



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 

 $\bigcirc$  Número de publicación:  $2\ 356\ 720$ 

(51) Int. Cl.:

**C22B 15/00** (2006.01)

C22B 13/00 (2006.01)

C22B 19/00 (2006.01)

**C22B 23/00** (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

Т3

- 96 Número de solicitud europea: 05821495 .8
- 96 Fecha de presentación : 21.12.2005
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1834001** 97 Fecha de publicación de la solicitud: 19.09.2007
- 🗿 Título: Método para tratamiento hidrometalúrgico de un concentrado de sulfuros que contiene varios metales
- (30) Prioridad: **28.12.2004 FI 20041673**

valiosos.

Titular/es: OUTOTEC Oyj Riihitontuntie 7 02200 Espoo, FI

- (45) Fecha de publicación de la mención BOPI: 12.04.2011
- (72) Inventor/es: Hultholm, Stig-Erik y Hyvärinen, Olli
- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 12.04.2011
- Agente: García-Cabrerizo y del Santo, Pedro María

ES 2 356 720 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# **DESCRIPCIÓN**

#### CAMPO DE LA INVENCIÓN

5

25

30

45

50

55

La presente invención se refiere a un método por el cual los metales valiosos contenidos en un concentrado de sulfuros se recuperan a partir de un concentrado que contiene varios metales valiosos, utilizando tratamiento hidrometalúrgico. Un constituyente del concentrado es sulfuro de cobre, que se lixivia con una solución cloruro alcalinocloruro de cobre(II). Los sulfuros de otros metales valiosos, tales como cinc, níquel, cobalto y plomo se lixivian antes de la lixiviación del cobre y se recuperan cada uno como un producto separado antes de la recuperación del cobre.

### ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La publicación de patente US 6.007.600 describe el método desarrollado por Outokumpu Oyi para la fabricación 10 hidrometalúrgica de cobre a partir de una materia prima que contiene cobre tal como un concentrado de sulfuro de cobre. De acuerdo con el método, la materia prima se lixivia por lixiviación en contracorriente con una solución concentrada cloruro alcalino-cloruro de cobre(II) en varias etapas para formar una solución de cloruro de cobre(II). Dado que existe siempre tanto cloruro de cobre divalente como impurezas formadas a partir de otros metales que permanecen en solución, se realizan sobre la solución la reducción del cobre divalente y la purificación de la solución. La 15 solución pura de cloruro de cobre(I) se precipita por medio de hidróxido alcalino en óxido de cobre(I) y el óxido se reduce ulteriormente a cobre elemental. La solución de cloruro alcalino formada durante la precipitación del óxido de cobre(I) se trata ulteriormente por electrólisis cloro-álcali, a partir de la cual el cloro gaseoso y/o la solución de cloruro obtenidos se utilizan para lixiviación de la materia prima, el hidróxido de sodio formado en la electrólisis se utiliza para precipitación del oxídulo, y el hidrógeno producido para la reducción del cobre a cobre elemental. El método se 20 conoce como proceso HydroCopper™. La solicitud de patente US 6.007.600 se refiere a un método de recuperación de cobre como un todo, pero concierne principalmente a concentrados de sulfuro en cobre puros.

La solicitud de patente US 5487819 describe el método desarrollado por Intec Ltd. para la fabricación hidrometalúrgica de cobre a partir de materias primas tales como concentrados de sulfuros que contienen cobre y posiblemente otros materiales valiosos. De acuerdo con el método, la materia prima se lixivia por lixiviación en contracorriente con una solución cloruro de sodio-cloruro de cobre en varias etapas. Si existen otros sulfuros en la materia prima aparte de sulfuro de cobre, el método describe que los otros sulfuros se lixivian en la primera etapa de la lixiviación, de cuya etapa se retira la solución para tratamiento ulterior. La lixiviación de la materia prima no disuelta continúa, formando una solución de cloruro de cobre(I) y un precipitado que contiene hierro y azufre. El tratamiento ulterior de la solución que sale de la primera etapa de lixiviación comprende espesamiento y, después de filtración, la separación de plata y mercurio, por ejemplo. En la segunda etapa, se separan hierro, arsénico, bismuto, mercurio, antimonio, etc por métodos conocidos. Cuando la solución incluye plomo y cinc, el plomo se recupera en primer lugar por una electrólisis separada, y subsiguientemente se recupera el cinc de la solución en otra electrólisis. De acuerdo con la publicación, se produce metal en el cátodo en ambas electrólisis, y el cátodo se frota de tal modo que tanto el plomo como el cinc se separan en forma particulada en el fondo de la celda.

