



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 624**

51 Int. Cl.:
C22B 3/20 (2006.01)
C22B 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03747131 .5**
86 Fecha de presentación : **07.04.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1497473**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.01.2005**

54 Título: **Método para la recuperación de oro.**

30 Prioridad: **23.04.2002 FI 20020780**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

73 Titular/es: **Outokumpu Technology Oyj**
Riihitontuntie 7
02200 Espoo, FI

72 Inventor/es: **Hämäläinen, Matti y**
Hyvärinen, Olli

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la recuperación de oro.

5 La invención se refiere a un método para la recuperación de oro junto con la producción hidrometalúrgica de cobre a partir de un residuo o producto intermedio que contiene azufre y hierro generado en el lixiviado de una materia prima de cobre. La recuperación tanto del cobre como del oro tiene lugar en un medio de cloruro. El oro contenido en el residuo o producto intermedio se lixivia usando cobre bivalente y oxígeno en una solución de cloruro de cobre (II) -cloruro sódico en un medio en el que el potencial de oxidación-reducción es un máximo de 650 mV y el pH es al
10 menos 1. El hierro y el azufre contenidos en el residuo permanecen en su mayor parte sin disolver.

Se conocen algunos métodos en la técnica anterior, que se usan para lixiviar el oro a partir de un material que contiene azufre y hierro junto con un proceso de recuperación de cobre basado en cloruro.

15 La Patente de Estados Unidos 4.551.213 describe un método por el que puede lixivarse oro a partir de materiales que contienen azufre, particularmente a partir del residuo de procesos hidrometalúrgicos. Un material fuente beneficioso para el método, es el residuo del proceso CLEAR. El proceso CLEAR es un proceso de recuperación de cobre hidrometalúrgico, que tiene lugar en un medio de cloruro y a presión elevada. El residuo que contiene oro se suspende en agua y el contenido de cloruro de la suspensión obtenida se ajusta de modo que contenga el 12 - 38 por ciento en
20 peso de cloruro. El potencial de reducción de oxígeno se regula en el intervalo de 650 - 750 mV y el pH por debajo de 0. Se añade cloruro de cobre (II) o cloruro férrico a la suspensión para oxidar el oro contenido en la materia prima de modo que se disuelva el oro. La publicación menciona que el potencial de oxidación-reducción no debe elevarse por encima de 750 mV, porque el azufre se disolvería por encima de este valor. No existe información sobre la cantidad de azufre o hierro disuelto, en la publicación.

25 La Patente europea 646185 se refiere a la recuperación de cobre a partir de concentrados sulfídicos usando lixiviado con cloruro en condiciones atmosféricas. El oro se lixivia del residuo del lixiviado en un electrolito que contiene al menos dos haluros, tales como cloruro sódico y bromuro sódico. El propósito es almacenar potencial oxidante para el complejo de bromo en el ánodo de electrolisis de cobre, y usarlo para lixiviar el oro en el residuo.

30 Hay algunos inconvenientes en los métodos mencionados anteriormente. Las condiciones de lixiviado en el método de la Patente de Estados Unidos 4.551.213 son muy duras. La patente menciona que el azufre aún no se disolverá en las condiciones de la patente, pero esto no se puede aplicar de forma universal ya que las tendencias de disolución del azufre elemental y los compuestos de hierro mencionados en la patente dependen del método de generación del
35 azufre y dichos compuestos. Los ensayos que se han realizado han demostrado que cuando se tratan los residuos de lixiviado formados en condiciones atmosféricas en las condiciones de la patente mencionada anteriormente, hay una disolución considerable del azufre y el hierro. Obviamente, su disolución afecta a la economía del proceso. El método de lixiviado de oro usado en la Patente europea 646185 usando un complejo de bromo, por otro lado, no es ventajoso desde el punto de vista medioambiental, ya que pueden generarse misiones de bromo dañinas en las fases de lixiviado
40 concentrado.

