



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 623**

51 Int. Cl.:
C01B 17/033 (2006.01)
C01B 17/06 (2006.01)
C01B 17/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07108833 .0**
96 Fecha de presentación : **24.05.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1860065**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.11.2007**

54 Título: **Procedimiento para la recuperación de azufre elemental a partir de los residuos producidos en los procesos hidrometalúrgicos.**

30 Prioridad: **26.05.2006 IT MI06A1033**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.06.2011

73 Titular/es: **ENGITEC TECHNOLOGIES, S.p.A.**
Via Borsellino e Falcone 31
20026 Novate Milanese, MI, IT

72 Inventor/es: **Olper, Marco;**
Maccagni, Massimo y
Cossali, Silvano

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 360 623 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

Procedimiento para la recuperación de azufre elemental a partir de los residuos producidos en los procesos hidrometalúrgicos.

5

La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de azufre elemental a partir de residuos producidos en procesos hidrometalúrgicos.

10

La presente invención deriva del campo de los procedimientos de desulfurización de los residuos de la industria metalúrgica.

15

Los procesos hidrometalúrgicos para la producción de metales a partir de concentrados a base de sulfuros conducen a la producción de azufre elemental que generalmente se encuentra en una mezcla con ganga y otros productos insolubles.

20

Estos residuos también pueden contener metales preciosos, así como también otros metales de interés industrial, en cantidades significativas. Su recuperación requiere sin embargo la extracción del azufre elemental y su recuperación en forma pura.

25

Son conocidos diversos procedimientos y métodos para la recuperación de azufre a partir de materiales residuales del procesamiento hidrometalúrgico, que aprovechan tipos diferentes de técnicas de recuperación tales como la flotación, la filtración del azufre fundido, lixiviación con disolventes miscibles en agua o con disolventes inmiscibles en agua, la conversión a fertilizantes y la tostación.

30

La flotación se encuentra entre estos procedimientos de la técnica conocida. Esta tecnología se utiliza en la concentración de minerales a base de sulfuros sobre la base de la adición de aditivos espumantes que suspenden preferentemente algunos de los componentes sulfurizados llevándolos a la fase de espuma seguido por el desespumado y la recuperación. Aunque han sido realizados diversos intentos para la flotación del azufre a partir de estos residuos, los resultados son decepcionantes debido principalmente a la alta cantidad de otros elementos contenidos en la fase de azufre concentrado. Aunque este procedimiento para la recuperación de azufre no es particularmente eficaz, es un procedimiento barato.

35

El procedimiento con la filtración del azufre fundido se basa en el principio de que el azufre funde a una baja temperatura produciendo dispersión de calor el cual puede ser filtrado. Este procedimiento obtiene asimismo una recuperación bastante baja de azufre aunque la calidad es discreta. Aunque este tratamiento es bastante económico con respecto a los costes de funcionamiento, requiere, sin embargo, la utilización de equipo complejo.

40

Con respecto a los procedimientos de recuperación que aprovechan la utilización de disolventes miscibles en agua, se ha valorado la utilización de Carbitol (2(2-etoxi-etoxi)etanol), pero esto hasta el momento no ha proporcionado resultados alentadores ya que el agua, contenida en el residuo, disminuye la solubilidad del azufre lo que requiere la utilización de un conjunto de evaporación.

45

La utilización de disolventes miscibles en agua para la recuperación de azufre ha sido indicada en numerosas publicaciones científicas. En particular, se describe la utilización de percloro etileno que explota la gran diferencia en solubilidad del azufre con diferentes temperaturas (25 g/l a 25 °C - aproximadamente 300 g/l a 120 °C). Este procedimiento, sin embargo, también tiene sus desventajas en la utilización, debido principalmente a la formación de depósitos grasos (para ser tratados o desechados) en la interfaz entre el agua extraída a partir del residuo y el disolvente, a la toxicidad del disolvente (clasificado como una sustancia cancerígena) y, además, a la formación de posos de azufre en las superficies frías de los intercambiadores.

