

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 674 440**

21 Número de solicitud: 201601106

51 Int. Cl.:

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 19/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.12.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.06.2018

71 Solicitantes:

**INSTITUTO GEOLÓGICO Y MINERO DE
ESPAÑA.MUSEO GEOMINERO (50.0%)**

Ríos Rosas, 23

28003 Madrid ES y

PROTON INGENIEROS, SLP (50.0%)

72 Inventor/es:

DEL BARRIO MARTÍN, Santiago;

GUIJARRO FRANCO, Antonio y

CONTRERAS GONZÁLEZ DEL POZO, Victor

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **Planta hidrometalúrgica para el tratamiento de sulfuros complejos**

57 Resumen:

Planta hidrometalúrgica para tratamiento de sulfuros complejos.

Se trata de una planta hidrometalúrgica para el tratamiento de sulfuros complejos, concretamente, un proceso para la extracción de cobre y cinc de dichos sulfuros mediante lixiviación a presión atmosférica en medio acuoso y operando a temperatura inferior a 100°C. El procedimiento descrito permite el tratamiento directo de la mena (Todo Uno), con bajas leyes en cobre y cinc, así como el tratamiento de concentrados globales de flotación. La lixiviación se lleva a cabo en una etapa, utilizando sulfato férrico como agente oxidante de los sulfuros que se genera en una etapa de oxidación-precipitación de la solución procedente de la lixiviación, de los sulfuros. Para favorecer la oxidación con aire atmosférico de los iones ferrosos generados durante la lixiviación del cobre y zinc, se neutraliza la disolución hasta pH 4.5-5.0 con amoniaco.

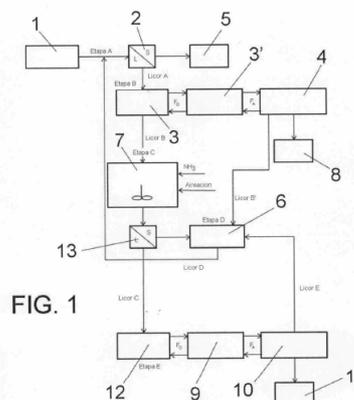


FIG. 1

**PLANTA HIDROMETALÚRGICA PARA TRATAMIENTO DE SULFUROS
COMPLEJOS**

DESCRIPCIÓN

5

OBJETO DE LA INVENCION

10 La presente invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para el tratamiento de sulfuros complejos, basándose el procedimiento en una inicial lixiviación directa del sulfuro de cobre y zinc, utilizando sulfato férrico como medio sulfúrico y operando a temperaturas inferiores a 100°C.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

20 La lixiviación directa de menas de sulfuros metálicos es un proceso químico de disolución mediante el cual, en presencia de una agente oxidante adecuado, los sulfuros metálicos se disuelven en ácidos minerales para proporcionar una disolución de sales metálicas y azufre elemental; siendo el factor determinante del proceso la cinética de la reacción entre los diferentes sulfuros y el agente o agentes lixiviantes seleccionados.

25 La mayoría de los procesos hidrometalúrgicos conocidos tienen lugar en medio sulfato. El sulfato férrico en medio ácido presenta un amplio campo de aplicación como agente lixivante aprovechando la fácil reducción de la sal férrica para provocar la oxidación de otros compuestos pero, para conseguir un rendimiento alto, se necesita tener una concentración de Fe³⁺ elevada. El ataque del ion férrico a los sulfuros metálicos tiene lugar a partir de un mecanismo de naturaleza electroquímica estando la cinética de estas reacciones muy influenciada por la temperatura. La reacción principal que tiene lugar es la siguiente:

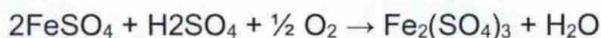
30



donde Me puede ser Zn, Cu, Pb, Ag, etc.

35 Durante esta reacción el Fe³⁺ se transforma en Fe²⁺, siendo necesario reoxidar este Fe²⁺

con el fin de mantener una concentración elevada de Fe^{3+} . Este oxidante puede ser el oxígeno del aire, de acuerdo con la siguiente reacción:



5

La oxidación de la forma ferrosa, Fe^{2+} , presenta graves dificultades de tipo económico al no haberse encontrado el agente barato que la provoque. Tras desechar por razones económicas la oxidación por agentes clásicos como el permanganato, agua oxigenada, oxígeno de gran pureza, etc, queda como único agente de interés el oxígeno del aire.

10

El ion férrico (Fe^{3+}) en un medio ácido se aplica ampliamente en la industria de productos minerales como un medio de lixiviación oxidativa para el material que necesita oxidarse para volverle soluble. Esta es siempre una de las etapas más tempranas en un procedimiento de extracción hidrometalúrgica ya que una vez que se han solubilizado los metales, su separación y purificación pueden realizarse según un gran número de operaciones unitarias hidrometalúrgicas establecidas.

15

Aunque se ha encontrado que el ion férrico es un agente oxidante conveniente y muy eficaz en un medio acuoso ácido, el gradiente de potencial final para la oxidación (es decir, el aceptor de electrones final en términos científicos) es proporcionado normalmente por el oxígeno, tanto en la forma de aire atmosférico o como una forma más pura del oxígeno. Esto sucede por el hecho de que el oxígeno se suministraría al procedimiento para oxidar el hierro soluble de un estado de oxidación bajo (iones ferrosos, Fe^{2+}) a un estado de oxidación alto (iones férricos, Fe^{3+}). El ion férrico, siendo también un aceptor de electrones, cada uno a su vez lleva el poder oxidativo al mineral donde se hace reaccionar con el mineral según mecanismos que son más complejos de lo que revelan las ecuaciones estequiométricas. El mineral oxidado se disuelve y el hierro vuelve al estado ferroso, que puede oxidarse otra vez con amoníaco y aire y así el ciclo continúa. Por razones físicas y químicas, la reacción directa entre el oxígeno gaseoso y las superficies minerales sólidas en completa ausencia del hierro soluble es económicamente menos factible.