Ahora se ha desarrollado un nuevo método para el lixiviado de oro a partir de un residuo de lixiviado o producto intermedio que contiene hierro y azufre, que se ha generado en el lixiviado con cloruro atmosférico de concentrado de sulfuro de cobre. Se ha descubierto que es posible lixiviar oro a partir de un material que contiene hierro y azufre
45 en una solución acuosa de cloruro de cobre (II) - cloruro sódico cuando se suministra gas que contiene oxígeno en la solución. El lixiviado tiene lugar de este modo por medio de cobre bivalente y oxígeno en condiciones en las que el potencial de oxidación - reducción está por debajo de 650 mV y el pH de la solución esta en el intervalo 1 - 3. El intervalo de funcionamiento de acuerdo con este método es claramente más beneficioso que el mencionado en la técnica anterior, porque el hierro aún no se disolverá en estas condiciones y el azufre permanece en su mayor parte
50 sin disolver. Esto evita los costes que surgen de retirar el hierro y el azufre de la solución. El lixiviado sucede en condiciones atmosféricas a una temperatura en el intervalo entre temperatura ambiente y el punto de ebullición de la suspensión, preferiblemente, sin embargo, entre 80°C y el punto de ebullición de la suspensión. La recuperación de oro de la solución se hace usando algún método de la técnica anterior tal como electrolisis o con carbono activo. El sedimento restante es un desperdicio desechable.

55 Las características esenciales de la invención serán evidentes en las reivindicaciones adjuntas.

Se pulpea un residuo o producto intermedio que contiene oro en una solución de cloruro sódico que contiene cloruro de cobre (II) para formar una suspensión y se obtiene el potencial de oxidación - reducción necesario para el
60 lixiviado del oro usando específicamente cobre bivalente y oxígeno. El potencial de oxidación - reducción se mide con electrodos de Pt y Ag/AgCl y el potencial se mantiene a un valor por debajo de 650 mV, preferiblemente un máximo de 620 mV. Cuando el potencial de oxidación - reducción se mantiene por debajo de un valor de 650 mV, no se disolverá el azufre del residuo. El intervalo de pH preferido es 1,5 - 2,5. Por debajo de un valor de pH de 1, comenzará a disolverse el hierro de los sólidos, y esto no es deseable. Puede usarse aire, aire enriquecido con oxígeno
65 u oxígeno como gas oxidante. La cantidad de cobre bivalente, Cu^{2+} , en la solución, es preferiblemente 40 - 80 g/l y la cantidad de cloruro sódico en el intervalo de 200 - 330 g/l.

Es beneficioso unir el método como un subproceso de un proceso de lixiviado de cloruro concentrado de cobre. Se describe un método de este tipo en la Patente de Estados Unidos 6.007.600. En dicho método, se lixivia una materia prima que contiene sulfuro de cobre, tal como un concentrado, contracorriente con una solución de cloruro sódico - cloruro de cobre (II), NaCl-CuCl_2 , en varias fases para formar una solución de cloruro de cobre monovalente (I), CuCl . Permanece un residuo en el lixiviado, que contiene principalmente el azufre y el hierro de la materia prima así como el oro contenido en la materia prima. El método ahora desarrollado se refiere al lixiviado de oro a partir de un residuo formado en el tipo de procesos descritos anteriormente.

El método de la presente invención se describe adicionalmente en el organigrama de la Figura 1, en el que la recuperación del oro está conectada a la recuperación hidrometalúrgica de cobre. El organigrama representa un ejemplo de una realización de la invención. Las flechas más gruesas de la Figura 1 muestran el movimiento de los sólidos y las flechas más delgadas muestran el flujo de la solución.

Se suministra una materia prima sulfídica de cobre tal como concentrado de sulfuro de cobre 1 en el reactor de lixiviado 2 de la primera fase de lixiviado, en la que también se recircula la solución 3 a partir de una fase posterior del proceso, que es una solución acuosa de cloruro de cobre (II) - cloruro sódico. Las flechas más gruesas indican el flujo de los sólidos y las flechas más delgadas el flujo de la solución. El cobre del concentrado de cobre se disuelve en la solución del proceso, y la solución se lleva a espesamiento 4. Después del espesamiento el exceso de flujo 5 contiene cloruro de cobre, que tiene 70 g/l de cobre principalmente en forma monovalente, y se lleva al proceso de recuperación de cobre (no mostrado en detalle). El lixiviado de los sólidos contenidos en el flujo inferior 6 continúa adicionalmente en los reactores 7 y 8 de la segunda fase de lixiviado con la solución 9, que se obtiene de una fase posterior del proceso. El contenido de Cu^{2+} de la solución 9 que va a la segunda fase de lixiviado se ajusta a su óptimo con una solución de NaCl . Se introduce aire a los reactores de esta fase para intensificar el lixiviado. El espesamiento 10 está en el final de la fase.

