



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 301 419**

⑫ Número de solicitud: 200650084

⑬ Int. Cl.:
C22B 3/08 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **27.05.2005**

⑬ Prioridad: **03.06.2004 US 60/576,301**

⑭ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2008**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.06.2008

⑮ Solicitante/s: **The University of British Columbia
IRC Building, Room 331
2194 Health Sciences Mall
Vancouver, British Columbia V6T 1Z3, CA**

⑯ Inventor/es: **Dixon, David G. y
Tshilombo, Alain F.**

⑰ Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

⑱ Título: **Proceso de lixiviación para concentrados de cobre.**

⑲ Resumen:

Proceso de lixiviación para concentrados de cobre.

Método para lixiviar cobre a partir de concentrados que contienen sulfuros, tales como calcopirita, que incluye utilizar pirita como catalizador para la reducción férrica con objeto de eliminar la pasivación de la superficie de la calcopirita, siendo llevado a cabo el proceso bajo condiciones en las cuales la pirita no está oxidada de forma relevante, por ejemplo manteniendo el potencial de disolución operativo a un nivel adecuado. La lixiviación se lleva a cabo en un medio de sulfato ácido y puede incluir oxidación por un gas que contiene oxígeno. El cobre lixiviado es recuperado entonces, por ejemplo, por extracción del solvente y extracción electrolítica. El proceso de lixiviación puede resultar en la extracción completa de cobre a presión atmosférica en tan solo cuatro horas.

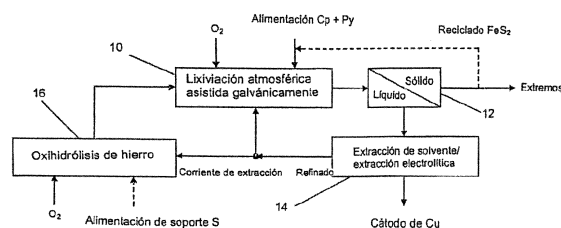


Fig. 1

ES 2 301 419 A1

DESCRIPCIÓN

Proceso de lixiviación para concentrados de cobre.

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a métodos para lixiviar cobre a partir de concentrados de cobre que contienen sulfitos. Más específicamente se refiere a un proceso hidrometalúrgico para la extracción del cobre a partir de un concentrado de cobre que contiene sulfito, que incluye concentrados de mezclas de sulfitos, en particular a partir de los concentrados que contienen calcopirita (CuFeS_2).

Antecedentes de la invención

Como es conocido en la técnica, la calcopirita es un semiconductor, y por lo tanto se corroe electromagnéticamente en soluciones oxidantes. En un medio de sulfato férrico, la reacción de lixiviación total es la siguiente:



Esta reacción se puede representar como una combinación de reacción de semicelda anódica y reacción de semicelda catódica:



El documento US 6.277.341 (Pinches y cols.) divulga un proceso para lixiviar cobre a partir de calcopirita en un medio de sulfato férrico en el cual el potencial de disolución de la calcopirita es controlado dentro del rango de 350-450 mV frente a un electrodo estándar Calomel de referencia. Sin embargo, solo estuvieron presentes bajos niveles de pirita, siendo típicamente considerada la pirita como un componente indeseable de los concentrados de sulfitos.

El documento WO 01/31072A1 (Pinches y cols.) divulga un método de operación de un proceso de bio-lixiviación para la lixiviación de minerales o concentrados que contienen sulfitos. Una suspensión de bio-lixiviación, la cual incluye oxígeno disuelto, dióxido de carbono disuelto, sulfito y microorganismos es sometida a una etapa de bio-lixiviación y el potencial redox de la suspensión es controlado dentro de un rango predeterminado.

Ahonen y cols. en "Catalytic Effects of Silver in the Microbiological leaching of Finely Ground Chalcopyrite-Containing Ore Materials in Shake Flasks". *Hidrometallurgy*, Vol. 24, n° 2, 1990, págs. 219-236 divulga un proceso para mejorar la lixiviación de muestras que contienen calcopirita, pirrotina, esfalerita y pirita. La adición de plata bien como sal sulfato o nitrato, mejora la lixiviación bacteriana del cobre a partir de la calcopirita.

El problema fundamental con la oxidación de calcopirita es que las superficies de calcopirita mineral son inertes (es decir, pueden llegar a ser resistentes a la ruptura electromagnética) a potenciales de disolución por encima de un cierto nivel (generalmente se considera que está alrededor de 550 a 600 mV frente a Ag/AgCl). Se reconoce ampliamente que esto proviene de la formación de algún tipo de película inerte sobre la superficie del mineral que muy probablemente consiste en una forma alterada de calcopirita, reducida parcialmente en Fe. Debido a esto, la mayoría de los investigadores han asumido que es la reacción de semicelda anódica (es decir, la reacción de ruptura del mineral) la que limita la tasa total de lixiviación. Sería deseable proporcionar un proceso de lixiviación en el que se reduzca dicha pasivación.

Sumario

Se ha descubierto que es básicamente la reacción de semicelda catódica (es decir, la reducción férrica) la cual es lenta sobre la superficie de calcopirita, y han determinado que la presencia de una superficie catalítica alternativa para la reducción férrica en contacto eléctrico con la calcopirita proporciona un mecanismo mediante el cual se puede eliminar la pasivación de la calcopirita en una disolución de sulfato de hierro mezclado.

En términos generales, el método de la invención incluye las etapas de proporcionar un catalizador para el proceso de lixiviación, por ejemplo, pirita (FeS_2), y la lixiviación del cobre a partir de concentrados de cobre que contienen sulfito en presencia del catalizador. La etapa de lixiviación se lleva a cabo en una disolución de lixiviación de sulfato acidificado, por ejemplo una disolución de lixiviación de sulfato férrico, bajo condiciones en las cuales la pirita no está oxidada de forma relevante. El proceso puede incluir la aplicación de un agente oxidante, por ejemplo oxígeno en la forma de aire o gas de O_2 .

Una vez que el cobre es lixiviado a partir del concentrado, es aconsejable recuperar el cobre a partir de la disolución lixiviada. Preferentemente, se lleva a cabo una primera etapa de separación sólida-líquida, separando una disolución líquida que contiene el cobre a partir de un residuo sólido. El cobre puede ser recuperado entonces a partir de la

ES 2 301 419 A1

disolución líquida mediante medios convencionales, tales como extracción del solvente y extracción electrolítica (SX-EW), o mediante reducción con gas de hidrógeno.

5 En el proceso, una cantidad significativa (mediante porcentaje de masa) de pirita está presente con el concentrado durante la lixiviación. Bajo condiciones apropiadas, mediante este método se puede virtualmente alcanzar la extracción completa de cobre en un período de tan solo cuatro horas. Se cree que este es el período más corto en el que alguien ha podido lixiviar calcopirita hasta la terminación bajo condiciones atmosféricas en un medio de sulfato sin la ayuda de trituración ultrafina.

10 De acuerdo con una realización, la invención proporciona un método para recuperar cobre a partir de concentrado de calcopirita. Se proporciona una mezcla que comprende concentrado de calcopirita particulada y pirita particulada. La relación en peso de la calcopirita a la pirita en la mezcla está en el rango de menos de 3:1 a 1:20. El cobre es lixiviado a partir de la mezcla en una disolución de lixiviación de sulfato ácido, en presencia de un gas que contiene oxígeno, bajo condiciones en las cuales la pirita está sustancialmente no oxidada, para producir una disolución que
15 contiene iones de cobre. El cobre lixiviado se recupera entonces a partir de la disolución.

De acuerdo con otra realización, la invención proporciona un método adicional de recuperación de cobre a partir de concentrado de calcopirita. El concentrado de calcopirita particulada y pirita particulada es añadido a una disolución de lixiviación de sulfato ácido. La relación en peso de la calcopirita a la pirita que se está añadiendo está en el rango
20 de menos de 3:1 a 1:20. El cobre se lixivia a partir de la calcopirita en la disolución de lixiviación, en presencia de un gas que contiene oxígeno, bajo condiciones en las cuales la pirita está sustancialmente no oxidada, para producir una disolución que contiene iones de cobre. El cobre lixiviado se recupera entonces a partir de la disolución.

De acuerdo con aún otra realización de la invención, la invención proporciona un método adicional de recuperación de cobre a partir de concentrado de calcopirita. El concentrado de calcopirita particulada y pirita particulada es añadido a una disolución de lixiviación de sulfato ácido. El cobre se lixivia a partir del concentrado de calcopirita en la disolución de lixiviación, en presencia de un gas que contiene oxígeno, bajo condiciones en las cuales la pirita está sustancialmente no oxidada, mientras mantiene la pirita a una concentración de al menos 10 gramos por litro de disolución de lixiviación mediante la adición de pirita a la disolución de lixiviación. Esto produce una disolución que
30 contiene iones de cobre, y el cobre lixiviado se recupera a partir de la disolución.

Breve descripción de los dibujos

35 La figura 1 corresponde a un diagrama de flujo para el proceso de lixiviación del concentrado de cobre.

Las figuras 2(a) y (b) son gráficos de la conversión del cobre frente al tiempo de reacción y el potencial de disolución frente al tiempo de reacción, respectivamente, para reacciones de lixiviación que se llevan a cabo con y sin la pirita.

40 Las figuras 3(a) y (b) son gráficos de la concentración de cobre frente al tiempo de reacción y el potencial de disolución frente al tiempo de reacción, respectivamente, que demuestran el efecto del tamaño de partícula del mineral y del potencial de disolución inicial.

45 Las figuras 4(a) y (b) son gráficos de la concentración de cobre frente al tiempo de reacción y el potencial de disolución frente al tiempo de reacción, respectivamente, que demuestran el efecto del tamaño de partícula de mineral y muestran el potencial de disolución inicial en ausencia de pirita.

50 Las figuras 5(a) y (b) son gráficos de la concentración de cobre frente al tiempo de reacción y el potencial de disolución frente al tiempo de reacción, respectivamente, que muestran el efecto de diferentes fuentes de pirita.

Las figuras 6(a) y (b) son gráficos de la concentración de cobre frente al tiempo de reacción y el potencial de disolución frente al tiempo de reacción, respectivamente, que muestran el efecto de la densidad de la pulpa.

55 Las figuras 7(a) y (b) son gráficos de la concentración de cobre frente al tiempo de reacción y el potencial de disolución frente al tiempo de reacción, respectivamente, que muestran el efecto de la velocidad del impulsor y la elección de aire o de oxígeno como oxidante primario.