20

25

30

Sin embargo, se requieren condiciones especiales para conseguir la reacción entre el hierro soluble y el oxígeno con un coste eficaz. Un acercamiento posible es usar una alta temperatura, típicamente por encima del punto de ebullición normal del agua, en un

recipiente de reacción presurizado para conseguir una velocidad de reacción aceptable y el alcance de la utilización de oxígeno en la reacción entre el oxígeno y el hierro soluble.

5 Muchos minerales pueden oxidarse en varios grados, dependiendo de las condiciones elegidas. Por ejemplo, los sulfuros complejos constan de átomos de metal unidos a átomos de azufre. Dependiendo de las condiciones, al átomo de azufre asociado podría oxidarse desde su forma sulfuro, a azufre elemental o a iones sulfato disueltos, que dependerá de la cantidad de oxígeno requerida y de la temperatura. En ambos casos, los iones metálicos se solubilizarán, que es el objetivo final de la oxidación.

10

Si la lixiviación del mineral y la oxidación del hierro suceden en recipientes separados tiene ventajas, porque las condiciones para las dos reacciones pueden optimizarse independientemente y las condiciones para la lixiviación del mineral podrían elegirse tal como para favorecer un alcance mayor del azufre elemental, contraria al sulfato, formación que habría sido el caso bajo las condiciones elegidas para la oxidación del hierro.

15

La regeneración del hierro férrico tiene lugar en una etapa independiente de la lixiviación, utilizando aire para llevar a cabo la oxidación y manteniendo el valor el pH en 4.5. Esto supone una gran ventaja desde el punto de vista económico respecto a otros procedimientos que emplean oxígeno puro para la oxidación.

20

La disolución obtenida en el proceso de neutralización-oxidación, con una concentración de hierro total <1 ppm se incorpora a la etapa de extracción de Cu y Zn por disolventes para su posterior purificación y recuperación del cobre y zinc por electrólisis.

25

La recuperación del agente lixivante (Fe(III)) se realiza con 2 propósitos. El primero, para su posterior recirculación y, el segundo, para evitar interferencias en la etapa de extracción con disolventes para la recuperación del Zn y posterior electrólisis, ya que el Fe(III) corroe los cátodos.

30

Los extractantes utilizados para la etapa de extracción de cinc extraen hierro (tanto en forma ferrosa como férrica) al mismo tiempo que cinc, aunque en cada recirculación el disolvente va perdiendo capacidad de extraer cinc hasta quedar completamente inactivo para la extracción de éste. En la etapa de re-extracción se re-extrae dicho hierro, pasando al

electrolito, lo que genera las dificultades que se vienen observando en la electrólisis. Por tanto es necesario eliminar el hierro del licor antes de la extracción con disolventes y electrólisis. Esta etapa puede incorporarse antes de la extracción con disolventes del Cu o después de la extracción con disolventes del Cu y previa a la del Zn.

5

A continuación se citan una serie de patentes relacionadas con procedimientos de lixiviación de sulfuros complejos:

10 Patente 414173 por: "Procedimiento de lixiviación a presión y alta temperatura en medio acuoso de sulfuros complejos".

Este documento hace referencia al tratamiento hidrometalúrgico de sulfuros complejos de hierro y otros metales no férreos, y más concretamente, al proceso de extracción de cobre y cinc de dichos sulfuros mediante oxidación a presión ($5.0 - 18 \text{ Kg/cm}^2 \text{ g}$) en medio acuoso y elevada temperatura ($>175^\circ\text{C} < 220^\circ\text{C}$). El gas usado preferentemente es el oxígeno, aunque también puede emplearse aire, y aire enriquecido con oxígeno. El método descrito permite el tratamiento directo de minerales con baja concentración de cobre y cinc, aunque se aplica preferentemente a concentrados globales de flotación. El procedimiento puede utilizarse para procesar concentrados de cobre y cinc formados por diferentes especies mineralógicas como calcopirita, covelita, bornita, calcocita, blenda esfarelita, etc.

15
20

Patente 2 137 871 por "Procedimiento hidrometalúrgico para el beneficio de minerales piríticos polimetálicos".

25 Este documento se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para el beneficio de minerales piríticos, que versa sobre el tratamiento de los sulfuros polimetálicos de hierro y otros metales no férreos, y específicamente de los minerales de base pirítica conteniendo cantidades menores de sulfuros de cobre, cinc, plomo y plata, tales como los conocidos como piritas complejas abundantes en la Faja Pirítica del SO de la Península Ibérica, y más concretamente a la extracción de cobre y cinc, plomo y plata de dichos sulfuros mediante un procedimiento hidrometalúrgico que combina operaciones de oxidación en medio acuoso con oxígeno a presión y alta temperatura, con operaciones de extracción con disolventes selectivas de cobre y cinc, con operaciones de cementación del plomo y de la plata solubilizados en la lixiviación del residuo sólido con salmuera, y con operaciones de

30

separación con membranas para minimización y reciclado de la salmuera y de las aguas residuales.

5 Patente: ES 2 064 285 por: "Procedimiento de biolixiviación de sulfuros de cobre por contacto indirecto con separación de efectos".

10 Consiste en un procedimiento de biolixiviación de minerales sulfurados de cobre y de sus concentrados de flotación, caracterizado por el empleo de una biolixiviación por contacto indirecto con separación y potenciación de los efectos químico y biológico. Para la etapa química se emplea sulfato férrico a baja concentración como agente lixivante. Para la etapa biológica, cuyo objetivo es la oxidación y regeneración del licor lixivante para transformar el ion ferroso a férrico y reciclar dicho licor al reactor de lixiviación se emplean películas bacterianas de *Thiobacillus ferrooxidans* soportadas en sólido inerte. El proceso permite la extracción total del cobre contenido en la mena, obteniéndose un licor de lixiviación con toda la carga de cobre y una concentración de sulfato férrico tan baja como la inicialmente usada, de modo que puede ser tratado sin dificultad mediante extracción con disolventes y electrolisis para la obtención de cobre cátodo.