El exceso de flujo 3 del espesamiento 10 de la segunda fase se lleva a la primera fase para lixiviar el concentrado. El lixiviado de los sólidos del flujo inferior 11 continúa en la tercera fase en los reactores 12, 13 y 14 para lixiviar el resto del cobre y el oro. Obsérvese que la cantidad de reactores del diagrama de flujo no limita la cantidad de reactores del método de la presente invención. En la tercera fase de lixiviado, es decir, la fase de lixiviado de oro, el residuo se lixivia con una solución fuerte de cloruro de cobre (II) - cloruro sódico 15, en la que el contenido de Cu^{2+} es 60 - 100 g/l y el contenido de cloruro sódico 200 - 330 g/l. El oxígeno se suministra a los reactores preferiblemente en forma de aire. Según finaliza la fase de lixiviado, la suspensión se lleva al espesamiento 16. El exceso de flujo 17 del espesamiento se lleva tal cual o se filtra para la recuperación de oro, que en esta realización tiene lugar en columnas de carbono 18 usando carbono activo. El producto de oro 19 se obtiene de las columnas. La solución retirada de las columnas es una solución libre de oro 9, que se recircula a la segunda fase del lixiviado y si fuera necesario se suministra solución de cloruro sódico 20 a la misma para proporcionar un contenido de cloruro de cobre (II) apropiado para el lixiviado. El flujo inferior o el residuo del espesamiento de la fase de recuperación de oro, después de un postratamiento normal tal como filtración y lavado (no mostrado en detalle) llega a ser el desperdicio final 21, que contiene casi todo el azufre y el hierro del concentrado. Las aguas del filtrado y el aclarado del residuo se devuelven, por ejemplo, al proceso de lixiviado del concentrado.

El lixiviado de múltiple fases de la materia prima de cobre se muestra en el diagrama de flujo como un lixiviado contracorriente y en la fase, la materia sólida y la solución se mueven básicamente de forma uniforme de un reactor a otro. Para intensificar el lixiviado, sin embargo, los sólidos podrían recircularse devolviéndolos en los procesos. Por tanto, los sólidos pueden devolverse en una de las fases que comprende varios reactores, desde los reactores del extremo final hasta el reactor del extremo delantero de la fase, o podría incluso aplicarse una recirculación en un reactor individual. Al final de cada fase o después de cada reactor tiene lugar la separación de líquidos y sólidos, generalmente usando un espesante. La solución obtenida de la separación entre fases, que es el exceso de flujo, se lleva a la fase previa en la dirección del flujo de sólidos y el residuo sólido, o el flujo inferior, se lleva principalmente a la siguiente fase de lixiviado. Por tanto, parte del flujo inferior de una o cada fase puede devolverse a un reactor de la fase de lixiviado previa o la misma fase de lixiviado, preferiblemente al primer reactor.

El diagrama de flujo de la Figura 1 presenta un método de lixiviado de oro junto lixiviado de una materia prima que contiene cobre, pero el método de la presente invención no está unido exactamente al proceso de lixiviado de materia prima que contiene cobre del diagrama de flujo. El punto clave en este método es que el lixiviado del material que contiene oro se realiza con cobre bivalente y gas oxidante en condiciones en las que el potencial de la solución es menor a 650 mV, preferiblemente entre 530 - 620 mV y el pH es un valor de 1 - 3, preferiblemente al menos un valor entre 1,5 - 2,5. Cuando el gas oxidante es aire, las estructuras del reactor pueden formarse de un modo simple.

La invención se ilustra adicionalmente en el siguiente ejemplo.