50

55

La patente US nº 4.138.248 da a conocer un procedimiento para la recuperación de cobre, molibdeno, oro y azufre elemental en gangas de minerales a partir del tratamiento hidrometalúrgico de minerales de sulfuro de cobre, comprendiendo el procedimiento la concentración de las gangas de minerales que contienen azufre elemental y cobre, oro y molibdeno a un pequeño volumen a granel mediante flotación por espuma para rechazar la ganga estéril que incluye jarosita, si está presente, y otras impurezas, separando los líquidos y los sólidos en el concentrado que flota, lixiviando el residuo resultante con un disolvente para el azufre, seguido por la separación de líquidos y sólidos y la recuperación de azufre elemental a partir del líquido, lixiviando el residuo del disolvente de azufre lixiviado con cloruro férrico para disolver selectivamente cobre y hierro en el mismo, seguido por la separación de líquidos y sólidos y la recuperación del cobre del líquido o devolviéndolo al circuito hidrometalúrgico, lixiviando el residuo a partir del cloruro férrico lixiviado con cianuro para solubilizar selectivamente oro, seguido por la separación de líquidos y sólidos y la recuperación del oro solubilizado a partir del líquido, recuperando mineral de molibdeno a partir del residuo del lixiviado de cianuro mediante flotación por espuma, y la recuperación del molibdeno del mineral de molibdeno. El procedimiento es particularmente aplicable a residuos que resultan a partir del tratamiento de calcopirita mediante procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de cobre.

65

Puesto que el azufre es soluble en los sulfuros, son también conocidas las técnicas de recuperación que aprovechan

la utilización del sulfuro de amonio. El azufre es lixiviado como polisulfuro y entonces tanto se transforma en sulfato amónico como se destila en una corriente de vapor para proporcionar sulfuro de amoníaco, que puede entonces ser reciclado para la lixiviación y azufre, el cual puede ser recuperado en una forma sustancialmente pura. Una de las principales desventajas de esta tecnología consiste en que cada conjunto en cada caso debe estar eficazmente sellado ya que al calentar el sulfuro de amonio, que es una sustancia muy inestable, existe una emisión de amoníaco y sulfuro de hidrógeno.

Otra tecnología de recuperación de azufre consiste en la tostación en la que el azufre se transforma en dióxido de azufre el cual a su vez puede ser convertido en ácido sulfúrico o yeso utilizando un equipo adecuado.

Se aprecia la necesidad, en el estado actual de la técnica, de un procedimiento para la recuperación de azufre elemental a partir de la lixiviación de residuos de concentrados metálicos a base de sulfuros o bien otros materiales que esté sustancialmente libre de las desventajas de la técnica conocida descrita anteriormente.

Uno de los objetivos de la presente invención por lo tanto consiste en proporcionar un procedimiento para la recuperación de azufre elemental a partir de residuos producidos en procesos hidrometalúrgicos que resulte de fácil realización y que permita la recuperación y el reciclado de los reactivos utilizados.

Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento que permita la recuperación de azufre elemental a partir de residuos producidos en los procesos hidrometalúrgicos que sea económicamente ventajoso.

Estos objetivos se consiguen proporcionando un procedimiento para la recuperación de azufre elemental a partir de residuos producidos en procesos hidrometalúrgicos como se describe en la reivindicación 1 adjunta.

Las características y las formas de realización adicionales de la invención se indican en las reivindicaciones subordinadas siguientes.

Según un primer aspecto, el procedimiento para la recuperación de azufre elemental a partir de residuos producidos en procesos hidrometalúrgicos comprende:

- a) la lixiviación de un residuo que contiene azufre con una solución de sulfuro de sodio;
- b) la separación, convenientemente mediante filtración, de un residuo a partir de una solución de polisulfuro;
- c) el tratamiento de dicha solución de polisulfuro con CO_2 para proporcionar una dispersión que contenga azufre elemental, polisulfuro y bicarbonato sódico;
- d) la separación y la recuperación del azufre elemental contenido en la dispersión a partir de una solución que contiene polisulfuro y bicarbonato sódico y a continuación, opcionalmente;
- e) el tratamiento de dicha solución de polisulfuro y bicarbonato sódico con CaO ;
- f) la separación, convenientemente mediante filtración, de un residuo de CaCO_3 a partir de una solución de sulfuro de sodio la cual se hace recircular convenientemente a la fase a) del procedimiento.

Según otra forma de realización, el procedimiento comprende asimismo una fase g) para la tostación del residuo de CaCO_3 , obtenido en la fase e) para producir:

- CaO (cal), la cual se puede utilizar o reciclar como reactivo en la fase e) del procedimiento,
- CO_2 , el cual se puede utilizar o reciclar como reactivo en la fase c) del procedimiento.