20 Patente: 2 294 958 por "Procedimiento de lixiviación oxidativa".

La invención aporta un proceso para la lixiviación oxidativa de un metal o un componente metálico de un material que contiene el metal o un componente metálico que incluye al menos un paso de producción de ácido y al menos un paso de consumo de ácido en el cual el ácido en la fase de producción de ácido resulta parcialmente disponible a la fase de consumo de ácido. El proceso puede incluir también el uso de un agente intermedio para transferir la capacidad oxidativa al material que debe lixiviar, dicho agente intermedio comprende preferentemente hierro o cloruro.

30 Patente: ES 2 017 554 por "Procedimiento para aprovechamiento integral de sulfuros complejos".

Según este procedimiento para aprovechamiento integral de minerales sulfuros, el mineral acondicionado a tamaño de partícula adecuado se somete a un tratamiento por vía húmeda, con un agente oxidante originándose dos corrientes, una líquida que contiene disueltos los

metales no férreos y preciosos en forma tal que se pueden recuperar regenerándose al mismo tiempo la solución de lixiviación que es susceptible de recirculación y otra sólida que se somete, en circuito cerrado en atmosfera inerte y con aporte indirecto de calor a una destilación en lecho fluido a temperatura moderada para destilar el azufre junto con los otros
5 elementos volátiles quedando un residuo que se somete a una tercera etapa a una lixiviación ácida en la que se produce sulfhídrico gaseoso, utilizable parcialmente en el propio proceso Claus, y una lejía que contiene el hierro pirrotítico en forma de sal ferrosa y es susceptible, una vez purificada, de regenerarse el agente lixivante y producir óxido de hierro de alta calidad.

10

Patente: 2 192 133 por "Procedimiento para la lixiviación de concentrados sulfurados de zinc".

15

Consiste en un método para la lixiviación de concentrados sulfurados de zinc a presión atmosférica, en tanque abierto, integrado en un proceso hidrometalúrgico convencional (tostación-lixiviación-electrolisis). La lixiviación del concentrado de zinc se lleva a cabo en dos etapas en contracorriente, utilizando como oxidante del sulfuro un precipitado de hidróxido férrico que se genera en una etapa de neutralización- oxidación de la solución procedente de la lixiviación del concentrado de sulfuro de zinc. Para favorecer la oxidación
20 con aire atmosférico de los iones ferrosos generados en la extracción del zinc, se neutraliza la disolución hasta pH 4.5-5.0 con calcine procedente de la tostación. En estas condiciones el hierro (III) precipita en forma de hidróxido.

20

25 **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION**

30

La presente invención se refiere a un procedimiento hidrometalúrgico para tratamiento de sulfuros complejos de cobre y cinc. La lixiviación de los sulfuros de cobre y zinc se realiza a presión atmosférica, en reactores abiertos, a una temperatura comprendida entre 80 y
30 100°C.

Para que un proceso hidrometalúrgico sea completo para la extracción y recuperación de metales a partir de sulfuros complejos, se requieren al menos las siguientes etapas:

35

1. Etapa de lixiviación del mineral (es decir, en la que el mineral se pone en contacto con el

hierro férrico).

2. Etapa de oxidación química del hierro ferroso

5 3. Etapa de extracción de metales, en el que el metal valioso se obtiene de la disolución en una forma vendible.

10 En el caso de metales tales como cobre y zinc, el metal se produce comúnmente en forma de cátodos de metal, por la aplicación de energía eléctrica (extracción por vía electrolítica), que además está precedida típicamente por una etapa de extracción de disolvente, para objetivos tal como obtener una disolución en la que el metal valioso está en una forma más pura y más concentrada que lo que lo está en la disolución de lixiviación que surge a partir de la etapa de lixiviación del mineral.

15 En cada una de las etapas del procedimiento mencionadas anteriormente, tienen lugar reacciones químicas interrelacionadas que implican, aparte del componente valioso y de otras especies, también ácido y hierro. La práctica hidrometalúrgica establecida para purgar hierro de un procedimiento es añadir un agente de neutralización de ácido, tales como cal y/o piedra caliza, a una disolución que contiene el hierro en forma férrica que provoca que el
20 hierro precipite en forma sólida, así que podría separarse de la fase líquida, típicamente por sedimentación y/o filtración. Específicamente, la forma férrica del hierro está favorecida por esa etapa, ya que el hierro férrico es mucho menos soluble y por lo tanto, precipita mucho más rápidamente que el hierro ferroso. El precipitado férrico es también menos probable que se redisuelva después de la disposición que como lo haría el precipitado de hierro
25 ferroso. En esta invención el agente neutralizante es amoníaco manteniendo el pH y a la vez se airea para favorecer la oxidación de ferroso a férrico en menos tiempo.

Otro aspecto importante de la lixiviación de sulfuros complejos gira alrededor del control del potencial redox con lo que podríamos efectuar una lixiviación selectiva de sólo ciertos
30 componentes de una mezcla de minerales, controlando este en los límites dentro de los cuales ciertos componentes de la mezcla se lixiviarían y otros no.

A diferencia de los procesos existentes, la regeneración del ion férrico tiene lugar en una etapa independiente de la lixiviación, utilizando aire atmosférico para aportar el oxígeno

necesario para llevar a cabo la oxidación y manteniendo el pH a 4,0-5,5.

5 En estas condiciones el ion férrico precipita en forma de hidróxido. Esto supone una ventaja desde el punto de vista económico frente a otros procedimientos que utilizan oxígeno puro de gran pureza. Como agente neutralizante se pueden emplear diferentes bases. Entre ellas el amoníaco presenta una serie de ventajas ya que se puede adicionar a la disolución de manera continua y controlada, es un producto barato y asequible y no interfiere en la calidad del precipitado obtenido.