Ejemplo 1

Se usaron en el ejemplo las condiciones de acuerdo con la técnica anterior (Patente de Estados Unidos 4551213) para la recuperación de oro. El residuo de lixiviado usado en los ensayos originado a partir de lixiviado basado en cloruro de un concentrado sulfuro de cobre, se realizó en condiciones atmosféricas. La humedad del residuo fue del 31% en peso e incluía Cu al 3,7%, Fe al 28,9%, S al 32,4% y 5,8 ppm de Au medido como peso seco.

ES 2 271 624 T3

Se colocaron 220 g de residuo de lixiviado húmedo en un reactor de mezcla con 500 ml de una solución que contenía 40 g/l de Cu^{2+} en forma de cloruro y aproximadamente 300 g/l de NaCl. La temperatura de la solución fue 40°C y el tiempo de lixiviado 12 horas. Durante el tiempo de lixiviado, el potencial de oxidación - reducción de la suspensión en el reactor se mantuvo a un valor convencional de 680 mV usando gas cloro, medido con electrodos de Pt y Ag/AgCl. El pH de la suspensión se dejó cambiar libremente durante el ensayo desde el valor original de 2 a su valor final de 0,1. Al final del ensayo los análisis de la solución y los sólidos fueron los siguientes:

	Solución	Fe g/l	S g/l	Au mg/l
		42,6	9,33	1,28
	Sólidos	Fe %	S %	Au ppm
		19,7	46,4	3,1

Los resultados del ensayo muestran que aproximadamente la mitad del hierro se disolvía, que podría causar costes de retirada muy grandes en una planta de producción. Sólo aproximadamente la mitad del oro se disolvió.

Ejemplo 2

Este ejemplo se realizó de acuerdo con el método de la invención. Se lixivió un concentrado de sulfuro de cobre (CuFeS_2) con una solución de CuCl_2 -NaCl y aire en un reactor de mezcla de modo que se generó un residuo de lixiviado con los siguientes contenidos (medido como peso seco):

	Cu %	Fe %	S %	Au ppm
	0,7	41,6	28,6	3,9

El concentrado original contenía aproximadamente 6,8 ppm de oro, y por tanto, parte del mismo ya se había disuelto cuando se lixivió el concentrado. Después de esto se hizo una suspensión a partir del residuo y una nueva solución, que contenía 87 g/l del residuo de lixiviado y la solución original, que contenía:

	Cu g/l	Fe g/l	S g/l	Au mg/l
	71,2	0,08	0,553	0,016

El cobre de la solución original estaba en forma cúprica. La suspensión se mantuvo en un reactor de mezcla equipado con un suministro de aire de 5 litro durante 12 horas a una temperatura de 100°C. El proceso de lixiviado se ilustra por las siguientes medidas y resultados de análisis mostrados en la Tabla 1.

TABLA 1

Tiempo (h)	pH (reactor)	Potencial (mV)	Solución			Residuo
			Au mg/l	Fe g/l	S g/l	Au Ppm
0	2,4	552	0,016	0,008	0,53	3,9
4	2,7	572	0,136	0,002	0,86	
8	2,6	610	0,240	0,003	1,09	
12	2,6	608	0,260	0,005	1,21	0,8
Potencial: Pt vs. Ag /AgCl						

Se tomaron 400 ml del filtrado de ensayo final y se añadieron 10 g de carbono activo con un tamaño de grano promedio de 1,5 mm, y después se mezclaron durante 4 horas a una temperatura de 25°C. Al final de la mezcla, se analizó la solución y se demostró que contenía < 0,005 mg/l de Au.

Los resultados del análisis muestran que el hierro permanecía en forma insoluble y que el azufre se disolvía sólo un poco, es decir, aproximadamente 0,7 g/l. Incluso si el contenido de oro original fuera bajo, el rendimiento de lixiviado sería de todas formas bueno, de aproximadamente el 80%.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la recuperación de oro a partir de un residuo de lixiviado o producto intermedio que contiene hierro y azufre, que se genera en el lixiviado en cloruro atmosférico de una materia prima de sulfuro de cobre, **caracterizado** porque el oro se lixivia partir de un residuo o producto intermedio en una solución acuosa de cloruro de cobre (II) - cloruro sódico en condiciones atmosféricas con la ayuda del cobre bivalente contenido en dicha solución y gas que contiene oxígeno, en el que el potencial de oxidación - reducción de la suspensión formada se mantiene a un valor por debajo de 650 mV y el pH a un valor de 1 - 3, por lo que el hierro y el azufre permanecen principalmente sin disolver; el hierro disuelto se recupera por algún método conocido y el residuo no disuelto es un desperdicio a desechar.

