



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 291 820**

51 Int. Cl.:

C22B 3/00 (2006.01)

C22B 3/08 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 3/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04106019 .5**

86 Fecha de presentación : **23.11.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1559799**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **Procedimiento para lixiviar concentrados de cobre bajo presión y temperatura ambiente mediante formación de un gel reactivo en un medio sulfato-cloruro.**

30 Prioridad: **29.01.2004 CL 14304**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2008

73 Titular/es: **MINERA MICHILLA S.A.**
Ahumada nº 11, of. 602
Santiago, CL

72 Inventor/es: **Aroca Alfaro, Freddy;**
Rauld Faine, Jaime;
Montealegre Jullian, Raul y
Backit Gutierrez, Abraham

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 291 820 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 lixiviar concentrados de cobre bajo presión y temperatura ambiente mediante formación de un gel reactivo en un medio sulfato-cloruro.

Procedimiento químico para lixiviar concentrados, principalmente concentrados de cobre, que consiste en mezclar el concentrado y los reactivos para formar una masa coloidal que tiene características de gel. Los equipos para llevar a cabo el proceso no son los tradicionales usados en lixiviación de concentrados.

Descripción del estado de la técnica

Hoy en día existe un fuerte estímulo para desarrollar procesos metalúrgicos que vengán a reemplazar los tradicionales y bien establecidos procesos de fundición y conversión de cobre, los cuales presentan como grave inconveniente el hecho de generar una cantidad significativa de contaminantes, cuyo tratamiento o disposición resulta altamente oneroso debido a que las normas ambientales aplicables son cada vez más severas.

Por esta razón, tanto los países productores de cobre como el nuestro, así como aquellos que procesan concentrados de flotación para obtener cobre puro están buscando aceleradamente procesos que vengán a reemplazar a los anteriores, ya que los mayores costos involucrados en la eliminación de los desechos generados podría llegar a hacer inviables los actuales procesos y con ello dejar obsoletas las actuales instalaciones pirometalúrgicas.

La alternativa obvia que merece la atención de todo el mundo, son los procesos que siguen la vía acuosa para la obtención del metal, que se denomina lixiviación. Los procesos por vía acuosa o hidrometalúrgicos, originalmente no fueron desarrollados como una alternativa a los procesos pirometalúrgicos. El objetivo inicial de estos procesos fue el tratamiento de los minerales oxidados de cobre, que no eran deseables por las industrias de la fundición debido a su despreciable contenido de cobre. En la actualidad, en cambio, existen procedimientos hidrometalúrgicos industriales tanto para el tratamiento de minerales oxidados de cobre de baja y muy baja ley, así como para minerales sulfurados de cobre.

El interés en aplicar procesos hidrometalúrgicos para el tratamiento de concentrados de cobre se inicia en las décadas de los sesenta y setenta del siglo XX. Probablemente, quién primero intentó desarrollar un proceso para ser aplicado industrialmente con este objetivo, fue el Bureau of Mines de EE.UU., a inicios de los años setenta^{1,2}, inicialmente como una idea para recuperar el azufre de los sulfuros de una manera diferente que como SO₂ en estado gaseoso, como es el caso de las fundiciones. Este proceso se basaba en una lixiviación en medio clorhídrico. Por otra parte, la lixiviación de minerales de cobre (y de la plata) en medio clorhídrico, fue originalmente patentado a fines del siglo XIX³. El proceso patentado en esa ocasión, de haberse resuelto algunos problemas, habría podido ser perfectamente aplicado a la lixiviación de concentrados de cobre. Después de 100 años de desarrollo a través de los cuales se ha consumido una enorme cantidad de tiempo y de recursos y se han generado una inmensa cantidad de artículos científicos y patentes, con algunos que incluso llegaron, por un tiempo, a la etapa de aplicación industrial, hoy en día están plenamente vigentes, probados en escala piloto o semi-comercial y en etapa de comercialización, solo dieciséis de ellos⁴. Es posible que todos estos procesos sean igualmente rentables bajo las circunstancias particulares en que se apliquen y se cree que ninguno de ellos representa una verdadera panacea universal, más bien se piensa que la mayor parte de estos procesos se aplicarán industrialmente en el futuro, dependiendo de las condiciones particulares del sitio donde los procesos serán explotados. El proceso que se presenta en esta solicitud de Patente es una nueva alternativa, que en opinión de los autores, podría ser la más ventajosa si se cumplen ciertos requerimientos específicos.

Los procesos actualmente vigentes mencionados se pueden dividir en primer lugar según sea el anión predominante en las soluciones de lixiviación, esto es: (a) sistemas en medio sulfato, (b) sistemas en medio cloruro-sulfato y (c) sistemas en medio cloruro o en forma más general: sistemas haluros.

De acuerdo con esta clasificación, los procesos que usan la lixiviación bacteriana (que son dos), caerían en la categoría de sistemas sulfatos, al menos por el momento, ya que no está descartada la posibilidad futura de utilizar bacterias que soporten altas concentraciones de cloro (como las bacterias halotolerantes⁵) y que podrían tener ciertas ventajas sobre las actualmente conocidas.

A continuación, los procesos actualmente vigentes pueden ser llevados a cabo o bien a alta presión y a alta temperatura o a presión y temperatura ambiente. Los procesos a alta presión y temperatura, que fueron desarrollados también a partir de la década de los setenta del siglo XX, son los más comunes. Una mayor división aún puede establecerse si los procesos incluyen una molienda ulterior de los concentrados para llevarlos a una dimensión menor que 20 a 25 μm o si se mantienen a la granulometría original de la etapa de concentración.

Finalmente una última condición, consiste en si el sistema utiliza o no algún aditivo para mejorar el rendimiento de la lixiviación.

Todos estos procesos se caracterizan porque se llevan a cabo en un reactor agitado, fabricado especialmente para esta operación y donde el material de fabricación debe ser resistente a las condiciones presentes en términos: de presión, temperatura y actividad química. Otra característica de todos estos procesos es que se realizan en un medio líquido acuoso, es decir, una suspensión de partículas, la cual contiene una cierta proporción de sólidos, es decir, de

concentrados en proceso. La medida de la cantidad de sólidos en la mezcla con la solución acuosa se da generalmente en términos de porcentaje en peso de sólidos o densidad de la pulpa y los valores usuales varían entre 5 y 30%. El mayor valor encontrado para los procesos que se han descrito más arriba, es 67% en peso⁶, es decir, un valor similar al que se utiliza en el transporte hidráulico de concentrados o concentrado-ductos con gradientes de terreno relativamente altos.

5 En todos los procesos conocidos las concentraciones de sólidos son menores que 67%. La característica esencial de estos sistemas es que cada partícula del concentrado está aislada y reacciona en forma individual durante la lixiviación.

Otra característica importante es que en todos estos procesos, el oxidante final es el oxígeno, el cual o bien se inyecta como aire o como oxígeno puro en la mezcla acuosa que está en el reactor, o bien llena la atmósfera contenida sobre la solución acuosa, como es el caso de los reactores a presión.

En general, si bien el oxidante final es el oxígeno del aire, no es él el reactivo que participa directamente en las reacciones. Las reacciones de oxidación generalmente se realizan a través de un oxidante intermedio, que funciona como un par oxidación-reducción, donde el último aceptor de electrones es el oxígeno gaseoso. Estos pares oxidación-reducción pueden ser, entre los más conocidos: $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$, $\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}^{+}$ y NO_2/NO .

La presente invención se refiere a un método intrínsecamente químico, es decir, no bioquímico, y en un ambiente sulfato-cloruro y como mayor novedad, que se lleva a cabo en equipos que no son tradicionales en la lixiviación de concentrados de cobre en reactores.

A diferencia de las anteriores, la invención que se describe ahora se refiere a un novedoso proceso para lixiviar concentrados que se caracteriza por la formación de una masa coloidal entre el concentrado y los reactivos, formando un material tipo gel que tiene una alta concentración de reactivos que provocan el ataque de los sulfuros y que se deja reposar durante el tiempo suficiente para que las reacciones de disolución se completen. Este procedimiento no requiere de altas presiones ni altas temperaturas ni, por supuesto ningún tipo de bacterias. Todas las reacciones se llevan a cabo en forma natural una vez que se ha formado la masa coloidal y cuyo objetivo es el tratamiento de cualquier tipo de concentrado de cobre, por vía hidrometalúrgica, como se ve a continuación.