La recuperación de cinc y plomo en la electrolisis, en la cual se produce metal en forma particulada, no se halla probablemente en uso comercial. En cualquier caso existen dificultades en la implementación práctica de la misma. El método implica también varios haluros en la solución que entra en la electrólisis, los cuales forman en las electrólisis complejos de haluro tales como BrCl<sub>2</sub>. Aunque la formación de complejos de bromuro es ventajosa desde el punto de vista de la lixiviación de la materia prima, la misma causa problemas considerables con relación a la higiene en el trabajo.

# PROPÓSITO DE LA INVENCIÓN

El propósito del método de acuerdo con la invención es recuperar a partir de un concentrado de sulfuros al menos otro metal valioso contenido en el concentrado además del cobre. La recuperación del otro metal valioso tiene lugar en un medio de sulfato como un sub-proceso técnicamente viable conectado al proceso de recuperación del cobre, que no causa problemas al medio ambiente ni al equipo.

### SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Las características esenciales de la invención se expondrán claramente en las reivindicaciones.

La invención se refiere a un método para la recuperación de cobre y al menos otro metal valioso a partir de un concentrado que contiene varios metales valiosos por medio de tratamiento hidrometalúrgico. Los otros metales valiosos contenidos en el concentrado incluyen al menos uno de los siguientes: cinc, níquel, plomo y cobalto. El concentrado se lleva primeramente al tratamiento de lixiviación, en el cual se recupera de dicho concentrado al menos un metal valioso distinto del cobre, preferiblemente en un medio sulfatado.

En las etapas de recuperación del otro metal valioso, el sulfuro de cobre permanece en gran parte sin disolver y se lleva a la lixiviación, en la cual el mismo se lixivia con una solución concentrada cloruro alcalino-cloruro de cobre(II), y en la solución de cloruro de cobre(I) generada se libera de impurezas. Se precipita óxido de cobre(I) de la solución de cloruro de cobre(I) por medio de hidróxido alcalino. La solución de cloruro alcalino formada durante la precipitación con óxido de cobre(I) se lleva a la electrólisis cloro-álcali para producir el cloro, hidróxido alcalino y el hidrógeno

requeridos en la lixiviación de la materia prima y la recuperación del cobre. El óxido de cobre(I) que se genera se reduce a cobre metálico de manera apropiada.

#### LISTA DE LOS DIBUJOS

5

15

20

25

30

35

40

45

55

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una realización de la invención, en la cual se trata un concentrado de sulfuros de cobre y cinc, y

la Figura 2 muestra un diagrama de flujo de otra realización de la invención, en la cual se trata un concentrado cobre-níquel.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La invención se refiere a un método por el cual al menos otro metal valioso además de cobre se recupera a partir de un concentrado de sulfuros. El otro metal valioso es al menos uno del grupo cinc, níquel, plomo y cobalto. El concentrado puede contener también metales preciosos (oro y PGM, es decir principalmente platino y paladio).

