

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 148**

51 Int. Cl.:

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.06.2010 PCT/FI2010/050484**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2010 WO2010149841**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2010 E 10791667 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.11.2016 EP 2449139**

54 Título: **Método para lixiviar concentrado de calcopirita**

30 Prioridad:

26.06.2009 FI 20090251

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

15.06.2017

73 Titular/es:

**OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)
Rauhalanpuisto 9
02230 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**RUONALA, MIKKO;
LEPPINEN, JAAKKO y
TIIHONEN, JARI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 617 148 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

Método para lixiviar concentrado de calcopirita

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un método para lixiviar concentrado en bruto de un tipo de calcopirita por medio de una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico y alimentación de oxígeno a presión atmosférica y a una temperatura entre 75°C y el punto de ebullición de la disolución. Es típico del método que el tamaño de partícula del concentrado a alimentar para lixiviar está en la región de 80% por debajo de 60-100 μm y que el concentrado se lixivía con una disolución con una concentración de ácido que se regula que esté en el región de 20-90 g/l.

Antecedentes de la invención

10 La calcopirita es un mineral de sulfuro de cobre, CuFeS_2 , de la que la recuperación de cobre ha tenido lugar convencionalmente pirometalúrgicamente, si se desea lixiviar concentrado de calcopirita, el método más típico ha sido la lixiviación a presión e incluso en algunos casos la biolixiviación. La lixiviación a presión es un procedimiento bastante caro y la biolixiviación es lenta. Generalmente se sabe que la calcopirita fácilmente se vuelve pasiva en lixiviación atmosférica con ácido sulfúrico y por ese motivo los rendimientos permanecen relativamente bajos.

15 Un método de lixiviación de por lo menos hasta cierto punto un mineral de sulfuro que contiene hierro conocido como el proceso Albion se describe en la patente de EE.UU. 5.993.635. Una característica esencial del procedimiento es la molienda (P80 20 micrómetros o menos), después de lo cual la lixiviación del mineral de sulfuro se realiza en condiciones atmosféricas, es decir, a presión ambiente y a una temperatura entre 60°C y el punto de ebullición de la disolución. Es característico del procedimiento de lixiviación que tiene lugar usando una disolución
20 que contiene ácido sulfúrico y hierro trivalente y alimentando oxígeno a la fase de lixiviación. La concentración de ácido sulfúrico de la disolución cuando se lixivía calcopirita está en la región de 30-40 g/l. El hierro usado en la lixiviación se obtiene en gran parte lixiviando la pirita contenida en el mineral de sulfuro. El metal valioso a lixiviar según los ejemplos es cobre, níquel, cobalto o zinc. La disolución ácida de sulfato que contiene el metal valioso disuelto se dirige a continuación a la neutralización y precipitación de hierro. La neutralización y la precipitación del
25 hierro se realizan con piedra caliza. La purificación de la disolución de la disolución de sulfato que contiene metal valioso se realiza mediante extracción con disolvente y recuperación de metales mediante extracción electrolítica.

El procedimiento de lixiviación de mineral de cobre descrito en la patente de EE.UU. 5.917.116 se basa en una molienda fina y una lixiviación a baja temperatura (por debajo de 100°C) con la presión de oxígeno a alrededor de 10
30 bares. La concentración de ácido sulfúrico de la fase de lixiviación es de alrededor de 100-120 g/l, oxígeno y, además, 2-10 g/l de cloruros, se alimentan a la lixiviación.

Un método de lixiviación de concentrado de cobre se describe en la solicitud de EE.UU. 2005/269208, que opera en condiciones atmosféricas a una temperatura de 50-120°C y en el que el concentrado se alimenta a la lixiviación a un grado normal de molienda (por ejemplo, P80 por debajo de 106 micrómetros), pero la característica esencial del
35 procedimiento es la alimentación de pirita a la lixiviación. La relación de calcopirita a pirita se especifica que está entre 4:1 y 1:20. El método opera en condiciones en las que la pirita no se disuelve, y el redox está en la región de 350-520 mV frente a Ag/AgCl . Según el ejemplo 6, el resultado de la lixiviación mejoró drásticamente cuando la concentración de ácido se elevó de un valor de 20 g/l a un valor de 30 g/l, pero no se conoce la razón de esto.