Según una forma de realización, la fase de lixiviación a) se lleva a cabo en el interior de un reactor a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C y típicamente a aproximadamente 80 °C, durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 120 minutos y preferentemente durante aproximadamente 30 minutos. Según una forma de realización, dicha solución de lixiviación presenta una concentración de sulfuro de sodio comprendida entre 20 y 300 g/l, preferentemente igual a aproximadamente 60 g/l. Según otra forma de realización, un residuo que está sustancialmente libre de azufre elemental se obtiene en la fase b), mediante filtración, junto con una solución de polisulfuro en la que $(1 + x + y)$ está comprendida entre 1 y 9 y preferentemente es igual a 5 y en la que $(1 + x)$ está comprendida entre 1 y 4 y preferentemente es igual a 2.

Según otra forma de realización del procedimiento, la fase d) para el tratamiento de la solución de polisulfuro y bicarbonato con CaO se lleva a cabo en el interior de un reactor agitado, a una temperatura en el intervalo de 20 a 100 °C y preferentemente igual a aproximadamente 70 °C durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 120 minutos y preferentemente igual a aproximadamente 20 minutos.

Las características y las ventajas de una forma de realización de un proceso para la recuperación de azufre elemental a partir de los residuos según la presente invención se pondrán de manifiesto a partir de la descripción ilustrativa y no limitativa siguiente, haciendo referencia al dibujo esquemático adjunto.

5

La figura 1 representa un cuadro de flujo relativo a una forma de realización del procedimiento de la invención que comprende inicialmente la alimentación de un reactor 1 con residuos $(x + y)S^0_{(Residuo)}$ que provienen de la lixiviación de un concentrado de plomo.

10

La fase de lixiviación a) tiene lugar en el interior del reactor 1, que está preferentemente provisto de unos medios de agitación, con una solución de sulfuro de sodio en la cual el azufre contenido en los residuos es lixiviado selectivamente como polisulfuro sódico (2) según la reacción siguiente:

15

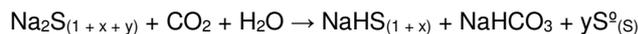


La dispersión obtenida a partir de la fase de lixiviación es sometida a continuación a filtración utilizando un filtro el cual permite un buen lavado del panel 2 y que permite separar una solución de un residuo casi libre de azufre el cual es extraído, para ser sometido típicamente a flotación subsiguiente o a un tratamiento para extraer los metales preciosos posiblemente presentes en el mismo.

20

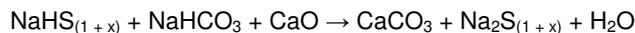
La solución recuperada a partir de la fase de filtración b) del procedimiento es transferida a un reactor cerrado 4 en donde es entonces neutralizada o tratada según la fase c) del procedimiento con dióxido de carbono según la reacción siguiente:

25



La dispersión final obtenida a partir de esta reacción es enviada a un filtro 5 en donde un residuo de azufre (torta) es separado y extraído (6) a partir de una solución que contiene una mezcla de bicarbonato y polisulfuro sódico ácido. Esta solución puede regenerar una solución de polisulfuro sódico. Esta regeneración se efectúa en el interior de un reactor 7 mediante la adición de cal con el desarrollo de la reacción siguiente:

30

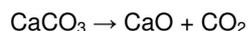


la dispersión obtenida es transferida a un filtro 8 en el cual carbonato cálcico ($CaCO_3$) se separa de la solución a base de polisulfuro sódico que es convenientemente reciclado a la fase de lixiviación a) del proceso.

35

En particular, para plantas de alta capacidad, es convenientemente posible recuperar cal (CaO) y dióxido de carbono (CO_2) mediante la tostación típicamente del carbonato cálcico ($CaCO_3$) obtenido en el interior de un reactor o un horno 9 según la siguiente reacción:

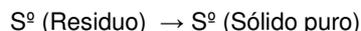
40



La cal recuperada es convenientemente enviada a continuación al reactor 7.

45

La relación global, también la recuperación de CaO (10) y CO_2 (11), se puede esquematizar como se expone a continuación:



50

En este caso, el azufre es recuperado como azufre elemental con un consumo mínimo de reactivos y con una considerable ventaja en términos económicos.

El proceso de la invención permite tanto la recuperación como el reciclado del CaO y también la regeneración de una solución de polisulfuro sódico la cual es convenientemente reciclada a la sección de lixiviación en donde la reacción de lixiviación, a partir del segundo recorrido en adelante, se convierte en:

55



en la que la reacción (1) es todavía válida para la formación de Na_2S .