60 Las figuras 8(a) y (b) son gráficos de la concentración de cobre frente al tiempo de reacción y el potencial de disolución frente al tiempo de reacción, respectivamente, que muestran el efecto de la concentración de ácido, la densidad de la pulpa y la relación de masas de calcopirita:pirita.

Descripción detallada

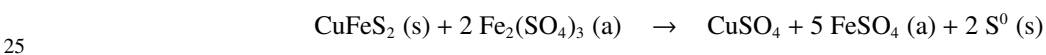
65 En el método descrito en la presente, la pirita es un proveedor efectivo y conveniente de una superficie alternativa para la reducción férrica; efectivo porque las adiciones de masa de pirita de dos a cuatro veces las de calcopirita proporcionan extracciones finales de cobre dos a cuatro veces más altas que sin pirita, y conveniente porque dichos niveles de pirita ya están presentes a menudo en los minerales de calcopirita. Además, el nivel de pirita requerido en el reactor puede alcanzarse en muchos casos simplemente haciendo flotar un concentrado de pirita/calcopirita y

ES 2 301 419 A1

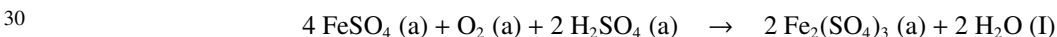
enviando este concentrado directamente al circuito de lixiviación. Esto tiene la ventaja agregada de minimizar las pérdidas de cobre en el circuito de flotación. Si los niveles de pirita en el mineral son inadecuados, puede añadirse pirita al concentrado de calcopirita y/o se puede implementar un flujo de reciclado de pirita. El presente proceso de lixiviación se lleva a cabo consecuentemente usando una mezcla que comprende un concentrado de calcopirita particulada y pirita particulada, entendiéndose que la referencia hecha en la presente a dicha "mezcla" incluye tanto a las composiciones en las cuales se agrega específicamente pirita al concentrado como aquellas en las cuales ya está presente en el concentrado a un nivel suficiente y no se tiene, por tanto, que agregar.

La pirita es más efectiva como un catalizador galvánico cuando se comporta estrictamente como un cátodo. Por consiguiente, el proceso de lixiviación se lleva a cabo bajo condiciones en las cuales la pirita no se oxida hasta un grado sustancial, es decir, no hasta un grado que sea relevante para el funcionamiento efectivo del proceso, y preferentemente nada en absoluto. Esto se puede efectuar manteniendo el potencial de disolución bajo un cierto nivel. El máximo potencial de disolución operativo (es decir, el potencial al cual se lleva a cabo el proceso) es comúnmente inferior a aproximadamente 500 mV frente a Ag/AgCl (todos los potenciales de disolución aquí señalados se expresan en relación con el electrodo de referencia estándar Ag/AgCl). Preferentemente, el potencial de disolución operativo se encuentra entre aproximadamente 350 mV y 520 mV y más preferentemente entre aproximadamente 380 mV y 480 mV. Si el potencial de disolución (el cual tiende a elevarse a medida que aumenta la lixiviación) excede estos valores, la tasa de lixiviación de la calcopirita puede disminuir significativamente.

Con el objeto de no exceder un cierto potencial de disolución en un reactor de lixiviación férrico, debe asegurarse que el suministro férrico no exceda la demanda. En el presente sistema, esto significa que la reacción de la lixiviación total:



debe ser intrínsecamente más rápida que la reacción de oxidación ferrosa con el gas de oxígeno disuelto:

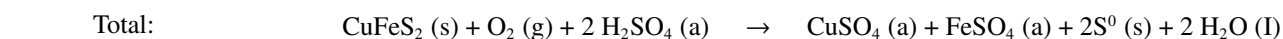
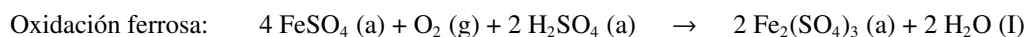


Asumiendo que el conjunto adecuado de variables operativas ha sido identificado con objeto de maximizar las tasas intrínsecas de lixiviación (es decir, la relación $\text{CuFeS}_2:\text{FeS}_2$, el tamaño de partícula, el nivel de ácido y la temperatura), es materia de diseño de ingeniería seleccionar entonces niveles apropiados de la densidad de la pulpa, velocidad de circulación de oxígeno, e intensidad de agitación, de manera que el suministro férrico no exceda la demanda en ninguna parte del circuito de lixiviación.

El presente proceso se puede llevar a cabo por etapas o como un proceso continuo, siendo preferido el último. En la modalidad por etapas, ya que el nivel de calcopirita en el reactor de lixiviación (y, concurrentemente, la demanda de oxidante) disminuye con el tiempo, puede ser necesario regular el flujo de oxígeno en el reactor para evitar que el potencial de disolución exceda el máximo deseado, en particular cuando es oxígeno puro en vez de aire. Alternativamente, en un proceso continuo que consta de un número de tanques en serie de lixiviación, simplemente debería suministrarse oxígeno puro o aire enriquecido con oxígeno a cada tanque a la velocidad adecuada. Esto puede facilitarse en la práctica proporcionando oxígeno puro o aire enriquecido con oxígeno al primer o dos primeros tanques y aire a los tanques restantes, o tal vez hacer funcionar el tanque final sin oxígeno.

Además, en la modalidad por etapas es aconsejable que la disolución de lixiviación tenga un nivel inicial de hierro de al menos 1 gramo por litro para iniciar el proceso de lixiviación. Sin embargo, esto no tiene importancia en un proceso continuo, donde la ruptura de la calcopirita generaría suficiente hierro disuelto en estado estacionario.

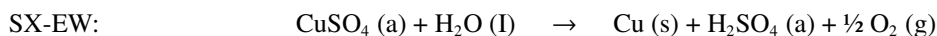
Un ejemplo de un diagrama de flujo de un proceso para llevar a cabo el proceso sobre una base continua, y recuperar el cobre extraído, se muestra en la figura 1. El proceso supone tres etapas básicas, a saber, lixiviación, recuperación del cobre, (mediante SX-E-W), y el descarte de hierro y generación opcional de ácido de reposición (mediante oxihidrólisis). Las corrientes de flujo opcionales se indican con líneas punteadas. En el reactor de lixiviación, en la etapa 10 del proceso, la calcopirita es lixiviada selectivamente a un potencial bajo en presencia del catalizador de la pirita, produciendo un residuo de sulfuro sólido, mientras que el residuo ferroso se oxida a férrico con el gas de oxígeno disuelto:



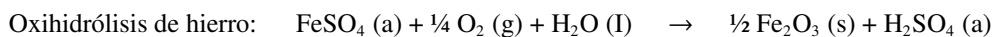
Debido a que el potencial de disolución se mantiene bajo, el hierro disuelto de la calcopirita permanecerá principalmente como ferroso. Esta reacción consume dos moles de ácido por mol de cobre.

ES 2 301 419 A1

Siguiendo el proceso de lixiviación, el cobre se puede extraer a partir de la disolución de lixiviación. Después de una separación de sólido-líquido (etapa 12), produciendo una disolución líquida que contenga el cobre, la disolución líquida se somete preferentemente en la etapa 14 a la extracción del solvente convencional y a la extracción electrolítica para producir cátodos de cobre puro de acuerdo con la siguiente reacción total:

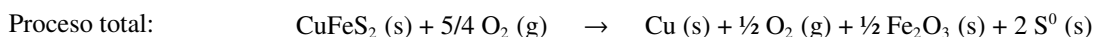


Con el objeto de descartar el hierro y recuperar el remanente de ácido, una corriente de extracción de residuos de refinado se somete a oxihidrólisis con el gas de oxígeno en la etapa 16 para oxidar el residuo ferroso a férrico y formar un precipitado férrico estable. Un método preferido se relaciona con la formación de hematita, de este modo:

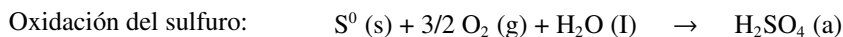
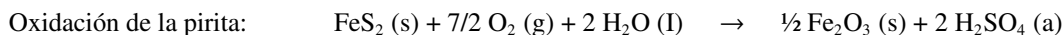
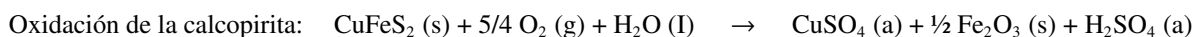


Este proceso involucrará una pequeña cantidad de gas de oxígeno, el cual se puede suministrar desde una planta de absorción de flujo de presión de vapor (AFPV) a bajo costo. La hematita puede simplemente atravesar el circuito de lixiviación y ser expulsada hacia las derivaciones en la etapa 12. La concentración del estado estacionario del hierro disuelto que entra en el circuito de lixiviación estará inversamente relacionada con la proporción de extracción de residuos de refinado en la oxihidrólisis (etapa 16).

En principio, la química total del proceso según se representó no requiere ácido:



(Obsérvese que se debe suministrar el oxígeno de la izquierdas, mientras que el oxígeno de la derecha se pierde en la atmósfera). Sin embargo, parte del ácido de reposición se puede requerir para considerar las pérdidas en las derivaciones y en las corrientes de extracción. Este ácido de reposición puede producirse durante la oxihidrólisis del hierro alimentado una pequeña porción de sulfuro en la forma de sulfitos de metal, que incluyen, pero no necesariamente están limitados a, la calcopirita y pirita, y/o sulfuro elemental, o las mezclas de éstos, en el reactor de oxihidrólisis.



En forma alternativa, el ácido adicional se puede agregar manualmente cuando sea necesario. Además, los únicos costos operativos importantes asociados con este proceso son para la electricidad requerida para la extracción electrolítica y para generar oxígeno.

En el presente proceso, un volumen del concentrado que contiene una relación de calcopirita:pirita de entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 1:20 se somete al proceso de lixiviación. Alternativamente, la relación de calcopirita:pirita es entre aproximadamente 1:1 y 1:10, ó entre aproximadamente 1:2 y 1:4. La procedencia de la actual pirita en el concentrado no es importante. Se puede agregar pirita adicional desde una fuente externa o reciclarse para reponer la relación deseada en el volumen del concentrado, o si es apropiado, se puede elaborar un volumen de concentrado a partir de una muestra de mineral que es naturalmente rica en pirita, con un enriquecimiento posterior de una fuente externa de pirita si fuese necesario. Se entenderá que el otro cobre o los sulfitos de metal base también pueden estar presentes en el concentrado que se está lixiviando.