La publicación WO 2007/093667 describe un método para recuperar cobre de una mena que contiene sulfuro de
40 cobre y pirita. La mena se tritura hasta una finura normal (95-100% por debajo de 150 micrómetros) y se lixivía con una disolución que contiene ácido, en la que la cantidad de hierro es 20-70 g/l, cobre 8-12 g/l y ácido sulfúrico por lo menos 20 g/l. Se menciona en la sección de la memoria descriptiva que el método está concebido particularmente para la lixiviación de mena de pirita de sulfuro de cobre (Cu_2S) de tipo calcosina.

Un método de lixiviación en contracorriente para recuperar cobre de menas sulfídicas por medio de un procedimiento de lixiviación de dos etapas, usando ácido sulfúrico, es conocido del documento DE 895 530 C.

Propósito de la invención

Una característica esencial de los métodos de lixiviación de calcopirita descritos en la técnica anterior es la molienda fina con el fin de prevenir la pasivación de la calcopirita. Sin embargo, un inconveniente significativo de la molienda
50 fina es la acumulación de lodo y, en consecuencia, la considerable ralentización de la separación líquido-sólidos después de la lixiviación. Adicionalmente, la molienda fina aumenta los gastos de operación del procedimiento. El propósito de la invención presentada aquí es eliminar los inconvenientes descritos anteriormente.

Sumario de la invención

Las características esenciales de la invención se harán evidentes en las reivindicaciones adjuntas.

La invención se refiere a un método para lixiviar concentrado de calcopirita, según la reivindicación 1, por medio de una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico y una alimentación de oxígeno a presión atmosférica y a una

temperatura entre 75°C y el punto de ebullición de la disolución. Es típico del método que el tamaño de partícula del concentrado que se va a alimentar para lixiviar esté en la región del 80% por debajo de 60-100 µm y que el concentrado se lixivie con una disolución acuosa, cuya concentración de ácido se regula para estar alrededor de 20-90 g/l. Según una realización preferida, la concentración de ácido de la disolución acuosa se regula para que esté alrededor de 40-70 g/l.

Según una realización preferida de la invención, el concentrado se somete a una corta molienda de purificación antes de la lixiviación para limpiar las superficies del mineral.

El método acorde con la invención se refiere típicamente a un concentrado de calcopirita, que es un concentrado en bruto que incluye sulfuro de cinc.

Según una realización de la invención, la lixiviación se lleva a cabo como lixiviación en contracorriente de dos fases. En este caso, el concentrado de calcopirita se alimenta a una fase de lixiviación con ácido débil, en la que se lixivía con la disolución de lixiviación que sale de una fase de lixiviación con ácido fuerte. La concentración de ácido de la disolución de sulfato de cobre retirada de la fase de lixiviación con ácido débil se regula en el intervalo de 5-15 g/l y la disolución se dirige a la purificación de la disolución y a la extracción electrolítica para producir cobre puro. El residuo de la fase de lixiviación con ácido débil se alimenta a la fase de lixiviación con ácido fuerte, en la que el residuo se lixivía con el refinado de la purificación de la disolución, cuya concentración de ácido se regula para que sea 20-90 g/l y en la que la disolución que se forma se alimenta a la fase de lixiviación con ácido débil. Según una realización preferida de la invención, la concentración de ácido de la disolución en la fase de lixiviación con ácido fuerte se regula para que esté en la región de 40-70 g/l.

Lista de dibujos

La Figura 1 es un diagrama de un procedimiento de lixiviación de concentrado de calcopirita acorde con la invención,

La Figura 2 es un gráfico del rendimiento de lixiviación del metal y de la concentración de ácido como función del tiempo según el ejemplo 1,

La Figura 3 es un gráfico del rendimiento de lixiviación del metal y de la concentración de ácido como función del tiempo según el ejemplo 2, y

La figura 4 es un gráfico del rendimiento de lixiviación del metal y de la concentración de ácido como función del tiempo según el ejemplo 3.

Descripción detallada de la invención

El propósito del método ahora desarrollado es lixiviar el concentrado de calcopirita en bruto a presión atmosférica y a una temperatura que es por lo menos 75°C y un máximo del punto de ebullición de la disolución acuosa usada para la lixiviación del concentrado. El concentrado es típicamente un concentrado de flotación, con un contenido de cobre de alrededor de 10-30% en peso. La lixiviación se puede realizar directamente sobre el concentrado, cuando una finura de concentrado típica es de alrededor del 80% por debajo de 60-100 µm. Sin embargo, antes de la lixiviación, es ventajoso realizar una "molienda de purificación" corta, no con el fin de obtener un grado mayor de molienda, sino más bien para limpiar las superficies del mineral. A diferencia de los métodos descritos en la técnica anterior, la lixiviación puede operar consecuentemente a un intervalo de tamaño de partícula de P80 > 20 µm.

