

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 904 308**

51 Int. Cl.:

C22B 3/44 (2006.01)

C22B 3/06 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2017 PCT/IB2017/057553**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.06.2018 WO18100539**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2017 E 17817170 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.12.2021 EP 3562966**

54 Título: **Métodos para la eliminación de hierro a través de la formación de magnetita en procesos hidrometalúrgicos**

30 Prioridad:

01.12.2016 US 201662428895 P

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

04.04.2022

73 Titular/es:

**FLSMIDTH A/S (100.0%)
Vigerslev Allé 77
2500 Valby, DK**

72 Inventor/es:

**CHAIKO, DAVID JOHN;
BACZEK, FRANK y
ROCKS, SARA (SALLY)**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 904 308 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

Métodos para la eliminación de hierro a través de la formación de magnetita en procesos hidrometalúrgicos

Campo de la invención

5 Las realizaciones de la invención se refieren a procesos relacionados con el procesamiento hidrometalúrgico de suspensiones que contienen metales. En particular, las realizaciones de la invención se refieren a métodos de precipitación de hierro en procesos hidrometalúrgicos. Más particularmente, son métodos de formación de magnetita a partir de licores de lixiviación de concentrados de cobre, lateritas de níquel, concentrados de zinc y drenaje ácido de minas, como se describirá con más detalle a continuación.

Antecedentes de la invención

10 La eliminación de hierro de las disoluciones de proceso puede considerarse el quid técnico y económico del procesamiento hidrometalúrgico. Esto se debe a que se pueden generar grandes volúmenes de desechos a través de las etapas de precipitación, adicionalmente a expensas de los altos costes de los reactivos, el consumo de agua y el depósito final de desechos. Si bien es sostenible para las operaciones de lixiviación en pilas (debido a las pequeñas cantidades de hierro en tales operaciones de lixiviación en pilas), la cantidad de hierro que se puede generar durante
15 la lixiviación de calcopirita, la lixiviación de zinc y/o la lixiviación de laterita de níquel puede hacer que el tratamiento/eliminación de hierro soluble de un circuito hidrometalúrgico utilizando métodos tradicionales sea prohibitivo. En particular, el hierro (II) (es decir, Fe^{2+}) se puede acumular sustancialmente en los circuitos de lixiviación de calcopirita y en los circuitos de lixiviación en pilas, ya que las corrientes de reciclaje de refinado que provienen de los circuitos de extracción por disolvente/electrodeposición (SX/EW) no están configuradas de manera eficiente para
20 manejar o eliminar el exceso de hierro residual de manera económica.

El estado de oxidación predominante del hierro durante la lixiviación de calcopirita y la lixiviación en pilas es +2. Por consiguiente, generalmente se requeriría una costosa etapa de oxidación antes de la precipitación del hierro en tales circuitos de lixiviación. Para la lixiviación de laterita de níquel, la acumulación de hierro (III) en disolución puede requerir
25 operaciones de autoclave a alta temperatura muy costosas, y estas altas temperaturas tienden a llevar reacciones hacia la formación de especies menos deseables, como el sulfato de hierro básico y la hematita.

Por consiguiente, con el fin de hacer que ciertos métodos de lixiviación sean más económicos y/o capaces de producir productos secundarios basados en hierro más deseables (por ejemplo, magnetita), se propone aquí un método alternativo para la eliminación de hierro. Este nuevo método alternativo de eliminación de hierro puede aplicarse a la
30 lixiviación de calcopirita, así como a otras aplicaciones hidrometalúrgicas donde la eliminación de hierro es esencial (por ejemplo drenaje ácido de minas, lixiviación de zinc, lixiviación de laterita de níquel, etc.), sin limitación.

Las prácticas de eliminación de hierro del estado de la técnica generalmente implican solo un cambio de pH de dos pasos; en el cual, en una primera etapa, se puede usar piedra caliza o cal para neutralizar el ácido libre y precipitar
35 yeso y hierro como hidróxido de hierro, preferiblemente goetita. Otros metales, como el zinc (Zn), el magnesio (Mg) y el manganeso (Mn), etc., pueden precipitarse en una segunda etapa que tiene un pH superior a 9. Con estos procesos convencionales de eliminación de impurezas de dos etapas se forman hidróxidos férricos de baja densidad/área de superficie alta, que normalmente son difíciles de sedimentar y filtrar. Además, con estos procesos convencionales de eliminación de hierro en dos etapas, los metales de valor que aún están en disolución junto con los precipitados se eliminan típicamente como colas y rara vez se recuperan. Además, con estos procesos convencionales de eliminación
40 de hierro en dos etapas, todo el cobre presente en los licores tratados después de la precipitación del hierro se puede perder en los residuos y, por lo tanto, las corrientes que se seleccionan para la eliminación del hierro o que pueden tratarse adecuadamente para la eliminación del hierro son limitadas (esto es especialmente cierto para los circuitos de lixiviación de cobre). La naturaleza voluminosa de los precipitados de hidróxido férrico, el alto arrastre de agua y las pérdidas significativas de cobre hacen que la eliminación del hierro sea una tarea costosa desde una perspectiva tanto económica como medioambiental. Además, con el procesamiento convencional de remoción de hierro,
45 típicamente se necesitan grandes depósitos de residuos y con la desventaja adicional de un importante inventario de agua atrapada como especies de hierro hidratado.

En resumen, los procesos de eliminación de hierro convencionales promueven la formación de hidróxidos de hierro que filtran deficientemente, alteran el equilibrio hídrico del diagrama de flujo, coprecipitan con cobre, conducen a pérdidas de metal de valor y no proporcionan productos secundarios de hierro deseables.

50 Las siguientes referencias pueden ser relevantes para esta aplicación: patente U.S. N.º 4.150.095 A (KUNDA WASYL ET AL); WO 2007/071020 A1 (HARRIS G BRYN ET AL); CHANG Y ET AL: "Removal of iron from acidic leach liquor of lateritic nickel ore by goethite precipitate", HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, NL, vol. 101, n.º 1-2, 1 de febrero de 2010 (01-02-2010), páginas 84-87, ISSN: 0304-386X [consultado el 27-11-2009]; y HAN HAISHENG ET AL: "Magnetite precipitation for iron removal from nickel-rich solutions in hydrometallurgy process", HYDROMETALLURGY, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBLISHING CY. AMSTERDAM, NL, vol.
55 165, 22 de enero de 2016 (22-01-2016), páginas 318-322, ISSN: 0304-386X, DOI: 10.1016/J.HYDROMET.2016.01.006.