El proceso de lixiviación puede efectuarse a temperaturas entre aproximadamente 50°C y el punto de fusión del sulfuro (aproximadamente 110°C a 120°C). Alternativamente, se efectúa a una temperatura entre los aproximadamente 70°C y el punto de fusión del sulfuro. El proceso de lixiviación se puede efectuar bajo cualquier presión entre aproximadamente la presión atmosférica aquellas presiones alcanzables en un autoclave. Preferentemente, se lleva a cabo bajo aproximadamente la presión atmosférica.

El proceso de lixiviación se puede efectuar bajo una atmósfera de gas que contenga oxígeno tal como el aire, aire enriquecido con oxígeno, sustancialmente oxígeno puro, o cualquier combinación de éstos, en una serie de tanques de lixiviación. Dados los requerimientos de oxígeno relativamente moderados del proceso, este gas de oxígeno también puede suministrarse mediante una planta de AFPV de bajo costo, o mediante una planta más convencional de oxígeno criogénico para aplicaciones más grandes.

En esta memoria descriptiva y reivindicaciones, el término P80 describe el tamaño de partícula para el cual el 80% de la masa del material pasará a través del tamaño específico de la malla. Para el uso en el proceso de lixiviación, el tamaño de partícula P80 del concentrado de calcopirita puede variar en una amplia gama. Por ejemplo, se puede usar un tamaño de partícula P80 de aproximadamente 210 micras. Preferentemente, el tamaño de partícula de calcopirita es inferior a aproximadamente 106 micras, o alternativamente inferior a aproximadamente 75 micras, o alternativamente inferior a aproximadamente 38 micras. El tamaño de partícula de la pirita puede ser el mismo o inferior al tamaño de partícula de la calcopirita. En forma alternativa, el tamaño de partícula P80 tanto del concentrado de la calcopirita como

ES 2 301 419 A1

de la pirita pueden estar en el rango de 38 a los 106 micras. No es necesaria la trituration ultrafina del concentrado y/o pirita, aunque el proceso funcionará con materiales ultrafinos.

La lixiviación puede efectuarse a cualquier densidad de la pulpa que parezca razonable para alguien experto en la técnica. Por ejemplo, la densidad de la pulpa puede ser de aproximadamente 9% o superior. Las densidades de la pulpa superiores facilitan el control del potencial de disolución asegurando una demanda férrica alta, y también puede aumentar la efectividad de la pareja galvánica entre la pirita y calcopirita.

De acuerdo con la estequiometría de lixiviación total proporcionada anteriormente, al menos dos moles de ácido sulfúrico deberían añadirse teóricamente a la lixiviación por cada mol de cobre recuperado de la calcopirita. En la práctica, sin embargo, el requerimiento de ácido puede fluctuar dependiendo de la composición exacta del concentrado y del grado de azufre y oxidación ferrosa y de la precipitación de hierro que ocurre durante la lixiviación. Preferentemente, se agregan al menos 1,5 moles de ácido sulfúrico por cada mol de cobre recuperado y más preferentemente se agregan al menos 2 moles de ácido sulfúrico por cada mol de cobre. Los altos niveles de ácido sulfúrico en la disolución aumentan generalmente la cinética de la lixiviación.

Ejemplos

Las reacciones de lixiviación se llevaron a cabo a presión atmosférica a una variedad de composiciones de concentrado/pirita y bajo varias condiciones, como se describe más abajo, y las mediciones de recuperación de cobre y potencial de disolución se hicieron en intervalos de hasta 24 horas. Los resultados se muestran gráficamente en las figuras 2 a 8. En esas figuras, a cada curva se le asigna una etiqueta con la leyenda que indica entre paréntesis la fuente, cantidad y tamaño de partícula de los minerales involucrados, seguido por las condiciones bajo el cual se realizó la prueba. El significado de estas etiquetas es el siguiente. Primero, en los paréntesis:

A indica mineral de calcopirita a partir de una fuente en Australia (23,6% de Cu, 28,1% Fe, 28,7% S);

O indica mineral de calcopirita a partir de una fuente en Ontario, Canadá (24,1% Cu, 32,4% Fe, 31,2% S);

P indica mineral de pirita a partir de una fuente en Perú (0,3% Cu, 45,3% Fe, 51,4% S);

U indica mineral de pirita a partir de una fuente en Utah, Estados Unidos (<0,1% Cu, 42,9% Fe, 47,9% S);

10 indica 10 gramos de mineral agregados al reactor, por ejemplo;

F indica la fracción de tamaño de partícula fina (diámetro de $-38 \mu\text{m}$);

M indica la fracción de tamaño de partícula media (diámetro de $+38 -75 \mu\text{m}$);

C indica la fracción de tamaño de partícula gruesa (diámetro $+75 -106 \mu\text{m}$).

Luego, siguiendo los paréntesis:

E precede al potencial de disolución inicial (en mV frente al electrodo de referencia Ag/AgCl);

Fe precede al nivel de Fe total en la disolución inicialmente en g/L (valor de nivel de referencia: 5 g/L);

Ac precede al nivel de H_2SO_4 en la disolución inicialmente en g/L (valor de nivel de referencia 10 g/L);

V precede al volumen inicial de disolución en mL (valor de nivel de referencia: 1500 mL);

I precede a la velocidad de rotación del impulsor en r.p.m (valor de nivel de referencia: 750 r.p.m.);

Oxy indica el uso de gas de oxígeno en vez de aire (oxidante de nivel de referencia de: Aire).

Estos cinco últimos indicadores sólo aparecen en la etiqueta si se utilizan algunos de los valores distintos a los del nivel de referencia. Esto no implica que los valores del nivel de referencia sean óptimos, sino simplemente que reflejan el hecho que la mayoría de las pruebas se efectuaron bajo estas condiciones. Por consiguiente, por ejemplo, la siguiente leyenda de etiqueta:

(A30M U60F) E462 Ac20 I1200 Oxy

indica 30 gramos de calcopirita "Australia" de trituration media y 60 g de pirita "Utah" de trituration fina agregados a 1500 mL de disolución (valor de nivel de referencia, implicado) con una concentración de Fe inicial de 5 g/L (valor de nivel de referencia, implicado) y una concentración inicial de H_2SO_4 de 20 g/L que muestra un potencial de disolución inicial de 462 mV frente a Ag/AgCl, efectuado bajo una velocidad de impulsor de 1200 rpm con gas de oxígeno puro como oxidante.

ES 2 301 419 A1

En cada figura, las leyendas se ordenan de arriba a abajo en orden decreciente de conversión de cobre, y se aplican los mismos símbolos a las curvas potenciales correspondientes.

5 Ejemplo 1

Efecto de la Pirita

10 Como se muestra en la figura 2 (a) y (b), la pirita tiene un efecto significativo en la última recuperación de cobre de la calcopirita. En este caso particular; la reacción de pirita de 1:4 asegura la recuperación completa del cobre en aproximadamente 24 horas bajo las condiciones del nivel de referencia, mientras que en ausencia de pirita sólo se recupera aproximadamente el 50% del cobre antes de que finalice la lixiviación. A pesar de que la prueba con pirita comenzó con un potencial significativamente mayor, la presencia de pirita rápidamente empujó el potencial a un nivel
15 bastante inferior a la otra prueba y lo mantuvo ahí durante toda su duración. No se requirió otra forma de control de potencial.

Ejemplo 2

20 *Efecto del tamaño de partícula y del potencial de disolución inicial*

Los resultados de las pruebas que comparan los efectos del tamaño de partícula y el potencial de disolución inicial se muestran en las figuras 3(a) y (b). Estas cinco pruebas se llevaron a cabo bajo las condiciones del nivel de referencia con las mismas cantidades de los mismos minerales. Además, estas demuestran la comparación más clara de los
25 efectos del tamaño de partícula.

Estas pruebas demuestran que el tamaño de partícula de la pirita tiene un efecto mucho más significativo que el de la calcopirita. En cada caso, la recuperación del cobre disminuye con el aumento del tamaño de partícula de la pirita. Sin embargo, comparando las curvas tercera (calcopirita de trituración gruesa - pirita de trituración media) y
30 cuarta (calcopirita de trituración media - pirita de trituración media), vemos que la disminución del tamaño de partícula de la calcopirita sin que disminuya además el tamaño de partícula de la calcopirita tiene un efecto perjudicial en la conversión del cobre. Este resultado está completamente en desacuerdo con el conocimiento convencional considerado el efecto del tamaño de partícula de la calcopirita en la eficacia de la lixiviación (donde la trituración fina o ultrafina es considerada necesaria). Las razones para este comportamiento son sutiles. Como ya se mencionó, el éxito de la
35 tecnología descansa en tener una cantidad suficiente de área de superficie de pirita disponible para soportar la reacción catódica total en beneficio de la calcopirita. Con un área de superficie de pirita insuficiente, la calcopirita debe soportar al menos una parte del proceso catódico con objeto de proporcionar un consumidor de electrones lo suficientemente grande para su reacción de ruptura anódica. Cuando el área de superficie de la pirita es inadecuada, habrá un cierto potencial sobre el cual la calcopirita también se transformará en catódica (al menos parcialmente). Una vez que se
40 alcance este potencial, la calcopirita comienza a mostrar un comportamiento "pasivo" Esto explica por, qué la cuarta prueba se pasivó después de 8 horas, mientras que la tercera prueba no.

En contraste con estos resultados, el potencial inicial puede tener una influencia considerable en los resultados cuando la calcopirita es lixiviada en ausencia de pirita, mientras que el tamaño de partícula nuevamente, no es impor-
45 tante, tal vez, como se muestra en la figura 4. Las pruebas que comenzaron con potencial bajo se realizaron idénticamente, aun cuando una utilizó calcopirita de trituración fina y la otra utilizó calcopirita de trituración media, mientras que la prueba que comenzó con alto potencial pasivó mucho más rápido y liberó menos de la mitad de cobre de las otras pruebas después de 24 horas.

50

Ejemplo 3

Efecto de la fuente de pirita

55 El efecto de la fuente de la pirita se muestra en las figuras 5(a) y (b). (Aquellas pruebas que usan pirita "Perú" se muestran con símbolos en blancos, y aquellas que usan pirita "Utah" se muestran con símbolos en negrita).