Cuando la lixiviación se realiza sin molienda fina, se consiguen los siguientes beneficios: en primer lugar se ahorran los costes de molienda y de energía y, en segundo lugar, no se produce acumulación de lodo durante la lixiviación, lo que tiene un efecto significativo sobre la separación de líquido/sólidos después de la lixiviación. Concentrado en bruto es un término utilizado para significar que además del cobre como metal sulfídico valioso en el concentrado, también hay una cantidad variable de zinc. El zinc está en el concentrado como sulfuro de zinc, es decir, principalmente como mineral de esfalerita mineral ZnS. La lixiviación tiene lugar con una disolución acuosa ácida con una concentración de ácido sulfúrico de alrededor de 20-90 g/l, pero preferentemente de 40-75 g/l. Además, se alimenta un gas que contiene oxígeno a la fase de lixiviación, que puede ser aire, aire enriquecido en oxígeno, u oxígeno. El hierro disuelto de la calcopirita se oxida a la forma trivalente (Fe^{3+}) por medio del ácido y del gas que contiene oxígeno, y a su vez esto favorece la disolución de los sulfuros de cobre y zinc en sulfatos.

Se encontró en los ensayos realizados que tanto el cobre como el zinc se disuelven bien, aunque la concentración de cobre y hierro de la disolución usada para la lixiviación sea relativamente baja al comienzo de la lixiviación. Asimismo, se observó también que un tiempo de lixiviación de alrededor de 20 h permite un rendimiento de 95-98% tanto con cobre como zinc. Se considera generalmente que la pobre disolución de la calcopirita es debida al hecho de que las superficies de mineral de la calcopirita se cubren por el azufre generado en la lixiviación, pero este fenómeno no se observó en los ensayos que se realizaron. Si estaban también presentes en el concentrado plomo, plata u oro, permanecen en el residuo de lixiviación y se pueden recuperar de él. La disolución de sulfato de cobre formada en la lixiviación se purifica de impurezas por medio de extracción con disolvente o cementación, por ejemplo. En el caso de la extracción, se recupera cobre metálico electrolíticamente de la disolución de sulfato de cobre pura. La concentración de ácido de la disolución de sulfato de cobre generada en la lixiviación es tan alta que

la disolución debe ser neutralizada antes de ser dirigida a la extracción. Los agentes neutralizantes típicos son álcalis basados en calcio y sodio tales como piedra caliza, cal viva, cal apagada e hidróxido de sodio. En su lugar, se puede usar mena de cobre triturada o concentrado de cobre como agente neutralizante. Un agente neutralizante preferido es un material que contiene zinc, tal como calcinado de zinc, mena de zinc oxidado o polvo que contiene cinc. Cuando la lixiviación se realiza como lixiviación a contracorriente de la manera descrita a continuación, la neutralización de la disolución de sulfato de cobre tiene lugar parcialmente por medio del concentrado alimentado al procedimiento.

En cuanto al zinc, se puede recuperar, por ejemplo, de una corriente lateral después de la retirada de hierro, ya sea por purificación de la disolución que contiene zinc usando purificación convencional de la disolución o por extracción selectiva del zinc mediante extracción con disolvente. El zinc se recupera electrolíticamente de la disolución de sulfato de zinc purificada. La retirada electrolítica de zinc tiene lugar bien dirigiendo la disolución de zinc purificada al electrolito después de la purificación convencional de la disolución o separando el zinc del extractante en la disolución de electrolito. También es posible recuperar zinc, por ejemplo, en forma de sulfato de zinc o de algunos otros compuestos de zinc, bien directamente de la disolución inicial o de la disolución que sale de la extracción.

