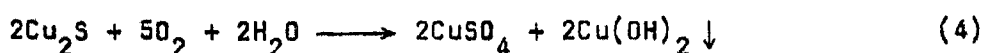
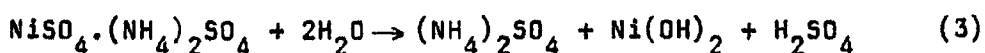
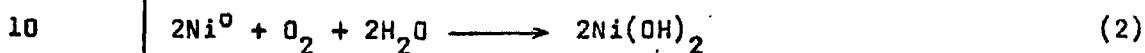
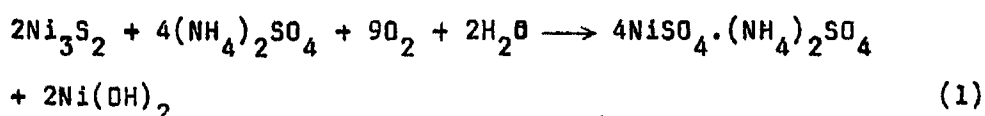
El pH de la lechada tratada en la etapa de oxidación debe ajustarse a un nivel dentro de la gama de 4,5 a 6,5 aproximadamente, con preferencia entre 5 y 6 aproximadamente. Cuando el pH de la lechada se encuentra alrededor del nivel deseado inicialmente, lo que es usual en el caso de que las sales cloruro hayan sido separadas por lavado con solución alcalina, se disminuye por adición de ácido sulfúrico a la lechada y, en el caso de que el pH de la lechada se encuentre inicialmente por debajo del límite mínimo, se ajusta a un valor superior por adición de cualquier álcali adecuado, tal como hidróxido sódico ó hidróxido amónico, por ejemplo.

La lechada con el pH ajustado como antes se ha indicado, se hace reaccionar con oxígeno libre en un recipiente a presión equipado con agitador, tal como un autoclave. La reacción se efectúa a una temperatura de 80 a 180° C. aproximadamente, con preferencia de 120 a 150° C., bajo las condiciones oxidantes creadas por la alimentación de oxígeno o de un gas portador de oxígeno libre, tal como aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno puro, en la lechada bajo una presión suficiente para mantener una sobrepresión de oxígeno superior a 0,35 kg/cm² y con preferencia entre 1,4 y 7 kg/cm² aproximadamente. Naturalmente, pueden usarse mayores presiones y temperaturas, pero el costo incrementado de la instalación requerida para soportar las condiciones mas severas no estará justificado en general por un aumento de la velocidad de reacción obtenido por las condiciones mas severas. La reacción es exotérmica una vez que se inicia y de este modo solo se necesitará calor de una fuente exterior al comienzo de la reacción.

La reacción de oxidación se continúa hasta que prác

ticamente la totalidad del níquel, cobalto y/o cobre del material de alimentación se ha convertido a los hidróxidos. Un tiempo de oxidación de 4 horas o mas es normalmente necesario para llevar a cabo dicha oxidación.

5 Las reacciones que se cree ocurren durante la oxidación de intermedios portadores de níquel y cobre en la solución de sulfato amónico, son las siguientes:



15 Se cree que a un pH entre 4,5 y 6,5 aproximadamente, se presenta una rápida oxidación de Ni_3S_2 y Ni^0 a un sulfato de diamina, según las ecuaciones (1) y (2). El sulfato de diamina se hidroliza rápidamente a $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a una temperatura entre 80 y 180° C. aproximadamente, según la ecuación (3). La totalidad del Cu_2S de las partículas se disuelve probablemente por oxidación directa en CuSO_4 (según la ecuación (4)) y se convierte luego a $\text{Cu}(\text{OH})_2$ insoluble en presencia de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, según la ecuación (5).

25 En el transcurso de la reacción de oxidación, se forma una lechada viscosa que contiene hidróxidos de níquel, cobalto y/o cobre y, si están presentes en el material de partida, metales preciosos. Tras completarse la reacción, la lechada se enfría entonces preferiblemente a una temperatura por debajo de unos 100° C. y se libera la presión de oxígeno.

Se añade entonces ácido sulfúrico a la lechada fría en una cantidad suficiente para disminuir el pH a 3 - 4,5 aproximadamente. La lechada acidificada se agita y digiere a una temperatura inferior a unos 100° C. hasta completarse la disolución del níquel, cobalto y/o cobre. El residuo sin disolver que contiene prácticamente la totalidad de los metales preciosos presentes en el material de partida y cualquier valor metálico no ferroso sin oxidar mas impurezas incidentales, se separa de la solución mediante procesos convencionales de separación líquido-sólido, y se puede tratar por medios convencionales para la recuperación de los metales preciosos.