Comparando las dos pruebas con símbolos cuadrados, la pirita utilizada muestra una diferencia muy pequeña (aunque la prueba "Perú" utilizó calcopirita de trituración fina mientras que la prueba "Utah" utilizó calcopirita de
60 trituración media). Sin embargo, comparando las dos pruebas con símbolos triangulares, la pirita "Perú" parece haber superado a la pirita "Utah". Efectivamente, la prueba que involucró la última mostró un período de retraso al principio durante la cual el potencial de disolución bajó a niveles muy inferiores (casi bajo los 300 mV). Sin embargo, después de este episodio inicial, su desempeño fue muy similar a las otras pruebas. Esto puede ser porque hubo una cierta proporción de marcasita o pirrotita en la muestra de "Utah" la cual estuvo sujeta inicialmente a oxidación. En cual-
65 quier caso, el problema se eliminó al comenzar las pruebas usando pirita "Utah" a un potencial ligeramente más alto (aproximadamente 40 mV en vez de aproximadamente 400 mV). Bajo estas condiciones, las dos muestras de pirita se realizaron más o menos idénticamente.

ES 2 301 419 A1

Ejemplo 4

Efecto de la densidad de la pulpa

- 5 El efecto de la densidad de la pulpa se muestra en las figuras 6 (a) y (b). Los aumentos en la densidad de la pulpa se alcanzaron al usar, simplemente, un volumen más pequeño de disolución. En este caso, la prueba que se llevó a cabo en el volumen de disolución del nivel de referencia de 1500 mL tuvo una densidad de pulpa de 6% de sólidos, mientras que la prueba que se llevó a cabo en 1000 mL de disolución tuvo una densidad de pulpa de 9% de sólidos. Los resultados muestran un leve beneficio con el aumento de la densidad de la pulpa. Esto es útil, ya que el gasto de capital de una planta de lixiviación disminuye proporcionalmente con el aumento de la densidad de la pulpa.

Ejemplo 5

- 15 *Efectos de la velocidad del impulsor y el oxidante primario*

- Los efectos de la velocidad del impulsor y de la elección del oxidante primario se muestran en las figuras 7 (a) y (b). Cada una de estas pruebas usó 30 gramos de calcopirita de trituration media y 60 gramos de pirita de trituration fina. La prueba efectuada bajo las condiciones del nivel de referencia alcanzó sólo aproximadamente el 62% de recuperación de cobre después de 24 horas. Después de esta prueba, se entendió que la tasa de mezcla de gas-líquido fue inadecuada para las pruebas que involucraban cantidades grandes de calcopirita. Al aumentar la velocidad a 1200 rpm aumentó la recuperación de cobre a casi el 78% después de 24 horas. Sin embargo, también se sospechó que en este punto la tasa de mezcla de gas-líquido también estaba limitada por la baja presión parcial del oxígeno del aire así como por la velocidad de activación. Cambiar el oxígeno fue extremadamente beneficioso, permitiendo que la lixiviación alcanzara su potencial cinético total. Sin embargo, nuevamente al observar que la recuperación de cobre alcanzó un estabilización de aproximadamente 75%, se entendió que se había agregado insuficiente ácido para completar la lixiviación de acuerdo con la estequiometría del proceso. (Este problema también se agravó por el hecho que al aumentar la tasa de mezcla de gas-líquido también aumentó la producción de azufre elemental a costa del sulfato). Duplicar el nivel de ácido en la disolución solucionó el problema. Finalmente, aumentando la densidad de la pulpa al disminuir la cantidad de disolución produjo una leve mejora adicional, como se mencionó anteriormente.

- Sin embargo, incluso bajo las mejores condiciones, el sistema que se muestra en la figura 7 no alcanzó la lixiviación total. La razón para esto puede ser que la relación de calcopirita a pirita (1:2) es insuficiente bajo latas condiciones oxigenadas de estas pruebas. Existen dos posibles soluciones para esta situación. La primera es disminuir la tasa de mezcla de gas-líquido durante las últimas etapas de la recuperación de cobre. Esto sería bastante natural en un circuito de lixiviación de multi-tanques, simplemente añadiendo oxígeno al primer o dos primeros tanques y aire a los tanques restantes. La otra solución obvia es agregar más pirita. El efecto de hacer esto se muestra en la figura 8.

- 40 Ejemplo 6

Efecto de la pirita, densidad de la pulpa y ácido

- Las pruebas resumidas en las figuras 8(a) y (b) demuestran el verdadero potencial del proceso. La prueba más exitosa que se muestra en la figura 7 es la menos exitosa que se muestra aquí. Esto puede tener que ver más con el nivel de ácido en la disolución que con la relación de masas de calcopirita:pirita. Con la prueba indicada como "Ac20+", se duplicó la adición de pirita pero la prueba comenzó con la misma concentración de H_2SO_4 (20 g/L, o aproximadamente 1,25 moles de ácido por mol de cobre). Los resultados son virtualmente idénticos hasta aproximadamente 4 horas. Después de las 4 horas, se agregaron aproximadamente 7,5 gramos de ácido adicional a la prueba "Ac20+" (de aquí el "+"), y esto tuvo un efecto beneficioso significativo en la recuperación de cobre. Se agregaron otros 18 gramos de ácido después de 7 horas, pero no tuvo un efecto adicional.

- La prueba siguiente fue idéntica en todos los aspectos excepto en que se agregaron inicialmente 30 gramos de ácido (aproximadamente 1,9 moles de ácido por mol de cobre). Esto tuvo un efecto de aumento considerable en la tasa de lixiviación tanto que la lixiviación se completó dentro de 4 horas. Esta prueba se comparó con la única prueba mostrada que usó calcopirita "Ontario", que se llevó a efecto con una densidad de pulpa 11 veces más baja con la misma relación de masas de calcopirita:pirita de 1:4, y con una concentración de ácido del nivel de referencia de 10 g/L (la misma relación molecular de ácido a cobre). Los resultados son virtualmente idénticos. Esto confirma que la densidad de la pulpa puede tomar cualquier valor deseado basado en consideraciones económicas y prácticas sin afectar en forma adversa la eficacia de la lixiviación.

- Por qué simplemente aumentar la concentración inicial de ácido debería haber tenido un efecto mayor en la cinética de la lixiviación es incierto. Sin embargo, la explicación más probable es que la mayor concentración de ácido aumenta la cinética de la reducción férrica en la superficie de la pirita, teniendo así un efecto catalítico en el par galvánico. Existe, además, alguna evidencia de que al aumentar la concentración de ácido se eleva el potencial de disolución donde la pirita comienza a oxidarse. Otra posibilidad es que la mayor concentración de ácido evita la precipitación de sales férricas básicas como la jarosita en las superficies del mineral las cuales pueden impedir el proceso de lixiviación.

Ejemplo 7

Optimización de la producción de sulfuro

- 5 La consideración final es la producción de azufre elemental. Los resultados de algunas de las pruebas más exitosas se muestran en la Tabla 1. Las producciones de azufre elemental son consistentemente superiores a 80% y las producciones casi cuantitativas son posibles cuando se usa gas de oxígeno como oxidante primario.

TABLA 1

10 *Producciones de azufre elemental calculadas de las pruebas seleccionadas*

Leyenda de la prueba	Producción de S ⁰ final	Recuperación de Cu final
(A10F P40F) E538	81%	99%
(A10F P40F) E405	85%	98%
(A10C P40M) E420	80%	88%
(A20M P80M) E538	81%	80%
(A10M U40F) E470	88%	78%
(A10F U40F) E405	77%	86%
(A20C U40F) E470	80%	85%
(A20M U60F) E479	78%	83%
(O10M U40F) E468 I1200 Oxy	90%	98%
(A30M U60F) E462 Ac20 I1200 Oxy	96%	92%
(A320M U60F) E480 Ac20 V1000 I1200 Oxy	97%	95%

35 A pesar de que se han analizado un número de aspectos y realizaciones ejemplarizantes anteriormente, aquellos expertos en la técnica reconocerán ciertas modificaciones, permutaciones, sumas y sub-combinaciones de éstas. Se tiene por tanto el propósito de que las siguientes reivindicaciones adjuntas y las reivindicaciones introducidas a continuación se interpreten para incluir todas las modificaciones, permutaciones, sumas y sub-combinaciones, ya que están dentro de su alcance verdadero.

REIVINDICACIONES

1. Método de recuperación de cobre a partir de concentrado de calcopirita, que comprende los pasos de:

(a) proporcionar una mezcla que comprende concentrado de calcopirita particulada y pirita particulada, en el cual la relación en peso de dicha calcopirita a dicha pirita en dicha mezcla está en el rango de menos de 3:1 a 1:20;

(b) lixiviar dicho cobre a partir de dicha mezcla en una disolución de lixiviación de sulfato ácido, en presencia de un gas que contiene oxígeno, bajo condiciones en las cuales dicha pirita está sustancialmente no oxidada, para producir una disolución que contiene iones de cobre; y

(c) recuperar dicho cobre lixiviado a partir de dicha, disolución.

2. Método de recuperación de cobre a partir de: concentrado de calcopirita, que comprende los pasos los pasos de:

(a) añadir concentrado de calcopirita particulada y pirita particulada a una disolución de lixiviación de sulfato ácido, en el cual la relación en peso de dicha calcopirita a dicha pirita añadidas está en el rango de menos de 3:1 a 1:20;

(b) lixiviar dicho cobre a partir de dicha calcopirita en dicha disolución de lixiviación, en presencia de un gas que contiene oxígeno, bajo condiciones en las cuales dicha pirita está sustancialmente no oxidada, para producir una disolución que contiene iones de cobre; y

(c) recuperar dicho cobre lixiviado a partir de dicha disolución.

3. Método de recuperación de cobre a partir de concentrado de calcopirita, que comprende los pasos de:

(a) añadir concentrado de calcopirita particulada y pirita particulada a una disolución de lixiviación de sulfato ácido,

(b) lixiviar dicho cobre a partir de dicho concentrado de calcopirita en dicha disolución de lixiviación, en presencia de un gas que contiene oxígeno, bajo condiciones en las cuales dicha pirita está sustancialmente no oxidada, mientras se mantiene dicha pirita a una concentración de al menos 10 gramos por litro de dicha disolución de lixiviación mediante la adición de pirita a dicha disolución, para producir una disolución que contiene iones de cobre; y

(c) recuperar dicho cobre lixiviado a partir de dicha disolución.

4. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual dicha relación de dicha calcopirita a dicha pirita está en el rango de 2:1 a 1:20.

5. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual dicha relación de dicha calcopirita a dicha pirita está en el rango de 1:1 a 1:10.

6. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, en el cual dicha relación de dicha calcopirita a dicha pirita está en el rango de 1:2 a 1:4.

7. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual dicha concentración de pirita es al menos 26,7 gramos por litro de dicha disolución de lixiviación.

8. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual dicha concentración de pirita es al menos 40 gramos por litro de dicha disolución de lixiviación.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual dicha concentración de pirita es al menos 60 gramos por litro de dicha disolución de lixiviación.