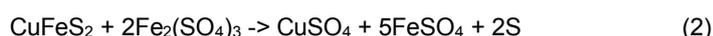
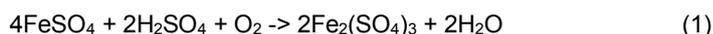
Un método preferido para la lixiviación de concentrado es realizar la lixiviación como lixiviación en contracorriente, que consiste en una fase de lixiviación con ácido débil y una fase de lixiviación con ácido fuerte. El diagrama de flujo de este procedimiento alternativo se presenta en la Figura 1. Por consiguiente, el concentrado se alimenta a la primera o fase 1 de lixiviación con ácido débil, a la que se dirige la disolución 5 de lixiviación desde la segunda fase 2 de lixiviación. La concentración de ácido de la disolución 5 de lixiviación a alimentar en la primera fase 1 de lixiviación es bastante alta, 40-70 g/l, pero se neutraliza por el concentrado alimentado de modo que la concentración de ácido de la disolución 6 de sulfato de cobre que contiene zinc que se retira de la lixiviación se regula para que esté en la región de 5-15 g/l. Alrededor de una cuarta parte del cobre en el concentrado se disuelve en la primera fase de lixiviación y algo más del zinc. Obviamente, la separación sólidos/líquido se lleva a cabo entre las fases, pero no se muestra en detalle en el diagrama de flujo. Dado que el concentrado a lixiviar no se somete a una molienda fina, la acumulación de lodo no causa problemas en la separación de líquido/sólidos. La disolución de sulfato de cobre de la primera fase de lixiviación se dirige a la purificación de disolución, que en este caso es preferentemente extracción con disolvente (SX) 3. La retirada del hierro tiene lugar después de la lixiviación y antes de la extracción del cobre o de una corriente lateral antes de la extracción de zinc.

El tratamiento del residuo 7 de la primera fase de lixiviación continúa en la segunda o fase 2 de lixiviación con ácido concentrado, en la que el residuo se lixivia con un refinado 8 de la extracción 3. La concentración de ácido de dicho refinado se regula con la adición de ácido para que esté en la región de 40-70 g/l. El gas que contiene oxígeno también se alimenta a la disolución. El tiempo de lixiviación es de 12-24 h dependiendo del concentrado, tiempo durante el cual se añade ácido cuando sea necesario para que la concentración de ácido de la disolución permanezca más o menos igual. La disolución 5 de la segunda fase de lixiviación, que se dirige a la primera fase de lixiviación, contiene casi todo el cobre (92-98%) y zinc (98-99%) contenido en el concentrado. La neutralización de la disolución para la extracción tiene lugar en la primera fase por medio de concentrado de nueva aportación.

El residuo de la segunda fase de lixiviación es un residuo que contiene azufre y hierro, y su tratamiento adicional depende de la cantidad de metales valiosos en el residuo. Los metales valiosos son, por ejemplo, plata y oro, que se recuperan por métodos conocidos.

La purificación de la disolución de sulfato de cobre procedente de las fases de lixiviación se lleva a cabo según el esquema de flujo por medio de la extracción 3 con disolvente, en la que el cobre de la disolución acuosa se transfiere en la fase de extracción a una disolución de extracción orgánica. En la fase de separación, el cobre se transfiere de la disolución orgánica a una disolución acuosa ácida, es decir, al electrolito 9 débil que sale de la extracción electrolítica 4 después de la extracción. Después de la separación, la disolución 10 acuosa que contiene cobre se dirige a la extracción electrolítica, de la que se obtiene cobre metálico como producto final.

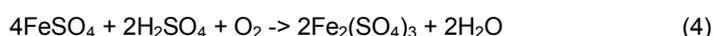
El cobre del concentrado de calcopirita se disuelve según las siguientes reacciones:



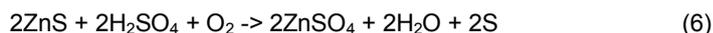
La reacción suma es:



El zinc del concentrado se disuelve según las siguientes reacciones:



La reacción suma es:



El método acorde con la invención se describe adicionalmente con los ejemplos a continuación.

Ejemplos

5 Los ensayos de lixiviación de los ejemplos se realizaron en una única fase, por lo que la lixiviación corresponde a la fase de lixiviación con ácido fuerte en el diagrama de flujo 1 a la que se dirige el concentrado. Dado que el propósito clave de los ensayos era asegurar que la calcopirita se disolvía, las soluciones no se neutralizaron para la extracción en una fase de lixiviación con ácido débil como se describe anteriormente.