La solución de lixiviación, después del tratamiento en etapas de purificación adecuadas, se puede tratar para la recuperación, por métodos conocidos, de los valores níquel, cobalto y/o cobre.

Los siguientes ejemplos ilustran adicionalmente la operación del procedimiento de la invención.

EJEMPLO 1

El material de partida para este ejemplo es un lodo de chatarra de ánodo seco de níquel, producido como subproducto durante el electro-refino de ánodos de sulfuro de níquel, de acuerdo con el proceso descrito por Boldt y Queneau, The Winning of Nickel, Longman Canada Limited, 1967, pp 364 - 68, Este material se moltura a un tamaño máximo de partícula de unas 45 micras y se lava luego en una solución caliente de agua y sosa caústica que tiene un pH de 9, para separar los valores cloruro. Se enlechan unos 930 gramos de material lavado en unos 6,5 litros de solución de sulfato amóni-

co que contiene 57 g/l de sulfato amónico. El pH de la lechada, que inicialmente es de alrededor de 9, se ajusta a 5,8 aproximadamente por adición de H_2SO_4 . La lechada con el pH ajustado se hace reaccionar, en un recipiente de reacción cerrado equipado con agitador, a una temperatura de 120° C. y bajo una sobrepresión de oxígeno de 1,4 kg/cm², durante 4 horas. Al término de este período de reacción, la lechada se enfría, se elimina la sobrepresión de oxígeno y se añade ácido sulfúrico para ajustar el pH a 3,5. La lechada acidificada se agita durante 15 minutos, tras lo cual se separa la solución del residuo. El análisis del material de alimentación y de la solución final, así como las extracciones de metales no ferrosos y recuperaciones de metales preciosos, se muestran en la Tabla I.

15

TABLA I

	%				mg/kg	
	<u>Ni</u>	<u>Co</u>	<u>Cu</u>	<u>S</u>	<u>Pt</u>	<u>Pd</u>
Alimentación (927 g.)	59,1	0,245	8,01	26	8,10	31,80
Residuo de lixiviación (32,4 g)	28,2	0,55	21,9	19,3	225	1050
Solución de lixiviación (g/l)	77	0,37	10,0		-	-
Extracciones de metales no ferrosos y % recuperación metales preciosos	98,3	93,0			99	99

20

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el efecto de la concentración de sulfato amónico sobre las extracciones de níquel y cobre. El material de partida se produce como en el ejemplo 1 y tiene un análisis (% en peso) de: Ni - 55,4 , Co - 0,238 , Cu - 8,02 , Fe - 0,43 , S_(total) - 24,1. , Cl - 0,77. El material se trata para la separación de Cl⁻ del mismo modo que en el ejemplo 1. Las partículas lavadas se dispersan luego en 615 litros de agua para formar una lechada. El pH de la lechada se ajusta a 6 y la lechada ajustada se divide en muestras de 150 ml., cada una de las cuales se hace reaccionar a 121^o C., bajo una presión parcial de oxígeno de 1,4 kg/cm², a diferentes niveles de concentración de sulfato amónico. Al término de cada reacción, las muestras resultantes de lechada se combinan con suficiente ácido sulfúrico para disminuir el pH a 3. Se efectúa un análisis del contenido en níquel y cobre de la solución resultante y a partir del análisis se determina la proporción de níquel y cobre extractados del material tratado. Los resultados se resumen en la siguientes Tablas II y III.

TABLA II

Análisis de níquel y cobre del licor a diversos tiempos de reacción (g.p.l.)

Conc. sulfato amónico (g.p.l.)	0,5 horas		1 hora		2 horas		4 horas	
	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
0	15,0	0,36	23,0	0,94	38,0	1,36	58,0	2,3
10	22,0	0,50	33,0	1,0	52,0	1,1	71,0	4,6
50	34,0	1,0	51,0	2,0	69,5	3,0	78,0	7,9
100	34,5	0,25	46,5	3,0	64,0	3,6	78,5	11,1
300	47,0	6,5	64,0	7,1	76,5	10,3	79,5	10,5

TABLA III

% Extracción de metales a diversos tiempos de reacción (basado en el análisis del licor)

Conc. sulfato amónico (g.p.l.)	0,5horas		1 hora		2 horas		4 horas	
	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu	Ni	Cu
0	19,0	3,1	28,4	8,0	45,9	11,3	68,3	18,7
10	27,8	4,4	40,8	8,5	62,8	9,2	83,6	37,5
50	43,0	8,9	63,0	17,1	83,9	25,0	91,9	64,5
100	46,2	2,2	57,5	25,6	77,3	30,0	92,5	90,4
300	59,5	56,9	79,1	60,7	92,3	85,9	93,6	85,5

