



ESPAÑA

10 ES	11 NUMERO	10 A1
	21 449.347	
	22 FECHA DE PRESENTACION	
	30-6-1976	

PATENTE DE INVENCION

P.- 63.472

Swedish Pat.
Appln. No.
7507507-7

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
75/07507-7	1-7-75	Suecia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C 22 B	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO PARA RECUPERAR COBRE Y/O OTROS METALES NO FERREOS CON INCLUSION DE METALES PRECIOSOS, A PARTIR DE UNA MATERIA PRIMA DE SULFUROS"

71 SOLICITANTE (S)
BOLIDEN AKTIEBOLAG

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Sturegatan 22, 114 85 Estocolmo, Suecia

72 INVENTOR (ES)
Karl Göran Görling, Ingvar Anton Olof Edenwall, Jan-Olof Jansson y Thomas Konrad Mioen

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
DON FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La presente invención se refiere a un método para recuperar cobre y/o otros metales no férreos a partir de materias primas de sulfuros mediante un proceso de sulfatación y lixiviación.

5 Los materiales de sulfuros que contienen cobre se benefician normalmente por procesos pirometalúrgicos. Con tales procesos, el contenido de hierro del material, que es por lo general relativamente alto, no puede utilizarse económicamente, y los requerimientos actuales con respecto a un consumo bajo de energía y protección del ambiente son
10 difíciles de satisfacer.

 Hasta ahora, no ha sido posible realizar en la práctica procesos puramente hidrometalúrgicos adecuados para recuperar el cobre directamente a partir de materias pri
15 mas de sulfuros sobre una base económica, debido a las dificultades encontradas en la lixiviación de los sulfuros y al hecho de que no pueden recuperarse eficazmente con facilidad productos secundarios valiosos.

 Por ejemplo, los metales contenidos en minerales
20 de cobre se pueden recuperar hidrometalúrgicamente convirtiendo en primer lugar el sulfuro de cobre y otros sulfuros de metales no férreos presente en la materia prima en sulfatos o sulfatos básicos (MeO . y MeSO_4) al tiempo que se oxida simultáneamente el hierro. Los primeros ensayos que
25 se realizaron con vistas a desarrollar un tal proceso fueron efectuados por Bagdad Copper Corp., EE.UU. (American Electrochem. Soc., junio de 1930), aunque no fue posible en la práctica resolver el problema de controlar las reacciones de sulfatación del hierro. Con el desarrollo de
30 la técnica de lecho fluidizado para fines de tostación lle

1 gó a ser posible controlar el proceso durante la tostación
de una manera tal que se evitara la sulfatación del hierro.
Un tal proceso, el denominado proceso RLE, se desarrolló
hacia 1957 (Patente de los EE.UU. 2.783.141). En este ca -
5 so, el material que contenía cobre se tostó en un horno de
lecho fluidizado del tipo Dorr-Oliver (horno Fluo-Solid[®])
de tal manera que el cobre y otros metales no férreos se
sulfataban en tanto que el hierro se oxidaba a hematites
(Fe_2O_3). Era necesario controlar exactamente la temperatura
10 con objeto de impedir que el hierro se sulfatase al mismo
tiempo. Con una temperatura demasiado baja, se formaban sul-
fatos de hierro, mientras que a temperaturas excesivamente
altas el cobre y otros metales no férreos reaccionan con la
hematites para formar ferritos, los cuales no se disuelven
15 fácilmente, y en consecuencia afectan negativamente al ren-
dimiento del proceso. El producto tostado se lixivía luego
en una solución de ácido sulfúrico obtenida a partir de la
etapa de electrolisis final, y el cobre se recupera de la
solución de lixiviación electrolíticamente en un proceso
20 que utiliza ánodos no consumibles y cátodos de cobre, rege-
nerándose el ácido sulfúrico al mismo tiempo. A este últi-
mo proceso se hace referencia normalmente como extracción
electrolítica. El proceso, sin embargo, presenta cierto nú-
mero de desventajas y limitaciones que afectan a su econo-
25 mía y utilidad. Así, el rendimiento de cobre es menor que
el obtenido con los procesos pirometalúrgicos conocidos y,
adicionalmente, el contenido de metales preciosos del ma-
terial se pierde en el residuo de lixiviación, que no pue-
de aprovecharse. No obstante, la desventaja más grave es
30 quizás el efecto perjudicial que produce este residuo so-

1 bre el ambiente, ya que la cantidad de ácido formada duran-
te la electrolisis es mayor que la requerida para el proce-
so de lixiviación, y por ello una gran cantidad de solución
ácida que contiene cobre se descarga al colector. Un desa-
5 rrollo y perfeccionamiento del proceso RLE ha sido descri-
to por Hecla Mining Comp., EE.UU. (Engn. Min. Journ. Aug.
1973, y documento AIME-TMS NP A73-64, 1973), en el cual, en-
tre otras cosas, el problema antes mencionado concerniente
al exceso de ácido sulfúrico formado se resuelve utilizando
10 el ácido sulfúrico para lixiviar mineral de cobre oxidado
en un proceso separado, en el que el cobre se puede recupe-
rar de la solución obtenida del proceso de lixiviación de
óxidos por cementación con hierro esponjoso que, a su vez,
se obtiene por reducción de residuos de lixiviación obteni-
15 dos de la etapa de lixiviación RLE.

De este modo es posible obtener un rendimiento ma-
yor de cobre que el obtenido con el proceso RLE previo,
aunque se encuentran todavía cierto número de desventajas
importantes. Durante el proceso de cementación, una porción
20 principal del hierro se convierte en sulfato de hierro, que
no puede beneficiarse económicamente, y por tanto grandes
cantidades de solución de sulfato de hierro obtenida del
proceso de cementación tienen que ser descargadas a un co-
lector. Como se ha mencionado previamente, la temperatura
25 de tostación tiene que ser controlada exactamente, al igual
que debe hacerse con la relación entre el sulfuro y el aire
suministrado al sistema durante el proceso de tostación.
Por consiguiente, normalmente no es posible evitar la sul-
fatación del hierro presente, y por ello aproximadamente el
30 10% del hierro contenido en la alimentación se pierde por

1 lixiviación, siendo el rendimiento de lixiviación con res-
pecto a cobre de la materia prima de sulfuro al electrolito
aproximadamente 95-99%.