Ejemplo 1

10 La lixiviación atmosférica de un concentrado de cobre calcopirítico grueso se realizó a una concentración de ácido sulfúrico de 40-90 g/l y a una alimentación de oxígeno constante a una temperatura de 95°C. La Tabla 1 muestra la distribución del tamaño de partícula del concentrado. Los componentes principales del concentrado de cobre eran Cu 28,5% en peso, Fe 28,9% en peso y Zn 3,3% en peso. Las concentraciones originales de la disolución de lixiviación eran 1 g/l de Cu y 10 g/l de Fe. El hierro se añadió en forma de hierro ferroso. No se añadió zinc. Las concentraciones finales de la disolución eran 25,0 g/l de Cu, 32,6 g/l de Fe y 3,1 g/l de Zn.

15 Tabla 1

| Tamaño del tamiz | | Paso |
|------------------|-------|-------|
| Malla | Mm | % |
| 100 | 0,149 | 97,50 |
| 140 | 0,105 | 88,18 |
| 200 | 0,074 | 74,53 |
| 270 | 0,053 | 54,76 |
| 400 | 0,037 | 44,22 |
| | 0,020 | 29,65 |

20 Las gráficas de la Figura 2 muestran que cuando la concentración de ácido sulfúrico de la disolución de lixiviación se mantuvo bastante alta, a 40-90 g/l, tanto el cobre como el zinc se disolvieron bastante rápidamente. Después de 12 horas, el 98% del cobre se había disuelto y alrededor del 92% del zinc. Después de 20 horas, el rendimiento de zinc en disolución era también de alrededor del 95%.

Ejemplo 2

25 Según la Tabla 1, el concentrado de cobre calcopirítico grueso se lixivió a presión atmosférica, de manera que la concentración de ácido sulfúrico de la disolución de lixiviación era de 20-40 g/l. Se alimentó una cantidad constante de oxígeno a la lixiviación a una temperatura de 95°C. Los componentes principales del concentrado de cobre eran Cu 28,5% en peso, Fe 28,9% en peso y Zn 3,3% en peso. Las concentraciones originales de la disolución eran 1 g/l de Cu y 10 g/l de Fe. El hierro se añadió en forma de hierro ferroso. No se añadió zinc. Las concentraciones finales de la disolución eran 27,5 g/l de Cu, 33,7 g/l de Fe y 3,2 g/l de Zn. Como se muestra en el gráfico 3, un rendimiento de lixiviación de cobre de más del 95% ahora requiere un tiempo de residencia de 24 horas. El rendimiento de lixiviación de zinc está en el mismo nivel que el rendimiento de cobre.

30 Ejemplo 3

35 Según la Tabla 1, el concentrado de cobre calcopirítico grueso se lixivió a presión atmosférica, de modo que la concentración de ácido sulfúrico de la disolución de lixiviación era de 10-20 g/l. Se alimentó una cantidad constante de oxígeno a la lixiviación a una temperatura de 95°C. Los componentes principales del concentrado de cobre eran Cu 28,5% en peso, Fe 28,9% en peso y Zn 3,3% en peso. Las concentraciones originales de la disolución eran 1 g/l de Cu y 10 g/l de Fe. El hierro se añadió en forma de hierro ferroso. No se añadió zinc. Las concentraciones finales de la disolución eran 12,7 g/l de Cu, 17,8 g/l de Fe y 3,4 g/l de Zn. Los gráficos de la Figura 4 muestran que la tasa de lixiviación de cobre era extremadamente baja, dado que un tiempo de residencia de 24 horas alcanzó un rendimiento de sólo un poco más del 40%. En este caso también, el rendimiento de zinc era superior al 90%.