10. Método de acuerdo con las reivindicación 3, 7, 8 ó 9, en el cual al menos parte de la pirita que se añade es pirita reciclada obtenida a partir de dicha disolución siguiendo a un paso de separación sólido-líquido.

11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el cual dichas condiciones comprenden mantener un potencial operativo de dicha disolución de lixiviación tal que dicha pirita está sustancialmente no oxidada.

12. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual dicho potencial operativo es de 520 mV o inferior frente a Ag/AgCl.

13. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual dicho potencial operativo está entre 350 y 520 mV frente a Ag/AgCl.

ES 2 301 419 A1

14. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual dicho potencial operativo es de 480 mV o inferior frente a Ag/AgCl.

5 15. Método de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual dicho potencial de operación está entre los 380 y 480 mV frente a Ag/AgCl.

16. Método de acuerdo con las reivindicaciones 11 a 15, en el cual dicho mantenimiento de dicho potencial operativo se lleva a cabo por medio de la selección de uno o más de:

- 10 (i) la relación de dicho concentrado a dicha pirita;
- (ii) el tamaño de partícula de dicho concentrado y dicha pirita;
- 15 (iii) la concentración de dicho ácido; y
- (iv) la temperatura de dicha disolución de lixiviación.

20 17. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, que comprende además el paso de seleccionar uno o más de:

- (i) el nivel de densidad de la pulpa;
- (ii) la velocidad de circulación del oxígeno; y
- 25 (iii) la intensidad de agitación de la disolución de lixiviación, para controlar dicho potencial operativo.

18. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dichas partículas de calcopirita son de un tamaño de partícula P80 de 210 micras o inferior.

30 19. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dichas partículas de calcopirita son de un tamaño de partícula P80 de 106 micras o inferior.

20. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dichas partículas de calcopirita son de un tamaño de partícula P80 de 75 micras o inferior.

35 21. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente en el cual dichas partículas de calcopirita son de tamaño de partícula P80 de 38 micras o inferior.

40 22. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el cual dichas partículas de calcopirita son de un tamaño de partícula P80 de 38 a 106 micras.

23. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 17, en el cual dichas partículas de pirita son de un tamaño de partícula P80 de 106 micras o inferior.

45 24. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 17, en el cual dichas partículas de pirita son de un tamaño de partícula P80 de 75 micras o inferior.

25. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 17, en el cual dichas partículas de pirita son de un tamaño de partícula P80 de 38 micras o inferior.

50 26. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones de 1 a 17, en el cual dichas partículas de pirita son de un tamaño de partícula P80 de 38 a 106 micras.

55 27. Método de acuerdo con cualquiera reivindicación precedente, en el cual la relación molar de ácido añadido en dicha disolución de lixiviación a cobre recuperado a partir de dicha calcopirita es mayor o igual que 1,5:1.

28. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26, en el cual la relación molar de ácido añadido en dicha disolución de lixiviación a cobre recuperado a partir de dicha calcopirita es mayor o igual que 2:1.

60 29. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dicho ácido es ácido sulfúrico.

30. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dicha lixiviación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de aproximadamente 50° a 120°C.

65 31. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 29, en el cual dicha lixiviación se lleva a cabo a una temperatura en el rango de aproximadamente 70° a 120°C.

ES 2 301 419 A1

32. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dicho paso de lixiviación se lleva a cabo a presión atmosférica.

5 33. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dicho paso de lixiviación se lleva a cabo a una presión por encima de una presión atmosférica.

34. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dicho paso de lixiviación se lleva a cabo con una densidad de pulpa de 9% en sólidos o superior.

10 35. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dicho gas que contiene oxígeno incluye aire.

15 36. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dicho gas que contiene oxígeno incluye oxígeno u oxígeno enriquecido con aire.

37. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dicho paso de recuperación de cobre lixiviado incluye la extracción de solvente y extracción electrolítica.

20 38. Método de acuerdo con la reivindicación 36, en el cual los iones ferrosos en una corriente refinada desde dicho paso de extracción de solvente se oxidan en iones férricos por el gas de oxígeno y precipitan como una sal férrica estable.

25 39. Método de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en el cual dicha pirita está presente en un mineral a partir del cual se prepara dicho concentrado.

40. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 38, en el cual dicha pirita no este presente en un mineral a partir del cual se prepara dicha concentrado.

30 41. Método de acuerdo con cualquiera reivindicación precedente, en el cual dicha lixiviación de dicho cobre es lixiviación química.