5 Los gases del tostador obtenidos del horno de le-
cho fluidizado contienen sólo 6-8% SO_2 , contenido que sólo
puede aumentarse utilizando oxígeno gaseoso adicional en
la operación de tostación. Un proceso de tostación parcial,
es decir, un proceso en el que se suministra una cantidad
10 insuficiente de aire a fin de que el producto tostado se
oxide y se sulfate sólo parcialmente y contenga por tanto
residuos sustanciales de sulfuros, es concebible también
y ha sido ensayado, aunque el proceso de lixiviación en es-
te caso es complicado y tiene que llevarse a cabo a una pre-
sión elevada en un autoclave, a fin de que puedan reaccio-
15 nar los sulfuros. Un tal proceso se ve afectado también por
graves problemas de corrosión.

En consecuencia, se han realizado intentos para
recuperar el cobre procedente de la calcopirita por tosta-
ción parcial de la calcopirita, para formar bornita y sul-
20 furo de hierro, después de lo cual el hierro que está pre-
sente se separa por lixiviación con ácido clorhídrico di-
luido y los residuos de lixiviación de sulfuros se disuel-
ven para formar un electrolito, del que se separa el cobre
por extracción electrolítica (Patente de los EE.UU.
25 3.857.767).

Los intentos que se han realizado para evitar al-
gunos de los problemas que se presentan durante un proceso
de tostación sulfatante han sido descritos, por ejemplo, en
la publicación de solicitud de patente alemana DOS
30 2.146.334, que describe un método para la tostación sulfa-

1 tante de minerales que son ricos en hierro y que contienen
metales no férricos, utilizando un gas de tostación que con-
tiene SO_3 , SO_2 , y O_2 en un sistema circulatorio, controlán-
dose la presión parcial de trióxido de azufre de tal modo
5 que el sulfato de hierro es estable a la temperatura de
reacción, en tanto que los sulfatos de metales no férricos
se descomponen. Se describe en la publicación de solicitud
de patente alemana DOS 2.214.688 que se forman agentes ga-
seosos de sulfatación directamente en la cámara de reac -
10 ción durante la operación de tostación, por adición de azu-
fre, minerales que contienen azufre o sulfatos disociables,
tales como sulfato de hierro(II), en las condiciones rei -
nantes. De acuerdo con otro método descrito en la publica-
ción de solicitud de patente alemana DOS 2.102.576, el
15 hierro y los metales no férricos presentes se sulfatan por
completo, después de lo cual los sulfatos se lixivian en
una solución acuosa y los metales no férricos presentes se
recuperan de la solución de lixiviación. La solución de
lixiviación contiene después de ello sulfato de hierro y
20 constituye un producto de desecho. Hashett y otros (Bu -
reau of Mines Technical Progress Report-67, marzo de 1973)
describen un método en el que el proceso de sulfatación pue-
de hacerse más efectivo por adición de hematitas (Fe_2O_3) a
la materia prima de sulfuros antes de una operación de tos-
25 tación, siendo debido esto al hecho de que la hematitas ca-
taliza la reacción, dando como resultado la formación de
trióxido de azufre (SO_3). Así, cuando se utilizan adiciones
relativamente grandes de hematitas, la formación no desea-
ble de ferritos puede reducirse a las temperaturas de tos-
30 tación entre 400 y 600°C.

1 El aprovechamiento del cobre sulfatado por méto-
dos hidrometalúrgicos da como resultado la formación de una
cantidad sobrante de ácido sulfúrico diluido en los siste-
mas de lixiviación. Este ácido tiene que ser destruido, lo
5 cual, como se ha descrito arriba, puede hacerse por lixivia-
ción de mineral de cobre oxidado, cuando se dispone de és-
te (proceso RLE, Hecla Mining Comp., EE.UU.) o por neutra-
lización del ácido de acuerdo, por ejemplo, con el denomi-
nado proceso Dow Mining (Journal of Metals, página 634
10 (1955)), en cuyo método un concentrado cobre-zinc-hierro
se tuesta y se sulfata en un horno de lecho fluidizado del
tipo Dorr-Oliver. Los sulfatos contenidos en el producto
tostado se lixivian y la solución de lixiviación se electro-
liza para recuperar el cobre. La solución residual, que con-
15 tiene ácido sulfúrico diluido, se neutraliza con caliza y
el yeso así formado (sulfato cálcico hidratado) constituye
un producto de desecho. Así, en estos procesos una gran
parte de la cantidad de entrada de azufre constituye un pro-
ducto de desecho. Dado que sólo un pequeño número de insta-
20 laciones de aprovechamiento de cobre tienen acceso natural
a minerales de cobre oxidados, y debido a los problemas cau-
sados con respecto a pérdidas de azufre, emisiones y dese-
chos, tiene que desarrollarse una técnica modificada para
esta clase de tratamiento hidrometalúrgico de materias pri-
25 mas de cobre de sulfuros.