Cuando se trata de un concentrado de sulfuros cobre-cinc. la cantidad de cobre es por lo general aproximadamente doble o incluso triple que la de cinc. Esta clase de concentrado tiene una composición por ejemplo como sigue: Cu 14%, Zn 3,4%, Fe 35%, S 42%, Pb 0,5%, As 0,3% y Sb 0,1%. La Figura 1 muestra un diagrama de lixiviación de un concentrado cobre-cinc que contiene cinc. El concentrado a granel se lleva primeramente a la etapa 1 de lixiviación del concentrado de cinc, que está basada preferiblemente en sulfato. La lixiviación se realiza con la solución acuosa que sale de la extracción del cinc, es decir la solución de refinado, cuya concentración de ácido sulfúrico viene determinada de acuerdo con el cinc extraído y está comprendida en el intervalo de 40-50 g/l. La lixiviación tiene lugar en condiciones atmosféricas a una temperatura comprendida entre 80°C y el punto de ebullición de la solución, o a 100-150°C en un espacio presurizado. Un gas oxidante tal como aire u oxígeno se alimenta a la etapa y esto eleva el potencial de oxidación-reducción de la solución hasta un intervalo de 350-450 mV frente al electrodo Ag/AgCl. El cinc se disuelve como sulfato de cinc y al mismo tiempo puede disolverse también una pequeña parte del hierro y el cobre contenidos en el concentrado. Sin embargo, la mayor parte del sulfuro de cobre se mantiene sin disolver en estas condiciones, al igual que lo hacen cualesquiera metales precioso que puedan estar contenidos en el concentrado. La lixiviación se realiza en caso necesario en una o varias etapas. Es ventajoso realizar la separación del hierro 2 en la solución formada, utilizando por ejemplo caliza, con lo cual se obtiene un precipitado que comprende goethita, FeOOH y yeso, CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O. El precipitado se retira del circuito.

Con objeto de purificar de otros metales la solución de sulfato de cinc formada, la solución se lleva a una extracción líquido-líquido. La extracción se lleva a cabo utilizando cualquier agente de extracción conocido que sea selectivo para cinc. Un agente extractivo de este tipo es por ejemplo el ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico (D2EHPA). La extracción puede tener lugar en una sola etapa o preferiblemente en dos etapas como se muestra en la Figura 1. En la figura, la solución de extracción se representa por una línea de trazos y la solución acuosa por una línea continua. La mayor parte de la solución acuosa o refinado que sale de la primera etapa de extracción 3 se lleva de nuevo a la lixiviación del concentrado de cinc 1. En la extracción en dos etapas, la parte de la corriente acuosa que se alimenta a la segunda etapa de extracción 4 se neutraliza preferiblemente antes de la segunda etapa de extracción, dado que se forma ácido en la solución durante las reacciones de extracción. La neutralización 5 tiene lugar utilizando cualquier álcali apropiado tal como caliza o lejía. La solución de refinado contiene también una pequeña cantidad de otros metales disueltos tales como níquel, cobalto y cobre. Si la cantidad de estos metales en la solución que vuelve de la extracción aumenta, es preferible que se retire una extracción de la solución acuosa de la etapa de extracción final, a la cual se alimenta un agente neutralizante y los metales se separan por precipitación, 6. El residuo níquel-cobalto formado durante la precipitación se lleva hacia delante para su procesamiento, y si existe una cantidad significativa de cobre, el residuo puede llevarse a un proceso de lixiviación de cobre.

Es preferible llevar la solución de extracción rica en cinc al lavado 7, donde la misma se lava con una solución diluida de ácido sulfúrico a fin de separar los metales críticos para la electrólisis del cinc. La solución acuosa que sale de la etapa de lavado se lleva a la lixiviación del concentrado a granel y la solución de extracción al agotamiento 8. En el agotamiento, el cinc se extrae de la solución de extracción en el anolito o ácido de retorno de la electrólisis del cinc y la solución acuosa pura de sulfato de cinc obtenida se lleva a la electrorrecuperación 9. Después del agotamiento, la solución de extracción se lleva de nuevo a la etapa de extracción. El cinc se recupera como metal a partir de la electrorrecuperación en forma catódica.

La recuperación de cinc en un medio de sulfato es un método bien conocido y fiable, y la combinación de la misma con la recuperación de cobre en un medio de cloruro no causa problema alguno.

La recuperación de cobre a partir de una materia prima principalmente sulfurada, de la cual se lixivia el cinc, se realiza preferiblemente por medio del proceso HydroCopper. En tal caso, la lixiviación del concentrado tiene lugar como una lixiviación en contracorriente 10 con una solución concentrada cloruro alcalino-cloruro de cobre(II). En las reacciones que tienen lugar durante la lixiviación, los compuestos contenidos en el concentrado se descomponen y, como resultado de las reacciones, el azufre elemental y los compuestos de hierro que se forman, así como el oro y los PGM quedan en el precipitado. La solución de cloruro de cobre(I) que se genera en la lixiviación se libera de impurezas. En la purificación 11 de la solución, el cinc y el plomo que están disueltos con el cobre se precipitan de la solución por métodos conocidos. El óxido de cobre(I) se precipita de la solución de cloruro de cobre(I) pura por me-