El documento de patente US 6.375.713 B1 divulga un proceso para mejorar la recuperación de cobre a partir de una fuente que contiene cobre mediante extracción con solventes y procesos de electrorecuperación. El proceso comprende las etapas de mezclar una solución de lixiviación ácida rica en cobre, obtenida lixiviando una fuente que contiene cobre con un lixivante ácido, habitualmente ácido sulfúrico, con una solución de cloruro cúprico ácida acuosa agotada de lixiviación de circuitos impresos, para producir una mezcla ácida que contiene cloruro cúprico/sulfato de cobre. Esta mezcla se somete a extracción con solventes y electrorecuperación, para recuperar el cobre como un cátodo de cobre.

Descripción detallada de la invención

El objetivo principal de esta invención es proveer un método para obtener soluciones ricas en cobre a partir de concentrados de cualquier tipo de sulfuros de cobre, incluido por supuesto la calcopirita, aptas para ser tratadas por la conocida vía de extracción por solventes y electrorecuperación de cobre, para obtener cátodos de cobre de calidad Premium.

Otro objetivo de esta invención es que el proceso de lixiviación sea capaz de obtener una recuperación mínima de 96% de cobre o al menos comparable con una fundición tradicional de cobre.

Uno de los objetivos económicos trascendentes del proceso de la presente invención es que la inversión en equipos sea muy baja, para compensar el mayor tiempo requerido para la lixiviación.

Otro objetivo de la invención es que el proceso para llevar a cabo lo anterior se produzca con un bajo consumo de ácido sulfúrico.

También, como objetivo se busca obtener un proceso que sea aplicable al tratamiento de concentrados de cobre con un amplio rango de leyes y mineralogías.

Aún otro de los objetivos más importantes que se pretende lograr, es que la mayor parte del hierro proveniente de las especies mineralógicas, como es el caso de la calcopirita y en menor proporción el proveniente de la ganga, quede en los ripsos finales en la forma insoluble de una especie de hierro precipitada.

Otro objetivo de la invención es que el azufre liberado en las reacciones de lixiviación pueda ser recuperado con el objeto de fabricar todo o parte del ácido sulfúrico utilizado por el proceso.

Un objetivo mayor es que los ripsos obtenidos permitan la recuperación de los metales preciosos, i.e., oro y plata que puedan estar presentes.

De la misma manera, otro objetivo económico trascendental del proceso, es que los costos de operación sean menores que los de una fundición.

La invención se define por la reivindicación 1 y sus reivindicaciones dependientes.

ES 2 291 820 T3

En síntesis, el proceso de aplicación industrial para el tratamiento de concentrados de cobre por el procedimiento de esta invención, consiste en dos etapas sucesivas y complementarias. En primer lugar, el concentrado de cobre es mezclado con una serie de reactivos, como se ve más adelante, con una proporción muy pequeña de agua, de tal manera que el producto resultante es una masa coloidal con características de un gel, es decir, un producto que asemeja un sólido pero que, sin embargo, tiene propiedades de fluidez como si fuera un líquido viscoso. Enseguida el material así formado es depositado en pozas o estanques, tales como las que se utilizan en los procesos de evaporación solar y se deja reposar el tiempo suficiente para que se lleven a cabo las reacciones que se desean. Pasado el tiempo de reposo, la masa coloidal contenida en las pozas, que en este momento es un sólido muy compacto y resistente, que tiene la apariencia de un cemento ya fraguado, se riega con un conjunto de boquillas de pulverización de gotas muy finas, con una solución levemente acidulada. Este lavado tiene por objeto la disolución de las sales solubles de cobre que se forman durante el reposo. El cobre solubilizado es transportado por la solución de riego y el flujo de solución obtenido a la salida del lavado se somete a un proceso estándar para la recuperación del cobre metálico, preferiblemente una etapa de extracción por solventes, seguido de una electrorecuperación para obtener cátodos de cobre.

El sólido que después del lavado queda como residuo en las pozas está formado principalmente por el azufre producto de las reacciones de lixiviación de los sulfuros de cobre, un precipitado de hierro que será descrito más adelante, una parte de los sulfuros sin reaccionar, la parte de la ganga que no ha sufrido reacciones y oro y plata en los concentrados que contengan estos elementos originalmente.

Si se prefiere, este residuo puede ser descartado al ambiente en un botadero adecuado para ello, pensando probablemente en un tratamiento a futuro. Sin embargo, es aconsejable seguir un procedimiento apropiado para recuperar las especies valiosas que aún contiene. Dado que este residuo tiene suficiente resistencia para soportar un nuevo lavado, éste todavía puede ser regado por medio de algún disolvente líquido para atrapar el azufre, tal como el disulfuro de amonio o el tetracloroetileno (percloroetileno), este último muy conocido en los talleres de lavado en seco.

Estos son los solventes de azufre conocidos hasta ahora, que poseen menos riesgos ambientales y de salud, a diferencia del disulfuro de carbono, el tetracloruro de carbono y el benceno, que están siendo cada vez más rechazados por el mercado debido a sus problemas medioambientales. En este regado se pueden utilizar todavía boquillas similares a las utilizadas en la etapa de lavado.

El residuo final, después del lavado con el solvente de azufre, puede contener metales preciosos, en especial oro y plata, que pueden ser tratados de forma separada a través de técnicas ya conocidas.

A continuación se describen en detalle las etapas requeridas para lixiviar los concentrados de cobre.

La idea básica del proceso objeto de esta invención y que lo hace completamente novedoso y distinto de los procesos ya conocidos, consiste en la formación de una masa coloidal entre el concentrado y los reactivos, en vez de hacer reaccionar las partículas de concentrado en una suspensión acuosa de determinadas características.

La idea original a partir de la cual se llegó al concepto actual, es la que se describe a continuación. Antes de eso, sin embargo, es necesario dejar establecido que los autores de esta solicitud son también autores de dos invenciones anteriores: la patente chilena N° 40.891 y la solicitud de patente N° 2.694-2002, las cuales se presentan ahora como un antecedente y parte integrante de la actual invención, dado que aquellas fueron desarrolladas íntegramente por los principales autores de la presente Solicitud de Patente.

Ambas invenciones se refieren a procedimientos para la lixiviación de minerales sulfurados de cobre y a la mezcla de minerales y concentrados, respectivamente. En ambos casos, la idea es contactar las partículas sólidas de mineral con un pequeño volumen de solución reactiva, en una operación que se denomina: aglomeración y curado. La particularidad de esta operación, específicamente en lo que tiene que ver con la presente invención, es que se realiza con una densidad de sólidos muy alta o, lo que es lo mismo, con una humedad muy baja. Por ejemplo, en una operación típica se utiliza una cantidad de agua tal que la humedad medida en base seca es 7%. En términos de porcentaje en peso de sólidos, que es la forma normal de medir esta propiedad en dispersiones de concentrado, éste valor transforma en 93% en peso, esto es, peso del sólido a peso total. Esta cantidad es muchísimo mayor que los valores típicos que se utilizan en una lixiviación en reactores que como hemos visto son del orden de 5 a 30%.

Ahora bien, de acuerdo con las dos invenciones anteriores, la reacción que se produce en la etapa de aglomeración y curado, particularmente para las especies sulfuradas, son extremadamente eficientes y rápidas y una de las razones para que esto ocurra es precisamente la alta densidad de sólidos. La otra razón es que, dado el pequeño volumen de agua utilizado, una cantidad dada de reactivo a utilizar se manifiesta en una alta concentración de los reactivos. Por ejemplo, si se usan 30 kilos de ácido sulfúrico por tonelada de mineral y 70 litros de agua por tonelada de mineral, se obtiene una concentración de ácido en la "solución acuosa" de aproximadamente 415 gramos de ácido sulfúrico por litro de agua, que es un valor altísimo para los procesos normales de lixiviación de concentrados. De la misma forma, si se usan 15 kilos de cloruro de calcio por tonelada de mineral y 70 litros de agua por tonelada de mineral, se obtiene una concentración de cloro de 137 gramos por litro de agua en la solución de curado, un valor también muy elevado.