Para hacer posible la recuperación del contenido
de azufre del material, el proceso de tostación tiene que
efectuarse de manera tal que el contenido de SO_2 del gas
del tostador sea suficientemente alto para que el gas pueda
30 utilizarse para la fabricación de ácido sulfúrico o azufre

1 elemental. Cuando el proceso de tostación presenta la forma
de un proceso de tostación a muerte y se efectúa a aproxima
damente 800°C, con lo cual el hierro se convierte completa
mente en hematites, la mayor parte del cobre presente se
5 combinará como ferrito de cobre y simultáneamente se obtie
ne un gas de tostador que tiene como máximo aproximadamen
te 12-14% SO₂. Por reducción de un tal producto tostado en
una etapa separada, los ferritos de cobre pueden descompo
nerse y convertirse en cobre metálico y óxidos de hierro.
10 El producto tostado reducido puede lixiviarse entonces con
hidróxido amónico a fin de disolver el contenido de cobre.
Se requiere en tal caso un proceso complicado para recupe
rar el cobre de una solución de sulfato por electrolisis,
extracción electrolítica, comprendiendo este proceso, entre
15 otras cosas, la extracción líquido-líquido de la solución
de lixiviación. Este proceso ha sido desarrollado por el
Bureau of Mines (US Bureau of Mines Report of Investiga -
tion 7996, 1975) y se dice que el rendimiento de cobre es
20 97,4%.

20 Se ha descubierto ahora sorprendentemente que el
proceso RLE puede modificarse de tal modo que todas las des
ventajas asociadas con el mismo pueden eliminarse al mismo
tiempo que simultáneamente se evita la necesidad de intro
ducir etapas de proceso complicadas tales como la descompo
25 sición de ferritos en operaciones de reducción separadas y
la lixiviación alcalina del producto tostado con hidróxido
amónico con extracción y sulfatación subsiguientes, consti
tuyendo tales etapas de proceso complicadas una parte del
proceso antes mencionado desarrollado por el Bureau of Mi
30 nes de los EE.UU.

1 La invención es, así pues, un método para recupe-
rar cobre y/o otros metales no férreos con inclusión de me-
tales preciosos, a partir de una materia prima de sulfuros,
en el que el material de partida se somete primeramente a
5 un tratamiento de sulfatación para convertir al menos uno
de los metales no férreos en la forma de un sulfato y/o
sulfato básico fácilmente solubles, después de lo cual di-
cho al menos uno de los metales no férreos, en una etapa
de lixiviación, se lixivia con una solución acuosa de áci-
10 do sulfúrico, recuperándose luego la cantidad principal del
metal o metales lixivados a partir de la solución de lixi-
viación formada, y en el que los metales no férreos restan-
tes que quedan en el residuo de lixiviación formado se re-
cuperan opcionalmente por etapas de proceso ulteriores, ca-
15 racterizado por el hecho de que el proceso de tratamiento
sulfatante se lleva a cabo en dos etapas, siendo tostado
el material en una primera etapa en un horno de tostación
a un estado sustancialmente exento de azufre, y tratándose
luego, en una segunda etapa, el material tostado en una cá-
20 mara de reacción separada por suministro de un agente de
sulfatación a ésta, efectuándose el tratamiento de la se-
gunda etapa en condiciones tales que permiten la formación
sustancial de compuestos que comprenden sulfatos, sulfatos
básicos o mezclas de los mismos de dicho al menos un metal
25 no férreo por el hecho de que una primera porción de la so-
lución residual obtenida subsiguientemente a la recupera-
ción del contenido de metales no férreos de la solución de
lixiviación se envía como alimentación a la etapa de lixi-
viación, seleccionándose la magnitud de dicha primera por-
30 ción para efectuar dicha lixiviación, y por el hecho de

1 que una segunda porción de dicha solución residual se hace
volver al horno de tostación, donde el contenido de azufre
de dicha segunda porción de la solución se convierte en
dióxido de azufre y se hace pasar a los gases formados por
5 la tostación.

Así, en lugar de efectuarse en una sola etapa, el
proceso de tostación sulfatante de acuerdo con la presente
invención se efectúa en dos etapas, sustancialmente de acuer
do con la Patente de Canadá 892.475, que se incorpora aquí
10 como referencia, en la que se expone la estabilidad de los
diferentes sulfatos metálicos. Las condiciones para la for-
mación de sulfatos y sulfatos básicos de hierro y metales
no férreos se pueden calcular termodinámicamente a partir
de datos dados en, p.ej., Kellogg, Trans AIME 230:1622-
15 -1634 (1964) y ANAF Thermochemical Tables 1965-68. La tos-
tación del mineral a un material sustancialmente exento de
azufre en la primera etapa puede efectuarse ventajosamente
de un modo tal que cualquier cantidad presente de hierro en
el material tostado se encuentra al menos parcialmente en
20 forma de magnetita. Esto puede efectuarse llevando a cabo
la tostación en la primera etapa a una temperatura compren-
dida entre 800 y 1100°C mientras que se suministra un gas
que contiene oxígeno libre de un modo tal que la presión
parcial de oxígeno en el gas del tostador resultante tiene
25 un valor que queda por debajo de una curva que se obtiene
en un diagrama en el que se representa $\log_{10} P_{O_2}$ en ordena-
das y en el que P se expresa en atmósferas y la temperatura
se representa en abscisas en °C, pasando dicha curva por
los valores asociados:

30

	$\log_{10} P_{O_2}$	Temp. °C
1	-6,6	800
	-4,5	900
	-3,0	1000
5	-2,3	1050

Si se desea un material en el que el contenido de hierro se encuentre sustancialmente en forma de magnetita, la tostación puede efectuarse ajustando la presión parcial de oxígeno en el gas del tostador resultante de tal modo que la presión esté situada por debajo de una curva en dicho diagrama que pasa por los puntos:

	$\log_{10} P_{O_2}$	Temp. °C
	-9,5	800
	-7,5	900
15	-5,8	1000
	-5,0	1050

El material tostado se sulfata luego en la segunda etapa con un agente sulfatante en una cámara de reacción separada. El proceso de tostación puede realizarse así a temperaturas considerablemente más altas que cuando la tostación y la sulfatación se efectúan en una sola etapa. Esto proporciona un gas de tostador que tiene el alto contenido deseado de SO_2 y el bajo contenido deseado de SO_3 . Además, puede evitarse la formación de ferritos de metales no férreos, con la condición de que no esté presente nada de hematites en el material tostado. En la etapa de sulfatación subsiguiente, la temperatura se mantiene en una magnitud tan baja que, a pesar de las condiciones fuertemente oxidantes, no puede formarse ningún ferrito. Puede mantenerse un contenido alto de SO_3 en la etapa de sulfatación

1 separada, lo cual suprime también la formación de ferrito.
La susceptibilidad de lixiviación con respecto al cobre en
un material tostado magnetítico subsiguiente a la sulfata-
ción es también muy alta debido a la ausencia de ferritos.
5 Ensayos de lixiviación realizados sobre productos sulfata-
dos que han sido previamente tostados con cantidades dife-
rentes de aire, han demostrado una susceptibilidad óptima
de lixiviación en la tostación con una cantidad de aire que
es aproximadamente el 98% de la cantidad de aire calculada
10 estequiométricamente como requerimiento para la tostación
a magnetita.