dio de hidróxido alcalino en la etapa de precipitación 12. La solución de cloruro alcalino formada en la precipitación del óxido de cobre(I) se lleva a la electrólisis cloro-álcali 13 para producir el cloro, hidróxido alcalino e hidrógeno requeridos en la lixiviación de la materia prima y la recuperación del cobre. El óxido de cobre(I) generado se reduce en 14 a cobre metálico de manera apropiada. Si están presentes metales preciosos, particularmente oro, en un concentrado multicomponente, es posible recuperarlos también, por ejemplo con el método descrito en la solicitud de patente WO 03/091463, que se refiere al proceso HydroCopper.

Cuando un concentrado multicomponente incluye principalmente níquel además de cobre, la relación entre cobre y níquel en el concentrado es por regla general aproximadamente 2:1. Un concentrado de este tipo tiene una composición de, v.g., Cu 8,3%, Ni 4,1%, Co 0,15%, Fe 38% y S 27%. El níquel puede recuperarse también a partir de un concentrado a granel con pretratamiento adecuado antes de la recuperación real del cobre, representándose esto en el diagrama de flujo de la Figura 2. Un concentrado que contiene níquel contiene también a menudo cobalto, y el cobalto sigue al níquel en sus diferentes etapas de recuperación. Es ventajoso llevar el concentrado a una etapa de lixiviación a presión 15, que tiene lugar en un medio sulfatado, en el que la temperatura se mantiene entre aproximadamente 110 y 150°C. Las condiciones oxidantes se ajustan al comienzo de la etapa de lixiviación por medio de un gas que contiene oxígeno, de tal modo que la presión parcial de oxígeno sea preferiblemente alrededor de 2-5 bar. La etapa final de lixiviación se ajusta de modo que sea no oxidante, a fin de que el cobre que se disuelve en condiciones oxidantes reaccione con los sulfuros no disueltos restantes. Como resultado, el níquel y el hierro se disuelven y el cobre se precipita de nuevo en el residuo final.

El ajuste de la etapa de lixiviación tiene lugar por medida del potencial rédox. En la etapa inicial de la lixiviación, el potencial se ajusta de modo que esté comprendido dentro del intervalo de 450-550 mV frente al electrodo Ag/AgCl por medio de alimentación de oxígeno. Parte del cobre se disuelve también en condiciones oxidantes. El cobre disuelto se precipita en la etapa final de lixiviación a presión por reducción del potencial rédox a un valor comprendido entre 350 y 450 mV. El potencial se reduce por finalización de la alimentación de oxígeno en el autoclave. Al final de la etapa de lixiviación se hace que se eleve la temperatura, a fin de que la presión total se mantenga igual independientemente aunque haya cesado la alimentación de oxígeno. En la práctica, la temperatura se eleva hasta un valor de 135-150°C. El residuo que se forma en la lixiviación se lleva al proceso de recuperación del cobre.

La lixiviación a presión en un medio sulfatado no causa los tipos de problemas de corrosión en el equipo que son causados por la lixiviación a presión en un medio clorurado.