35

40

45

50

55

60

65

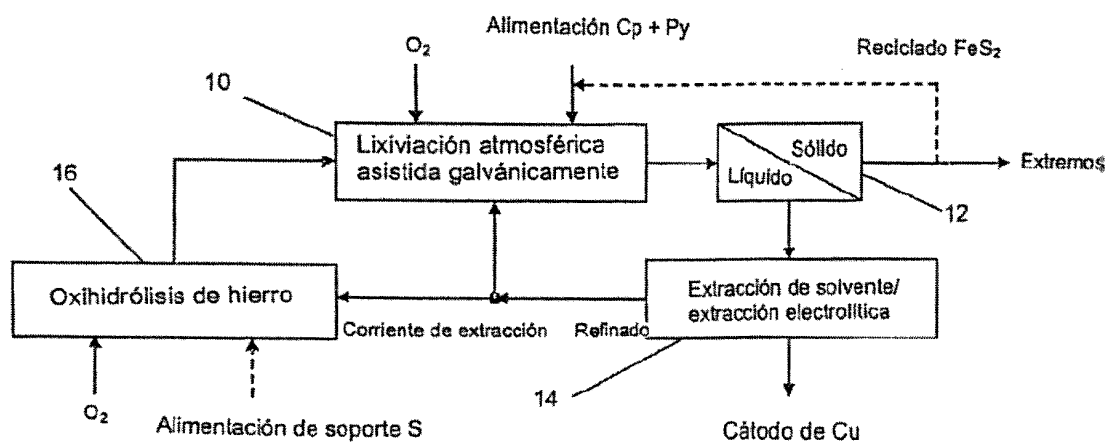
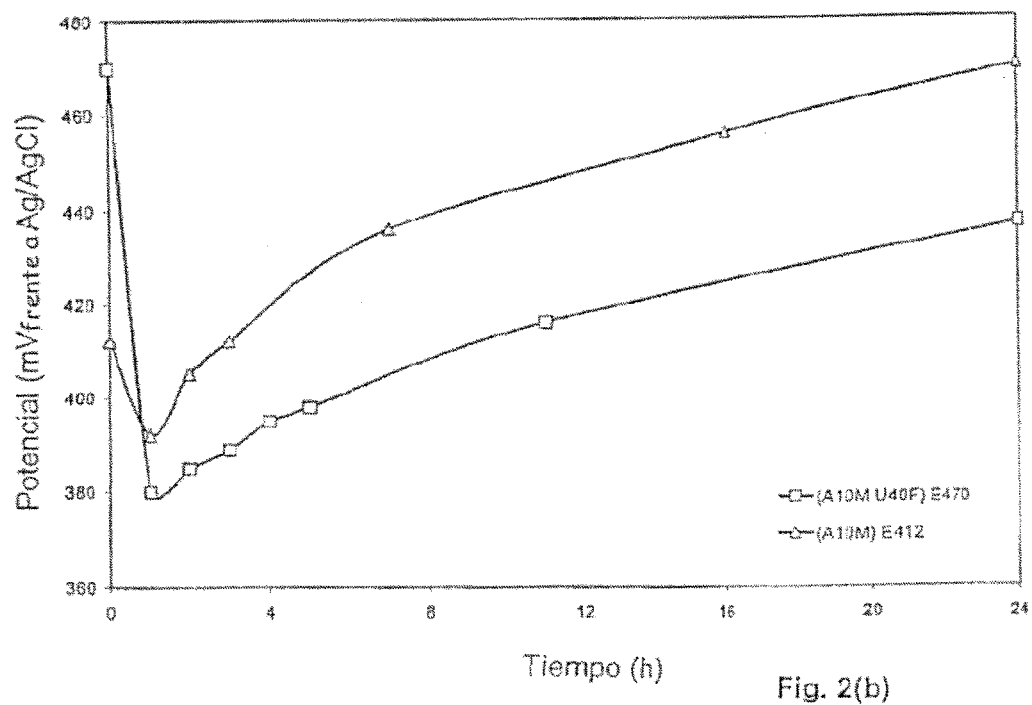
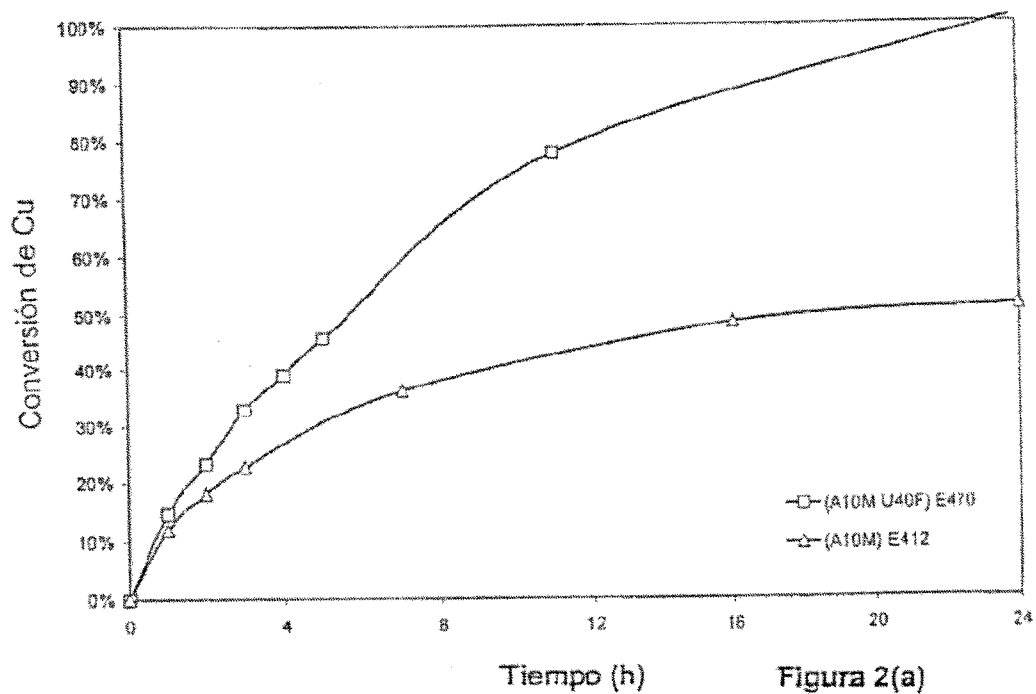
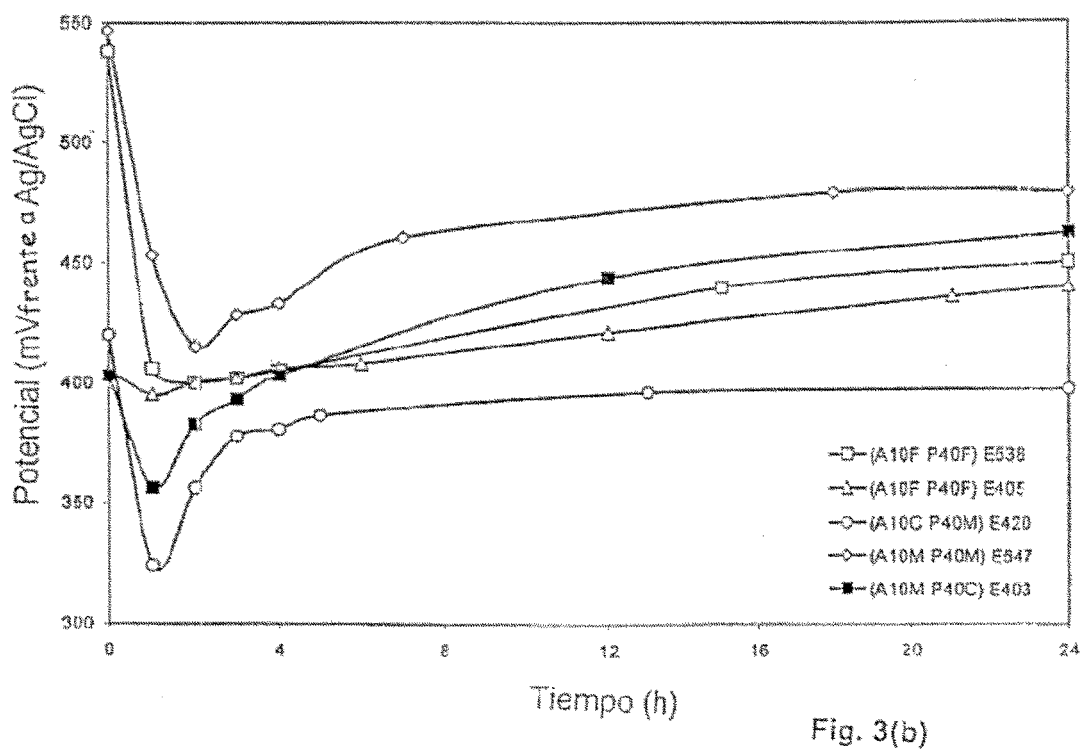
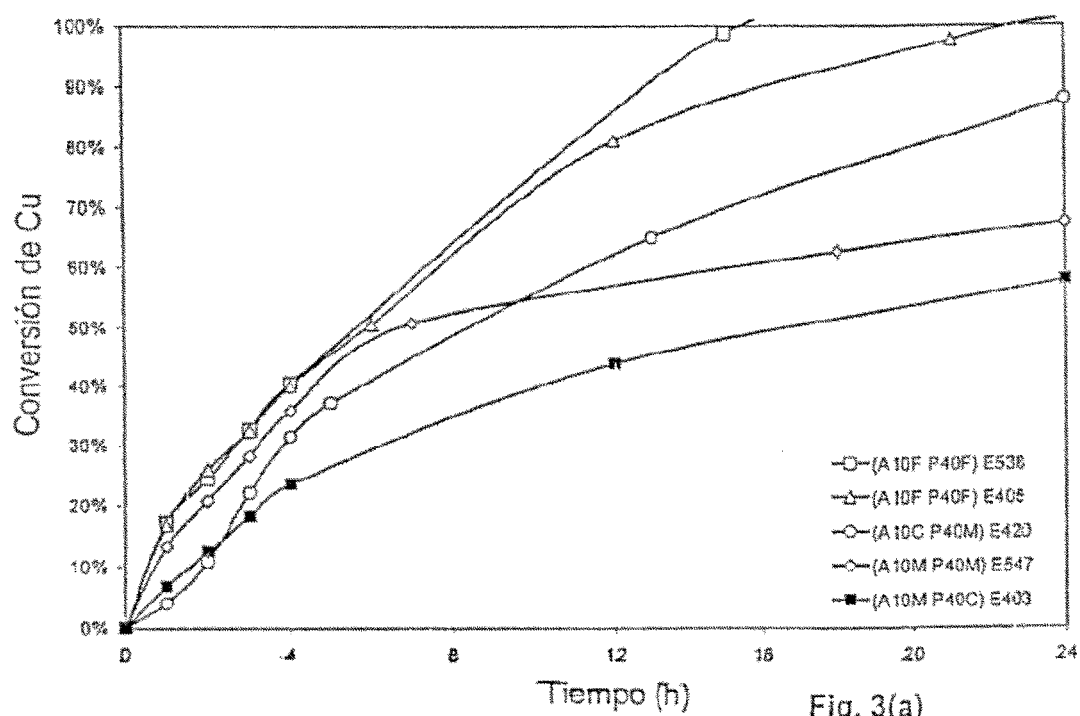
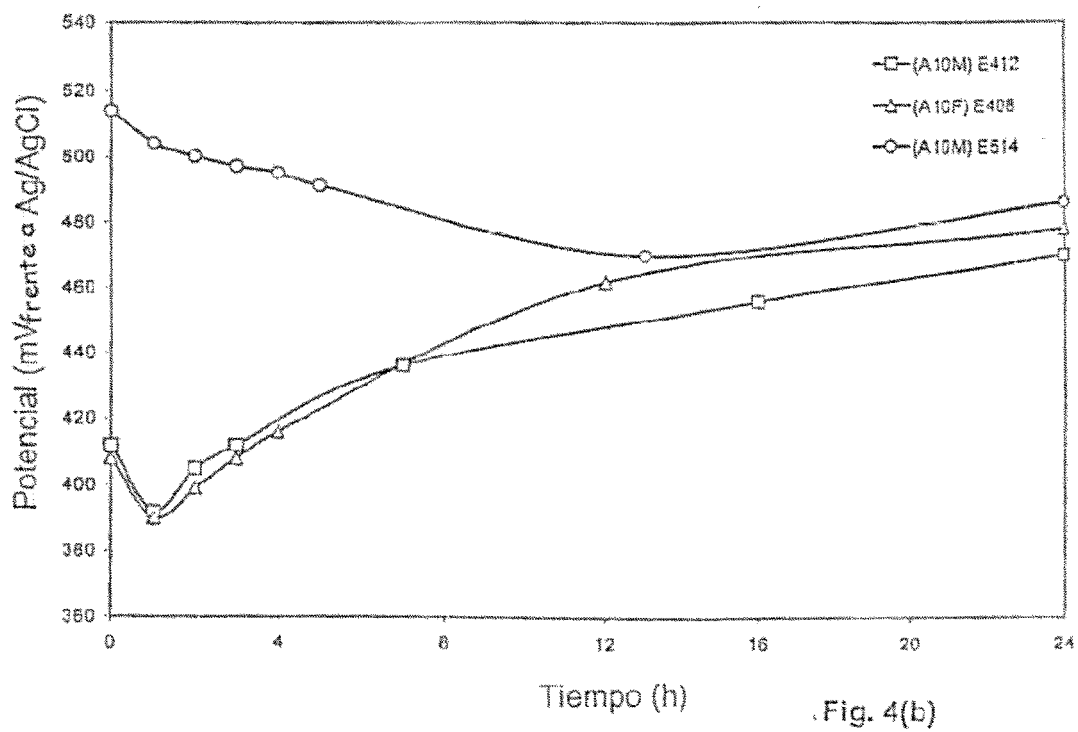
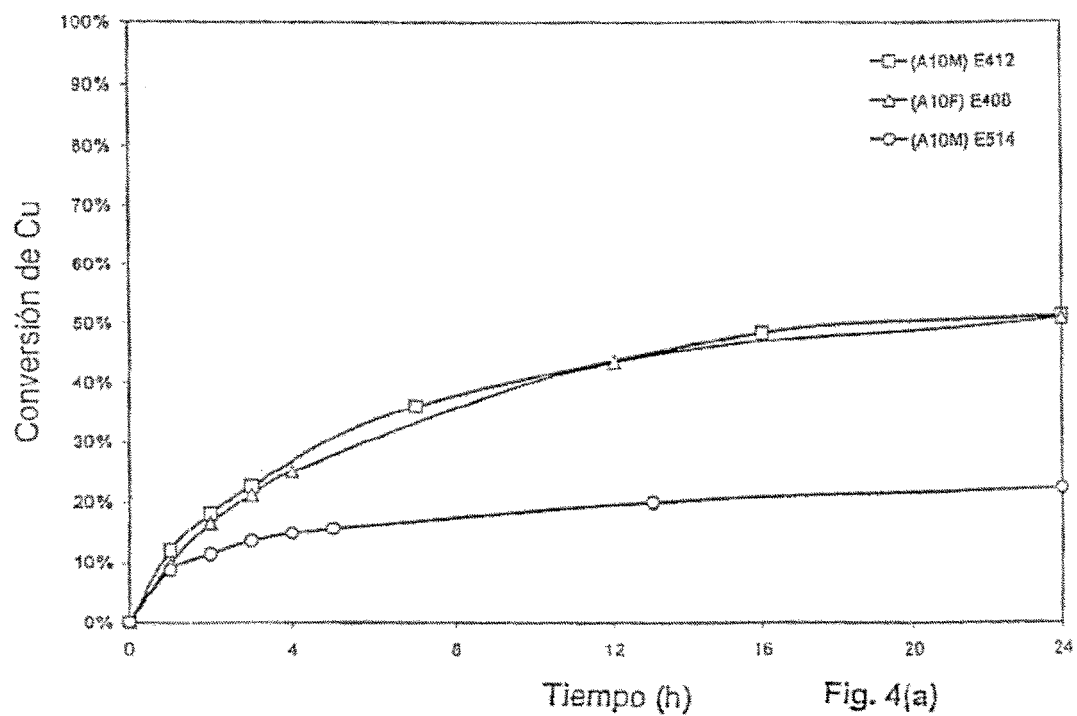
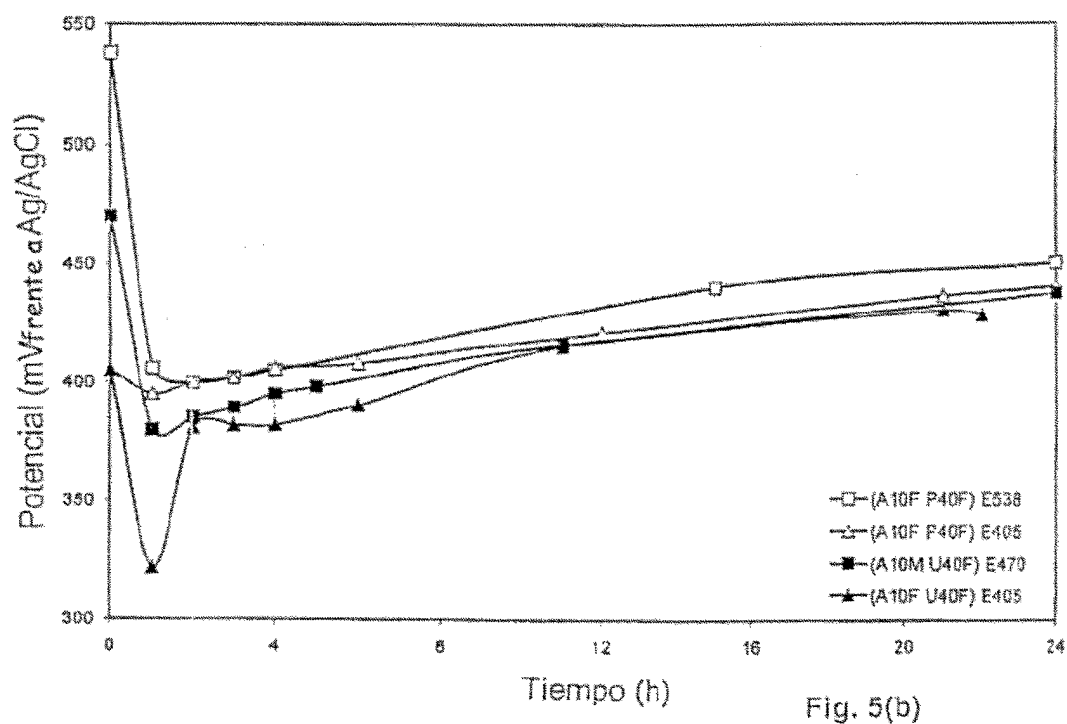
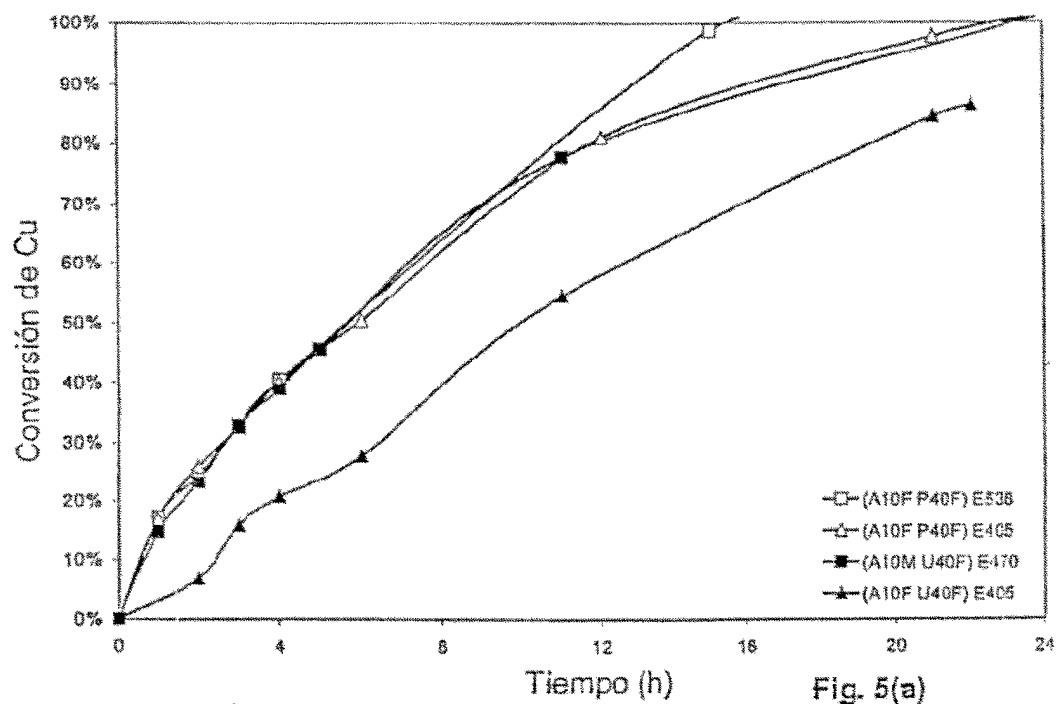