El tratamiento de sulfatación puede efectuarse de
tal modo que el producto tratado contiene los metales no
férreos en forma de sulfatos, sulfatos básicos o mezclas de
15 los mismos. La expresión "sulfato básico" tiene por objeto
representar sales y mezclas con la fórmula general
 $x\text{MeSO}_4 \cdot y\text{MeO}$ que, como es sabido, define los sulfatos bá-
sicos. Están incluidas también mezclas de diferentes sulfa-
tos y óxidos. El agente de sulfatación suministrado a la
20 etapa de sulfatación puede comprender al menos uno de los
agentes comprendidos en el grupo constituido por ácido sul-
fúrico, dióxido de azufre y aire, o trióxido de azufre.

Una ventaja esencial adicional del proceso de
acuerdo con la invención es que la solución que contiene
25 ácido sulfúrico residual, esto es, la solución de lixivia-
ción íntegra que queda después de recuperar la mayor parte
del contenido de metales no férreos de la misma, puede apr-
vecharse y utilizarse, en parte como solución de lixivía-
ción recirculada y en parte como retorno al horno de tosta-
30 ción, en el cual el ácido sulfúrico se descompone y se re-

1 duce a SO_2 , que enriquece adicionalmente el gas del tosta-
dor de tal modo que pueden obtenerse contenidos de hasta
21% en volumen de SO_2 . El contenido de hierro en la materia
5 prima puede recuperarse en forma de óxido de hierro purifi-
cado, y como no se disuelve nada de hierro durante el pro-
ceso, no es preciso consumir producto químico alguno para
precipitar el hierro. La etapa de tostación se efectúa en
condiciones tales que no puede existir sulfato de hierro
10 alguno. El contenido total de azufre de la materia prima
puede convertirse en un solo gas recogido, el cual se puede
recuperar convenientemente dado que el gas rico en azufre
es particularmente adecuado para producir SO_2 líquido, áci-
do sulfúrico o azufre elemental.

15 En una realización preferida del método de acuer-
do con la invención, la solución de ácido sulfúrico resi-
dual se pasa a un evaporador separado en comunicación direc-
ta con el horno de tostación para aumentar la concentración
de ácido sulfúrico en la parte de la solución que retorna
a la etapa de tostación. Dicha solución retornada que con-
20 tiene ácido sulfúrico se evapora también preferiblemente
por intercambio directo de calor con los gases del tostador
antes de hacerla pasar al horno de tostación. Para impedir
un enriquecimiento en níquel en el proceso cuando está pre-
sente níquel en la materia prima, una parte de la solución
25 residual puede retirarse y enriquecerse por evaporación,
con lo cual precipita el sulfato de níquel. Los metales no
férreos se pueden recuperar de la solución de lixiviación
por reducción de dichos metales no férreos, reducción que
puede efectuarse preferiblemente por electrolisis. Antes de
30 la recuperación de los metales no férreos, la solución de

1 lixiviación puede purificarse de cualesquiera metales no deseables, tales como hierro, p.ej., por extracción líquido-líquido.

5 Otra realización preferida de acuerdo con la presente invención, en la que la solución de lixiviación contendrá mayores cantidades de hierro y arsénico, antimonio y/o bismuto, consiste en purificar la solución de lixiviación antes de la electrolisis, por precipitación. Normalmente es necesario mantener el contenido de hierro por debajo de 2 g/l de Fe, y controlar también el contenido de antimonio y bismuto en el electrolito para facilitar la electroextracción por electrolisis de, por ejemplo, el contenido de cobre en la solución de lixiviación. Una tal operación de purificación puede realizarse por precipitación en masa del hierro como un producto de hidróxido de hierro(III), preferiblemente a un pH superior a 4, o más alto. El arsénico, el antimonio y el bismuto se adsorben sobre el precipitado de hidróxido de hierro o se coprecipitan como arseniato de hierro(III) o análogos. Si la etapa de lixiviación de acuerdo con esta invención se lleva a cabo como una operación de equilibrio constituida por etapas múltiples en contracorriente, es posible obtener una solución de lixiviación con un contenido bajo de ácido, lo que hace que la demanda de suministro de agente de neutralización antes de dicha precipitación sea baja. Como agente de neutralización se utiliza preferiblemente caliza, lechada de cal, u óxido de zinc.

30 El residuo de lixiviación se descarga o se trata ulteriormente en etapas de proceso adicionales para recuperar otros elementos valiosos no lixivados. Así, los meta-

1 les no férricos remanentes se pueden recuperar por un trata-
miento de cloración del residuo o por lixiviación del resi-
duo con una solución que contiene cloro o cianuro. Una lixi-
viación con cianuros es un método preferido especialmente
5 cuando la materia prima contiene metales preciosos valio-
sos.

Puede subrayarse, adicionalmente, que el proceso
de acuerdo con esta invención de cantidades muy escasas de
productos de desecho tales como escorias, residuos de lixi-
10 viación, electrolitos agotados, yeso, etc., y por esta ra-
zón hace posible que se localicen las instalaciones también
en aquellos lugares en que no se dispone de colectores acep-
tables para materiales de desecho.