- La purificación 16 de la solución se realiza sobre la solución que contiene sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de hierro, y es en gran parte un paso de separación de hierro. La misma se realiza por oxidación del hierro al estado trivalente utilizando aire u oxígeno, y precipitación posterior del hierro de la solución por neutralización de la solución. Un agente neutralizante adecuado es por ejemplo caliza o lechada de cal, o cualquier otro álcali adecuado. La precipitación del hierro tiene lugar a un valor de pH de aproximadamente 3.
- Después de la precipitación del hierro, el níquel y el cobalto se recuperan de la solución. Una manera de recuperar níquel y cobalto es por precipitación, para lo cual se añade a la solución un agente de precipitación. La lechada de cal, Ca(OH)<sub>2</sub>, es un agente de precipitación preferido, con el cual el pH se eleva hasta un valor de aproximadamente 7, y por tanto el níquel y el cobalto se recuperan como hidróxido de níquel-cobalto. El yeso que se forma al mismo tiempo es de grano grueso y se separa del hidróxido mediante ciclones. La precipitación puede realizarse también con sosa, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, en cuyo caso el níquel y el cobalto se precipitan en forma de carbonatos.
- 40 La recuperación de cobre del residuo tiene lugar del mismo modo en el proceso HydroCopper que se ha descrito arriba en conexión con el tratamiento del concentrado a granel cinc-cobre, y el proceso HydroCopper 18 no se muestra en detalle en este diagrama de flujo.
  - A menudo está presente también plomo en los concentrados níquel-cobre y en concentrados de cobre. En la lixiviación con sulfato, en contenido de plomo en los concentrados se disuelve y precipita simultáneamente como sulfato de plomo. El sulfato de plomo se disuelve en la lixiviación del proceso HydroCopper. El plomo puede recuperarse en la purificación de la solución del proceso HydroCopper mediante cristalización por enfriamiento en la primera etapa de purificación de la solución.

#### **EJEMPLOS**

# Ejemplo 1

45

5

10

15

Un concentrado de sulfuros, con una composición de 12,6% Cu, 10,2% Zn, 26,8% Fe y 40% S más 1,2% Pb, 0,3% As y 0,1% Sb, se trató utilizando el método de la invención. El concentrado se lixivió a una temperatura de 90°C y un potencial rédox de 400 mV frente a Ag/AgCl, que se mantuvo por soplado de un gas que contenía oxígeno. Los resultados muestran que el cinc se lixiviaba de modo extremadamente satisfactorio, y únicamente una pequeña porción de azufre se oxidaba a sulfato, mientras que la mayor parte del azufre combinado con el sulfuro de cinc formaba azufre elemental. La velocidad de reacción en un reactor equipado con mezcladura satisfactoria era alta y el grado de reacción era mayor que 90% referido a cinc en aproximadamente 12 horas. La composición del residuo de lixiviación era: Cu 14%, Zn 0,1%, Fe 30%, S 44%. El contenido de Zn de la solución que salía de la extracción que se utilizó para la lixiviación, es decir el refinado, era 40 g/l, la concentración de ácido sulfúrico 40 g/l y la cantidad 4 l/kg de concentrado. La lixiviación produjo una solución con un contenido de Zn de 65 g/l, un contenido de Fe de 0,9

g/l y una concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de aproximadamente 2 g/l. La separación del hierro se realizó también sobre la solución, para lo cual se añadió a la solución caliza finamente dividida, que precipitó el hierro completamente. La cantidad requerida era 22 g/kg de concentrado.