Objetos de la invención

- 5 Por lo tanto, un objeto de algunas realizaciones de la presente invención consiste en proporcionar un proceso hidrometalúrgico mejorado que pueda configurarse adecuadamente para lixiviar de manera selectiva zinc, magnesio y/o manganeso (por ejemplo, de otros metales como el cobre) de forma completa y rápida, en un proceso gradual, sin limitación.
- Un objeto adicional de algunas realizaciones de la presente invención consiste en proporcionar un proceso hidrometalúrgico mejorado que pueda proporcionar un proceso de eliminación de hierro rentable con pérdidas mínimas de cobre y volumen de residuos reducido, sin limitación.
- 10 Un objeto adicional de algunas realizaciones de la presente invención consiste en proporcionar un proceso hidrometalúrgico mejorado que implique la producción continua y/o formación continua de magnetita, en presencia de metales productivos y que puedan separarse magnéticamente fácilmente para la eliminación de hierro, y la recuperación, sin limitación.
- 15 Un objeto adicional de algunas realizaciones de la presente invención consiste en proporcionar un proceso hidrometalúrgico mejorado que use precursores solubles de cobre y hierro para precipitar magnetita, cuprita, yeso y otras fases de óxidos metálicos de licores hidrometalúrgicos, sin limitación.
- Un objeto adicional de algunas realizaciones de la presente invención consiste en proporcionar un proceso hidrometalúrgico mejorado que use donantes o aceptores de electrones para precipitar magnetita, yeso y otras fases de óxidos metálicos de licores hidrometalúrgicos, sin limitación.
- 20 Un objeto adicional de algunas realizaciones de la presente invención consiste en proporcionar un proceso hidrometalúrgico mejorado que, a través de la lixiviación gradual de un precipitado que comprende sólidos de magnetita y otros metales, pueda permitir que los metales productivos (tales como Zn y Cu) se recuperen posteriormente de manera selectiva y/o independiente a partir del precipitado (por ejemplo después de la precipitación del hierro) sin limitación.
- 25 Un objeto adicional de algunas realizaciones de la presente invención consiste en proporcionar un proceso hidrometalúrgico mejorado en el que la magnetita pueda separarse mediante una combinación de técnicas de separación por densidad y/o magnética para producir un producto de hierro comercializable, sin limitación.
- Un objeto adicional de algunas realizaciones de la presente invención consiste en proporcionar un proceso hidrometalúrgico mejorado en el que, en virtud de entornos de pH elevado (por ejemplo debido a la adición de carbonatos) y química de intercambio de electrón único, se forme una cantidad mínima de hidróxidos de hierro altamente hidratados, voluminosos, durante el proceso de eliminación de hierro, sin limitación.
- 30 Otro objeto de algunas realizaciones de la presente invención consiste en proporcionar un proceso hidrometalúrgico mejorado en el que se envíe a las colas poco más que yeso y se reduzcan las pérdidas de metal, sin limitación.
- Estos y otros objetos de la presente invención resultarán evidentes a partir de los dibujos y la descripción en el presente documento. Aunque se cree que cada objeto de la invención se obtiene mediante al menos una realización de la invención, no existe necesariamente una realización de la invención que logre todos los objetos de la invención.
- 35

Breve descripción de los dibujos

- 40 Para complementar la descripción que se está realizando y con el fin de ayudar a comprender mejor las características de la invención, a la presente especificación se adjunta un conjunto de dibujos que ilustran realizaciones preferidas no limitantes de nuevos métodos para precipitar hierro en procesos hidrometalúrgicos como parte integrante del mismo, en el que se ha representado lo siguiente con carácter ilustrativo y no limitante. Cabe señalar que los elementos que comparten características similares pueden representarse con números de referencia similares, sin limitación. Una lista no limitante de números de identificación y definiciones de los mismos aparece al final de esta descripción.
- 45 La FIG. 1 muestra un ejemplo de magnetita que puede formarse según algunas realizaciones de los métodos descritos en este documento, sin limitación. Se muestran sólidos separados magnéticamente compuestos en gran parte por magnetita.
- La FIG. 2 muestra un diagrama esquemático de un proceso hidrometalúrgico 1 según algunas realizaciones; en el que el proceso 1 comprende el paso de formación continua de productos de magnetita, cuprita, yeso y agua a partir de reactivos que incluyen disolución de lixiviación preñada (PLS) y piedra caliza o cal. En la realización mostrada en la FIG. 2, se utiliza cobre PLS 12b como reactivo. Los expertos en la técnica deben entender que el refinado 22, 122 también se puede usar en combinación con PLS 12b, 112b, o en lugar de este como reactivo, sin limitación.
- 50 La FIG. 3 representa fotografías del trabajo por lotes ejecutado según algunas realizaciones. Se empleó un proceso de eliminación de hierro por lotes, utilizando un vaso de precipitados de vidrio encamisado con una barra de agitación magnética. Como sugiere la parte derecha de la figura, a medida que el nivel de pH del reactor se incrementó gradualmente (es decir, hasta aproximadamente el nivel de pH 10 con un tiempo de residencia apropiado) se formó

magnetita, haciendo virar el contenido del reactor a un color negro oscuro. De ello se deduce que si i.) el nivel de pH de un PLS de cobre aumenta a más de aproximadamente 8,5 (por ejemplo alrededor de 9,0 y por encima de este valor), ii.) la relación molar de cobre a hierro durante la lixiviación a granel es aproximadamente 2: 3, y iii.) la mayor parte del hierro en disolución está en el estado 2+, entonces los sólidos que contienen magnetita pueden precipitarse ventajosamente a partir de la disolución y puede evitarse la formación de hidróxidos férricos engorrosos.

La FIG. 4 es un difractograma de rayos X de los sólidos producidos durante la precipitación de cobre y hierro a partir de un licor de lixiviación hidrometalúrgica sintético, según algunas realizaciones. Cabe señalar que los datos mostrados en la FIG. 4 utilizaron hidróxido de sodio para aumentar los niveles de pH. Por consiguiente, como se muestra en el difractograma, no se indica la presencia de yeso.

La FIG. 5 es un diagrama de flujo ejemplar que incorpora la eliminación de hierro 34 y la separación de magnetita 64 en un proceso 1 que implica la lixiviación hidrometalúrgica 14 de sulfuros de cobre primarios, según algunas realizaciones no limitantes. Como sugiere la realización mostrada en la FIG. 6, se puede enviar una corriente de purga de hierro 12b de disolución de lixiviación preñada (PLS) a un reactor de etapas múltiples que tiene tres cámaras (es decir, R₁, R₂, R₃). Alternativamente, aunque no se muestra explícitamente, se puede enviar una corriente de purga de hierro 12b de disolución de lixiviación preñada (PLS) a reactores separados que están dispuestos en serie. Por ejemplo, aunque no se muestra explícitamente, la corriente de purga de hierro 12b de disolución de lixiviación preñada (PLS) puede enviarse a un primer reactor (R₁), y entonces a un segundo reactor (R₂), y entonces a un tercero (R₃) reactor, sin limitación. Se puede procesar PLS 12b, en lugar del refinado 22, para reducir drásticamente el consumo de reactivo. Tales realizaciones son posibles debido a las opciones posteriores para la recuperación de cobre del residuo de óxido metálico/magnetita. Estas opciones incluyen, sin limitación, la separación magnética de los componentes de hierro y la lixiviación ácida suave secuencial de óxidos de metales productivos, tales como los óxidos de cobre y zinc.

La FIG. 6 muestra una disposición esquemática de planta piloto o de ensayo para el procesamiento de PLS de cobre/refinado según algunas realizaciones, en el que un proceso de eliminación de hierro 34 puede llevarse a un estado estable para producir magnetita de producto. El análisis de la disolución y el análisis de sólidos en estado estable se pueden realizar para productos de desbordamiento por exceso y espesantes del número de cámara del reactor de múltiples etapas/reactor número tres (R₃), sin limitación. El porcentaje de sólidos del desbordamiento por exceso y el desbordamiento por defecto del tercer reactor (R₃) también se pueden medir/monitorizar. Debe entenderse que los niveles de pH pueden medirse/monitorizarse en el reactor número uno (R₁) y dos (R₂), sin limitación. En determinadas realizaciones, la precipitación del hierro se puede realizar en una serie de reactores continuos que emplean en cada caso al menos un agitador de hélice, sin limitación.

La FIG. 7 sugiere un ejemplo de diagrama de flujo que incorpora un proceso 134 de eliminación de hierro de magnetita en un proceso 1 que implica la lixiviación hidrometalúrgica 114 de lateritas 102 de níquel, según algunas realizaciones no limitantes. En la realización mostrada en la FIG. 7, el refinado 122 y/o PLS 112b pueden enviarse a un proceso de eliminación de hierro 134 como una corriente de purga de hierro para precipitar el hierro a partir de la disolución. Los sólidos recuperados del proceso de eliminación de hierro 134 y un paso posterior 136 de separación sólido/líquido se pueden cribar magnéticamente 162 para recuperar la magnetita 166 a partir de los mismos.