Inicialmente, la intención de los autores fue tratar de reproducir una solución con estas y otras más altas concentraciones de estos y otros reactivos, con el objeto de aplicarlas directamente a los concentrados de cobre. Sin embargo, el resultado no fue una solución acuosa, como es el caso en las lixiviaciones tradicionales, sino una masa espesa que tenía un comportamiento similar a un gel (es decir, algo así como una mayonesa, un mousse o una salsa, etc.).

La naturaleza original de este estado de la materia consiste en un sólido disperso en “equilibrio mecánico” con una fase líquida, es decir, un sol. En éste, a diferencia de las suspensiones de concentrados, la fase sólida no decanta en un tiempo experimentalmente medible.

Esta masa coloidal está formada por todos los reactivos líquidos incluyendo el agua, formando la fase continua, la cual está saturada de una fase sólida dispersa, que se obtiene por precipitación, en su interior, al reaccionar los componentes líquidos originales. El sólido principal de la fase dispersa es sulfato de calcio, que se obtiene por reacción entre el ión sulfato, aportado por el ácido, con el calcio proveniente del cloruro de calcio. Este coloide, donde las partículas de precipitado tienen dimensiones sub-microscópicas, es decir, no son distinguibles a simple vista, se denomina “masa coloidal”, dada la alta concentración de elementos reactivos que la componen.

Por otra parte, esta masa coloidal tiene características tixotrópicas y si se le agrega una porción de un sólido particulado tal como un concentrado, mantiene las partículas sólidas del concentrado en suspensión por un tiempo prácticamente ilimitado, sin agitación mecánica y por lo tanto no se comporta como en una lixiviación por agitación tradicional, donde el concentrado es capaz de decantar si se deja de entregar energía.

En consecuencia, la solución reactiva que se pretendía fabricar para ser utilizada en una lixiviación por agitación tradicional no tuvo las características adecuadas para ello y el siguiente paso fue mezclar los mismos reactivos, pero esta vez en conjunto con las partículas de concentrado en una concentración tan alta como la que se ha descrito más arriba y lo que se obtuvo fue una suspensión coloidal. Es decir, partículas de concentrado mantenidas en el seno de la masa coloidal.

En este estado, la fase continua de la suspensión coloidal es, a su vez, la masa coloidal y tiene la capacidad de soportar otras partículas dentro de la sustancia, esto es, las partículas de concentrado que corresponden a la fase dispersa. En este caso, las partículas son liofílicas y por ello la masa obtenida es estable, mecánicamente hablando. Las partículas son liofílicas debido a que se pueden cargar y por lo tanto generan el efecto de doble capa electroquímica, que las mantiene separadas. Además, la masa coloidal imparte las propiedades físicas a la suspensión coloidal y por lo tanto este material sigue teniendo propiedades tixotrópicas. Esto es muy importante desde el punto de vista práctico, debido a que la masa así obtenida puede ser manipulada con cierta facilidad, por ejemplo, bombeándola o vertiéndola en un molde a través de una superficie inclinada.

Además del gel y las partículas de concentrado, la masa coloidal contiene burbujas de aire, a veces visibles a simple vista, que se producen durante el mezclado de la masa gelatinosa. La masa coloidal tiene todos los elementos requeridos para llevar a cabo la disolución de los sulfuros excepto el oxígeno, ya que el requerimiento de este reactivo es enormemente mayor que el que está contenido en las burbujas de aire. La masa coloidal tiene ahora que tomar oxígeno del aire para completar las reacciones de disolución de los sulfuros. Este es el objetivo de la etapa de reposo. Esta condición obliga a que la masa gelatinosa tenga que ser inicialmente muy porosa para que el oxígeno difunda con facilidad.

El oxígeno requerido por las reacciones difunde a través de los poros y otras imperfecciones de la masa. Existe un fenómeno similar a este en otra aplicación industrial y que avala esta explicación^{7,8,9}. Se trata de las así llamadas baterías de gel. Estas baterías son en principio iguales a todas las baterías de plomo utilizadas en todos los automóviles, excepto que en estas baterías, la solución de ácido sulfúrico que corresponde al electrolito líquido normal en las baterías de plomo, es reemplazada por una masa coloidal que se obtiene mezclando el ácido sulfúrico con unas partículas muy finas conocidas como humo de sílice, más algunos agentes tixotrópicos tales como silicato de sodio. El material obtenido es un gel y tiene la particularidad que el ácido sulfúrico queda inmovilizado dentro de la batería. Este gel es inyectado en el compartimiento del electrolito y funciona como el electrolito sólido. Sin embargo, lo que interesa para la presente discusión es lo siguiente: En una batería tradicional es siempre necesario agregar agua pura, debido a que ésta se consume en las reacciones de los electrodos. Particularmente en la etapa de carga de la batería, el ánodo produce oxígeno a partir del agua, el cual escapa a la atmósfera. Este agua consumida debe ser reintegrada al sistema, lo cual es una práctica usual. Esto no sería posible en una batería de gel, porque éste tiene la consistencia de un sólido y no tiene capacidad para absorber agua, entre otros problemas. Entonces, lo que ocurre en una batería de gel es un fenómeno muy interesante: el oxígeno producido en el ánodo en la etapa de carga difunde hacia el cátodo, donde reacciona con el material activo del cátodo y a través de una serie de reacciones el oxígeno finalmente se recombina con el hidrógeno formado en el cátodo para restablecer el agua perdida. Así, ésta no es necesario reemplazarla nunca. En este proceso es fundamental que el gel tenga la capacidad de permitir la difusión del oxígeno. Según los teóricos de ese campo tecnológico, la difusión es permitida gracias a la formación de micro-grietas en el gel, producidas por el paso de la corriente eléctrica.

Este es el mismo fenómeno que se trata de obtener en el presente caso, es decir, que el oxígeno difunda a través del gel hasta llegar a los sitios reactivos. En este caso, sin embargo, el fenómeno es totalmente distinto porque ahora se producen reacciones químicas con el oxígeno en el seno de la masa coloidal. Para que el fenómeno global sea eficiente, esto es, que el oxidante llegue a la superficie de las partículas de concentrado, la distancia entre ellas debe ser pequeña.

ES 2 291 820 T3

Todo lo dicho hasta aquí corresponde al estado inicial de la masa coloidal, es decir, al momento de su formación. Sin embargo, una vez que comienzan las reacciones de disolución del concentrado, las características físicas de la masa cambian radicalmente. Al cabo de algunos días de reposo, la masa se pone dura y la apariencia corresponde más bien a una mezcla de cemento fraguado con arena. La composición química de la masa coloidal cambia a medida que ocurren las reacciones, mientras que las partículas minerales del concentrado van desapareciendo, al mismo tiempo que comienzan a precipitar una serie de sales sólidas, que probablemente actúen como fases cementantes. Sin embargo, así como en la teoría del fraguado de los cementos existen muchos aspectos desconocidos hasta el momento, en el caso actual tampoco se conoce completamente el fenómeno de endurecimiento de la masa coloidal que inicialmente era gelatinosa. En todo caso, para esta descripción, lo que interesa es que la masa final es suficientemente dura, permeable y porosa para soportar el riego con una solución acuosa.

Los reactivos que conforman la masa coloidal inicial son los siguientes:

- El concentrado húmedo
- Ácido sulfúrico
- Cloruro de calcio
- Agua
- Cloruro de sodio
- Carbonato de calcio y,
- Otros elementos tixotrópicos

Las proporciones en que se usan estos reactivos dependen del concentrado del que se trate.

El concentrado no requiere secado, es suficiente con la humedad del filtrado, la cual pasa a formar parte del agua inicial. El ácido sulfúrico en esta etapa se utiliza en la forma de ácido técnico concentrado, es decir con una densidad aproximada de 1,83 g/L. El cloruro de calcio puede alimentarse como sólido, con una concentración de 77% o 90-97% en peso, que son los valores a los cuales este producto se comercializa o en una solución líquida con concentraciones variables, como se verá más adelante. El agua puede agregarse pura o en la solución de cloruro de calcio. En ambos casos, es preferible usar agua de mar, la cual ya contiene una proporción de cloruro de sodio (y otros cationes). El cloruro de sodio, cuando es necesario, se agrega en la forma de sal sólida de grado industrial. El carbonato de calcio es aquí un agente tixotrópico y se utiliza en forma de caliza en polvo, tal como la que puede obtenerse en las fábricas de cemento.