- En la extracción, aproximadamente el 40% del cinc se extrajo en el primer paso de extracción sin neutralización, después de lo cual la mayor parte de la solución acuosa se bombeó de nuevo a la lixiviación y la parte más pequeña, cuya cantidad está determinada en gran parte de acuerdo con los contenidos de cobalto y níquel (es decir en este caso una cantidad muy pequeña), se llevó a la segunda etapa de extracción, en la que se extrajo todo el cinc restante. Antes del segundo paso de extracción, la solución acuosa se neutralizó con lejía, NaOH, o con caliza, Ca-CO<sub>3</sub>. Después del primer paso de extracción, el contenido de Zn de la solución de extracción era 40 g/l.
- En ambos pasos de extracción se mantuvo la temperatura en un valor de aproximadamente 50°C. Una temperatura elevada es ventajosa para las reacciones de extracción, especialmente en el agotamiento. D2EHPA resiste una temperatura muy alta y su aumento está restringido principalmente por la evaporación del disolvente. Las soluciones orgánicas de ambos pasos de extracción se combinaron y se lavaron con ácido sulfúrico diluido-agua para separar cobalto y níquel. La solución de lavado se bombeó a la lixiviación del concentrado. Después del lavado, la solución orgánica que llevaba el cinc se llevó al agotamiento, en el cual el cinc se agotó de la solución orgánica al ácido de retorno de la electrólisis del cinc. La solución orgánica agotada se devolvió a los pasos de extracción. En la electrólisis del cinc se produjeron 100 g de cinc catódico super-puro por kg de concentrado, es decir casi la misma cantidad que se extrajo y se alimentó al proceso como concentrado. El refinado procedente del segundo paso de extracción, que contiene níquel y cobalto así como otras impurezas, se llevó a la precipitación de hidróxidos. Níquel, cobalto y los otros cationes metálicos tales como cobre se precipitaron con lejía. La cantidad de lejía requerida era pequeña.
- En la lixiviación se generó un residuo de lixiviación que contenía el cobre, hierro, plomo, arsénico, antimonio, PGM y una pequeña cantidad de cinc del concentrado. La mayor parte del azufre era azufre en forma de sulfuro y algo estaba presente también como azufre elemental. Algo del hierro se encontraba en forma de goethita o hematites y los minerales silíceos estaban prácticamente inalterados. El cobre se recuperó de este material sulfurado utilizando el proceso HydroCopper. El plomo y el cinc se disolvían en la lixiviación HydroCopper además del cobre. El plomo se separó por cristalización de la solución de cloruro de cobre(I). El cinc se precipitó como carbonato utilizando carbonato de sodio. Después del lavado, el residuo se alimentó a la lixiviación del cinc. Se precipitó óxido de cobre(I) de la solución purificada de cloruro de cobre(I), y se redujo con hidrógeno en un horno para dar cobre en polvo. Se obtuvieron 122 g de cobre en polvo por kilogramo de concentrado.
- El azufre y los PGMs se prepararon por flotación de los silicatos y óxidos de hierro. El concentrado de azufre que se obtuvo se trató primeramente por separación de la mayor parte del azufre seguido por re-lixiviación, después de lo cual las soluciones se devolvieron al extremo anterior del proceso. El concentrado de PGM, que tenía la composición siguiente: PGM 20%, Au 2%, Cu 10%, Fe 14%, es fácil de vender para procesamiento ulterior o para procesamiento a metales puros. La cantidad era 0,05 g/kg de concentrado.
- 35 Ejemplo 2

40

45

60

- Un concentrado de sulfuros, con una composición de 8,2% Cu, 4,1% Ni, 0,15% Co, 39% Fe y 27% S más 27 ppm de PGM se trató con el método de la invención. El concentrado se lixivió en una solución diluida de ácido sulfúrico a una temperatura de 115°C y un potencial rédox de 500 mV frente a Ag/AgCl, que se mantuvo por soplado de oxígeno a una presión parcial de oxígeno de aproximadamente 2 bar (presión total de aproximadamente 3-4 bar). La concentración de ácido sulfúrico de la solución de alimentación era 10 g/l, y la cantidad 2,5 l/kg de concentrado. La lixiviación se continuó por cese de la alimentación de oxígeno, con lo cual la presión parcial de oxígeno descendió, pero la presión total se mantuvo igual dado que se dejó que la temperatura se elevara a 140°C. El cobre que se había disuelto en esta etapa reaccionó con el sulfuro de níquel, formando un sulfuro de cobre de tipo digenita. Los resultados demostraron que el níquel puede lixiviarse muy bien, dado que sólo una pequeña parte del níquel quedaba sin disolver y la solución se dejó con sólo un pequeño contenido de cobre. El azufre combinado con el níquel está oxidado en su mayor parte a sulfato. Algo del azufre combinado con el hierro forma azufre elemental. La pirita no se disolvía en la reacción.
- La velocidad de reacción del autoclave equipado con mezcladura satisfactoria, tal como el autoclave OKTOP™, era alta y el grado de reacción referido al níquel era superior a 90% en sólo 8 horas. La composición del residuo de lixiviación era: Cu 8%, Ni 0,1%, Co 0,05%, Fe 30%, S 44%. La lixiviación producía una solución con un contenido de Ni de 15 g/l, un contenido de Co de 0,5 g/l, un contenido de Fe de 0,9 g/l, un contenido de Cu de 1 g/l y una concentración de ácido sulfúrico de aproximadamente 6 g/l.
- En la purificación de la solución, es decir la separación del hierro, se añadió caliza molida finamente a la solución que salía del autoclave, lo que permitió que el pH de la solución se elevara a 3. A este pH, el hierro se separaba completamente por precipitación, y la cantidad de caliza requerida era 22 g/kg de concentrado.
  - La solución purificada, que comprendía níquel y cobalto así como un poco de cobre, se llevó a la precipitación de hidróxidos. Níquel, cobalto, cobre y otros cationes metálicos se precipitaron con cal lo que hizo posible que el pH de la solución se elevara hasta 7. La cantidad de cal requerida era 43 g de CaO/kg de concentrado, la mayor parte del cual se utilizó para precipitación del níquel. Se generaron 170 g de sedimento de hidróxidos por kilogramo de concentrado. El yeso generado en la precipitación se separó del hidróxido mediante ciclones. El sedimento de hidróxi-

