

EXTRACCIÓN SELECTIVA DE METALES DEL GRUPO DEL PLATINO USANDO
SOLUCIONES CONCENTRADAS DE CLORUROS Y OZONO

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención está relacionada con la industria minera y la del reciclado de materiales, con el tratamiento de minerales y materiales de desecho que contengan metales del grupo del platino y/o metales preciosos. Específicamente se relaciona con el procesamiento acuoso de materiales que contengan, ya sea uno o todos estos metales, especialmente en aquellos casos en que se requiere una alta selectividad por los metales
10 nobles o preciosos, evitando daños al medio ambiente y permitiendo la recirculación de las disoluciones lixiviantes utilizadas.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 El grupo 10 de la tabla periódica comprende metales que se destacan por ser muy resistentes al desgaste y a las manchas, al ataque químico, a las altas temperaturas y por ser estables a la electricidad. Todas estas propiedades han sido aprovechadas para su uso en la industria. Todos estos metales se destacan por sus propiedades como catalizadores, especialmente como catalizadores de automóviles. Además, el platino, es muy apreciado en la
20 joyería.

Sin embargo, estas mismas propiedades los convierten en uno de los grupos metálicos más complicados de producir a nivel industrial.

Por otra parte, México ocupa el primer lugar mundial en la producción de plata a nivel mundial y uno de los 10 primeros en la producción de oro.

25 Actualmente, la principal ruta para la obtención de metales del grupo del platino(MGP) incluye en alguna de sus etapas procesos pirometalúrgicos, es decir la fusión de

los materiales a temperaturas superiores a los 1,500°C (ver patentes norteamericanas números US4,108,639, US4,295,881 y US4,685,963), combinados con tratamientos hidrometalúrgicos posteriores, en otros términos, que requieren de la fusión o calcinación de los materiales sólidos (mineral o residuo que contenga los MGP), en contacto con soluciones acuosas. Sin estos tratamientos térmicos preliminares no sería posible la extracción de los MGP. Dichos procesos industriales a altísimas temperaturas, con el consecuente consumo energético son extremadamente ineficientes; además, generan grandes cantidades de residuos y emisiones atmosféricas, y lo que es peor, únicamente corresponden a la etapa inicial del procesamiento para obtener los MGP.

La segunda etapa en el proceso actual para la producción de los MGP consiste en el tratamiento del material previamente calcinado y/o fundido, mediante reactivos en fase acuosa, manteniendo una agitación constante y obteniendo al final del proceso dos fases: un sólido “lavado” o “lixiviado” y un líquido rico en iones metálicos, entre ellos los MGP. La etapa final del procesamiento consiste en la recuperación de los MGP a partir de los líquidos, que los contienen, conocidos como licores de lixiviación, mediante procesos ya establecidos, que forman parte del quehacer industrial y son ampliamente conocidos.

Para el procesamiento en fase líquida de materiales que contienen los MGP, conocido como etapa de “lixiviación”, se han utilizado principalmente mercurio, agua regia o soluciones acuosas de cianuro. Dichos procesos industriales emplean reactivos que no son selectivos con los metales preciosos y consecuentemente, tanto la matriz (material “de relleno” que acompaña a los MGP, de escaso valor comercial) como los metales de interés, son disueltos durante el proceso. Esto acarrea que los licores obtenidos contengan una gran cantidad de metales distintos en disolución, lo que conlleva múltiples y complicadas etapas de purificación química posterior, en otras palabras, procedimientos adicionales con el consecuente aumento de los costos de producción. Además, operativamente, por la

agresividad de los reactivos empleados, también se requiere de instalaciones que aseguren su durabilidad. Finalmente, por las características químicas de este tipo de métodos, es difícil la reutilización de los reactivos, lo que genera un aumento excesivo en el consumo de los mismos.