Para permitir que la invención se comprenda más
15 fácilmente, se describirá ahora una realización de la in-
vención junto con ciertas etapas de proceso conectadas con
ella, con referencia al dibujo que se adjunta.

Como se verá en la única figura del dibujo, los
concentrados de mineral de cobre de sulfuros se cargan en
20 un horno de tostación 1 por una tubería 2, y se introduce
aire en dicho horno 1 por una tubería 3. Los concentrados
de cobre se tuestan en el horno a una temperatura de aproxi-
madamente 900°C, después de lo cual el producto tostado se
transfiere, por una tubería 4, a un horno adicional 5, al
25 que se suministra aire por una tubería 6 y ácido sulfúrico
por una tubería 7. El producto se sulfata en el horno 5 a
una temperatura de aproximadamente 700°C. El gas del tosta-
dor se transfiere desde el horno 5 al horno 1 por una tube-
ría 8. El material sulfatado se transfiere desde el horno
30 5, por una tubería 9, a un depósito de lixiviación 10. Al

1 depósito 10 se suministran agua y líquido de lixiviación
recirculado por una tubería 11 y una tubería 12, respecti-
vamente. Subsiguientemente a la lixiviación del material
sulfatado en el depósito 10, el residuo de lixiviación se
5 pasa, por una tubería 13, a un proceso de cloración 14, por
ejemplo, en cuyo proceso las cantidades valiosas de metales
residuales se cloran y se recuperan de un modo conocido, en
forma de cloruros metálicos, como se indica por la flecha
15, y en forma de óxido de hierro como se indica por la fle-
10 cha 16. El proceso de cloración puede reemplazarse alterna-
tivamente por una etapa de lixiviación, en la que el resi-
duo de lixiviación se lixivía con una solución de lixivía-
ción que contiene cloro o un cianuro.

15 Se carga ácido clorhídrico al proceso de clora-
ción por una tubería 17. El producto lixiviado puede aglome-
rarse adecuadamente (lo que no se representa) antes de trans-
ferir al mismo al proceso de cloración por la tubería 13.
El líquido de lixiviación se pasa por una tubería 18 desde
el depósito de lixiviación 10 a un depósito de electroli-
20 sis 19, en el que se recupera el cobre electrolíticamente y
se retira del depósito como se indica por la flecha 20. El
líquido de lixiviación regenerado se retira por una tube-
ría 21, haciéndose retornar una parte de dicho líquido a la
etapa de lixiviación por las tuberías 22 y 12, y haciéndose
25 pasar parte de dicho líquido al horno de tostación 1 por
las tuberías 22, 24, 26 y 27. Antes de hacer retornar la
solución de lixiviación al horno de tostación 1, la misma
se hace pasar a un evaporador 25 por una tubería 26, y se
hace pasar en una forma más concentrada desde el evapora-
30 dor 25 al horno 1 por una tubería 27. El evaporador 25 pue

1 de comprender convenientemente una torre, denominada torre
de Gaillard, que es una torre revestida interiormente de la
drillos que carece de cuerpos de relleno y en la cual la so-
lución de lixiviación está en intercambio de calor directo
5 con los gases del tostador procedentes del horno 1, alimen-
tándose estos gases al evaporador por una tubería 28, y des-
cargándose del evaporador por una tubería 29. Puede ser ade-
cuado también proveer un pre-evaporador 30 al que se hace
pasar la solución de lixiviación por la tubería 24 y del
10 que se descarga una solución de lixiviación más concentra-
da por la tubería 26. La solución de lixiviación se calien-
ta indirectamente en el pre-evaporador 30, suministrándose
vapor de agua al evaporador por una tubería 31 y descargán-
dose del mismo por una tubería 32.

15 Los gases del tostador que se retiran del horno
de tostación 1 y se hacen pasar por la tubería 28 al evapo-
rador 25 se transportan por la tubería 29 a una torre de
refrigeración 33, desde la cual el gas se hace pasar a una
instalación de ácido sulfúrico 35 por una tubería 34, reti-
20 rándose el ácido sulfúrico de la instalación 35 por la tu-
bería 7 y haciéndose pasar a la segunda etapa de tostación
5 y, por una tubería 36, a un posible uso secundario. El
agua condensada a partir del gas enfriado en la torre de
refrigeración 33 se hace pasar desde la torre al depósito
25 de lixiviación 10 por la tubería 11. Cuando se requiere más
agua, ésta se introduce por la tubería 23.

Para impedir el enriquecimiento de sales metáli-
cas en la solución de lixiviación, una porción de la solu-
ción tiene que retirarse del sistema, como se indica con
30 la tubería 37, y transferirse a una etapa de separación de

1 cobre 38, cuya línea de salida de cobre se indica por la
flecha 39 y, mientras que el electrolito de aquélla se re-
tira por una tubería 40. Este electrolito del que se ha se-
parado cobre se somete luego a un tratamiento adicional, de-
5 pendiendo de qué metales se han enriquecido en la solución
de lixiviación. Así, el sulfato de níquel puede precipitar-
se por evaporación y recuperarse, y la solución residual
puede, por ejemplo, transferirse al proceso de cloración
14 o a algún otro proceso adecuado. El horno de tostación
10 l comprende convenientemente un horno de lecho fluidizado
provisto del equipo periférico normal, tal como una caldera
de recuperación de calor, etapas de eliminación de arséni-
co, etapas de separación de mercurio, y análogas.

15 Ejemplo 1

En una instalación tal como la que se muestra en
la Figura, se benefició un concentrado de cobre que tenía
sustancialmente la composición siguiente (en peso): Cu,
20 28,0%, Fe 29,4%, S 33,8%, comprendiendo el 8,8% restante
Ni, Co, Zn, Sn, Pb, metales preciosos, Si, Ca, O y peque-
ñas cantidades de otros elementos.