dos estaba constituido por Ni 52%, Cu 3,5%, Co 2% y Ca 3%. El sedimento de yeso estaba constituido por Ca 21%, y Ni 2,3%.

El residuo de lixiviación se generó en una lixiviación a presión que contenía el cobre, hierro, níquel y una pequeña cantidad de cobalto, arsénico, antimonio y PGM del concentrado. La mayor parte del azufre era azufre de sulfuros y una parte era azufre elemental. Algo del hierro estaba presente como goethita o hematites y los minerales silíceos estaban prácticamente inalterados. El cobre se recuperó de este material sulfurado utilizando el proceso HydroCopper. El níquel y el cobalto se disolvieron en la etapa de lixiviación del concentrado del proceso HydroCopper y se separaron por precipitación durante la purificación de la solución como carbonatos, utilizando carbonato de sodio. Después del lavado, el residuo que se había formado se realimentó a la lixiviación del concentrado de níquel. El óxido de cobre(l) se precipitó de la solución de cloruro de cobre(l) purificada, y se redujo con hidrógeno en un horno a cobre en polvo. Se obtuvieron 79 g de cobre en polvo por kilogramo de concentrado.

5

10

15

El azufre y los PGMs se separaron por flotación de los silicatos y los óxidos de hierro. El concentrado de azufre que se obtuvo se trató primeramente por separación de la mayor parte del azufre y luego por re-lixiviación, después de lo cual las soluciones se devolvieron al extremo anterior del proceso. El concentrado de PGM, que tenía la composición siguiente: PGM 13%, Au 2%, Cu 10%, Fe 14%, es fácil de vender para procesamiento ulterior, o procesamiento a metales puros. La cantidad era 0,13 g/kg de concentrado.

### **REIVINDICACIONES**

1.- Un método para recuperación de metales valiosos a partir de un concentrado sulfurado que contiene varios metales valiosos, en el cual el metal valioso además de cobre es uno del grupo de cinc, níquel, plomo y cobalto, **caracterizado porque** el concentrado se lixivia primeramente en un medio sulfatado en condiciones oxidantes a fin de recuperar un metal valioso distinto de cobre, de tal modo que el cobre del concentrado se mantiene en su mayor parte sin disolver y se recupera en una lixiviación basada en cloruro.