El procedimiento para preparar la masa coloidal es el siguiente: debido a que se prepara una sustancia tipo gel, no cualquier equipo de agitación sirve para este propósito. El equipo tiene que ser capaz de revolver una masa densa y espesa tal como los que se usan en la industria de los alimentos, o las que se usan en la preparación del grout lechada de relleno de cemento o incluso en el cemento. Nosotros hemos utilizado hasta ahora dos tipos de equipos: una amasadora para la fabricación de varios tipos de panificados y también una betonera para mezclas de cementos, ambas de dimensiones comerciales. En ambos casos y en cualquier otro, es indispensable proteger las partes del equipo que están en contacto con la masa coloidal de las condiciones extremadamente corrosivas presentes. Para esto hemos encontrado muy útil recubrir los equipos con una pasta fabricada con material compuestos cerámicos denominada "Belzona". Este producto se indica aquí solo a modo de ejemplo, sin ningún otro propósito y sin duda puede haber otras marcas que cumplen una tarea similar.

Dentro del tazón del equipo, en primer lugar se agrega el concentrado junto con el cloruro de calcio, el agua si la hay y el cloruro de sodio, cuando se usa. En esta etapa se agrega una fracción del carbonato de calcio, típicamente un tercio de la masa total a agregar. Se revuelve todo hasta obtener una mezcla con una buena distribución de todos los componentes. Este aspecto es crítico para la consecución de los resultados esperados aunque todavía no comienza ninguna reacción, salvo las posibles disoluciones. Enseguida y mientras esta mezcla se sigue revolviendo, se comienza a agregar el ácido sulfúrico concentrado. Las reacciones comienzan inmediatamente, principalmente la formación de sulfato de calcio a través de la reacción de ácido sulfúrico con el cloruro de calcio y con el carbonato de calcio. El precipitado de sulfato de calcio se integra dispersándose en la mezcla y formando la masa coloidal que se detalló más arriba. El carbonato de calcio produce dióxido de carbono al reaccionar con el ácido, el cual al escapar ayuda a aumentar la porosidad de la masa y el calcio del carbonato de calcio se convierte en sulfato de calcio el cual permite controlar las propiedades tixotrópicas de la masa coloidal. Para este efecto, otros compuestos tixotrópicos pueden ser empleados, como por ejemplo, el mismo sulfato de calcio en la forma de yeso u otros compuestos inertes tales como el talco, la sílice y otros silicatos.

Cuando se termina de agregar el ácido sulfúrico, ya la masa coloidal está formada y presenta una gran viscosidad, por lo cual el equipo de mezclado tiene que tener un alto torque, para que sea capaz de seguir revolviendo. La temperatura de la masa supera los 90°C y puede llegar a unos pocos grados por encima de 100°C. Los dos tercios restantes del carbonato de calcio se adicionan gradualmente mientras se está agregando el ácido sulfúrico.

Como la cantidad de oxígeno que pudo absorber la masa en este período, que no dura más de 5 minutos, dependiendo de la velocidad con la cual se adiciona el ácido, es muy pequeña, para que las reacciones se completen es necesario mantener la masa en reposo por un tiempo mucho mayor, tal como ocurre en la lixiviación en pilas de las dos invenciones anteriores ya mencionadas.

El material se vierte en un molde gracias a sus propiedades tixotrópicas. Este molde puede ser una columna de laboratorio para propósitos de estudio, un cajón si se trata de una planta piloto o una poza tan grande como se quiera para propósitos industriales. En todos los casos, el polietileno ha demostrado ser adecuado para resistir física y químicamente a la masa coloidal.

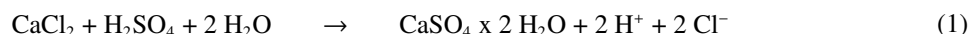
En algunos casos, la formación del gel puede requerir la adición de una cantidad de ácido menor que la estequiométrica, y esta es una práctica común; en esos casos el ácido faltante se agrega en la etapa de reposo mediante inyectores de una forma similar a como se va a regar posteriormente.

Una vez terminado el reposo, cuando la masa ha reaccionado completamente, se realiza un lavado con agua acidulada y el cobre se recupera en la solución de salida con una concentración seleccionable, ya que depende fundamentalmente del flujo de regado usado; además, aquí también es factible utilizar las técnicas de recirculación.

Aunque la realización del proceso descrito en la presente invención es independiente del mecanismo químico que realmente pueda ocurrir en el sistema, es conveniente, con el objeto de aclarar aún más los conceptos involucrados, explicar fisicoquímicamente los fenómenos novedosos que han aparecido en este descubrimiento, con la mejor visión que los autores tienen de él.

Como ya hemos dicho, las reacciones propiamente tales comienzan al momento de iniciar la adición de ácido. La primera reacción que se produce es el ataque del ácido sobre el cloruro de calcio dando lugar a sulfato de calcio o yeso el cual precipita en forma de partículas coloidales¹⁰.

La reacción que se produce en este proceso es la siguiente:



El compuesto: $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$, que también puede ser hemihidratado o deshidratado, se incorpora a la solución que forma el agua con el resto de los reactivos. Como estas partículas son muy finas y están en una gran proporción con respecto a la fase líquida, se forma un coloide que hemos llamado masa coloidal. Esta masa va creciendo a medida que se agrega más ácido sulfúrico. El ión cloro de la reacción (1), así como cualquier otro que se agregue aparte, como el del NaCl , se incorpora a la masa coloidal. Por ejemplo, un papel similar lo representaría la adición de cloruro de magnesio u otro cloruro, con la salvedad que estos compuestos no aportarían iones de sodio.

Como es evidente de la reacción (1), la formación del sulfato de calcio puede ser obtenida a partir de la adición de cualquier sulfato y no sólo como ácido sulfúrico. De hecho, ésta reacción no consume iones hidrógeno. Por ejemplo, el sulfato de sodio aportaría tanto iones sulfato como iones sodio.

La masa coloidal contiene inicialmente los siguientes iones: H^+ , Cl^- , Na^+ , Mg^{+2} y SO_4^{2-} ; a medida que transcurren las reacciones se incorporan otros debido al ataque del ácido, principalmente los iones de cobre y hierro, más las impurezas típicas de la ganga, Al^{+3} , Mn^{+2} y más Mg^{+2} .

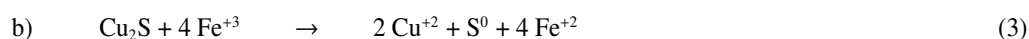
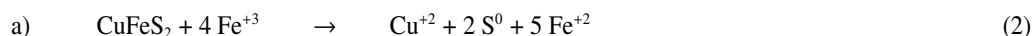
Reacciones químicas entre la masa coloidal y el concentrado de cobre

A continuación se describen las reacciones químicas que se piensa que ocurren en el proceso, tanto en el momento de la preparación de la masa coloidal como en el subsiguiente reposo. Estas reacciones se postulan de acuerdo con un balance de masas realizado para cada uno de los elementos involucrados y en base a la identificación de especies reactivas por análisis de difracción de rayos-X. Los balances de masas se realizan de acuerdo a las especies alimentadas al proceso y las concentraciones de los elementos recuperados al final de este.

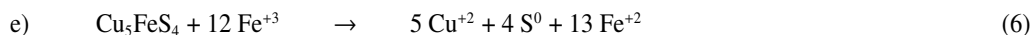
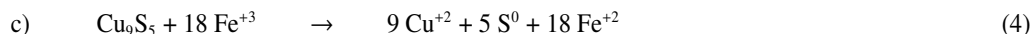
Las reacciones están escritas en forma genérica, no como reacciones globales; las ecuaciones que aquí aparecen pueden representar solo el inicio de un mecanismo más complejo.

Para las especies sulfuradas de cobre

En las dos invenciones ya citadas, se ha dejado establecido que el ión férrico es el más probable oxidante para los sulfuros de cobre. De acuerdo con esto, las reacciones para los sulfuros más comunes serían escritas como sigue:



ES 2 291 820 T3



En estas reacciones, el azufre puede también oxidarse para dar $\text{SO}_4^{=}$.

15 *Para las especies sulfuradas de hierro*



20

Reacción de cobre desde los óxidos (Ejemplo: Crisocola)



25

Reacción de hierro desde los óxidos (Ejemplo: Hematita)



30

35 *Reacción de los óxidos de la ganga*



40 donde M es: Al, Mg, Mn, etc.