La FIG. 8 muestra una disposición esquemática de la planta para el procesamiento de PLS/refinado de laterita de níquel según algunas realizaciones, en la que un proceso de eliminación de hierro 134 puede llevarse a un estado estable para producir magnetita de producto (consulte el número 168 de la FIG. 7). El análisis de la disolución y el análisis de sólidos en estado estable se pueden realizar para productos de desbordamiento por exceso y espesantes del reactor número tres (R₃), sin limitación. El porcentaje de sólidos del desbordamiento por exceso y el desbordamiento por defecto del tercer reactor (R₃) también se pueden medir/monitorizar. Debe entenderse que los niveles de pH pueden medirse/monitorizarse en el reactor número uno (R₁) y dos (R₂), sin limitación. En determinadas realizaciones, la precipitación del hierro se puede realizar en una serie de reactores continuos de acero inoxidable que pueden emplear agitadores de hélice, sin limitación.

A continuación, se describirá la invención con más detalle con referencia a dibujos junto con realizaciones ejemplares.

Sumario de la invención

La invención, según se define en la reivindicación 1, se refiere a un método para el control de hierro en un proceso hidrometalúrgico. En las reivindicaciones 2 a 12 se definen más detalles de la invención.

Descripción detallada de la invención

La siguiente descripción de las realizaciones no limitantes mostradas en los dibujos es meramente de naturaleza ejemplar y de ninguna manera pretende limitar las invenciones descritas en el presente documento, sus aplicaciones o usos.

Los inventores han desarrollado un proceso novedoso 1 que puede utilizar cobre y hierro para precipitar fases de magnetita, cuprita, yeso y óxido de metal a partir de licores hidrometalúrgicos. Mediante la lixiviación gradual del precipitado, de manera opcional, los metales productivos, como el zinc (Zn) y el cobre (Cu), pueden capturarse

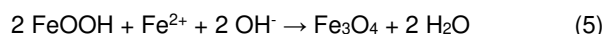
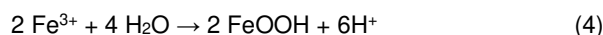
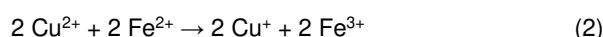
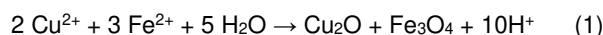
selectivamente a partir del residuo y también procesarse (véase la FIG. 5). La magnetita 68 contenida en el precipitado 38 generado durante un nuevo proceso de eliminación de hierro 34, 134 se puede separar posteriormente mediante una combinación de técnicas de separación por densidad 36 y magnética 64 para producir un producto de hierro 68 comercializable. En algunas realizaciones pueden emplearse pasos de separación por densidad múltiple 36, 46, 56, sin limitación. En realizaciones preferidas, el único material enviado a las colas es yeso 62.

El proceso de eliminación de hierro 34, 134 puede servir para eliminar los cationes a granel de la disolución mediante cambios de pH que son mucho mayores que los conocidos actualmente en la técnica (por ejemplo niveles de pH superiores a 9). Como se sugiere en las figuras (por ejemplo FIG. 6), se puede emplear la recuperación secuencial opcional 40, 50 de los metales productivos 42, 52, en la que un tipo de metal productivo se puede lixiviar cada vez, de manera gradual. La separación magnética 64 para eliminar la magnetita 68 puede ocurrir en cualquier punto o puntos dentro del proceso 1, 100 después de la eliminación del hierro (paso de precipitación 34, 134); sin embargo, preferiblemente ocurre hacia el final del proceso 1, 100; por ejemplo después de la recuperación selectiva opcional 40, 50 de metales productivos 42, 52 (véase la FIG. 5).

Como se sugiere en las figuras, se puede emplear un proceso continuo de formación de magnetita. Por ejemplo, la magnetita puede formarse de manera continua con el fin de eliminar económicamente el hierro de la disolución de lixiviación preñada de la lixiviación de calcopirita (PLS). El hierro se puede eliminar de la PLS de calcopirita mientras: i.) se recupera el cobre como una fase soluble en ácido y/o ii.) se forma magnetita como la única fase de hierro para una fácil separación, sin limitación.

Los beneficios de este proceso sobre la precipitación con hidróxido de hierro convencional son numerosos. Por ejemplo, sin limitación, se puede producir un producto de hierro comercializable, denso y fácilmente separable/filtrable. Además, se puede producir un producto de cobre recuperable (es decir, con la corriente de eliminación de hierro), lo que da como resultado pérdidas de cobre insignificantes en comparación con los procesos actuales del estado de la técnica. Además, con las realizaciones de la presente invención, puede que no haya necesidad de un oxidante externo (lo que reduce, por lo tanto, los costes en reactivos). Por último, existe la posibilidad de que los métodos, sistemas y diagramas de flujo descritos en el presente documento puedan eventualmente reemplazar los sistemas convencionales de extracción con disolvente (SX).

La química implicada en las realizaciones preferidas es preferiblemente la siguiente. Cobre (Cu^{2+}) y hierro (Fe^{2+}) reaccionan entre sí para formar goethita (FeOOH), que además reacciona con Fe^{2+} para dar el producto magnetita (Fe_3O_4). Durante el proceso también se puede producir cuprita (Cu_2O). La estequiometría ideal se puede encontrar en la Ecuación (1) a continuación. Se pueden encontrar detalles químicos adicionales en las Ecuaciones (2) a (5). Si no hay suficiente OH^- en una realización particular, entonces puede aplicarse la Ecuación (6). Si no hay suficiente Fe^{2+} en una realización particular, entonces puede estar presente goethita residual en el producto de hierro.



Según algunas realizaciones preferidas, como se muestra en el diagrama de flujo representado en la FIG. 5, se puede proporcionar un proceso hidrometalúrgico 1. El proceso hidrometalúrgico 1 proporcionado puede comprender una primera etapa 10, una segunda etapa 20, una tercera etapa 30, una cuarta etapa 40, una quinta etapa 50 y una sexta etapa 60. La primera etapa 10 puede comprender la alimentación de una suspensión, tal como un concentrado de cobre 2 y los reactivos necesarios a una parte de lixiviación 14 del circuito 10, donde se produce la lixiviación. La suspensión que comprende disolución de lixiviación preñada (PLS) y partículas de residuo de lixiviación que salen del paso de lixiviación 14 puede sufrir entonces un paso 16 de separación sólido/líquido, en el que el residuo de lixiviación y otros sólidos 18 pueden eliminarse. Los sólidos/residuos de lixiviación 18 separados pueden someterse a un proceso de recuperación de metales preciosos por separado, sin limitación. La solución de lixiviación preñada rica en cobre (PLS) que sale del paso 16 de separación sólido/líquido puede dividirse en dos corrientes: una primera corriente de PLS 12a que puede entrar en la segunda etapa 20, y una segunda corriente de PLS 12b que puede entrar en la tercera etapa 30. La primera corriente de PLS 12a puede comprender la mayor parte de los líquidos (es decir, más del 50% de los líquidos) que salen del paso de separación sólido/líquido 16 de la primera etapa 10. La segunda corriente de PLS 12b puede comprender una corriente de purga de impurezas que representa una pequeña fracción de la PLS total producida a partir de la lixiviación 14, sin limitación. La primera corriente de PLS 12a puede entrar en un paso 24 de extracción con disolvente (SX). El electrolito que sale del paso 24 de extracción con disolvente (SX) se puede someter entonces a la posterior electrodeposición 26 para producir el cátodo de cobre 28, sin limitación.