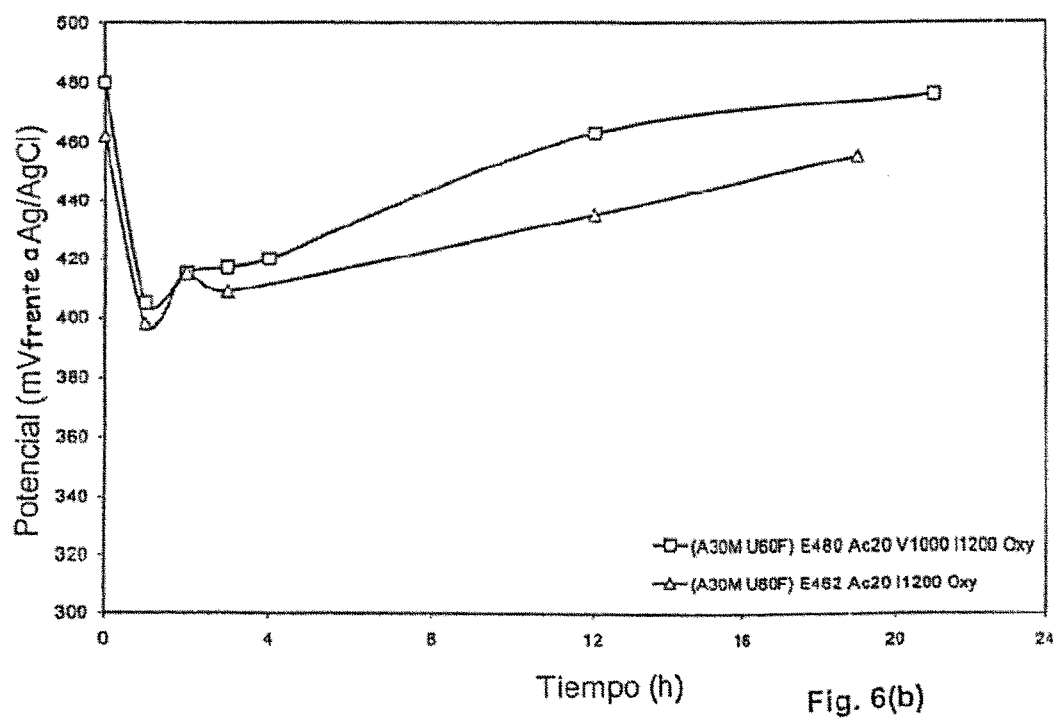
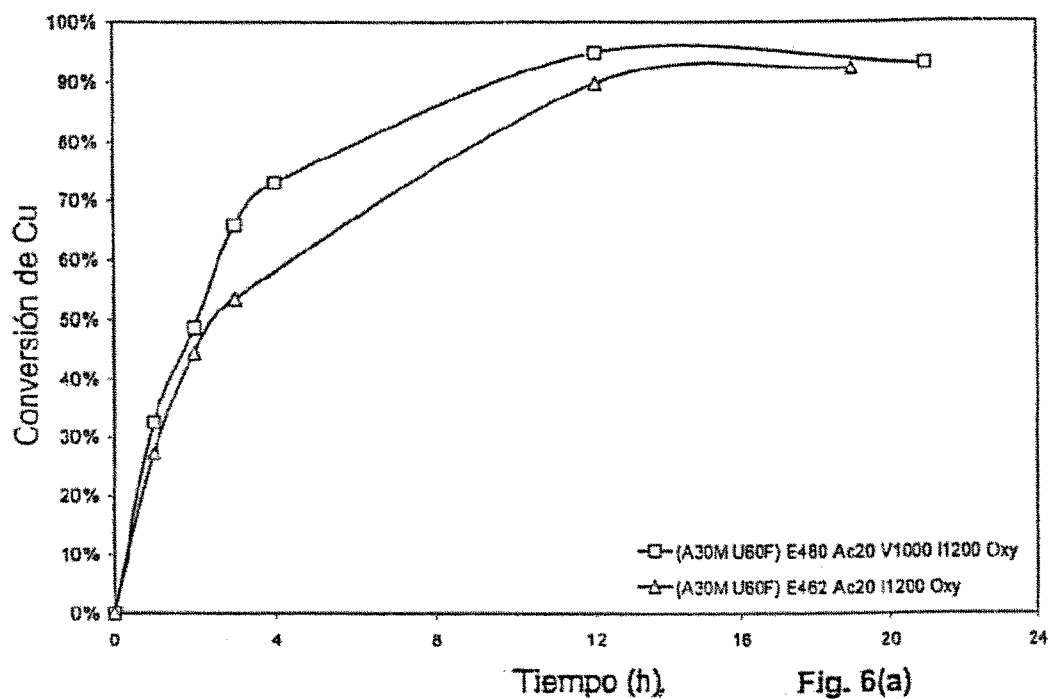
Fig. 1