Los datos de la tabla III demuestran que la concentración de sulfato amónico tiene un efecto pronunciado sobre las extracciones de níquel y cobre. Con una concentración de sulfato amónico de cero, solo se extractan, con 4 horas de oxidación a presión, 68,3 % y 18,7 % del níquel y cobre respectivamente. Con 100 g/l de sulfato amónico, se extrae 91,9 % de níquel y 90,4 % de cobre, con 4 horas de tiempo de reacción.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra el uso de Na_2SO_4 y NiSO_4 como sales sulfato. El material tratado es una mata que tiene un análisis: Ni - 64,1 % en peso, Co - 0,2 % en peso, Cu - 4,45 % en peso, azufre 24,8 % en peso, Pt - 5,10 mg/kg, Pd - 24,90 mg/kg. Se tratan dos muestras de este material del mismo modo esencialmente que en el ejemplo 1, excepto que en uno de los casos la sal sulfato es Na_2SO_4 y en el otro NiSO_4 . Los resultados y otros datos relevantes se ofrecen en la Tabla

IV.

TABLA IV

	<u>Muestra 1</u>	<u>Muestra 2</u>
Alimentación	620	620
5 Sal sulfato	Na_2SO_4	NiSO_4
Concentración de sal sulfato (g.p.l.)	107	26
Relación molar S_{total} de metales de alimentación	0,677	0,677
Tiempo de oxidación (h.)	6	6
10 Extracción de níquel (%)	92,2	90,0
Extracción de cobre (%)	52,0	50,0
Recuperación de paladio (%)	73	78,5
Recuperación de platino (%)	99	80,0

15 Los resultados anteriores demuestran que si bien Na_2SO_4 y NiSO_4 no son tan eficaces como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a la hora de promover la extracción de níquel y cobre, dichas sales realzan de hecho sustancialmente las extracciones en relación con las obtenidas sin emplear una adición de sal sulfato.

REIVINDICACIONES

20 1ª.- Procedimiento para el tratamiento de materiales intermedios portadores de metales, que contienen (a) uno o mas metales elegidos entre níquel, cobalto y cobre; (b) azufre en estado de sulfuro, en una cantidad inferior a la requerida para combinarse estequiométricamente con dichos metales
25 como sulfatos y, opcionalmente, (c) uno o mas metales preciosos elegidos entre paladio, platino, plata y oro; caracterizado porque comprende las etapas de formar una lechada de par

tículas finamente divididas de dichos materiales en una solución acuosa sustancialmente libre de amoníaco, que contiene en solución de 25 a 300 g/l aproximadamente de al menos una sal sulfato elegida entre sulfato amónico, sulfato sódico y sulfato de níquel; ajustar el pH de la lechada acuosa a un valor dentro de la gama de 4,5 a 6,5 aproximadamente y hacer reaccionar dicha lechada, bajo una presión parcial positiva de oxígeno, con un gas que contiene oxígeno libre, a una temperatura entre 80 y 180° C. aproximadamente; continuar dicha reacción para convertir dichos metales del grupo (a) a hidróxido; enfriar la lechada así reaccionada por debajo de 100° C. y reducir la presión a la atmosférica; añadir ácido sulfúrico a la lechada enfriada, en una cantidad suficiente para disminuir el pH de la misma a un valor de 3 a 4,5 aproximadamente y agitar dicha lechada tratada con ácido para disolver dichos hidróxidos de metales del grupo (a) en la solución y separar la solución que contiene metales del grupo (a) disueltos de dicha lechada tratada con ácido.

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de sal sulfato de la solución acuosa de enlechado es de 50 a 100 g/l aproximadamente.

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la sal sulfato es sulfato amónico.

4º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque la lechada se hace reaccionar a una sobrepresión de oxígeno entre 1,4 y 7 kg/cm² aproximadamente y a una temperatura entre 120 y 150° C. aproximadamente.

5º.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 ó 3, caracterizado porque dichos metales contienen al menos un metal del grupo (c) y dicho metal se recupera en forma con

centrada con el residuo sin disolver de la etapa de disolución de hidróxidos de metales del grupo (a).

6ª.- Procedimiento para el tratamiento de materiales intermedios portadores de metales, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 16 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 21 MAYO 1976

SHERRITT GORDON MINES LIMITED.

GONZALEZ ABEJO Y MODEI

por el Firmador L. Gasta Fernández