La segunda corriente de PLS 12b puede entrar en un paso 34 del proceso de eliminación de hierro de magnetita de la tercera etapa 30. Los detalles de una realización preferida del paso 34 de eliminación de hierro de la tercera etapa 30 se pueden encontrar en la FIG. 6 y en las Ecuaciones 1-5 anteriores, sin limitación. Puede seguir un paso 36 de separación sólido/líquido, creando una corriente de fracción de sólidos 38 y una corriente de líquidos 32. La corriente de líquidos 32 puede comprender principalmente agua de proceso reciclable que tiene un nivel de pH elevado (por ejemplo pH 8-10+). Por ejemplo, la corriente de líquidos 32 puede comprender agua de proceso con un pH de aproximadamente 9 o superior, sin limitación. La corriente de sólidos 38 puede entrar en una cuarta etapa 40 y someterse a una recuperación de metal de valor. Como se muestra, puede emplearse un primer paso 44 de recuperación de metal base. Según algunas realizaciones preferidas, el primer paso 44 de recuperación del metal base puede comprender un proceso de eliminación de zinc (Zn) en el que el zinc (y/u otros metales que incluyen, entre otros, magnesio y manganeso) se pueden lixiviar en disolución a un pH superior a alrededor de 5, sin limitación. Se puede usar un paso 46 de separación sólido/líquido subsiguiente para separar los metales de valor (por ejemplo, licor 42 de lixiviación preñada de zinc) de los residuos sólidos 48 del primer paso 44 de recuperación del metal base. Los residuos 48 pueden entrar en la quinta etapa 50 y someterse a un segundo paso 54 de recuperación de metal base, como se muestra, sin limitación. Por ejemplo, el segundo paso 54 de recuperación de metal base puede comprender un paso de recuperación de cobre (Cu), en el que el cobre se puede lixiviar en disolución a un pH menor que aproximadamente 4 (pero mayor que aproximadamente 0,5), sin limitación. Puede usarse un paso posterior de separación sólido/líquido 56 para separar el segundo metal de valor (por ejemplo, licor de lixiviación preñado de cobre 52) de los residuos sólidos 58 del segundo paso de recuperación de metal base 54. La fracción de sólidos 58 puede seguir en un paso de recuperación de magnetita 64, en el que un imán (por ejemplo un cinturón magnético, clasificador magnético o similar) puede separar la magnetita 68 de las colas 62. En algunas realizaciones preferidas, el paso 64 de recuperación de magnetita puede comprender, sin limitación, un paso de separación magnética para recuperar magnetita 68. El material remanente puede comprender sustancialmente yeso 62, que puede enviarse a un sitio de eliminación de residuos, sin limitación.

Ejemplo

A continuación se muestra un ejemplo de procesamiento de magnetita según una realización particular de la invención. El propósito del ensayo era producir magnetita y cuprita como productos sólidos a partir de licor hidrometalúrgico sintético.

El experimento se realizó proporcionando una disolución de 5,2 g de L^{-1} Cu y 8 g de L^{-1} Fe (II) y pH 2,8. La disolución se colocó en un vaso de precipitados agitado magnéticamente. El pH se ajustó gradualmente durante un período de treinta minutos con la adición de carbonato de sodio, para alcanzar un pH final de 9,9. La temperatura del sistema se aumentó gradualmente desde la temperatura ambiente (20°C) hasta alcanzar 50°C después de 20 minutos, y después se dejó descender gradualmente a temperatura ambiente (20°C) durante el resto del experimento.

Los resultados del experimento fueron los siguientes. El hierro y el cobre se eliminaron completamente de la disolución para formar un precipitado negro denso. El análisis del licor final por ICP-AES indicaba que el cobre y el hierro, si estaban presentes, se encontraban por debajo de los niveles de detección (aproximadamente menos de aproximadamente 0,008 ppm de Cu y de manera estimativa menos de aproximadamente 0,02 ppm de Fe). Debido a que se usó carbonato de sodio como base en este ejemplo, no se formaron productos secundarios sólidos (por ejemplo, como yeso) en esta reacción. Otras pruebas (fuera del alcance de este ejemplo) han indicado que la química puede tan efectiva como el uso de piedra caliza, cal, cáustica u otras bases en lugar de carbonato de sodio.

Un examen del producto sólido por difracción de rayos X (XRD) encontró que solo estaban presentes magnetita y cuprita (Cu_2O) (véase Tabla 1, FIG. 5). Se cree que la cuprita se forma por reducción de cobre (II) y formación de hierro (III). La relación molar Cu/Fe en los sólidos prevista por la XRD es más alta de lo esperado, lo que indica que algunos óxidos de hierro amorfos pueden estar presentes en los sólidos que no son visibles por XRD. La proporción ideal de Cu (II) respecto a Fe (II) en ausencia de un oxidante externo es aproximadamente 1: 1,5. Este ejemplo utilizó una relación 1: 1,8 de Cu (II) a Fe (II). Por lo tanto, el exceso de hierro probablemente formaba un óxido de hierro (II) amorfo. En un sistema ideal, la proporción necesaria de hierro (II) a hierro (III) para crear magnetita podría mantenerse mediante la combinación de cobre (II) y un oxidante como un gas que contiene O_2 .

Tabla 1. La composición del residuo sólido por difracción de rayos X indica que solo hay dos fases presentes: magnetita y cuprita.

Fase	Porcentaje en peso
Magnetita	77
Cuprita	23

En la FIG. 5 se proporciona un ejemplo de diagrama de flujo para la implementación del proceso 34 de eliminación de hierro de magnetita en la lixiviación de concentrados de sulfuro de cobre primario. Según algunas realizaciones preferidas, el concentrado de cobre 2 puede procesarse en una primera etapa 10 para formar una solución de lixiviación preñada (PLS). El licor de lixiviación preñado se puede dividir, como se muestra, con una corriente de purga de impurezas 12b de PLS que fluye a las etapas tercera 30, cuarta 40, quinta 50 y sexta 60, sin limitación. La corriente de purga de impurezas 12b puede representar menos del 50% de la PLS a granel que fluye a un circuito de extracción con disolvente 24/electrodeposición 26. La tercera etapa 30 puede comprender un proceso de eliminación de hierro 34 que está configurado para eliminar selectivamente el hierro en forma de sólidos precipitados que comprenden magnetita 68 y otros metales base. En una cuarta etapa 40, se puede lixiviar 44 un metal de valor (por ejemplo zinc) de los sólidos precipitados y en disolución como un PLS 42. Los sólidos residuales de lixiviación 48 de la cuarta etapa 40 pueden entrar en la quinta etapa 50, donde se puede lixiviar otro metal de valor (por ejemplo cobre) 54 de los sólidos 48 que salen de la cuarta etapa 40. El segundo metal de valor puede entrar en disolución como una PLS 52 que puede combinarse con una corriente de PLS a granel 12a o procesarse por separado. Los sólidos 58 que salen de la quinta etapa 50 pueden entrar en una etapa de eliminación de magnetita 64 de la sexta etapa 60. El paso de eliminación de magnetita 64 puede comprender técnicas de separación magnética que sirven para facilitar la eliminación de magnetita 68 de los residuos de yeso 62, sin limitación.

Una mayor parte 12a de la PLS puede viajar a un circuito SX/EW 24, 26 y, aunque no se muestra expresamente, los productos 52 de cobre pueden combinarse con esta con la corriente. Los metales disueltos en la corriente de purga de impurezas 12b se precipitan como magnetita 66 y otros óxidos metálicos. Después de un paso 36 de separación sólido/líquido, el agua limpia básica 38 se puede reciclar a uno o más reactores (R_1 , R_2 , R_3) dentro del proceso de eliminación de hierro 34. Los sólidos 38 obtenidos a través del proceso de eliminación de hierro 34 se pueden someter a una lixiviación selectiva con la corriente utilizando cambios de pH graduales como se muestra. Algunos de los sólidos 38 recuperados a partir de la separación sólido/líquido 36 pueden reciclarse a uno o más reactores (R_1 , R_2 , R_3) dentro del proceso de eliminación de hierro 34 con fines de siembra, sin limitación.