10

DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

15 Para complementar la descripción que seguidamente se va a realizar y con objeto de ayudar a una mejor comprensión de las características del invento, de acuerdo con un ejemplo preferente de realización práctica del mismo, se acompaña como parte integrante de dicha descripción, un juego de planos en donde con carácter ilustrativo y no limitativo, se ha representado lo siguiente:

20 La figura 1.- Muestra un diagrama de bloques de flujo del procedimiento de oxidación directa de los sulfuros complejos.

La figura 2.- Muestra un diagrama del potencial redox en función del pH, o diagrama de Pourbaix.

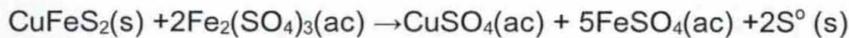
25

REALIZACIÓN PREFERENTE DE LA INVENCION

30 De acuerdo con las figuras referidas, el proceso hidrometalúrgico de la invención queda caracterizado por comprender las siguientes fases:

Una etapa A de lixiviación del mineral, en la que el mineral se alimenta (1) y se pone en contacto con hierro férrico.

La lixiviación de los sulfuros de cinc y cobre tiene lugar según las siguientes reacciones:



- 5 El resto de los sulfuros de otros metales como hierro, plomo o plata se lixivian igualmente por la acción del hierro férrico, pudiendo escribirse reacciones similares a la anterior.

El proceso de oxidación debe llevarse a cabo bajo condiciones en las cuales la pirita no se oxide de forma considerable. El máximo potencial de disolución operativo, es decir, el
10 potencial al cual se lleva a cabo el proceso, debe ser inferior a 500mV y superior a 380mV para facilitar la lixiviación de la calcopirita.

La lixiviación se lleva a cabo en una sola etapa en reactores abiertos provistos de agitación mecánica donde se lixivian los sulfuros con el Licor D procedente de redisolución del
15 hidróxido correspondiente al bloque (6). La lixiviación tiene lugar a presión atmosférica y a una temperatura superior a 90o C, durante 3-4 horas.

Una vez que se ha agotado el férrico y se ha transformado en ferroso, la pulpa se envía a una etapa (2) de separación sólido-líquido, en donde el sólido corresponde al residuo (5). La
20 fase clara limpia de sólidos agotada en ion férrico y cargada en ion ferroso se envía la etapa (3) de extracción de cobre por disolventes para su posterior electrodeposición (4).

En la Etapa B se realiza la extracción – re-extracción del Cu lixiviado (Licor A), según los bloques o etapas (3 y 3') y posterior electrodeposición y, en la que se dan las siguientes
25 reacciones:



30

El licor B de salida de la etapa (3) de extracción de cobre (fase acuosa) pasa a una etapa (7) de neutralizaciónoxidación y posterior redisolución, según la etapa C del proceso, tras la que se lleva a cabo un proceso de separación de líquidos/sólidos (13).

La fase orgánica cargada de Cu se re-extrae con ácido sulfúrico y para recuperarlo se lleva a las celdas electrolíticas.

5 A continuación se indican las reacciones que intervienen en la electrólisis del cobre junto con las composiciones de su cátodo y ánodo:

Cátodo (acero inoxidable): $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu (s)}$

10 Ánodo (Pb 98% + Sn 1,35%): $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$

$\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + \text{SO}_4^{2-}$

15 Se obtiene un cátodo de Cu (8) de gran pureza y el licor libre de Cu procedente de la etapa (4) de electrodeposición, se recircula a la Etapa D como fuente de ácido, correspondiente esta etapa al bloque (6).

Etapa C de oxidación química del hierro ferroso.

20 La oxidación del hierro (II) por el oxígeno del aire es posible gracias al desplazamiento constante del equilibrio hacia la forma férrica por efecto de la precipitación del hidróxido, con la consiguiente reducción del potencial redox.

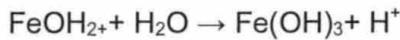
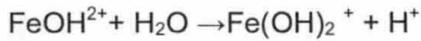
25 Cuando el oxígeno del aire se pone en contacto con el ion ferroso, este se oxida cediendo un electrón al oxígeno para convertirse en ion férrico:

$2\text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{O}^{2-}$

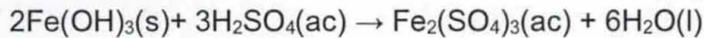
$\text{O}^{2-} + \text{H}^{+} \rightarrow \text{OH}^{-}$

30 El ion férrico licor D tiene una gran afinidad por los iones hidroxilo del agua, por tanto, los toma, para formar el hidróxido férrico a través de las siguientes reacciones:

$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^{+}$



5 El precipitado obtenido, hidróxido férrico, se separa por filtración y se utiliza como aporte de Fe^{3+} en la etapa de lixiviación, según la siguiente reacción:



10 El licor A procedente de la etapa A tiene un mínimo de 5 g/l de Fe^{3+} y 20-30 g/l de Fe^{2+} y un $\text{pH}=1$ con H_2SO_4 . Esta disolución, después de la extracción con disolventes del Cu, se neutraliza con amoníaco a pH 4.0-5.5. Esta etapa se lleva a cabo en un tanque agitador introduciendo el amoníaco necesario para mantener en dicho reactor pH 5. En esta etapa se lleva a cabo la oxidación, con aire finamente dispersado, del ion ferroso a férrico, y la precipitación simultánea del hidróxido de férrico. La oxidación es muy favorable en estas

15 condiciones, ya que el potencial redox del sistema $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, que en medio ácido es de 0.77 V, disminuye rápidamente al alcanzar dicho pH por estabilizarse el Fe^{3+} en forma de hidróxido, alcanzando un valor próximo a 0.3 V para pH 5. En estas condiciones es posible llevar a cabo la oxidación con aire atmosférico sin que sea necesario utilizar oxígeno o aire enriquecido. Para conseguir una elevada velocidad de formación de precipitados férricos se

20 favorece la fase de oxidación (etapa controlante del proceso) incrementando el contacto aire-licor ferroso mediante la distribución de aire en la suspensión mediante un turbo agitador a elevada velocidad de giro.