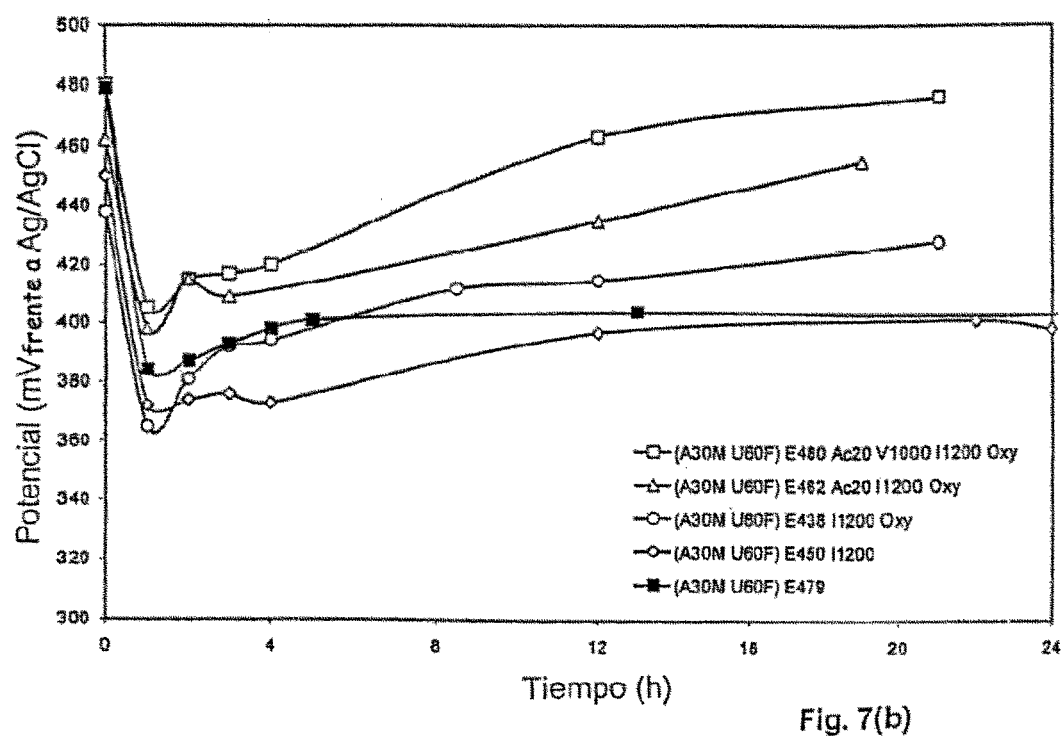
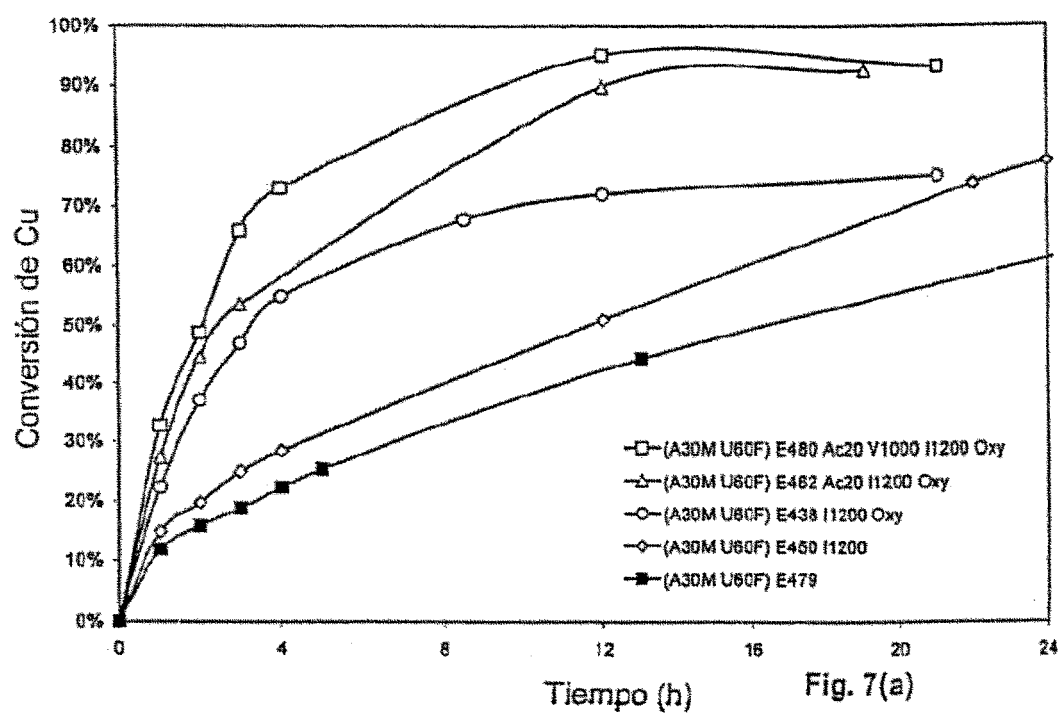


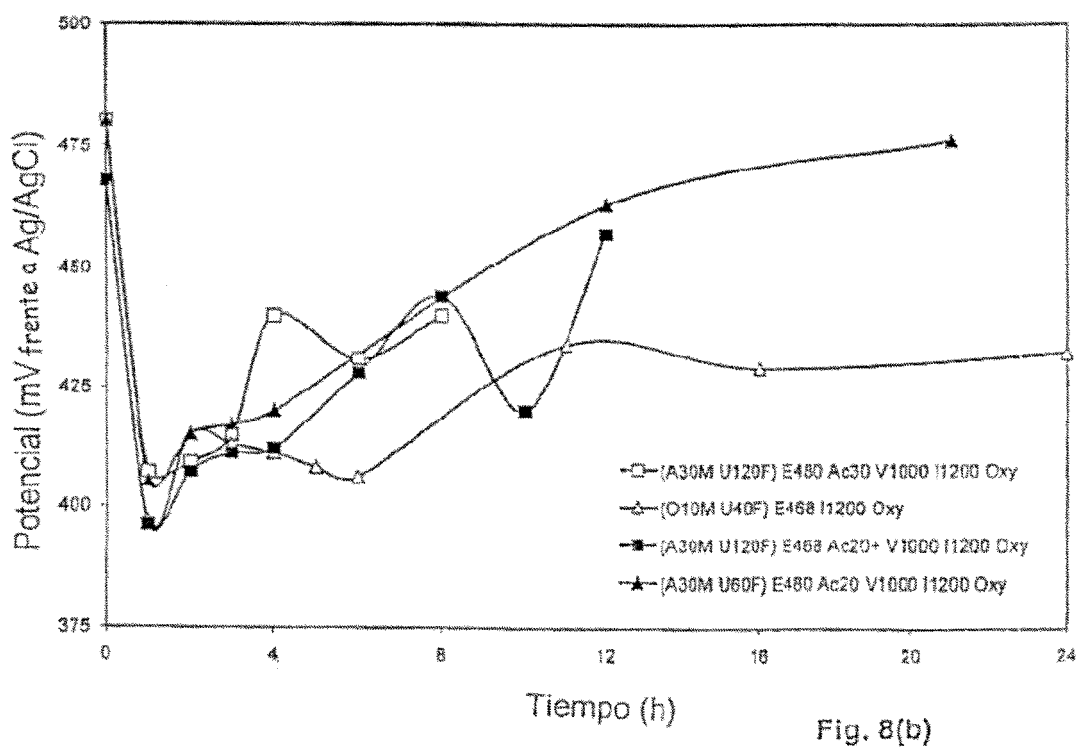
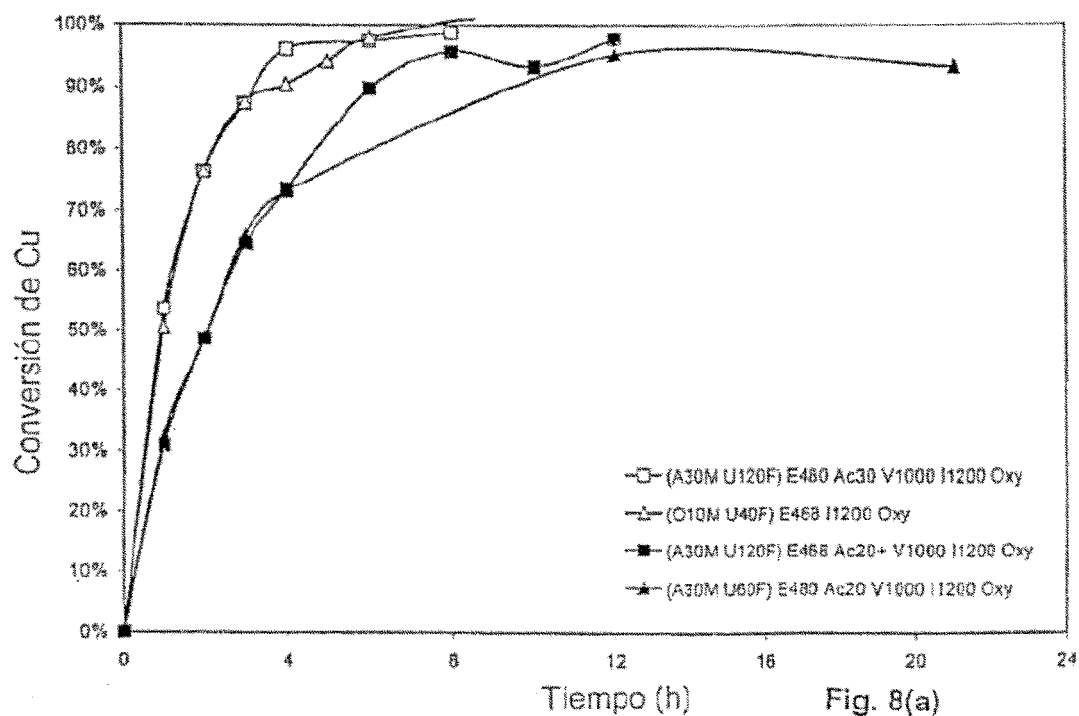














OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 301 419

⑫ Nº de solicitud: 200650084

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 27.05.2005

⑭ Fecha de prioridad: 03.06.2004

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: **C22B 3/08** (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2204340 A1 (MINTEK) 16.04.2004, página 1, líneas 1-44; página 2, líneas 13-46; página 3, líneas 1-9; reivindicación 1.	1-41
A	ES 2169645 A1 (PINCHES ANTHONY; MYBURGH PETER JOHN; VAN DER MERWE CHARMAINE) 01.07.2002, columna 1, línea 57 - columna 3, línea 51; reivindicación 1.	1-41
A	WO 0071763 A1 (BACTECH AU PTY LTD; MILLER PAUL LM; MILLER PAUL) 30.11.2000, página 3, líneas 1-19; página 4, líneas 3-7; página 6, líneas 22-32; reivindicaciones 1,24-25.	1-41
A	MEHTA, A. P., MURR L. E. Kinetic study of sulfide leaching by galvanic interaction between chalcopryrite, pyrite, and sphalerite in the presence of T. ferrooxidans (30°C) and a thermophilic microorganism (50°C). Biotechnology and Bioengineering. Abril 1982, Vol. XXIV, Nº 4, páginas 919-940, ISSN 0006-3592. Todo el documento.	1-41

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.05.2008

Examinador
E. Usero Sánchez

Página
1/1