El óxido de zinc (así como otros óxidos, incluidos Mn, Mg, etc.) se puede disolver a un pH superior a 5 (por ejemplo entre 5 y 7; $5 < \text{pH} < 7$) en un primer paso 44 de recuperación del metal de valor base, con el fin de generar una primera PLS de metal de valor 48 (por ejemplo, una PLS de zinc como se muestra). La PLS de metal de valor 48 puede purificarse mediante extracción con disolvente (SX), seguida de electrodeposición; o la PLS 48 puede usarse para la producción de carbonato de zinc puro (no mostrado). Los sólidos 48 de un paso posterior 46 de separación sólido/líquido (después del paso 44 de recuperación del metal base) pueden lavarse a un pH menor que 4 (es decir, $0,5 < \text{pH} < 4$), en un paso 54 posterior de recuperación del metal base. El paso posterior 54 de recuperación de metal base puede comprender, por ejemplo, un paso de recuperación de cobre, en el que la cuprita se disuelve en disolución, sin limitación. La suspensión 58 del segundo paso 54 de recuperación de metal base se puede someter a un paso 56 de separación sólido/líquido, por ejemplo, para producir un licor 52 rico en cobre como se muestra. En algunas realizaciones, el licor 52 rico en cobre producido en la quinta etapa 50 del proceso 1 puede combinarse con la corriente de PLS original 12a que entra en los circuitos 24, 26 de cobre SX/EW, sin limitación. Los sólidos 58 del paso 56 de separación sólido/líquido se pueden someter entonces a una separación 64 magnética, por ejemplo, para extraer magnetita 66 limpia a partir de los mismos. El residuo 62 restante del paso 64 de recuperación de magnetita puede comprender principalmente yeso 62 y puede enviarse a un depósito de residuos o procesarse adicionalmente, sin limitación.

En algunas realizaciones se prevé que un diagrama de flujo podría tratar el refinado 22, 122 en oposición a una disolución de lixiviación preñada (PLS) 12b, 112b, sin limitación. En algunas realizaciones se prevé que un diagrama de flujo podría tratar conjuntamente tanto el refinado 22, 122 como la disolución de lixiviación preñada (PLS) 12b, 112b, al mismo tiempo, sin limitación. En algunas realizaciones, aunque no se muestran, partes de los diagramas de flujo mostrados en las FIGS. 5-8 también podrían usarse para procesar refinado producido a partir de operaciones de lixiviación de zinc, drenaje ácido de minas y/u otros licores donde la eliminación de hierro puede ser necesaria, sin limitación.

Debería darse a conocer que las características, procesos y beneficios particulares que se muestran y describen aquí en detalle son de naturaleza puramente ejemplar y no deberían limitar el alcance de la invención. Por ejemplo, para circuitos de lixiviación de concentrado de cobre, se puede borbotear oxígeno (O_2) en el primer reactor (R_1) del proceso de eliminación de hierro 34, con el fin de promover una relación 1: 2 de Fe (II) a Fe (III), sin limitación. A niveles de pH superiores a 4, donde están presentes Fe (II) y Cu (II), normalmente se produce Cu (I) y Fe (III) y, por lo tanto, puede que no sea necesario borbotear oxígeno (O_2) en el primer reactor (R_1). Para las realizaciones en las que se usa refinado 22 en un proceso de eliminación de hierro 34 dentro de una planta de procesamiento de concentrado de cobre 2 (ya sea solo o en combinación con PLS 12b rico en cobre), puede ser necesario aumentar la cantidad de oxígeno y/o la cantidad agente base agregado al primer reactor (R_1), porque la corriente de alimentación entrante 22, 112b al proceso de eliminación de hierro 34 puede tener un menor contenido en cobre y/o un menor pH, sin limitación. Como se sugiere en la FIG. 8, para las realizaciones que están adaptadas para procesar lateritas de níquel 102 puede ser necesario agregar un agente reductor (en lugar de oxígeno) al primer reactor (R_1), porque la alimentación 112b entrante al proceso 134 de eliminación de hierro puede estar compuesta principalmente de hierro en el estado +3 (es decir, Fe (III)). Por consiguiente, se puede emplear un agente reductor según sea necesario para asegurar que la relación molar de hierro (II) a hierro (III) sea cercana a 1: 2 para que la química propuesta funcione mejor.

Identificadores numerales de referencia

	1,100	Proceso hidrometalúrgico
	2, 102	Suspensión de alimentación (por ejemplo, concentrado, concentrado de sulfuro metálico, concentrado de cobre)
5	10, 110	Primera etapa (por ejemplo circuito de lixiviación primario)
	12a, 112a	Fracción de líquidos 1, primera corriente de disolución de lixiviación preñada (PLS) (por ejemplo corriente a granel @ > 50%)
	12b, 112b	Fracción de líquidos 2, segunda corriente de disolución de lixiviación preñada (PLS) (por ejemplo corriente de purga @ < 50%)
10	14, 114	Paso de lixiviación (por ejemplo lixiviación en tina, lixiviación en pilas)
	16, 116	Paso de separación sólido/líquido (por ejemplo, espesante)
	18, 118	Fracción de sólidos (por ejemplo, residuo de lixiviación)
	20, 120	Segunda etapa (por ejemplo, circuito de extracción con disolvente)
	22, 122	Corriente de refinado
15	24, 124	Paso de extracción con disolvente
	26, 126	Paso de electrodeposición (mostrado como opcional en la FIG.7)
	28, 128	Cátodo/metall de valor a granel (por ejemplo, cobre, níquel, hidróxido de níquel, carbonato de níquel)
	30, 130	Tercera etapa (por ejemplo, circuito de eliminación de hierro)
	32, 132	Fracción de líquidos (por ejemplo, corriente limpia de agua de proceso para reciclar)
20	34, 134	Paso de eliminación de hierro (por ejemplo precipitación de hierro)
	36, 136	Paso de separación sólido/líquido (por ejemplo espesante)
	38, 138	Fracción de sólidos (por ejemplo sólidos precipitados que contienen hierro)
	40	Cuarta etapa (por ejemplo primeros pasos/circuito de recuperación de metal de valor)
	42	Fracción de líquidos (por ejemplo PLS del primer metal de valor)
25	44	Primer paso de recuperación de metal de valor (por ejemplo paso de lixiviación de zinc)
	46	Paso de separación sólido/líquido (por ejemplo espesante)
	48	Fracción de sólidos (por ejemplo residuo de lixiviación sustancialmente exento de zinc)
	50	Quinta etapa (por ejemplo pasos/circuito de recuperación de segundo metal de valor)
	52	Fracción de líquidos (por ejemplo PLS del segundo metal de valor)
30	54	Paso de recuperación del segundo metal de valor (por ejemplo paso de lixiviación de cobre)
	56	Paso de separación sólido/líquido (por ejemplo espesante)
	58	Fracción de sólidos (por ejemplo residuo de lixiviación sustancialmente exento de cobre y zinc)
	60, 160	Sexta etapa (por ejemplo circuito de recuperación de magnetita)
	62, 162	Fracción de sólidos (por ejemplo colas sustancialmente de cobre, zinc y yeso exento de magnetita)
35	64, 164	Paso de separación magnética
	68, 168	Magnetita