5 Por otro lado, entre los procesos que se han reportado como ruta para la obtención de MGP se encuentran aquellos que buscan emplear tecnologías alternativas donde se pretenden usar combinaciones de otros reactivos y condiciones químicas. Debido a todas estas dificultades (complejidad de los procesos, requerimientos de instalaciones resistentes a la corrosión, uso de reactivos altamente contaminantes, altos volúmenes de subproductos y/o
10 desperdicios, etc) durante los últimos cuarenta años se han realizado numerosos intentos por desarrollar nuevas tecnologías para la recuperación de los MGP entre las que se encuentra un número considerable de patentes, entre las que destacan las siguientes.

 En 1973 se otorgó la patente norteamericana No. 3,764,650 que protege un proceso que emplea ozono y soluciones acuosas de cloruro de sodio en suspensiones de
15 mineral para obtener oro. En este proceso el mineral sólido se mezcla con agua en una proporción en peso de entre 35 a 50% y agregando sales de cloro en cantidades que alcancen del 5 al 20% de la mezcla. Se agrega el ácido sulfúrico, clorhídrico o nítrico necesario para alcanzar un pH de entre 0.5 a 1.8. Posteriormente, se burbujea ozono a través de la suspensión durante 4 a 16 horas, es decir, un consumo de 9 a 18 kilogramos de ozono/tonelada
20 de mineral. Además se recomienda aumentar la presión del sistema entre 10 y 15 lb/plg². Este proceso alcanza una recuperación del 90 y 95%. Aunque la extracción de oro es elevada, este proceso no permite la recuperación de otros metales del grupo del platino ni de otros metales preciosos, únicamente se aplica en la producción de oro. Los principales problemas con este proceso son que emplea un pH inferior a 2, esto significa que va a atacar químicamente a la
25 matriz del material y, por lo tanto, no hay selectividad preferencial hacia los metales preciosos

y se requieren etapas adicionales de purificación y, por la otra, los tiempos están calculados para tardar hasta 16 horas, con el consumo energético que conlleva, a diferencia de la presente invención en ambos casos.

En tanto, H. Cronjäger (patente inglesa número GB 1,510,676) describe un
5 proceso hidrometalúrgico (con soluciones acuosas) que lleva a cabo un ataque químico a temperaturas mayores a 20°C. Este proceso es aplicable a minerales que contienen níquel, cobre, cobalto, zinc, uranio, oro y MGP, así como a escorias y residuos industriales. Este proceso utiliza mezclas de ácido nítrico, clorhídrico y cloruro de sodio. La dosificación se especifica como 50 a 150g de cloruro de sodio/L y de 3 a 20% (en peso) de ácido nítrico. La
10 temperatura utilizada va de entre 20 a 110°C. El ejemplo 1 de esta patente utiliza un mineral con platino y oro y reporta una disolución del 95% luego de 30 minutos a 90°C usando 340g de cloruro de sodio y 214g de ácido nítrico por litro de disolución. Este proceso emplea tanto temperaturas de hasta 100°C como reactivos agresivos como las mezclas de ácidos. Específicamente, el manejo de soluciones acuosas con contenidos mayores al 3% de ácido
15 nítrico a elevadas temperaturas (90°C según su ejemplo), requiere el uso de sistemas e instalaciones que tengan condiciones de trabajo muy controladas, para asegurar la salud de los operarios de una planta de procesamiento basada en dicho método, es decir, requiere instalaciones complejas cuyo control de proceso y mantenimiento de los equipos pueden resultar más complicados y costosos, a diferencia de la presente invención.