40 Las Figuras 2-4 también incluyen gráficos de rendimiento para el hierro, que en su mayoría siguen a los gráficos de rendimiento de cobre, lo que indica que la mayor parte del hierro en la calcopirita termina en la disolución en estas condiciones y se explota en la lixiviación de cobre y zinc.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para lixiviar concentrado de calcopirita por medio de una disolución acuosa que contiene ácido sulfúrico y una alimentación de oxígeno a presión atmosférica y una temperatura entre 75°C y el punto de ebullición de la disolución, caracterizado por el hecho de que la lixiviación se realiza en forma de lixiviación en contracorriente de dos fases en el que el tamaño de partícula del concentrado a alimentar a una primera fase (1) de lixiviación está en la región de 80% por debajo de 60-100 μm ,
- 10 el concentrado se lixivia en la primera fase (1) de lixiviación con una disolución (5) de lixiviación que sale de una segunda fase de lixiviación con concentración de ácido en la región de 40-70 g/l (2) para formar una disolución (6) de sulfato de cobre que tiene concentración de ácido regulada en la región de 5-15 g/l;
- un residuo (7) de la primera fase (1) de lixiviación se alimenta a la segunda fase (2) de lixiviación, en el que el residuo se lixivia con un refinado (8) cuya concentración de ácido se regula para que sea 20-90 g/l.
- 15 2. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que antes de lixiviar el concentrado se somete a una molienda de purificación para limpiar las superficies del mineral.
3. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el concentrado de calcopirita es un concentrado en bruto, que incluye sulfuro de cinc.
4. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la disolución de sulfato de cobre (6) a retirar de la primera fase de lixiviación se dirige a la purificación (3) de la disolución y a la extracción electrolítica (4) para producir cobre puro.
- 20 5. Un método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que la concentración de ácido de la disolución (5) de la segunda fase de lixiviación se regula para que esté en la región de 40-70 g/l.