60

Los ejemplos siguientes se proporcionan únicamente a título ilustrativo de la presente invención y no limitativo del alcance de protección, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos**Ejemplo 1**

5 Un residuo producido a partir de la lixiviación de un concentrado de plomo presenta un contenido de azufre elemental del 52%. 100 g de este residuo son introducidos en el interior de un reactor que contiene 0,85 l de una solución de 60 g/l de sulfuro sódico (Na_2S). Después de 1 hora de lixiviación a 55 °C, se obtienen 46,85 g de residuo lavado seco, el cual contiene 0,08 g de azufre elemental residual y 1,0 l de una solución de polisulfuro sódico (Na_2S_x en donde x es aproximadamente 3,5) incluyendo el lavado de la torta.

10 La solución se introduce en el interior de un reactor cerrado en el que son alimentados aproximadamente 43 g de CO_2 . La dispersión producida se filtra, la torta se lava y se seca recuperando 30,96 g de azufre puro. Parte del azufre está todavía en la fase acuosa como polisulfuro.

15 El filtrado es tratado con 55 g de cal (CaO) obteniendo una dispersión la cual se filtra recuperando 97,45 g de residuo lavado seco (CaCO_3) y 1,46 l de una solución que contiene aproximadamente 49,6 g/l de polisulfuro sódico (aproximadamente Na_2S_2) para ser reciclado a la lixiviación.

Ejemplo 2

20 Otra parte del residuo que procede de la lixiviación de un concentrado de plomo, ya utilizado en el ejemplo 1, se adopta para esta prueba y la solución final del ejemplo 1 evaporada hasta 0,85 l, se utiliza como solución de lixiviación. Son introducidos 60 g de residuo en el interior de un reactor en cuyo interior se alimenta la solución regenerada de polisulfuro.

25 Después de 1 hora de lixiviación a 55 °C, se obtienen 28,11 g de residuo lavado seco, el cual contiene 0,06 gramos de azufre elemental residual y 0,96 litros de una solución de polisulfuro sódico (Na_2S_x en el que x es aproximadamente 3,5) incluyendo el lavado de la torta.

30 La solución se introduce en el interior de un reactor cerrado en donde son alimentados aproximadamente 43 g de CO_2 . La dispersión producida se filtra, la torta se lava y se seca recuperando 31,39 g de azufre puro.

35 El filtrado es tratado con 55 g de cal (CaO) obteniendo una dispersión que se filtra recuperando 97,22 g de residuo lavado seco (CaCO_3) y 1,38 l de una solución que contiene aproximadamente 55,2 g/l de polisulfuro sódico (aproximadamente Na_2S_2) para ser reciclado a la lixiviación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la recuperación de azufre elemental a partir de los residuos producidos en los procesos hidrometalúrgicos que comprende:
- 10 a) la lixiviación de residuos que contienen azufre con una solución de sulfuro de sodio en la que el azufre contenido en dichos residuos es lixiviado selectivamente como polisulfuro sódico;
- 15 b) la separación de los residuos a partir de la solución que contiene polisulfuro;
- 20 c) el tratamiento de dicha solución que contiene polisulfuro con CO_2 para obtener una dispersión que contiene azufre elemental, polisulfuro sódico ácido y bicarbonato sódico;
- 25 d) la separación y la recuperación del azufre elemental a partir de la solución que contiene polisulfuro sódico ácido y bicarbonato sódico;
- 30 e) el tratamiento de dicha solución de polisulfuro sódico ácido y bicarbonato sódico con CaO para la regeneración de la solución de lixiviación;
- 35 f) la separación de un residuo de CaCO_3 a partir de una solución de sulfuro de sodio que se hace recircular a la fase a) del procedimiento.
- 40 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende una fase adicional g) para la tostación del residuo de CaCO_3 obtenido en la fase e) para producir CaO y CO_2 .
- 45 3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el CaO obtenido a partir de dicha fase g) es reciclado a la fase e) del procedimiento y el CO obtenido es reciclado a dicha fase c).
- 50 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la solución de sulfuro de sodio de la fase de lixiviación a) presenta una concentración comprendida entre 20 y 300 g/l.
- 55 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la fase de lixiviación a) se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 120 minutos.
- 60 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la fase de lixiviación a) se lleva a cabo en un reactor agitado.
- 65 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque las fases de separación b), f) se efectúan mediante filtración.
- 70 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque dicha fase e) para el tratamiento con CaO se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 20 y 100 °C durante un período de tiempo comprendido entre 10 y 120 minutos.
- 75 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque dicha fase e) para el tratamiento con CaO se lleva a cabo en un reactor agitado.
- 80 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el residuo separado en la fase b) está sustancialmente libre de azufre y se somete a flotación o a un tratamiento para la extracción de los metales presentes en el mismo.
- 85 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la fase de lixiviación a) se lleva a cabo en un reactor agitado.
- 90 12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque los residuos que se van a tratar son producidos a partir de la lixiviación de un concentrado de plomo.