5

10

15

20

25

30

35

40

50

- 2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** un concentrado cobre-cinc se lixivia a una temperatura comprendida entre 80°C y el punto de ebullición de la solución en condiciones atmosféricas para lixiviar el cinc del concentrado como sulfato de cinc, dejando en gran parte sin disolver la fracción de concentrado que contiene cobre.
- 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el concentrado cobre-cinc se lixivia a una temperatura de 100-150°C como lixiviación a presión para lixiviar el cinc del concentrado como sulfato de cinc, dejando en gran parte sin disolver la fracción de concentrado que contiene cobre.
- 4.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 2 ó 3, **caracterizado porque** la separación del hierro se realiza sobre la solución al final de la etapa de lixiviación, después de lo cual el hierro precipitado se retira del circuito.
- 5.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 2-4, **caracterizado porque** la purificación de la solución se lleva a cabo sobre el sulfato de cinc formado en la lixiviación utilizando extracción líquido-líquido, y la solución acuosa que contiene impurezas se lleva de nuevo a la lixiviación del concentrado cobre-cinc.
- 6.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la extracción se realiza en dos etapas, en donde la mayor parte de la solución que sale de la primera etapa de extracción se lleva de nuevo a la lixiviación del concentrado cobre-cinc, y una cantidad menor se lleva a la segunda etapa de extracción.
- 7.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** la neutralización se lleva a cabo sobre la solución que entra en la segunda etapa de extracción antes de la segunda etapa de extracción.
- 8.- Un método de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** los otros metales valiosos disueltos en la lixiviación del concentrado tales como níquel, cobalto y cobre se precipitan de la solución acuosa que sale de la segunda etapa de extracción.
- 9.- Un método de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la solución de extracción se lleva antes del agotamiento a una fase de lavado, en la cual se lava la misma con una solución diluida de ácido.
- 10.- Un método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado porque** la solución de sulfato de cinc purificada que sale del agotamiento se lleva a la electrorrecuperación a fin de producir cinc elemental puro.
  - 11.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, **caracterizado porque** el residuo que queda sin disolver en la lixiviación del concentrado cobre-cinc se lleva a la lixiviación, en la cual se lixivia el mismo en contracorriente con una solución concentrada cloruro alcalino-cloruro de cobre(I), la solución de cloruro de cobre(I) que se genera se libera de impurezas, se precipita el óxido de cobre(I) de la solución por medio de hidróxido alcalino, y la solución de cloruro alcalino formada en la precipitación se lleva a una electrólisis cloro-álcali para producir el cloro, el hidróxido alcalino y el hidrógeno requeridos en la lixiviación del concentrado de cobre y la recuperación del cobre, y el óxido de cobre(I) formado se reduce a cobre metálico.
  - 12.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el concentrado cobre-níquel se lixivia a presión a una temperatura de 110-150°C para lixiviar el níquel del concentrado en sulfato de níquel, con lo cual la temperatura se regula al comienzo de la etapa de lixiviación a entre 110-130°C, y el potencial de oxidación-reducción de la lixiviación se regula a un valor comprendido entre 450 y 550 mV frente al electrodo Ag/AgCl por alimentación de un gas oxidante en la etapa; al final de la etapa el potencial de oxidación-reducción de la lixiviación se regula a un valor comprendido entre 350 y 450 mV por cese de la alimentación de oxígeno, con lo cual se precipita el cobre que se disuelve al comienzo de la lixiviación.
- 13.- Un método de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la presión parcial de oxígeno al comienzo de la etapa de lixiviación se regula a un valor comprendido entre 2 y 5 bar, y la presión total al final de la etapa de lixiviación se regula de modo que sea la misma que al principio por elevación de la temperatura a un valor comprendido entre 135 y 150°C.
  - 14.- Un método de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, **caracterizado porque** la purificación de la solución se lleva a cabo sobre la solución de sulfato de níquel formada después de la lixiviación, por oxidación del hierro contenido en la solución al estado trivalente y neutralización de la solución a un valor de pH de aproximadamente 3, con lo cual se precipita el hierro.
  - 15.- Un método de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado porque** se utiliza caliza como el agente de neutralización y precipitación.

- 16.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12-15, **caracterizado porque** se recupera níquel de la solución de sulfato de níquel por neutralización de la solución a un valor de pH de aproximadamente 7, con lo cual se precipita el níquel.
- 17.- Un método de acuerdo con la reivindicación 14 ó 16, **caracterizado porque** se utiliza lechada de cal como el agente de neutralización y precipitación.

5

- 18.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12-14, **caracterizado porque** el níquel se recupera de la solución de sulfato de níquel por medio de precipitación con carbonato.
- 19.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12-18, **caracterizado porque** el cobalto contenido en el concentrado níquel-cobre se disuelve y coprecipita con el níquel.
- 20.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 12-19, **caracterizado porque** el residuo que queda sin disolver en la lixiviación del concentrado cobre-cinc se lleva a la lixiviación, en la cual se lixivia el mismo en contracorriente con una solución concentrada cloruro alcalino-cloruro de cobre(II), la solución de cloruro de cobre(I) que se genera se libera de impurezas, se precipita óxido de cobre(I) de la solución por medio de hidróxido alcalino y la solución de cloruro alcalino formada en la precipitación se lleva a la electrólisis cloro-álcali para producir el cloro, hidróxido alcalino e hidrógeno requeridos en la lixiviación del concentrado de cobre y la recuperación del cobre, y el óxido de cobre(I) formado se reduce a cobre metálico.