Las reacciones anteriores corresponden a las posibles lixiviaciones con obtención de los metales.

45 Se ha puesto el ión férrico como el principal oxidante porque aparentemente éste es el mecanismo verdadero de la lixiviación de los sulfuros.

En el caso de la invención actual, la masa coloidal formada está incluso más concentrada en ión cloro que en el caso de las lixiviaciones en pilas y por lo tanto su efecto debería ser aún más acentuado.

50

El efecto del cloro sobre la lixiviación de los sulfuros se ha visto recientemente reafirmado por recientes investigaciones en el campo de la corrosión¹¹. En efecto, la corrosión puntiforme de un acero inoxidable en un ambiente cloruro, por ejemplo agua de mar, fue un tema que siempre estuvo sumido en el misterio. Sin embargo, últimas investigaciones han revelado que el origen de esta corrosión está en el ataque químico de las pequeñas inclusiones de sulfuro de manganeso, que quedan incluidas como consecuencia del proceso de fabricación del acero. Se ha probado que el causante de esto es el ión cloro y se entiende que este actúa por un mecanismo electroquímico; sin embargo, el mecanismo detallado del fenómeno aún no ha sido encontrado. Se espera, sin embargo, que la descripción completa de este fenómeno será descubierta en los próximos años y esa explicación será igualmente válida para la lixiviación de los sulfuros en medio cloruro, como en el caso actual.

60

Generación de ión férrico

Después de las reacciones de lixiviación, el mecanismo más importante en este sistema es la generación del ión férrico. Como se explicó largamente en las dos invenciones anteriores, nosotros hemos encontrado un medio para oxidar el ión ferroso sin necesidad de bacterias, esto es, por un mecanismo netamente químico.

65

En el caso de la invención actual se produce un mecanismo similar. La novedad en este momento es que los estudios más nuevos permiten ser más específicos con respecto a los complejos que se forman entre el cobre y el cloro y entre

ES 2 291 820 T3

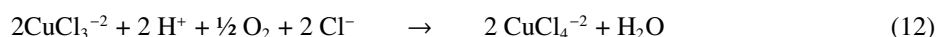
el hierro y el cloro. Esto, gracias a las recientes investigaciones que se han realizado en el campo de la especiación de las especies en sistemas acuosos¹². El mecanismo que fue descubierto originalmente y que hemos denominado, el “Efecto Cuprochlor”, puede ser descrito de la siguiente simple manera:

- Oxidación del ión cuproso a ión cúprico
- Establecimiento instantáneo del equilibrio entre los iones cúprico y ferroso para dar los iones férrico y cuproso.
- Ataque del ión férrico sobre los sulfuros de cobre
- Generación de ión cúprico por la primera reacción y de ión férrico por la segunda reacción. Y así sucesivamente.

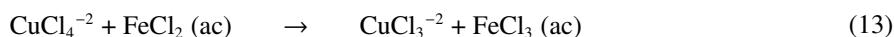
Este mecanismo es autocatalítico, ya que se cierra con la reoxidación del cuproso que aparece en la segunda reacción y la reoxidación del ferroso, producto de la lixiviación de los sulfuros. La reacción continúa sin detenerse hasta que uno de los reactivos se acaba: el ácido sulfúrico o el oxígeno.

El nuevo conocimiento de que se habla se refiere a las especies acomplejadas para el cobre y para el hierro que existen bajo las condiciones reales del gel reactivo, esto es, para una concentración de cloro de entre 100 y 200 g/l. Ahora se pueden escribir las reacciones en una forma más específica, de la siguiente manera:

1.- Para la oxidación del ión cuproso:



2.- Para el equilibrio cúprico/cuproso y férrico/ferroso:



3.- Para la lixiviación de la calcopirita (como un ejemplo)



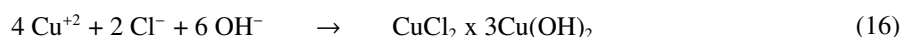
El ión CuCl_3^{-2} formado en la segunda reacción se vuelve a reoxidar en la primera reacción y el ión $\text{FeCl}_2(\text{ac})$ formado en la tercera ecuación se vuelve a reoxidar en la segunda y así regenerando el ión férrico. Con esto, la reacción se convierte en una reacción autocatalítica.

La única forma en que este mecanismo de reacciones se detenga es que se agote alguno de los reactivos de la reacción global, esto es: CuFeS_2 , H^+ u O_2 . Que se agote el sulfuro de cobre es lo que se está buscando, es el objetivo final. El ácido que se agrega en la formación de la masa coloidal, se puede agotar. Para que la reacción continúe, es necesario agregar más ácido, lo cual se realiza en este proceso agregando una solución fuertemente acidulada por medio de una aspersión. El oxígeno ingresa al sistema a través de la difusión y para esto, deben proveerse las condiciones para que ello ocurra, esto es, la masa debe ser considerablemente porosa y permeable. Si fuera necesario, una manera de solucionar esta situación es inyectando aire u oxígeno a través de la masa coloidal.

Precipitación de sales de cobre

Dada la gran cantidad de cobre que se puede recuperar a partir de los concentrados y dado el pequeño volumen relativo de líquido en la masa coloidal, es inevitable que se generen precipitados de cobre y estos dan cuenta de la mayor parte del estado del cobre en la masa coloidal, cuando las reacciones están ocurriendo. Dado además que el sistema contiene como aniones tanto el Cl^- como $\text{SO}_4^{=}$, es natural que aparezcan precipitados de cobre en ambos sistemas, según sean las condiciones de precipitación.

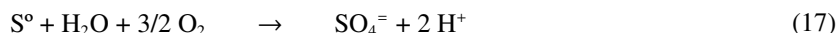
Las probables reacciones que ocurren en la formación de oxisales son las siguientes:



Evidentemente, estas reacciones ocurren cuando el pH es suficientemente alto como para que exista una alta concentración de iones OH^- y la reacción predominante dependerá de la concentración de $\text{SO}_4^{=}$ y Cl^- en el sistema.

Oxidación del azufre

Durante la experimentación se ha encontrado, por cálculos estequiométricos, que una parte del azufre, entre 10 y 20%, que es un producto de las reacciones de disolución de los sulfuros, se oxida de acuerdo con la reacción:



El azufre restante queda incorporado en el residuo sólido y puede ser recuperado mediante un solvente o por flotación.

Precipitación del ión férrico

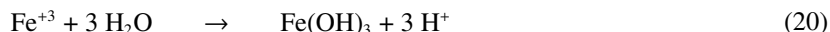
En toda la experimentación que se ha realizado, y éste es uno de los rasgos más interesantes y más relevantes del proceso, se ha encontrado que el hierro en el residuo está en la forma de una jarosita de sodio. Esta es una característica de las más importantes en el proceso, porque significa que el hierro lixiviado desde la calcopirita o de la bornita u otras especies similares no es mayoritariamente recuperado en la solución en conjunto con el cobre, sino que queda en el residuo como una especie insoluble.

La reacción que ocurre es probablemente la siguiente:



Se cree que esta reacción es posible y muy favorecida gracias a la presencia de las altas concentraciones de ión sodio proveniente del agua de mar y de la sal NaCl.

En mucho menor escala se ha encontrado también como producto precipitado el hidróxido de hierro, que se formaría de acuerdo con la reacción:



y ambas reacciones son generadoras de ácido.

Evidentemente, la realización práctica del proceso descrito en la presente invención es independiente del mecanismo químico que realmente ocurre, y toda la descripción anterior representa la mejor visión de los autores con el único objeto de explicar físicoquímicamente estos novedosos fenómenos.

Realización preferida de la invención

Prácticamente hablando, el proceso industrial producto de las reacciones descritas anteriormente, se puede describir de la siguiente manera:

En un equipo mezclador de gran torque, del mismo tipo que los utilizados en la industria alimenticia o en la industria del cemento, que puede ser continuo o por lotes, se mezclan principalmente el concentrado con agua, cloruro de calcio y carbonato de calcio, hasta obtener una suspensión líquida homogénea. A continuación se comienza a agregar ácido sulfúrico a un flujo tal que no se produzcan salpicaduras, mientras se mantiene el movimiento de mezclado; en ese momento la masa comienza a ponerse muy espesa y viscosa, esta operación continúa por algunos minutos hasta que se ha agregado todo el ácido requerido. Enseguida el material es vertido o bombeado a una poza. En la práctica existen mezcladores continuos de cemento que tienen adosada una bomba, de manera que esta etapa se puede hacer en un solo paso. Todos los equipos que estén en contacto con la mezcla coloidal deben ser recubiertos para resistir la corrosión, tal como el material compuesto Belzona mencionado con anterioridad.