20 Por otra parte, Ogata T. y Kasai. S. (solicitud de patente japonesa número JPS 61235520) muestran una metodología para el procesamiento de catalizadores de automóviles, catalizadores de la industria petroquímica y/o mezclas de ellos, que contengan metales preciosos como oro, platino y paladio. Para este procesamiento se emplea una autoclave con atmósfera controlada sin oxígeno y óxido nitroso como oxidante. La fuente de óxido nitroso
25 recomendada es nitrato de sodio (NaNO_3) que se agrega al inicio del proceso. Los sólidos que

contienen los metales preciosos para formar compuestos se procesan con disoluciones acuosas de ácido clorhídrico concentrado (1-3N), con cloruros que se obtienen de sales como NaCl, KCl, CaCl_2 a temperaturas de entre 70 a 100°C. Aunque este proceso presenta extracciones importantes de metales preciosos en tiempos cortos (2 h), los reactivos
5 empleados son muy peligrosos, específicamente el manejo de gases tipo NO_x a temperaturas por encima de 70°C. Nuevamente, el uso de ácido clorhídrico concentrado elimina por completo la selectividad con respecto a otros metales, limitando el empleo de este proceso prácticamente a materiales de desecho de catalizadores. Finalmente, la implementación de este proceso requiere equipamiento especial para controlar el contenido de oxígeno en el
10 reactor, que se efectúa además a temperaturas relativamente altas (mayores a 70°C).

Por su parte, la patente norteamericana número US4,642,134(1987), describe un proceso hidrometalúrgico para efectuar el pretratamiento de minerales refractarios mediante el burbujeo de ozono durante dos horas a las soluciones acuosas en contacto con el mineral. La suspensión se acidifica hasta obtener un pH de entre 1 y 3. Posteriormente se
15 aumenta el pH a valores igual o mayores a 11, efectuando la lixiviación (tratamiento con soluciones acuosas y agitación) con cianuro, hipoclorito y tiocarbamato, entre otros; a temperaturas de entre 150 a 200°F (65 a 93°C), por 4 a 6 horas adicionales. El burbujeo de ozono se mantiene durante las dos etapas completas. Este proceso aumenta en 35 a 50% la concentración de oro en la disolución con respecto a las soluciones con cianuración, al
20 compararse con el burbujeo de oxígeno.

En el proceso anteriormente descrito, se emplea ozono en combinación con otras soluciones acuosas en el pretratamiento de los materiales que contienen MGP, por lo que la lixiviación (el tratamiento del sólido con soluciones acuosas), se realiza con los mismos reactivos tradicionales y acarrea las mismas desventajas mencionadas en los procesos
25 anteriores; además, tiene la dificultad de que para la obtención del metal precioso se deben

diseñar varias etapas de procesamiento, algunas con variaciones drásticas de pH, que es bien sabido, requieren de equipamiento adicional y significa una afectación en la eficiencia del proceso general. Aunque pretenda ser novedoso, este proceso continúa utilizando cianuro en la etapa más importante del proceso: la disolución de los metales preciosos.

5 Duyvesteyn, W. y col.(patente norteamericana número US5,292,490, 1994)se refieren a un proceso aplicable a minerales que contengan los MGP en forma metálica; que en caso de estar combinados se recomienda aplicar un pretratamiento para mejorar la capacidad de lixiviación. Entre los tratamientos preliminares para los metales base están la tostación, a temperaturas de entre 300 a 1,050°C, ola lixiviación a presión en autoclave. La disolución
10 lixivante para los MGP consiste en una mezcla de ácido sulfúrico, bromuro de sodio y bromo elemental en proporciones para obtener potenciales mayores a 800mV (vs SCE). El bromo elemental se adiciona como una mezcla comercial Geobrom (34%Br₂, 14.3%NaBr, 6.25%NaOH y agua). El proceso de ataque químico tarda entre 2 y 3 horas a una temperatura de 70°C.

15 Para llevar a cabo el proceso descrito en el párrafo anterior, se requiere efectuar un tratamiento térmico preliminar, por lo que el consumo energético es considerable, así como las emisiones atmosféricas y el impacto ambiental en general también resultan considerables. Cabe hacer notar que el bromo en forma iónica (Br⁻) no resulta dañino; sin embargo, a temperaturas elevadas, como las que recomienda esta patente, el manejo de sustancias que
20 lo contengan requiere de precauciones de seguridad máximas dada la toxicidad del bromo en forma elemental (Br₂). Consecuentemente, para aplicar este proceso se requiere una infraestructura más robusta.