25 Para conseguir una elevada velocidad de formación de precipitados férricos se favorece la fase de oxidación (etapa controlante del proceso) incrementando el contacto aire-licor ferroso mediante la distribución de aire en la suspensión mediante un turbo agitador a elevada velocidad de giro.

30 En disoluciones acuosas, los cambios de pH originan variaciones significativas en el potencial redox del sistema, lo cual se verifica mediante la ecuación de Nerst, tales cambios de pH y potencial redox pueden ocasionar variaciones en los resultados de los procesos redox que se desarrollan, ocasionando la formación de especies diferentes. La forma más conveniente de representar la termodinámica de sistemas acuosos es en forma gráfica en los diagramas de Pourbaix o diagramas potencial - pH .

Estos diagramas son ampliamente utilizados por los hidrometalurgistas, por cuanto permiten visualizar posibilidades de reacciones sin tener que recurrir al cálculo termodinámico para los fenómenos que ocurren en medio acuoso.

5

La representación gráfica del potencial redox en función del pH (diagrama de Pourbaix) de la figura 2 muestra las principales especies termodinámicamente estables para el sistema Fe^{3+}/Fe^{2+} .

- 10 La oxidación por el oxígeno del aire es posible gracias al desplazamiento constante del equilibrio hacia la forma férrica por efecto de la precipitación del hidróxido, con la consiguiente reducción del potencial redox. El precipitado de hidróxido férrico se separa por decantación-filtración. La disolución obtenida en el proceso de neutralización-oxidación, con una concentración de hierro total <1ppm se incorpora a una etapa de extracción de Zn por disolventes Etapa E que corresponden al bloque (8), para su posterior purificación y
- 15 recuperación del cinc por electrólisis, mientras que el precipitado pasa a la Etapa D.

El precipitado contiene el plomo, la plata y el oro que pueden ser objeto de posterior tratamiento para su recuperación si esta es económicamente rentable.

20

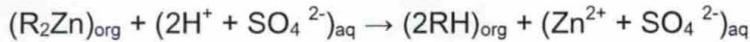
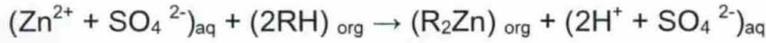
En la etapa D, correspondiente al bloque (6), el precipitado de hidróxido férrico se redisuelve con ácido sulfúrico entre 7.5%-10% obteniéndose un licor con 25g/l-30 g/l de Fe^{3+} que se recircula, en su mayor parte, a la etapa A como agente lixiviante.

- 25 Si es necesario purgar parte de la disolución férrica obtenida se puede precipitar la disolución como jarosita o cualquier otro precipitado de hierro de fácil filtración.

Etapa E de extracción – re-extracción por disolventes del Zn y posterior electrodeposición, correspondiente a los bloques (8, 9 y 10).

30

En esta etapa se realiza la extracción – re-extracción del Zn del Licor C, procedente de la etapa de la Etapa C y posterior electrodeposición y, en la que se dan las siguientes reacciones:

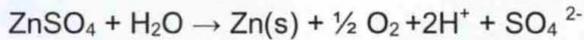


5 La fase orgánica cargada de Zn el cual se re-extrae con ácido sulfúrico y para recuperarlo se lleva a las celdas electrolíticas.

A continuación se indican las reacciones que intervienen en la electrólisis del cinc junto con las composiciones de su cátodo y ánodo:

10 Cátodo (99,8% Al 1050): $\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{s})$

Ánodo (Pb + 0.4% Ag): $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$



15

Se obtiene un cátodo (11) de Zn de gran pureza y el licor E resultante se recircula a la Etapa D de redisolución (6) como fuente de ácido.

20 Por lo tanto, y según la ya referida figura 1, en el diagrama de flujo del proceso hidrometalúrgico completo para la extracción y recuperación de metales a partir de sulfuros complejos se tiene que la separación de la etapa C de neutralización-oxidación del hierro (7) y la etapa A de lixiviación facilitan la optimización por separado de los dos procedimientos.

25 Concretamente la etapa A de lixiviación requiere determinar previamente el consumo total de ion férrico necesario, en función de las leyes del mineral y la estequiometría de las reacciones, para su lixiviación. Existe una limitación, si la muestra necesitase 45g/l de Fe(III) y se lixiviasse completamente, la cantidad de Fe(II) en disolución serían 45g/l y éste precipita en concentraciones superiores a 40g/l. Se estudia la influencia de la relación sólido/líquido (S/L) sin variar la concentración de agente lixivante Fe(III) que se establece en 30g/l.

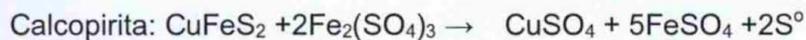
30

El ion Fe(III) procede de la etapa de neutralización-oxidación (Etapa C) y posterior redisolución con ácido sulfúrico (Etapa D) según:

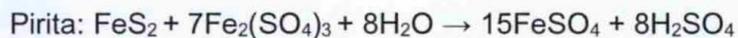
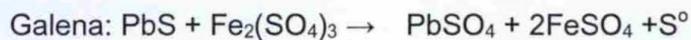


La densidad de sólidos predeterminada del sulfuro polimetálico con relación al licor procedente de la Etapa D es entre 6,7 y 20%, el pH = 1 y la temperatura >90 - < 100° C.

- 5 Los sulfuros polimetálicos que se han estudiado tienen como principales especies mineralógicas a considerar en la lixiviación las siguientes:



- 10 Blenda: $\text{ZnS} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{FeSO}_4 + \text{S}^\circ$



15

Las tres primeras son en las que se debe conseguir el mayor rendimiento posible, la última es inevitable que se produzca en cierta extensión.

- 20 La lixiviación tiene lugar en un reactor abierto con agitación, a presión atmosférica durante 3h controlando en todo momento el pH = 1, el potencial redox que no baje de 380mV para facilitar la lixiviación de la calcopirita aireando y la temperatura >90 - <100°C.