Se cargaron al horno de tostación 15 t/h de con-
centrados, 20.200 Nm³/h de aire y 4.900 Nm³/h de gas evacua-
25 do procedente de las etapas de sulfatación; y el proceso
de tostación se efectuó a una temperatura de 900°C, encon-
trándose el contenido de hierro del producto tostado sus-
tancialmente en forma de magnetita. Para fines de destruc-
ción se cargaron también al horno 7,5 t/h de electrolito
30 concentrado procedente de la etapa de electrolisis, conte-

1 niendo dicho electrolito 7,3% en peso de cobre y 54,7% en
peso de ácido sulfúrico. Del horno de tostación se obtuvie-
ron 29.200 Nm³/h de un gas que tenía aproximadamente 21% en
volumen de SO₂, y 12,75 t/h de producto tostado que conte-
5 nía 37,0% en peso de cobre y 37,8% en peso de hierro (53,6%
en peso de Fe₃O₄).

Subsiguientemente al enfriamiento del gas de tos-
tación y a la separación por condensación de cualquier po-
sible cantidad de agua presente, se pasó el gas a la ins-
10 talación de ácido sulfúrico, que formaba una parte integra-
nte del proceso. Se añadieron aire y 0,7 m³/h de agua, con
lo que se obtuvieron 21,6 t/h de ácido sulfúrico concentra-
do (97% de rendimiento).

El producto tostado se sulfató a 700°C mientras
15 que se suministraban 3.200 Nm³/h de aire y 9,3 toneladas
de ácido sulfúrico del 97% en peso procedente de la insta-
lación de ácido sulfúrico. El gas evacuado de la sulfata-
ción se hizo pasar a la etapa del tostador, como se ha in-
dicado arriba. La sulfatación del cobre se controló de tal
20 manera que sólo se formase sulfato de cobre.

Se separaron 19,3 toneladas de materiales sulfa-
tados por hora, y se encontró que contenían 61,9% en peso
de sulfato de cobre y 24,9% en peso de hierro en forma de
óxido. Estos materiales se lixiviaron mientras que se aña-
25 dieron 56,7 m³/h de electrolito de retorno y 50,4 m³/h de
agua, de cuya cantidad de agua se recuperaron 32,6 m³/h en
la condensación por enfriamiento de los gases del tostador
obtenidos procedentes del horno de tostación. De la etapa
de lixiviación se retiraron 7,9 t/h de residuo de lixiviaci-
30 ón que contenía 2,7% en peso de cobre y aproximadamente

1 96% en peso de óxido de hierro, el cual óxido de hierro, sub
siguientemente a su conversión en pastillas, se purificó
liberándolo de metales no férreos por un proceso de volati-
lización por cloración con adición de 0,2 t/h de ácido clor
5 hídrico y un aporte de calor de aproximadamente 8,8 GJ/h,
con lo que se obtuvieron 7,6 t/h de nódulos de óxido de
hierro purificado y, entre otras cosas, 0,21 t/h de cobre
en forma de cloruro. Aproximadamente el 90% de la plata y
de otros metales preciosos contenidos en la alimentación
10 pudo recuperarse también en forma de cloruros.

El líquido de lixiviación procedente de la etapa
de lixiviación se hizo pasar a la etapa de electrolisis,
con lo que se recuperaron 3,78 t/h de cobre electrolítico.

La solución residual contenía 20 g/l de cobre y
15 150 g/l de ácido sulfúrico, y constituía una cantidad de
94,5 m³/h, de cuya cantidad se hicieron volver 27,3 m³/h al
horno de tostación subsiguientemente a ser sometidos a un
proceso de evaporación en dos etapas, en las que se separó
un total de 20,7 t/h de agua. Se necesitó un suministro a-
20 dicional de calor del orden de 18 GJ/h antes de la etapa de
evaporación.

Se separaron 56,7 m³/h de la solución residual
para lixiviar el producto del tostador sulfatado, y los
10,5 m³/h restantes se hicieron pasar a un horno de tosta-
25 ción de pirita separado subsiguientemente a ser sometidos
a un proceso electrolítico de separación de cobre, en el
que se recuperaron 0,21 t/h de cobre, siendo destruida di-
cha solución residual y convirtiéndose el azufre en dióxido
de azufre en el gas de tostación, del que pudo recuperarse
30 aproximadamente 1 t/h de ácido sulfúrico concentrado proce-

1 dente del azufre contenido en la solución residual.

Así, de las 4,20 toneladas de cobre que entraban por hora en el proceso, se recuperaron 3,76 toneladas de cobre como cobre electrolítico, recuperándose además 0,21
5 toneladas por separación de cobre del electrolito descargado, y otras 0,21 toneladas en forma de cloruro de cobre por cloración de los residuos de lixiviación.

De las 5,08 toneladas de azufre que entraban en el proceso cada hora, se recuperaron 4,41 toneladas de azu-
10 fre en forma de ácido sulfúrico; otras 0,62 toneladas se recuperaron en la separación de cobre del electrolito y se destruyeron en un horno de tostación separado, convirtiéndose luego en ácido sulfúrico, mientras que las 0,05 toneladas restantes se perdieron en los gases residuales de la
15 instalación de ácido sulfúrico.

Ejemplo 2

Concentrados de cobre que tenían la misma composición que los concentrados a que se ha hecho referencia en
20 el Ejemplo 1 se beneficiaron en la instalación de la Figura 1. La sulfatación del cobre se controló de tal manera que sólo se formase el sulfato básico $\text{CuO} \cdot \text{CuSO}_4$. Durante la operación de tostación, se cargaron al horno $2.200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de
25 aire y $4.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gas de la etapa de sulfatación, junto con $6,3 \text{ t/h}$ de electrolito concentrado por evaporación con $2,3\%$ en peso de cobre, y se obtuvieron $31.600 \text{ Nm}^3/\text{h}$ de gas que, subsiguientemente a haber sido utilizado en la torre de Gaillard para expulsar $1,5 \text{ t/h}$ de agua del electro-
30 lito de retorno y haberse secado, contenía $17,5\%$ en volu-

1 men de SO_2 en el momento de introducirlo en la instalación de ácido sulfúrico.