REIVINDICACIONES

1. Un método para el control de hierro en un proceso de lixiviación hidrometalúrgico (1) que comprende los pasos de:
 - lixiviación (14, 114) de una suspensión de alimentación (2, 102);
 - formación de una disolución de lixiviación preñada (12a, 12b; 112a, 112b);
- 5 eliminación de un primer residuo de lixiviación (18, 118) de la disolución de lixiviación preñada (12a, 12b); y
 - envío de una porción (12b, 112b) de la disolución de lixiviación preñada (12a, 12b) y/o del refinado (22, 122) producido a partir de la misma a un proceso de eliminación de hierro (34, 134); en el que el proceso de eliminación de hierro (34, 134) comprende:
 - 10 procesamiento secuencial de la disolución de lixiviación preñada (12a, 12b) y/o del refinado (22, 122) producido a partir de la misma en un primer reactor (R₁), un segundo reactor (R₂), y un tercer reactor (R₃);
 - mantenimiento de un nivel de pH del primer reactor (R₁) en el rango de 4-5 en virtud de la adición de una primera base;
 - mantenimiento de un nivel de pH del segundo (R₂) y/o tercer (R₃) reactor superior a 8,5 en virtud de una segunda base; y
 - 15 formación de sólidos (46) que comprenden magnetita (68);
 - realización de un paso de separación sólidos/líquido (36) después del proceso de eliminación de hierro (34, 134); y
 - realización de un paso de separación magnética (64) para eliminar la magnetita (68) de dichos sólidos que comprenden magnetita (68).
- 20 2. El método de la reivindicación 1, que comprende además el paso de control, el paso de lixiviación (14, 114) de una suspensión de alimentación (2, 102) de manera que la relación molar de cobre (Cu) a hierro (Fe) sea aproximadamente 2:3.
3. El método de la reivindicación 1, que comprende además el paso de adición de oxígeno al primer reactor (R₁).
4. El método de la reivindicación 3, en el que la suspensión de alimentación (2, 102) comprende un concentrado de cobre formado a partir de calcopirita.
- 25 5. El método de la reivindicación 1, que comprende además el paso de lixiviación (44) de un primer metal de valor a partir de los sólidos (46) que comprenden magnetita (68) para eliminar un primer metal de valor antes del paso de realización de un paso de separación magnética (64) para eliminar magnetita (68).
6. El método de la reivindicación 5, en el que el primer metal de valor comprende zinc, magnesio y/o manganeso.
7. El método de la reivindicación 5, que comprende además el paso de lixiviación (54) de un segundo metal de valor a partir de los sólidos (46) que comprenden magnetita (68) para eliminar un segundo metal de valor antes del paso de realización de un paso de separación magnética (64) para eliminar magnetita (68), y después del paso de lixiviación (44) un primer metal de valor.
- 30 8. El método de la reivindicación 7, en el que el primer metal de valor comprende zinc, magnesio y/o manganeso en disolución, y en el que el segundo metal de valor comprende cobre en disolución.
9. El método según la reivindicación 8, en el que el cobre en disolución se combina con una porción (12a, 112a) de la disolución de lixiviación preñada (12a, 12b; 112a, 112b) que entra en un sistema de extracción con disolvente (24, 124).
10. El método de la reivindicación 7, en el que el paso de lixiviación (44) de un primer metal de valor se realiza a un nivel de pH superior a 5, y en el que el paso de lixiviación (54) de un segundo metal de valor se realiza a un nivel de pH inferior a 4 y superior a 0,5.
- 40 11. El método de la reivindicación 1, en el que la suspensión de alimentación (102) comprende una laterita de níquel.
12. El método de la reivindicación 1, que comprende además el paso de adición de un reductor al primer reactor (R₁).