2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el potencial de oxidación - reducción se mantiene en el intervalo de 530 - 620 mV.

3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el pH de la suspensión se mantiene a un valor de 1,5 - 2,5.

4. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cantidad de cobre bivalente en la suspensión es 40 - 100 g/l.

5. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cantidad de cloruro sódico en las suspensión es 200 - 330 g/l.

6. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la temperatura se mantiene en el intervalo entre 80°C y el punto de ebullición de la suspensión.

7. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el gas que contiene oxígeno es aire.

8. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el gas que contiene oxígeno es aire enriquecido con oxígeno.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el gas que contiene oxígeno es oxígeno.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el oro disuelto se recupera usando carbono activo.

11. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque el oro disuelto se recupera por electrolisis.

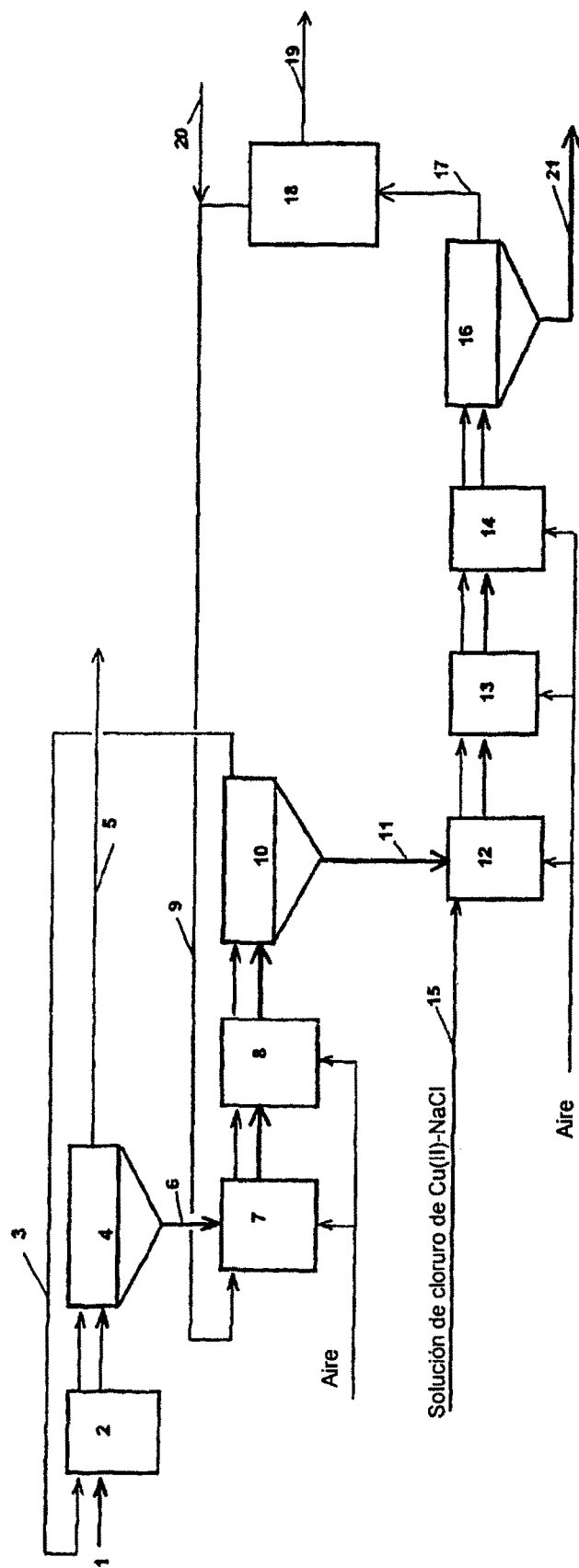


Fig. 1