La etapa de sulfatación se llevó a cabo mientras que se suministraba la misma cantidad de aire que se ha in-
5 dicado en el Ejemplo 1, aunque con sólo 4,7 t/h de ácido sulfúrico, obteniéndose 15,6 t/h de materiales sulfatados con 27,7% de cobre correspondiente a 51,9% de sulfato básico de cobre, y 43,8% de Fe_3O_4 calculado en peso.

La lixiviación se efectuó en las mismas condicio-
10 nes que se han citado en el Ejemplo 1, pero con la adición de 76,9 m^3/h de electrolito de retorno y 15 m^3/h de agua, de la cual se separaron 3,7 m^3/h por condensación a partir del gas del tostador.

La electrolisis se efectuó de la misma manera que
15 se ha indicado en el Ejemplo 1, con las mismas cantidades de entrada y salida, como sucedió también en cuanto a la separación de cobre del electrolito extraído.

Como se ha mencionado antes, 76,9 m^3/h del elec-
20 trolito residual obtenido se pasaron a la etapa de lixiviación, mientras que sólo se hicieron retornar 7,1 m^3/h a la etapa de tostación para evaporación y destrucción.

Con relación a cobre y azufre, se obtuvo el mis-
mo balance de materias que en el Ejemplo 1. En oposición al
Ejemplo 1, en cambio, no hubo necesidad alguna de suminis-
25 trar calor adicional en la forma de vapor de agua, obtenido en la etapa de pre-evaporación, al proceso, resultando esto innecesario cuando el material de cobre en cuestión se sul-
fata durante la formación de sulfato de cobre básico. En el
ejemplo ilustrado, el proceso proporciona incluso un exce-
30 dente de calor de 27 GJ/h, el cual tiene que disiparse.

- REIVINDICACIONES -

1
5 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 recogen en las reivindicaciones siguientes:


10 1a.- Un método para recuperar cobre y/o otros metales no férreos con inclusión de metales preciosos, a partir de una materia prima de sulfuros, en el que el material de partida se somete en primer lugar a un tratamiento de sulfatación a fin de convertir al menos uno de los metales no férreos en la forma de un sulfato y/o sulfato básico fácilmente soluble, después de lo cual dicho al menos uno de los metales no férreos en una etapa de lixiviación se
15 lixivía con una solución acuosa de ácido sulfúrico, recuperándose luego la mayor parte del metal o metales lixivios a partir de la solución de lixiviación formada, y en el que los restantes metales no férreos contenidos en el residuo de lixiviación formado se recuperan opcionalmente por
20 etapas de proceso adicionales, caracterizado por el hecho de que el proceso del tratamiento de sulfatación se realiza en dos etapas, siendo tostado el material en una primera etapa en un horno de tostación a un estado sustancialmente exento de azufre, y siendo tratado luego el material tostado en una segunda etapa en una cámara de reacción separada mediante suministro de un agente de sulfatación a la
25 misma, efectuándose el tratamiento de la segunda etapa en tales condiciones que permiten la formación sustancial de compuestos que comprenden sulfatos, sulfatos básicos o mezclas de los mismos de dicho al menos uno de los metales no

30

1 férreos, por el hecho de que una primera porción de la so-
lución residual obtenida subsiguientemente a la recupera-
ción del contenido de metales no férreos de la solución de
lixiviación se lleva como alimentación a la etapa de lixi-
5 viación, seleccionándose la magnitud de dicha primera por-
ción para efectuar dicha lixiviación, y por el hecho de que
una segunda porción de dicha solución residual se hace vol-
ver al horno de tostación, donde el contenido de azufre de
dicha segunda porción de la solución se convierte en dióxi-
10 do de azufre y se hace pasar a los gases formados por la
tostación.

2a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1a, en el que la tostación en la primera etapa se lleva a
cabo a una temperatura comprendida entre 800 y 1100°C mien-
15 tras que se suministra un gas que contiene oxígeno libre
de una manera tal que la presión parcial de oxígeno en el
gas del tostador resultante queda por debajo de una curva
obtenida en un diagrama en el que se representa $\log_{10} P_{O_2}$
en ordenadas y donde P se expresa en atmósferas y la tempe-
20 ratura se representa en abscisas en °C, pasando dicha curva
por los valores asociados:

	$\log_{10} P_{O_2}$	Temp. °C
	-6,6	800
	-4,5	900
25	-3,0	1000
	-2,3	1050

 3a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
2a, en el que la presión parcial de oxígeno en el gas del
tostador resultante se ajusta de tal modo que la presión
30 queda por debajo de una curva obtenida en dicho diagrama

1 que pasa por los puntos:

	$\log_{10} P_{O_2}$	Temp. °C
	-9,5	800
	-7,5	900
5	-5,8	1000
	-5,0	1050

4a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que el tratamiento de sulfatación se efectúa de tal modo que el producto tratado contiene dicho al menos un metal no férreo en la forma de un sulfato, un sulfato básico o mezclas de los mismos.

5a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 4a, en el que dicho producto tratado contiene también dicho al menos un metal no férreo en la forma de un óxido.

6a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que el agente de sulfatación suministrado comprende al menos uno de los agentes del grupo constituido por ácido sulfúrico, dióxido de azufre y aire, o trióxido de azufre.

7a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que la solución residual se hace pasar a un evaporador separado en comunicación directa con el horno de tostación.

8a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1a, en el que la solución residual se somete a pre-evaporación antes de hacerla pasar al horno de tostación.

9a.- Un método de acuerdo con la reivindicación 7a, en el que la solución residual se somete a pre-evaporación antes de hacerla pasar al evaporador comunicado con el horno de tostación.