FIGURA 1



FIGURA 2

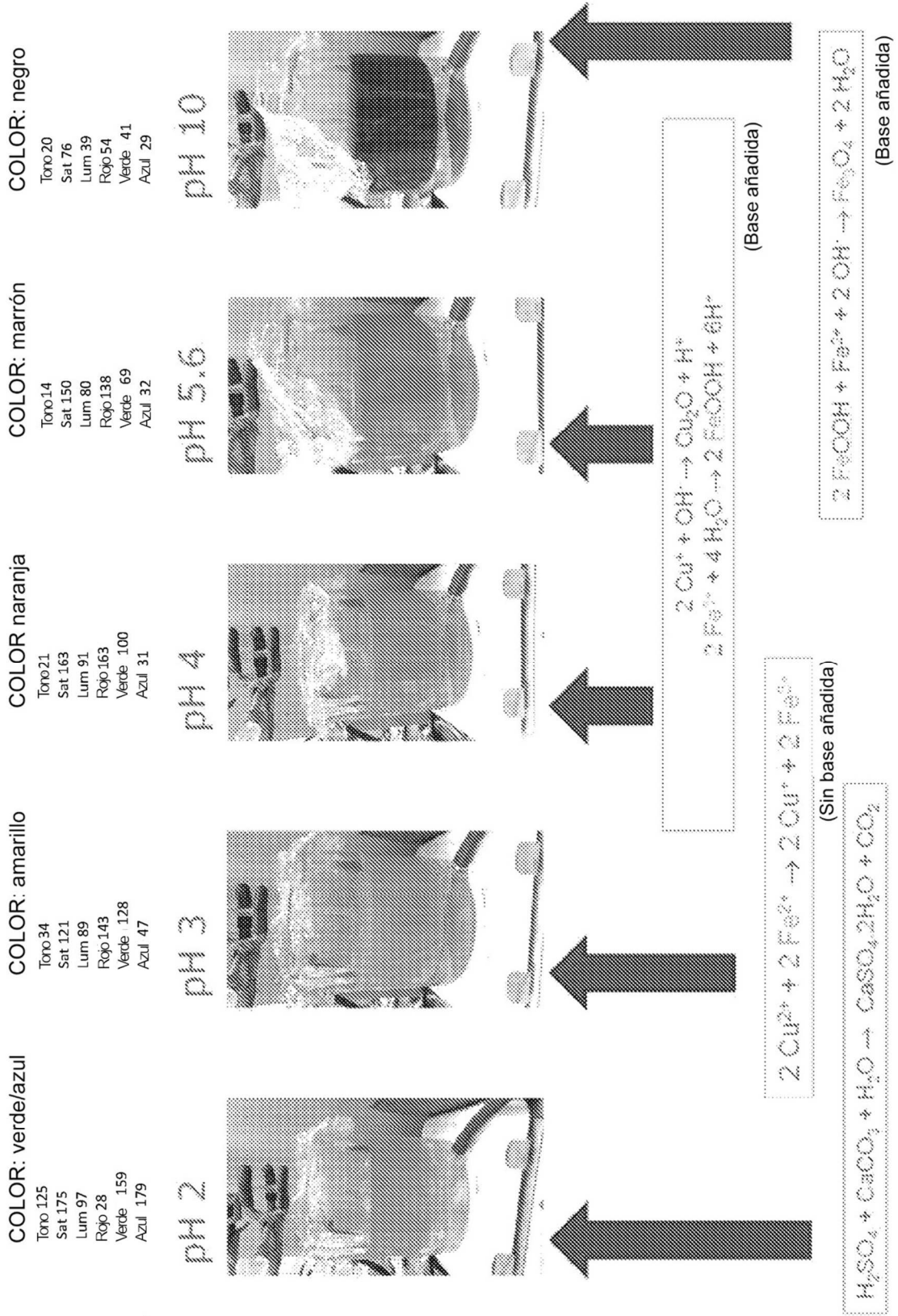


FIGURA 3

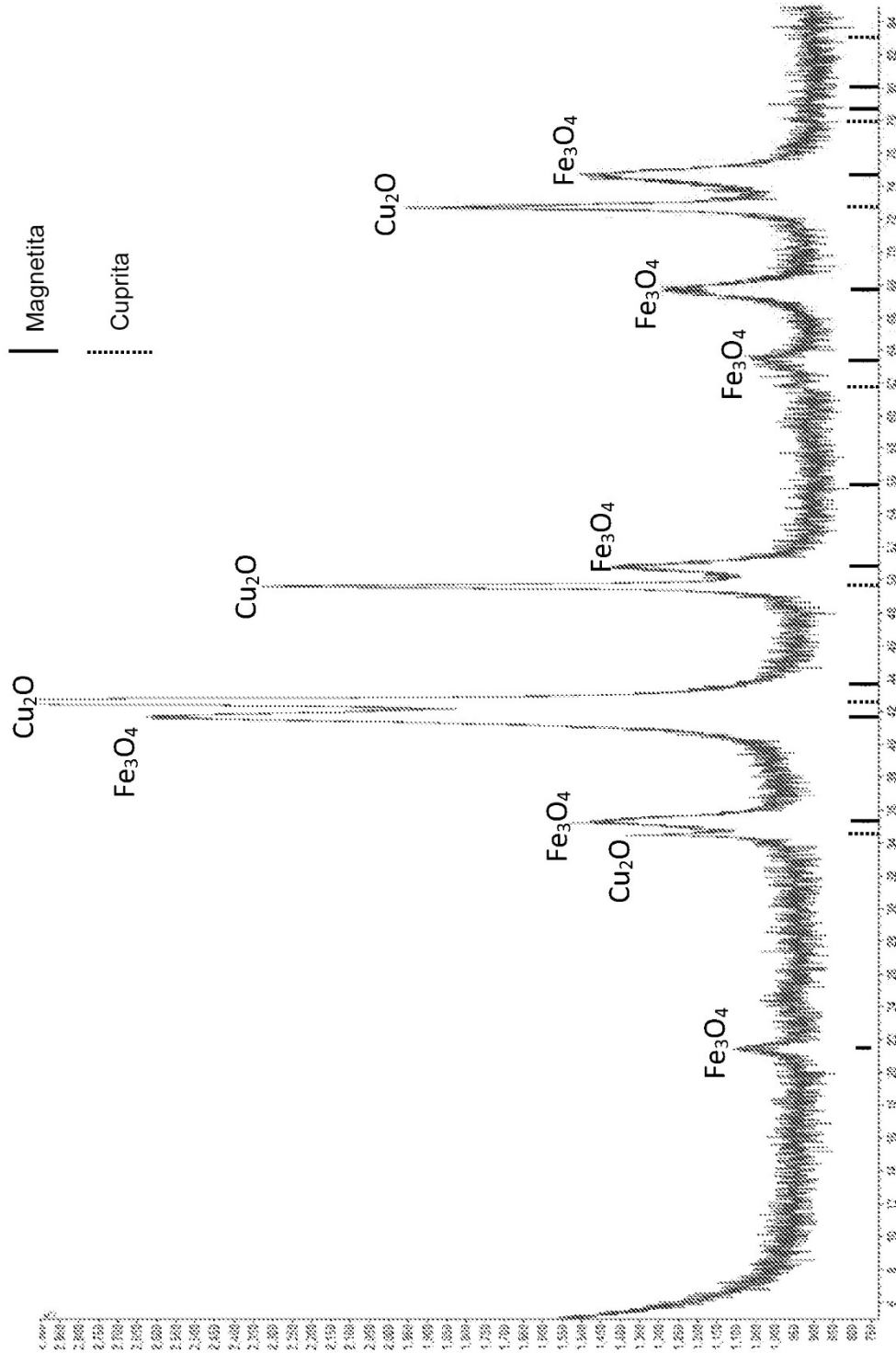


FIGURA 4

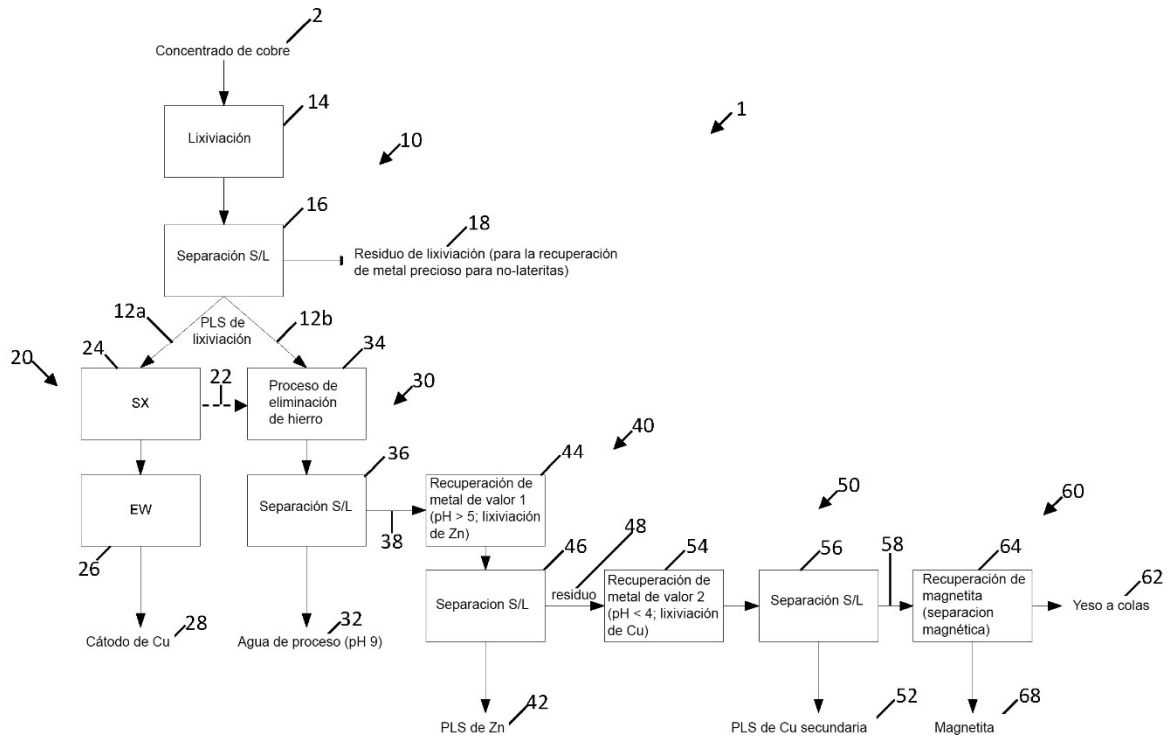