Las proporciones de: (1) agua total, esto es, el agua pura agregada, más la que está contenida en la solución de cloruro de calcio, más la que está contenida en el concentrado como humedad; (2) cloro total, esto es, el cloro contenido en el agua, más el cloro contenido en la solución de cloruro de calcio, más el cloro contenido en el cloruro de sodio y (3) el ácido sulfúrico, deben ser tales que estén contenidos en un polígono del sistema ternario H_2O , Cl^- , H^+ (véase la Figura (2)). Este polígono está enmarcado por los siguientes cuatro vértices: (a) agua: 60%, cloruro: 10%, ácido sulfúrico 30%. (b) agua: 40%, cloruro: 10%, ácido sulfúrico: 50%. (c) agua 25%, cloruro 40%, ácido sulfúrico: 35% y (d) agua: 40%, cloruro: 40%, ácido sulfúrico: 20%. Donde los porcentajes son en peso del respectivo elemento.

La solución que contiene el cloruro de calcio se prepara a partir de los productos comerciales, esto es, pastillas o escamas secas o un líquido (típicamente 34% en peso), para preparar una solución líquida en concentraciones de 22 a 250 gramos de cloro por litro de solución y que satisfaga el requerimiento anterior.

La poza donde se deposita la masa coloidal es simplemente una piscina construida en el mismo terreno, recubierta con una lámina de polietileno de 1 a 4 mm de espesor, la cual soporta el material corrosivo y levemente caliente que

viene del mezclador. El tamaño de las pozas puede ser tan grande como sea necesario para obtener la producción requerida. El material se puede dejar reposando directamente a los rayos del sol, como es la práctica habitual en las pozas de evaporación solar. Sin embargo, una realización preferida consiste en colocar sobre el material reaccionante una cubierta de policarbonato, el mismo que se usa en invernaderos, en la forma de varias "V" unidas tal como en un

- 5 tejado. Los detalles de su construcción son independientes del objeto de ésta invención. El uso de este dispositivo tiene varias ventajas: en primer lugar, al producir un efecto invernadero mantiene una temperatura relativamente constante; por otra parte, los gases producidos, cuando los hay, se mantienen estancados para una posible manipulación posterior y finalmente este tejado provee una estructura fija y estable para sostener el sistema de riego con pulverizadores.
- 10 Si es necesario, cada cierto intervalo de tiempo, determinado por la experimentación, se agrega agua acidulada con ácido sulfúrico, típicamente de 200 g/L por medio de los inyectores, para suplir el ácido faltante.

- En el momento en el cual se estima o se mide que el material ha completado las reacciones de disolución de los sulfuros, se comienza el regado final, que tiene por objeto disolver los precipitados solubles de cobre. El riego tiene
- 15 que ser muy riguroso con el objeto de producir un lavado muy eficiente de la masa a fin de no dejar prácticamente nada de cobre en su interior. También, durante esta etapa de lavado, que puede durar varios días, las reacciones descritas anteriormente continúan, lo que ayuda a la mayor recuperación de cobre. La magnitud del regado, esto es, la tasa de riego y el tiempo de riego dependen de la concentración de cobre en la solución de salida que se desee. A mayor caudal de regado, o mayor el tiempo, menor será la concentración. El caso más simple consiste en obtener inmediatamente una
- 20 solución apta para una extracción por solventes directa, esto es de 4 a 6 g/l de cobre. Sin embargo, ésta concentración se puede aumentar considerablemente con menores caudales de regado o por medio de una recirculación.

- Una vez terminado el lavado, incluido el drenaje final, se recupera el cobre desde las soluciones por las prácticas habituales, esto es, normalmente por SX-EW. Sin embargo, las soluciones obtenidas en este proceso son tan
- 25 inusualmente puras que se puede aplicar una operación más directa que permita ahorrarse la etapa de extracción por solventes con el objetivo de abaratar costos. Por ejemplo, por medio de una etapa de electrorecuperación directa u otras operaciones que forman parte del bagaje metalúrgico convencional actualmente conocido.

- Después del lavado, el residuo sólido está compuesto principalmente de azufre, jarosita de sodio, la ganga remanente, otras especies menores de hierro y una pequeña fracción de sulfuros no reaccionados. Este residuo puede ser
- 30 tratado subsiguientemente para recuperar algunos elementos valiosos. Es particularmente interesante la recuperación del azufre para la fabricación de ácido sulfúrico que puede ser usado, en parte, en el mismo proceso. Un método conocido para realizar esto es extrayendo el residuo desde la poza y pasándolo por una etapa de flotación, después de diluirlo en suficiente agua¹³. Sin embargo, una forma preferida de recuperar el azufre es por medio del regado del
- 35 residuo anterior por medio de un solvente, por ejemplo, el percloroetileno. Esa operación tiene la ventaja de que no es necesario retirar el material desde la poza para continuar con su procesamiento. La solución del solvente que contiene el azufre es posteriormente evaporada para obtener el azufre cristalizado y el solvente se recupera por condensación para ser reutilizado nuevamente.

- Una vez terminado el riego con el solvente, el residuo vuelve a regarse con una solución levemente acidulada, que en general será diferente de la que se usó al comienzo, con dos objetivos. Uno es para recuperar el solvente que queda en el empapado del residuo, aprovechando el hecho de que el solvente y el agua son casi inmiscibles. El otro es para
- 40 recuperar más cobre que podría quedar aún entrañado en el interior de la masa.

- El residuo final obtenido después de las etapas anteriores puede ser descartado sin problemas ya que no tiene elementos peligrosos para el medio ambiente, i.e., el arsénico estará en la forma de arseniato férrico debido a las condiciones fuertemente oxidantes del sistema. Sin embargo, el residuo puede contener aún algunos metales preciosos, particularmente oro y plata. Si la cantidad presente de éste lo permite, pueden utilizarse varios procesos conocidos para su extracción, que son menos agresivos con el medio ambiente que el cianuro, por ejemplo, regado con tiourea.
- 45

50

Ejemplo

- Se han realizado un gran número de experiencias utilizando los conceptos descritos anteriormente, tanto en pequeñas columnas como en receptáculos de mayor tamaño, de aproximadamente de 200 kg de concentrado cada uno. A continuación se muestra un ejemplo que resume los resultados más significativos, a nuestro juicio, obtenidos de estas pruebas experimentales.
- 55

- En el cuenco de una amasadora de una capacidad nominal de 20 Kg, se agregó 5 Kg de un concentrado de alta ley de cobre, con las siguientes características químicas y mineralógicas (las cuales se muestran en la Tabla 1).
- 60

65

ES 2 291 820 T3

TABLA 1

Caracterización química y mineralógica del concentrado utilizado

CARACTERIZACION DEL CONCENTRADO		
		0149-1
		09-06-01
Cu Total	[%]	45,36
Cu Soluble	[%]	2,80
Cu como Sulfuro	[%]	42,56
Fe Total	[%]	16,50
Fe Soluble	[%]	0,80
Calcopirita	[%]	60,82
Calcosina	[%]	0,09
Digenita	[%]	28,29
Covelina	[%]	5,72
Bornita	[%]	2,36
Cobre Gris	[%]	0,07
Tenantita	[%]	0,0
Enargita	[%]	0,02
Cu Contenido Base Sulfuros de Cobre	[%]	48,56
Molibdenita	[%]	0,04
Pirita	[%]	2,60

Estos datos muestran que aproximadamente el 40% del cobre contenido está en la forma de calcopirita.

El análisis granulométrico del concentrado se muestra en la tabla 2.