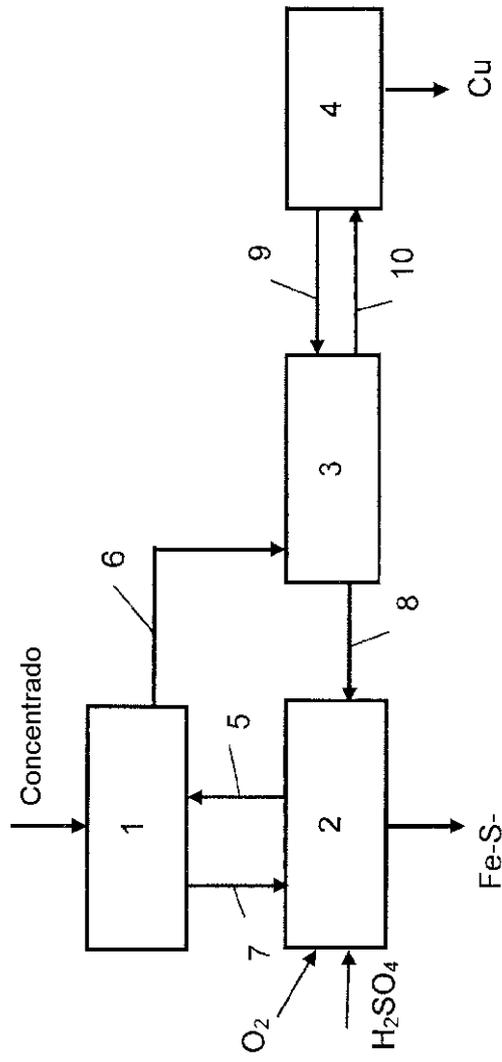


FIG. 1

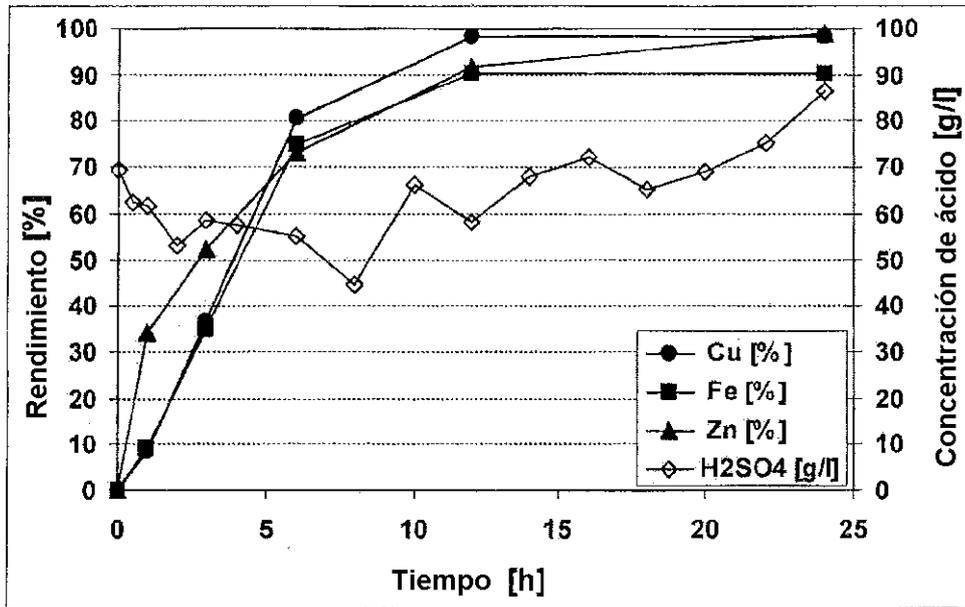


FIG. 2

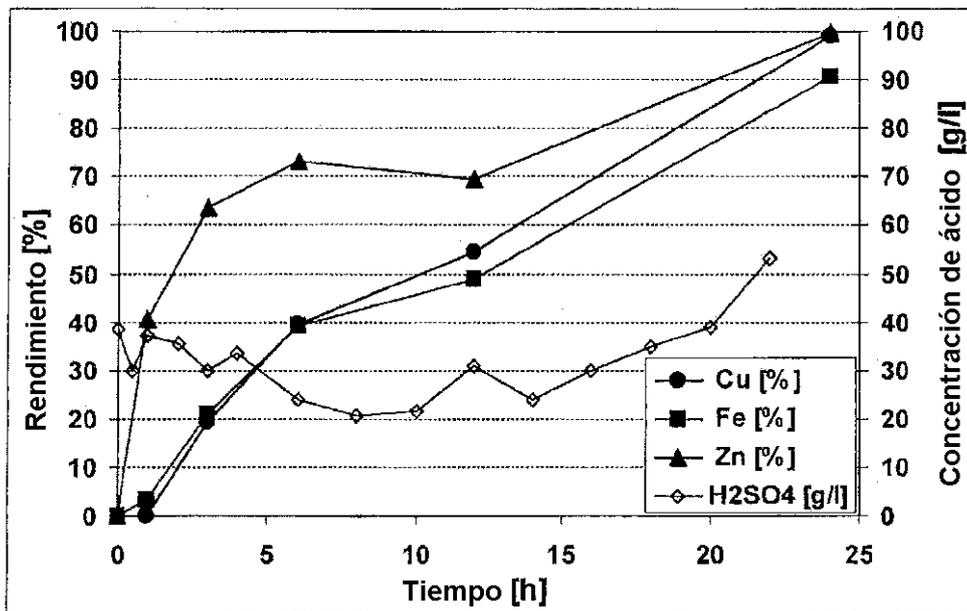


FIG.3

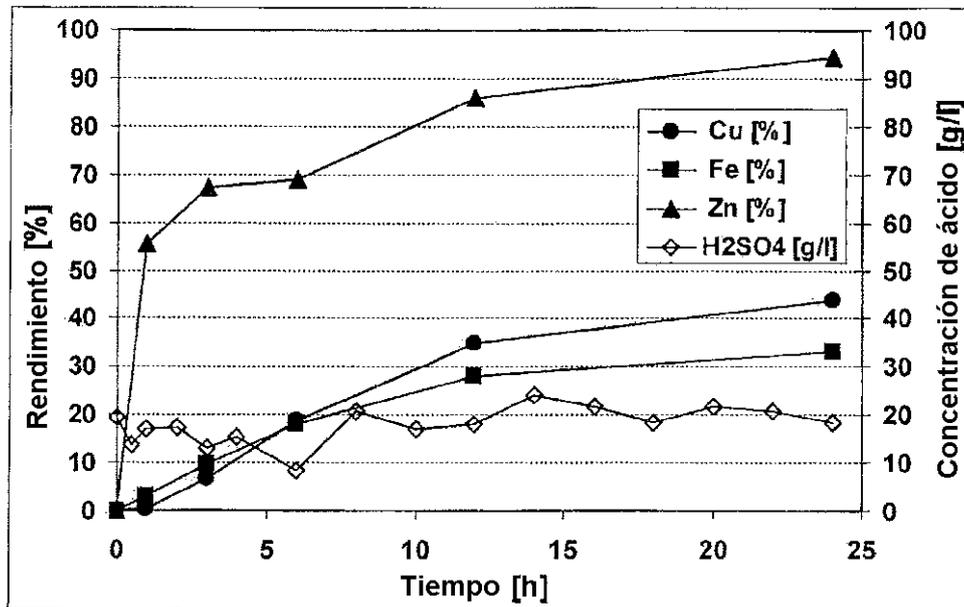


FIG.4