- 25 La pulpa de la lixiviación se envía a la etapa de separación sólido líquido (2) a un espesador y posterior filtración, enviándose la fase líquida (Licor A) como licor cargado de cobre y cinc a la Etapa B, extracción – re-extracción y electrodeposición de Cu.

- 30 En la etapa B de extracción-re-extracción por disolventes según los bloques (3 y 3') y electrodeposición de Cu, según el bloque (4), el licor de la Etapa A, a pH 1 cargado de Cu, Zn y Fe entre otros y a temperatura ambiente, se bombea una instalación convencional de extracción con disolventes de cobre utilizando agentes quelantes selectivos del tipo aldoximas, en este caso ACORGA M5460 comercial que tiene que tiene una selectividad Cu/Fe no menos de 3000, por lo que en esta etapa no interfiere la presencia de hierro en cualquiera de sus formas en disolución.

En esta etapa se controla la agitación, tiempo para establecer el equilibrio entre las dos fases, tiempo de decantación, temperatura ambiente y a presión atmosférica. La fase acuosa de la que se ha extraído el cobre (3) por intercambio con protones de la fase orgánica (ACORGA) es el licor cargado de cinc en forma de sulfato que se envía a la

5 ETAPA C. el cobre extraído por la fase orgánica es transferido a un electrolito de sulfato de cobre por re-extracción (3') con ácido sulfúrico para su posterior electrodeposición (4) con ánodos insolubles en la que se obtienen cátodos de cobre (8) de gran pureza.

10 El Licor B' libre de cobre se recircula a la Etapa D como suministro de acidez para la redisolución del precipitado férrico, según el bloque (6).

Estudiando todas las variables para este caso se obtiene que:

- 15 • la extracción con disolventes de cobre se ha realizado con Acorga M-5640 con relaciones orgánica/queroseno 10% y O/A 1:1, con una recuperación del 84.66% y,
- la re-extracción óptima de cobre, para estas condiciones, es con agua ácida con 170000mg/l de H_2SO_4 y O/A 1:1, con una recuperación del 92.88%. •

20 Seguidamente se realiza la etapa C, de oxidación química del Fe(II).

Se ha comentado que la recuperación del agente lixiviante (Fe(III)) se realiza con 2 propósitos. El primero, para su posterior recirculación y, el segundo, para evitar interferencias en la etapa de extracción con disolventes para la recuperación del Zn y

25 posterior electrólisis, ya que el Fe(III) corroe los cátodos. Los extractantes utilizados para la etapa de extracción de cinc extraen hierro (tanto en forma ferrosa como férrica) al mismo tiempo que cinc, aunque en cada recirculación el disolvente va perdiendo capacidad de extraer cinc hasta quedar completamente inactivo para la extracción de éste. En la etapa de re-extracción se re-extrae dicho hierro, pasando al electrolito, lo que genera las dificultades

30 que se vienen observando en la electrólisis.

Por tanto es necesario eliminar el hierro del licor antes de la extracción con disolventes y electrólisis. Esta etapa puede incorporarse antes de la extracción con disolventes del Cu o después de la extracción con disolventes del Cu y previa a la del Zn.

Se toma el Licor B en un tanque con agitación y aireación y se va subiendo el pH con NH₃ hasta 4,5-5, donde el Fe(II) está en forma acuosa y posteriormente se va aireando para oxidar el Fe(II) a Fe(III), que a ese pH aseguramos que precipite. Se mantiene el pH
5 añadiendo NH₃ y se continúa la aireación hasta que el hierro esté entorno a 0ppm y el pH se mantenga constante sin variar.

Esta pulpa se filtra y se recupera el sólido que se redisolverá con ácido sulfúrico (Etapa D) y se utilizará como agente lixivante abaratando el proceso, mientras que el licor (Licor C),
10 donde están los metales de interés, se llevará a la etapa de extracción con disolventes de cinc (Etapa E).

Con la neutralización – oxidación se consigue, después de filtrar:

- 15 • un Licor C cargado de Zn que se bombea a la Etapa E con 0ppm de hierro, en la que se consume 150L de amoníaco por m³ de licor B procedente de la extracción del cobre, que posteriormente se bombea a la Etapa E para su extracción, y
- 20 • un precipitado de Fe(III) de 80kg/m³ de licor y su composición mineralógica es en su mayoría Goetita y Lepidogrocita, ambas especies susceptibles de redisolución con ácido sulfúrico.

En la etapa D, se lleva a cabo la redisolución del precipitado del ión Fe III para recuperación del agente lixivante y recirculación a la etapa A, siendo el precipitado de Fe(III) redisoluelto
25 con ácido sulfúrico y aumentando la temperatura para recircularlo como agente lixivante a la Etapa A.

Las condiciones más favorables para este caso son:

- 30 • Relación S/L: 2,5%
- Medio ácido con H₂SO₄: al 10% • T^a: >90°C
- Redisolución del 90%

35

Este licor D (ion férrico regenerado) se bombea a la etapa A como agente lixiviante.

5 En la etapa E se lleva a cabo la extracción (8), re-extracción (9) por disolventes y electrodeposición (10) al cinc, de manera que el licor de la etapa C, cargado de Zn y a temperatura ambiente, se bombea una instalación convencional de extracción con disolventes de cinc utilizando agentes quelantes selectivos del tipo ácido carboxílico o fosfórico como fase orgánica, en este caso CYANEX 302 (ácido bis (2,4,4-trimetilpentil) monotiofosfínico).

10 En esta etapa se controla la agitación, tiempo para establecer el equilibrio entre las dos fases, tiempo de decantación, temperatura ambiente y a presión atmosférica. En la fase acuosa se ha extraído el cinc por intercambio catiónico de la fase orgánica (CYANEX).

15 El cinc extraído por la fase orgánica es transferido a un electrolito de sulfato de cinc por re-extracción con ácido sulfúrico para su posterior electrodeposición con ánodos insolubles en la que se obtienen cátodos de cinc (11) de gran pureza.