TABLA 2

Análisis granulométrico del concentrado

Malla	Masa	Masa	%CuT	%CuS	%CuI
	% Parcial	% Acumulado	[%]	[%]	[%]
65 #	0,00	0,00			
100 #	1,18	1,18	36,06	2,80	33,26
200 #	15,14	16,32	40,15	1,80	38,35
-200#	83,68	100,0	46,91	1,60	45,31
Total	100,0		45,76	1,64	44,12

ES 2 291 820 T3

Este concentrado se mezcló con 800 g de cloruro de sodio, 1.350 mL de una solución de cloruro de calcio de 620 g/L de CaCl_2 y 300 g de carbonato de calcio. Después de agitar concienzudamente esta mezcla, se comenzó a adicionar ácido sulfúrico concentrado, sin detener la agitación, hasta completar 420 mL. Una vez terminada la adición del ácido, la temperatura de la masa alcanzó 85°C , formándose la masa coloidal. Esta masa, que pesó alrededor de 9,000 g, se vertió en una pequeña columna de 18 cm de diámetro y se dejó reposar. Durante el reposo y cada 7 días se agregaron 500 mL de una solución acidulada con 200 g/L de ácido sulfúrico mediante un rociador manual.

Cada cierto intervalo de tiempo, usualmente cada 7 días, se sacó una pequeña muestra sólida con el objeto de seguir la cinética de la reacción. La Figura 3 muestra los resultados obtenidos. La recuperación final de cobre fue de 94.6%, lo cual significa que la recuperación de cobre desde la calcopirita fue aproximadamente de 91,1%.

Una vez terminado el reposo, la masa completa se regó con una solución acidulada de agua de mar con 8 g/L de ácido sulfúrico.

La Tabla 3 muestra las especies presentes obtenidas por difracción de rayos-X antes y después del lavado con agua de mar. Como se puede apreciar, las especies contenidas son: sales precipitadas de cobre, calcopirita sin reaccionar, natrojarosita de sodio, sulfato de calcio y azufre. Después del lavado, las sales de cobre han desaparecido casi por completo y el resto de las especies quedan inalteradas.

TABLA 3

*Especies presentes antes y después del lavado.
Análisis por difracción de rayos X (Cualitativo)*

Material antes de Lavar	Material Lavado
$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	CuFeS_2
$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	S
CuFeS_2	$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6$
$\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_6$	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$
CaSO_4	CaSO_4
S	
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	

El análisis de la solución obtenida después del lavado se muestra en la Tabla 4.

TABLA 4

Análisis de la solución final

Elemento	Cu (g/L)	FeT (g/L)	Fe+2 (g/L)	Ac (g/L)	Cl (g/L)	Al (mg/L)	Mn (mg/L)
Concentración	6,15	0,56	0,34	4,4	21,1	13,6	0,7

Elemento	Ca (g/L)	Mg (g/L)	Si (mg/L)	Na (g/L)	K (g/L)	SO_4 (g/L)	pH	mV	densidad (g/cc)
Concentración	0,92	1,35	1,8	11,0	0,50	9,41	0,84	768	1,042

Como puede apreciarse, el análisis de Cl, Na, Mg y K, corresponde prácticamente a los análisis respectivos del agua de mar. Es decir, el concentrado ha aportado solamente algo de Al, algo de Fe y algo de silicio. Tanto el ácido como el ión sulfato son aportados por el ácido utilizado durante el lavado.

Referencias citadas

¹ **Haver**, F.P., and **Wong**, M.M., Recovery elemental sulfur from nonferrous minerals. Ferric chloride leaching of chalcopyrite concentrate. Informe de Investigaciones 7474. USBM (1971).

² **Haver**, F.P., **Baker**, R.D. and **Wong**, M.M., Improvements in ferri chloride leaching of chalcopyrite concentrate. Informe de Investigaciones 8007. USBM (1975).

³ **Hoepfner**, C., "Electrolytic production of metals". US Patent N° 507.130 (1893).

⁴ **Peacey**, J., **Jian Guo**, X., **Robles**, E., "Copper hydrometallurgy - Currents status, preliminary economics, future direction and positioning versus smelting. Proceedings Copper 2003, Hydrometallurgy Session 1-3: Pressure Leaching I. Santiago de Chile (2003).

⁵ **Johnson**, D.B., "Importance of Microbiology in the Development of Sustainable Technologies for Mineral Processing and Wastewater Treatment". Bangor Acidophile Research Team, Documents, 18 November (2003). Accesible por internet.

⁶ **Frankiewicz**, T.C. "High slurry density sulfidic mineral leaching using nitrogen dioxide" US Patent N° 4.144.310 (1979)

⁷ **Gardiner**, W. "Electrolyte for Storage Batteries" US Patent N° 1.389.750 (1921).

⁸ **Bastacky**, S. "Lead Gel Storage Battery" US Patent N° 3.711.332 (1973).

⁹ **Chiacchio**, F.J., "Perforate Retainer for Horizontal Mount Gelled-Electrolyte Cells" US Patent N° 5.114.806 (1992).

¹⁰ **Le Huynh**, **Jenkins P.**, **Ralston**, J. "The rheological properties of a copper concentrate slurry: from surface chemistry to pipeline transport" Conference Rheofuture 2002, Karlruhe (2002).

¹¹ **Ryan**, M.P., D.E. **Williams**, R.J. **Chater**, B.M. **Hutton**, D.S. **McPhail** "Why Stainless corrodes" *Nature* 415, 770-774, 14 February (2002).

¹² **Burkin**, A.R., Chemical Hydrometallurgy: Theory and Principles; Imperial College Press, London (2001).

¹³ **Lin**, H.K., "Characterization and flotation of sulfur from chalcopyrite concentrate leaching residue" J. Minerals & Materials Characterization & Engineering, Vol. 2, N°1, (2003).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para recuperar cobre en solución a partir de un concentrado de cobre mediante la preparación de una masa coloidal que tiene características de gel, que contiene sales solubles de cobre, obteniéndose la masa de la reacción de concentrados de cobre, y lavada subsiguientemente con objeto de recuperar el cobre en solución, **caracterizado** porque:

a.- el concentrado se mezcla con agua, cloruro de sodio y una solución de cloruro de calcio en agua mediante un equipo mezclador para obtener una suspensión homogénea;

b.- una vez formada la suspensión homogénea, se añade ácido sulfúrico (96% en peso) en un flujo continuo y a una velocidad tal que no se produzcan salpicaduras y sin dejar de agitar, causando que se produzcan reacciones de disolución de los sulfuros;

c.- las proporciones de:

(1) agua total, esto es, el agua pura añadida, más la que está contenida en la solución de cloruro de calcio, más la que está contenida en el concentrado como humedad;

(2) cloro total, esto es, el cloro contenido en el agua, más el cloro contenido en la solución de cloruro de calcio, más el cloro contenido en el cloruro de sodio, y

(3) el ácido sulfúrico añadido;

el agua total, el cloro total y el ácido sulfúrico añadido están contenidos en un polígono del sistema ternario H_2O , Cl^- , H_2SO_4 ; estando limitado este polígono por los siguientes cuatro vértices: (a) agua: 60%, cloro: 10%, ácido sulfúrico: 30%; (b) agua: 40%, cloro: 10%, ácido sulfúrico: 50%; (c) agua 25%, cloro 40%, ácido sulfúrico: 35%, y (d) agua: 40%, cloro: 40%, ácido sulfúrico: 20%, donde los porcentajes son en peso del elemento respectivo;

d.- la cantidad total de sodio a añadir, esto es, el sodio contenido en el agua, mas el sodio contenido en el cloruro de sodio, más el sodio contenido en la solución de cloruro de calcio es mayor o igual que el 17% del hierro contenido en el concentrado en la forma de hierro soluble y en las especies mineralógicas como calcopirita, bornita, piritita y otros;

e.- después la masa coloidal se deposita en una poza, un cajón o cualquier recipiente similar y se deja en reposo durante un tiempo comprendido entre 5 y 60 días;

f.- la masa coloidal depositada en la poza o el recipiente se lava con una solución de lavado a un flujo de 20 a 200 litros por metro cuadrado por hora, durante un tiempo comprendido entre 5 y 50 días.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende además, después de la etapa d), la siguiente etapa:

d1.- el carbonato de calcio finamente molido es añadido en una proporción de hasta el 6% en peso con respecto al concentrado de cobre para mejorar las propiedades coloidales de la masa coloidal.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el equipo usado para mezclar es de alto torque, como los usados en la industria alimenticia o del cemento.

4. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agua utilizada se selecciona de agua pura, agua industrial, aguas de desecho tratadas, agua de mar o agua salina.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la solución acuosa que contiene cloruro de calcio se forma con agua pura, agua industrial, aguas de desecho tratadas, agua de mar o agua salina.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el ácido sulfúrico es reemplazado por una solución que contiene iones sulfato y un ácido mineral que proporciona iones H^+ .

7. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el concentrado contiene al menos uno de los siguientes minerales: calcosina, digenita, covelina, bornita, calcopirita y enargita.

8. Procedimiento según cualquier reivindicación precedente, **caracterizado** porque el concentrado de cobre es reemplazado por un relave de cobre o un precipitado de cobre o cualquier material pulverulento que contenga valores de cobre.

ES 2 291 820 T3

9. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la solución de lavado es agua pura, agua industrial, aguas de desecho tratadas, agua de mar, agua salina o una solución de refino de extracción por solventes dentro del proceso.

5 10. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la solución de lavado contiene entre 0,5 y 10 g/l de cobre, entre 50 y 120 g/l de cloro y 5 a 25 g/l de acidez sulfúrica equivalente.

10 11. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la solución de lavado se forma a partir de soluciones intermedias del proceso.

12. Un procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque, una vez completada la etapa de lavado y dejada secar la masa coloidal, el sólido remanente es regado con un solvente tal como el percloroetileno para extraer el azufre elemental contenido en él.

15 13. Un procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque, una vez terminado el regado con solvente, éste es evaporado para precipitar el azufre elemental en forma de cristales.

20 14. Un procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque, una vez evaporado el solvente, éste es condensado y recuperado para ser reutilizado.

25 15. Un procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado** porque, una vez terminado el regado con solvente, el sólido remanente es tratado para obtener oro y plata por técnicas de conocimiento estándar en la metalurgia.

30

35

40

45

50

55

60

65

FIGURA 1

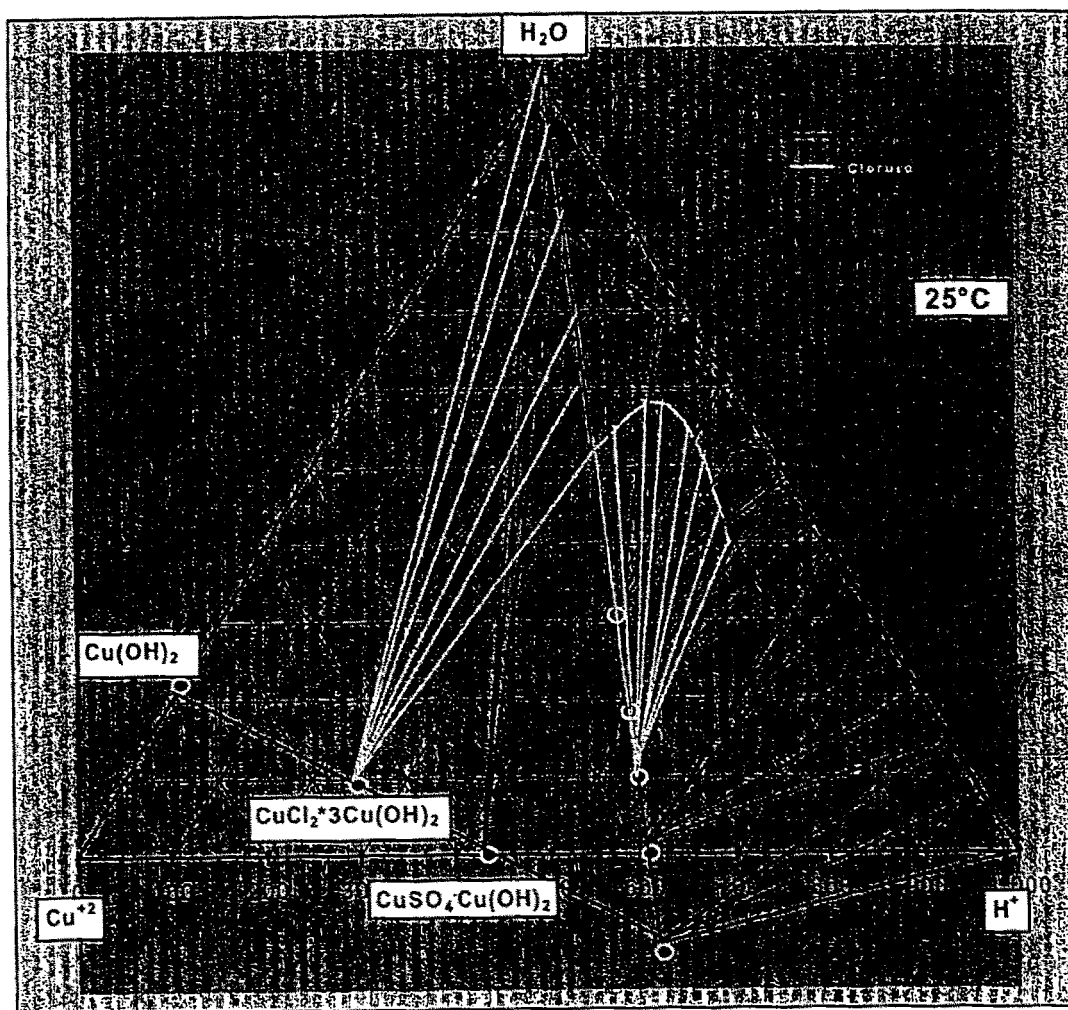


FIGURA 2

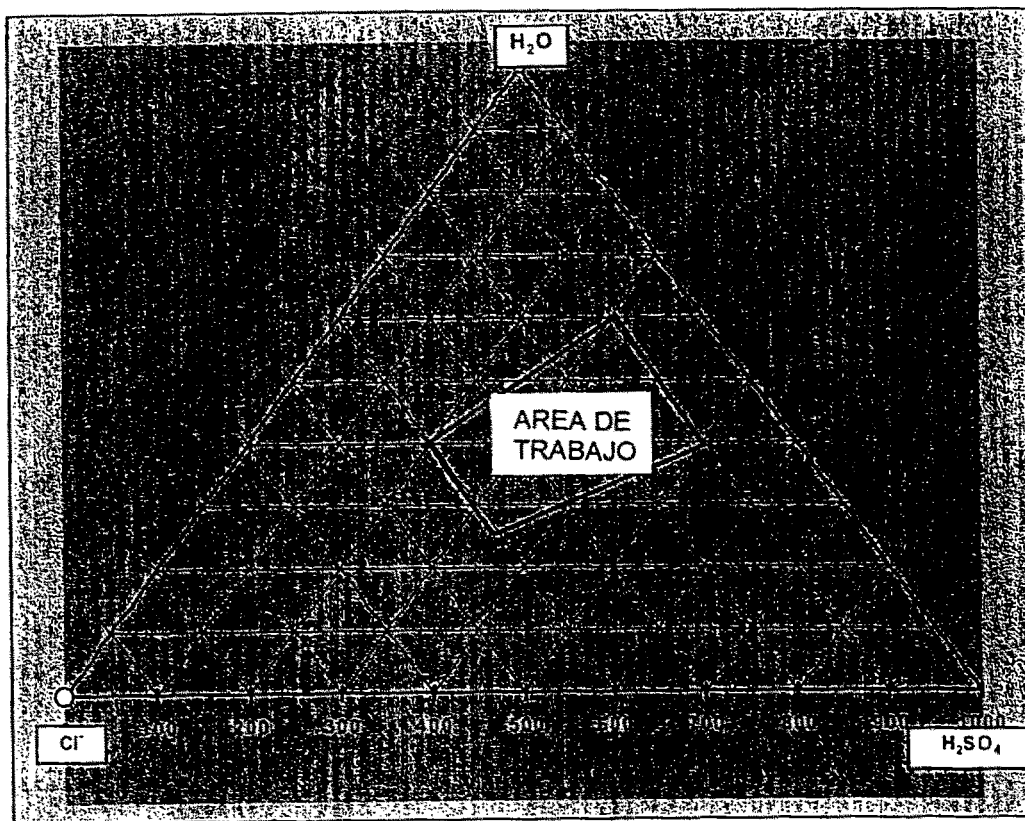


FIGURA 3