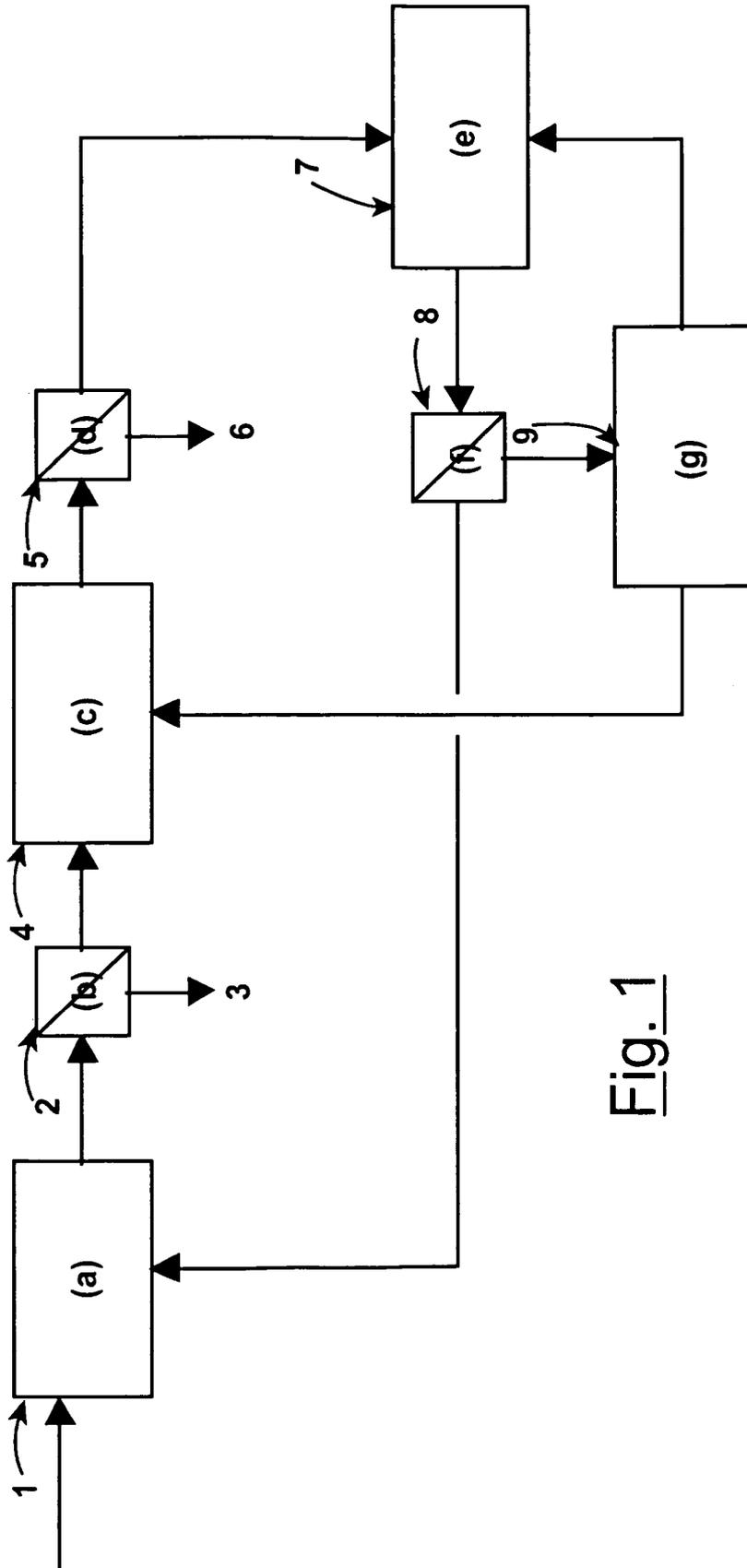


Fig. 1