20 El Licor E libre de cinc se recircula a la Etapa D como suministro de acidez para la redisolución del precipitado férrico.

Estudiando todas las variables para este caso se obtiene que:

- la extracción con disolventes de cinc se ha realizado con Cyanex 302 con relaciones orgánica/queroseno 5% y O/A 1:3, con una recuperación del 99.72%. y,
- la re-extracción óptima de cinc, para estas condiciones, es con agua ácida con 160000mg/l de H₂SO₄ y O/A 1:2, con una recuperación del 98.28%.

REIVINDICACIONES

1^a.- Planta hidrometalúrgica para tratamiento de sulfuros complejos, en donde se parte de sulfuros de cobre y zinc en combinación con sulfato férrico en medio sulfúrico y
5 operando a temperaturas inferiores a 100°C, caracterizado porque se incluye una etapa inicial A de lixiviación previa puesta en contacto del mineral (sulfuros de cobre y zinc) con hierro férrico, tras cuya etapa de lixiviación se obtienen productos sólidos como residuos y productos líquidos que corresponden a un licor A que se procesan en una segunda etapa B, donde tiene lugar la extracción de cobre por disolventes, la re-extracción de cobre por
10 disolventes y la electro-deposición del cobre, con la especial particularidad de que el licor obtenido en la etapa B se hace pasar a una etapa C de neutralización/oxidación del cobre, obteniéndose productos líquidos y sólidos, en donde los sólidos se lleva a una etapa D de redisolución, a la que accede igualmente licor B procedente de la etapa de electrodeposición del cobre, mientras que el producto líquido obtenido en la etapa de
15 neutralización/oxidación C, es un licor C, que se procesa en una etapa E donde tiene lugar la extracción de zinc (8), re-extracción de zinc (9) por disolventes y la electrodeposición de zinc (10), con la especial particularidad de que en la etapa D de redisolución se obtiene un licor D que se aplica de nuevo a la etapa A de lixiviación de los sulfuros de zinc y cobre, mientras que el licor E obtenido en la etapa de electro deposición del zinc se aplica al
20 bloque de redisolución (6) de la etapa D, al igual que el licor B' obtenido en la electrodeposición del cobre.

2^a.- Planta hidrometalúrgica para tratamiento de sulfuros complejos, según reivindicación 1^a, caracterizado porque la etapa de lixiviación A se realiza en una sola etapa,
25 en reactores abiertos y provistos de agitación mecánica, donde se lixivian los sulfuros con el licor D procedentes de la redisolución del hidróxido de la etapa D, teniendo lugar la lixiviación a presión atmosférica y a una temperatura superior a 90°C durante un periodo de tiempo de tres a cuatro horas.

30 3^a.- Planta hidrometalúrgica para tratamiento de sulfuros complejos, según reivindicación 1^a, caracterizado porque en la etapa A, tras la separación del líquido y sólido (2) es enviada la pulpa una vez agotado el férrico y transformado en ferroso, la fase líquida correspondiente al licor A se envía a la etapa B donde tiene lugar la extracción de cobre por disolventes (3), así como la re-extracción del cobre por disolventes (3') para su posterior

electrodeposición (4).

5 4ª.- Planta hidrometalúrgica para tratamiento de sulfuros complejos, según reivindicación 1ª, caracterizado porque los metales cobre y zinc obtenidos se consiguen en forma de cátodos de metal (8) y (11) respectivamente.

10 5ª.- Planta hidrometalúrgica para tratamiento de sulfuros complejos, según reivindicación 1ª, caracterizado porque en la lixiviación se establece un control del potencial Redox para efectuar una lixiviación selectiva de determinados componentes de una mezcla de minerales, en orden a controlar los límites dentro de los cuales ciertos componentes de la mezcla se lixiviarán y otros no.