30

1 10ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que parte de la solución residual se retira y se
enriquece por evaporación, y opcionalmente se separa de
ella sulfato de níquel antes de hacer pasar la solución re-
5 sidual enriquecida al horno de tostación.

11ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que una tercera porción de la solución residual
se retira y se hace pasar a un horno de tostación localiza-
do externamente al sistema.

10 12ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
11ª, en el que la porción principal del contenido de meta-
les de la tercera solución residual retirada se recupera
antes de hacer pasar la solución residual al horno de tos-
tación.

15 13ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que el contenido de metales no férricos de la so-
lución de lixiviación se recupera por reducción de dicho
contenido de metales en la solución de lixiviación.

20 14ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
13ª, en el que la reducción se efectúa por electrolisis.

15ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que la solución de lixiviación se purifica de
cualesquiera metales no deseables, tales como hierro, antes
de hacer pasar la solución a la etapa de recuperación.

25 16ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
15ª, en el que la solución de lixiviación se purifica por
extracción líquido-líquido.

129

30 17ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1ª, en el que los metales no férricos remanentes en el resi-
duo de lixiviación se recuperan por un tratamiento de clora

1 ción.

18a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1a, en el que los metales no férreos remanentes en el resi-
duo de lixiviación se recuperan por lixiviación de dicho re-
5 siduo con una solución que contiene cloro o cianuro.

19a.- Un método de acuerdo con la reivindicación
1a, en el que se tratan materias primas de sulfuros que con-
tienen hierro, caracterizado por el hecho de que el trata-
miento de sulfatación en la segunda etapa se efectúa en con-
10 diciones tales que no existe sulfato de hierro.

20a.- UN METODO PARA RECUPERAR COBRE Y/O OTROS
METALES NO FERREOS CON INCLUSION DE METALES PRECIOSOS, A
PARTIR DE UNA MATERIA PRIMA DE SULFUROS.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
15 cede, representado en el dibujo que se acompaña y con los
fines que se han especificado.

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

Madrid,

03.SII.1976

20

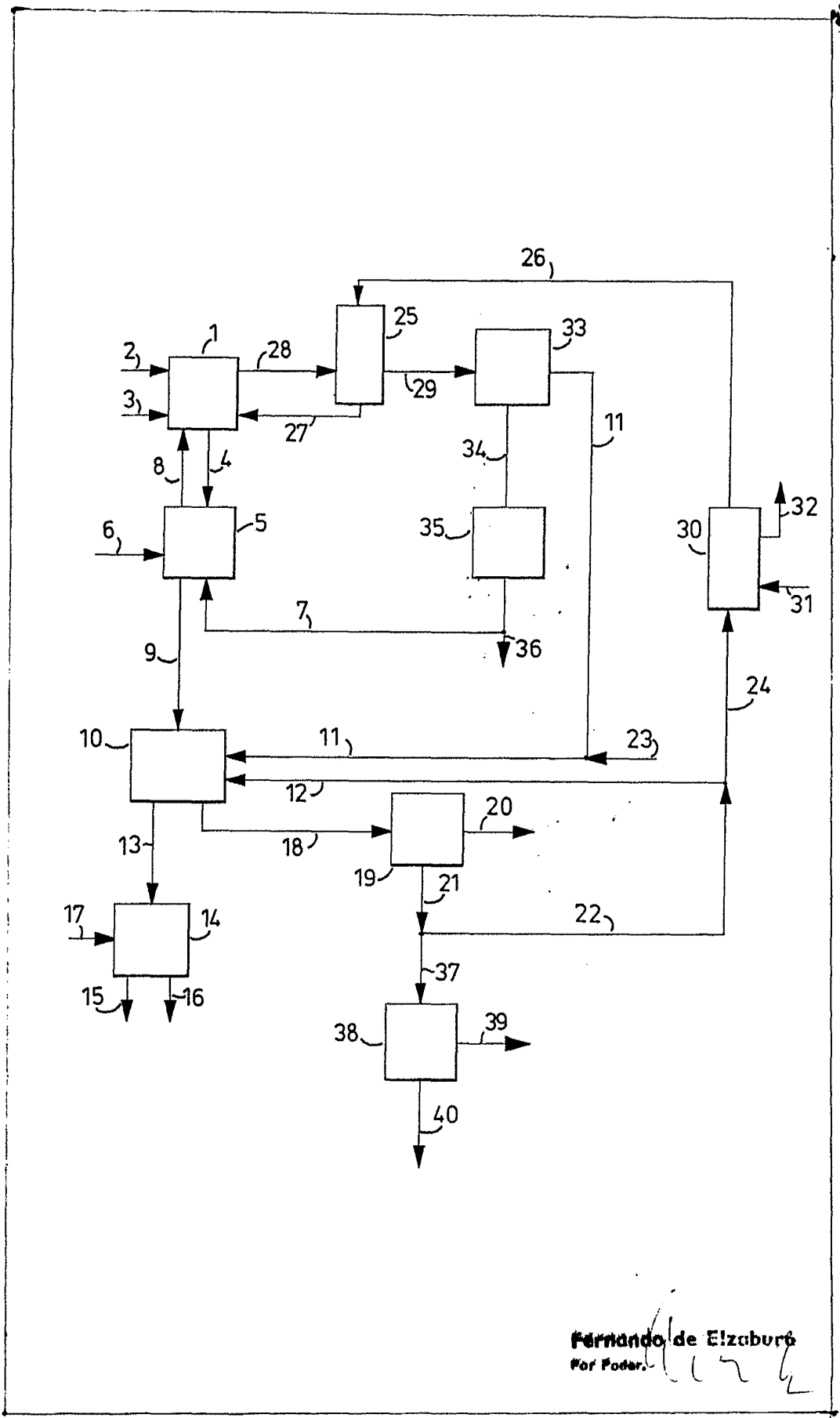
P.A.

Fernando de Elzaburu
Por Poder.

25

30

FMM.



Fernando de Elizaburo
Por Poder.