FIGURA 5

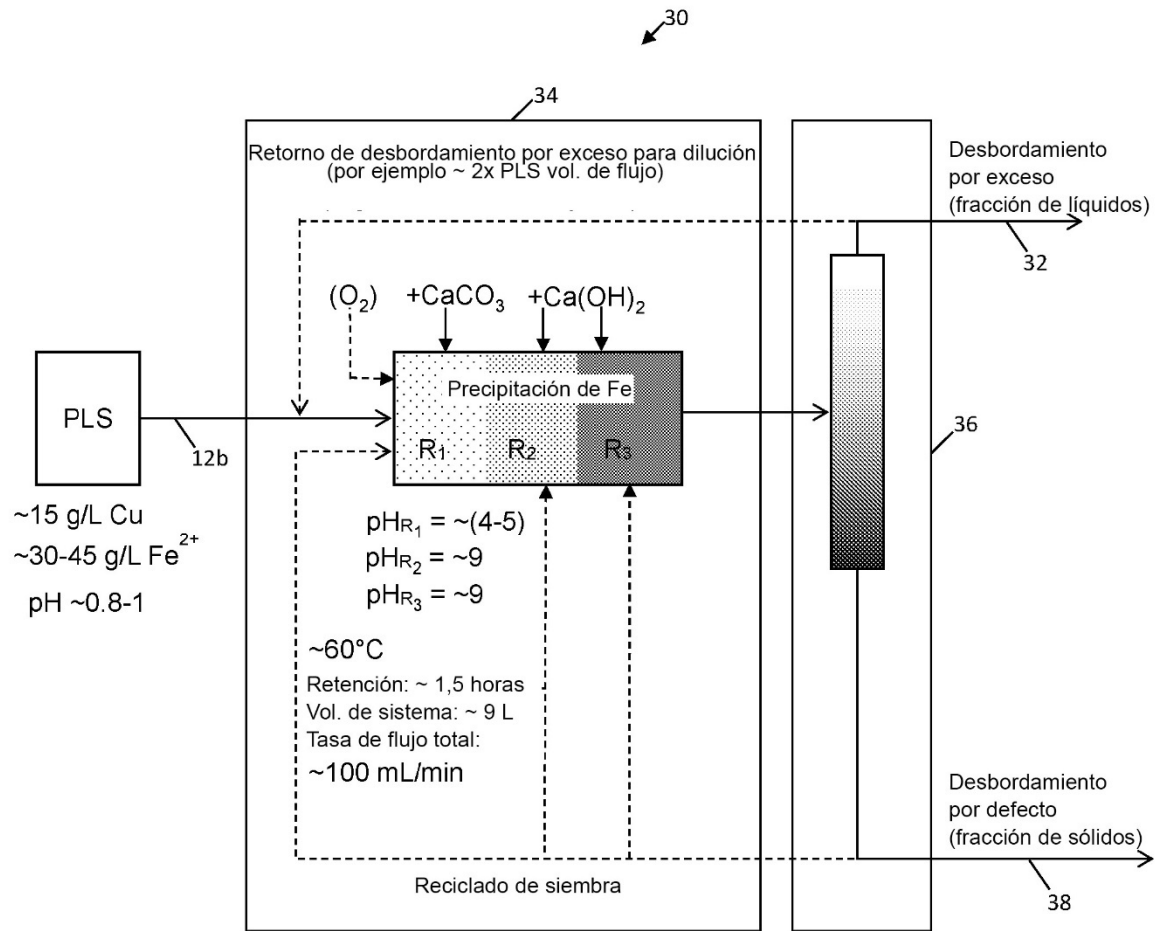


FIGURA 6

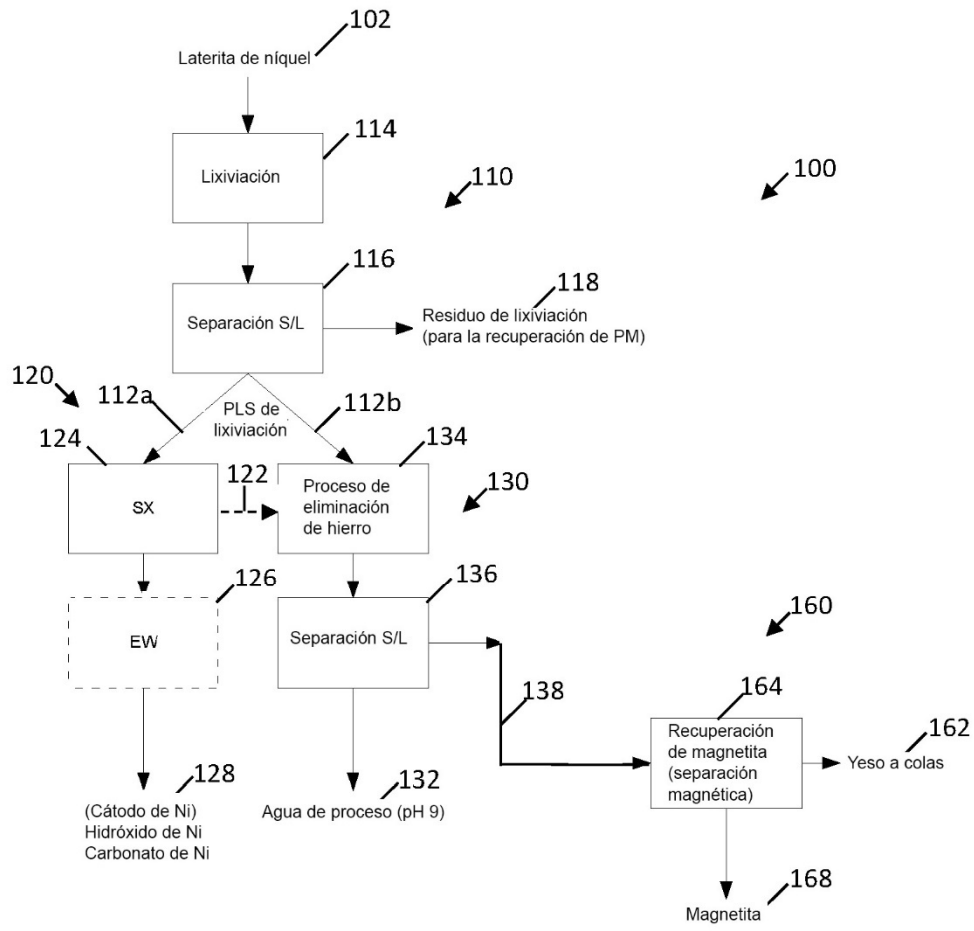


FIGURA 7

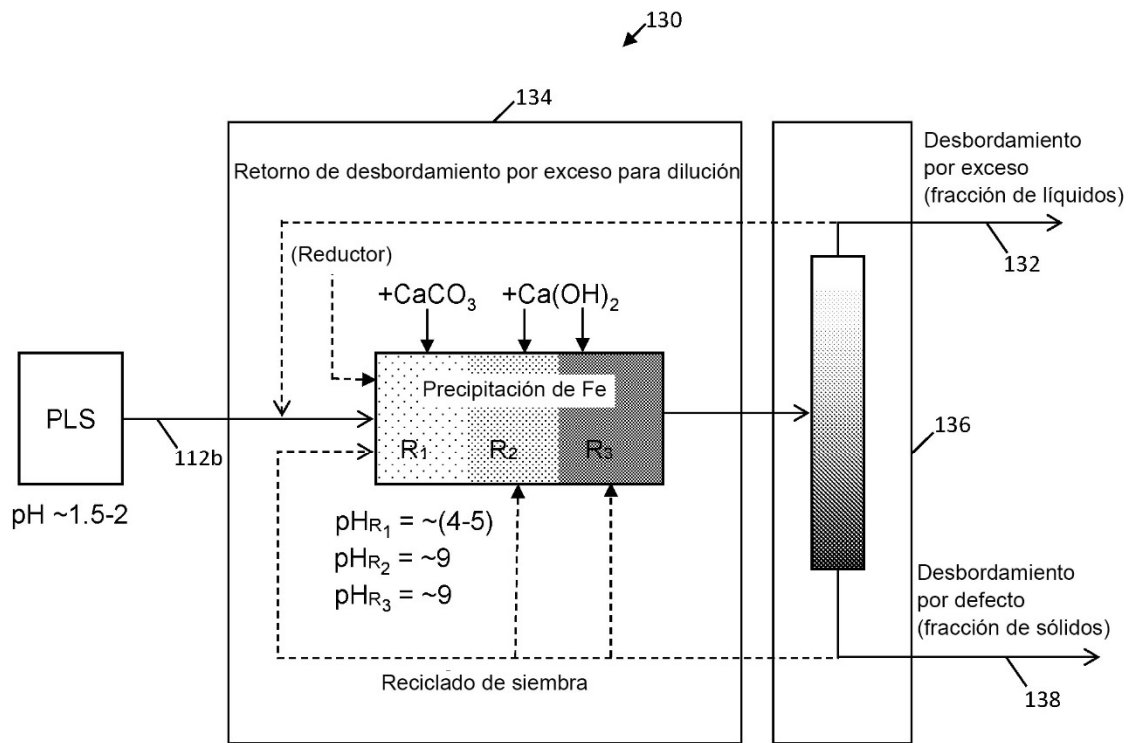


FIGURA 8