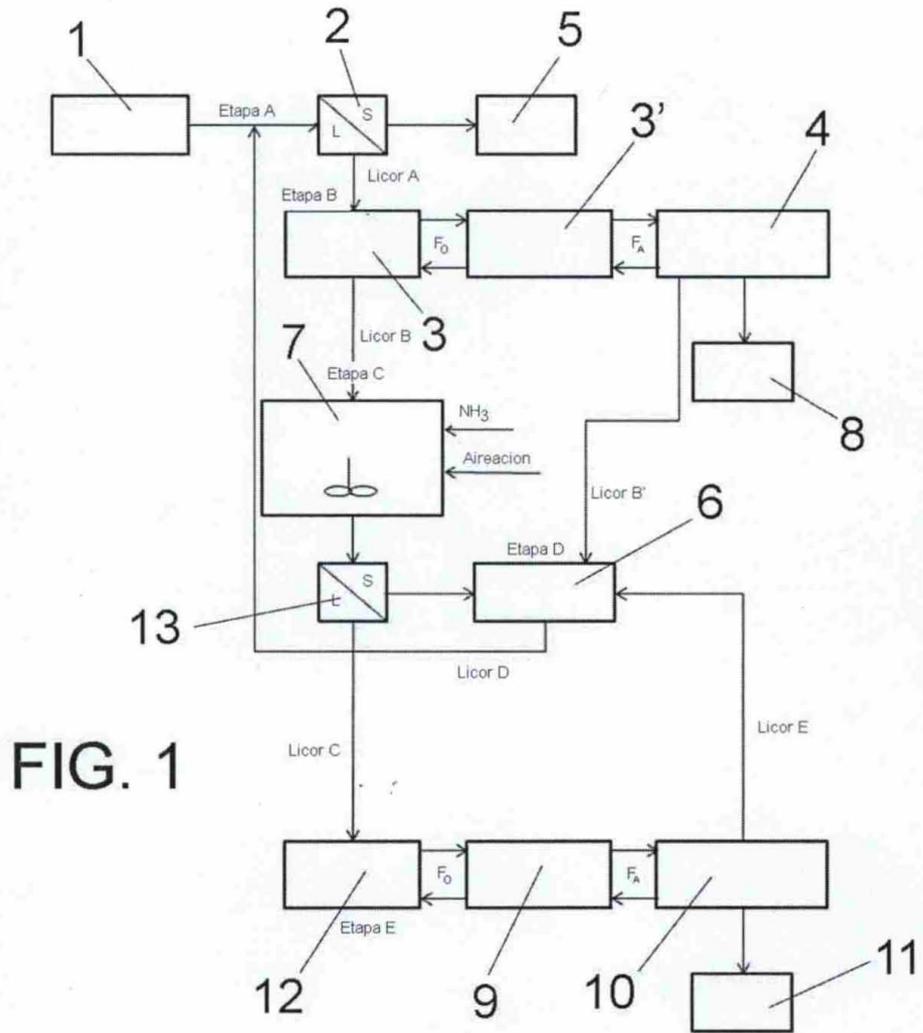


FIG. 1

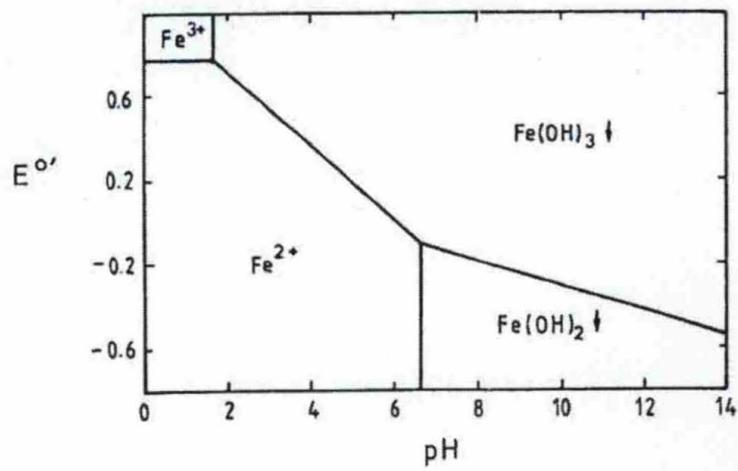


FIG. 2



- ②① N.º solicitud: 201601106
②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.12.2016
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C22B15/00** (2006.01)
C22B19/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| A | CN 102787237 A (GUANGZHOU INST GEOCHEM CAS) 21/11/2012, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE | 1-5 |
| A | CN 103882236 A (SHENYANG RES INST OF NONFERROUS METALS) 25/06/2014, (resumen) [en línea] Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de EPOQUE | 1-5 |
| A | US 6746512 B1 (SHAW) 08/96/2004, columna 3, línea 35 - columna 4, línea 47; figura 1 | 1-5 |
| A | DUTRIZAC et al.. ATMOSPHERIC LEACHING OF ZINC SULPHIDE CONCENTRATES USING REGENERATED FERRIC SULPHATE SOLUTIONS. LEAD-ZINC 2000, 2013, Páginas 711 a 726 | 1-5 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
10.11.2017

Examinador
A. Rua Aguete

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.11.2017

Declaración

| | | |
|---|----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-9 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones 1-9 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | CN 102787237 A (GUANGZHOU INST GEOCHEM CAS) | 21.11.2012 |
| D02 | CN 103882236 A (SHENYANG RES INST OF NONFERROUS METALS) | 25.06.2014 |
| D03 | US 6746512 B1 (SHAW) | 08/96/2004 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El documento D1 divulga una planta hidrometalúrgica para el tratamiento de sulfuros complejos que incluye un equipo de lixiviación previa con hierro férrico a una temperatura de 30°C, tras el cual se sitúa un equipo de separación sólido/líquido donde el líquido obtenido pasa por un equipo de extracción por disolventes para extracción del cobre y una unidad de electrodeposición para la recuperación del cobre. (Ver resumen EPODOC/EPO).

A diferencia de la planta hidrometalúrgica objeto de la invención falta el equipo necesario para la etapa de re-extracción del cobre y la unidad para llevar a cabo la regeneración del hierro férrico mediante la redisolución con ácido sulfúrico para su utilización en el equipo inicial de lixiviación.

El documento D2 divulga una planta hidrometalúrgica para el tratamiento de sulfuros complejos que incluye una unidad de lixiviación inicial con hierro férrico, extracción y electrodeposición del cobre para su obtención en forma de cátodo de metal. El líquido obtenido a la salida del equipo de separación sólido/líquido situado a continuación del lixiviador, pasa a un equipo de oxidación con aire, en el que no tiene lugar la corrección del pH mediante la adición de amoníaco, como ocurre en la planta hidrometalúrgica objeto de la solicitud. En este caso sí se realiza un reciclaje del líquido para su utilización en lixiviador inicial con hierro férrico, pero carece la unidad de redisolución con ácido sulfúrico (Ver resumen EPODOC/EPO).

El documento D3 divulga una planta hidrometalúrgica para el tratamiento de sulfuros complejos que incluye una unidad de lixiviación inicial con hierro férrico, extracción y posterior electrodeposición del cobre para su separación. Comprende además un segundo equipo de lixiviación utilizando sulfato férrico, tras el cual se realiza la regeneración del hierro férrico utilizado en la primera etapa de lixiviación en una unidad destinada para ello mediante oxidación a presión. No cuenta, como sucede en la planta hidrometalúrgica objeto de la solicitud, con el equipo necesario para llevar a cabo redisolución con ácido sulfúrico para la regeneración del hierro férrico utilizado en la primera etapa de lixiviación. (Ver fig.1).

Ninguno de los documentos D1 a D3 citados o cualquier combinación relevante de los mismos divulga una planta hidrometalúrgica para el tratamiento de sulfuros complejos que incluya los equipos necesarios para la realización del tratamiento de sulfuros complejos recogido en la reivindicación 1 de la solicitud.

Por lo tanto la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 1 a 5 de la solicitud es nueva e implica actividad inventiva. (Art. 6 y 8 LP).