 La patente europea número EP1,281,779A2(2003)protege un proceso para el ataque químico de materiales que contienen MGP con disoluciones en tres etapas. En la
25 primera, se emplea un pretratamiento con oxígeno y soluciones de ácido sulfúrico para extraer

cobre, níquel y cobalto. En la segunda, se utiliza una mezcla de ozono y oxígeno con ácido sulfúrico para extraer el oro. En la etapa final, se utilizan mezclas de ozono, oxígeno, ácido clorhídrico y cloruros (NaCl o CaCl_2) para la recuperación de platino y rodio. Debido a las varias etapas que utiliza este proceso se debe efectuar el control del mismo número de etapas del proceso, incurriendo en costos adicionales por mano de obra e instalaciones. Adicionalmente, debido al empleo de soluciones muy agresivas, por su elevado contenido de ácido clorhídrico (hasta 1M de ácido clorhídrico), se requiere una mayor inversión en la seguridad de los operarios, manejo de los residuos de proceso y equipamiento resistente a la corrosión.

Pearce, D. y M.D. Pearce (solicitud de patente sudafricana número ZA2003593A, 2003) muestran un proceso acuoso (lixiviación) que utiliza cloruros, 0.5 a 100 g/L, en la disolución lixivante con ácido sulfúrico, 1 a 500g/L, con atmósfera controlada a presión elevada, en autoclave, a temperatura de entre 170 y 300°C. Como agente oxidante se puede utilizar oxígeno gaseoso a una presión de 1 a 500psig. Sin embargo, este proceso tiene desventajas entre las que se pueden mencionar el manejo de reactores a presión y el uso de temperaturas elevadas; nuevamente estas condiciones hacen que el montaje de este proceso a nivel industrial requiera de inversiones adicionales en materiales que resistan esas condiciones específicas de operación. Químicamente, las condiciones de presión y temperatura elevadas atacan tanto a los MGP como a la matriz; por lo que no se puede decir que haya alguna selectividad en el proceso, lo que conlleva a los inconvenientes mencionados en apartados anteriores.

Ter-Oganesjants, A. K. y col. (patente rusa número RU 2,375,476) refieren un método para obtener metales del grupo del platino y preciosos como platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, oro y plata, mediante lixiviación bajo condiciones de presión y temperatura diferentes a la ambiental con ácido clorhídrico y cloruro de sodio en proporciones de 2-3

gramos de cloruros por cada gramo de metal precioso en el material inicial que los contiene. La dosificación de cloruros totales se efectúa en una relación 1:1 de ácido clorhídrico y cloruro de sodio. En su ejemplo utilizan 200g de sólido y 600mL de una disolución que contiene 70g de HCl/L y 112.5g de NaCl/L y se introducen en una autoclave. Posteriormente se inyecta oxígeno hasta alcanzar una presión de entre 7 a 10 atm, de forma simultánea se aumenta la temperatura hasta alcanzar 200-230°C. Este proceso presenta ciertas desventajas, entre ellas están el uso de presión y temperaturas elevadas, que acarrear un control estricto de las condiciones de operación, el uso obligatorio de autoclaves que resistan dichos reactivos y un aumento en la energía requerida, principalmente para el calentamiento. A causa de todo lo anterior, el proceso no es selectivo para los metales preciosos y el ataque es uniforme en toda la masa de material fuente de metales preciosos lo que puede acarrear complicaciones para la recuperación desde las disoluciones finales.

La solicitud de patente canadiense número CA2,595,275A1 (2009) se refiere a un proceso electroquímico útil para obtener metales del grupo del platino a partir de minerales que los contengan. Utiliza un tratamiento acuoso con soluciones que contienen peróxido imponiendo un potencial. Se parte de una lechada de mineral en una disolución acuosa. Se ponen en contacto dos electrodos de grafito (ejemplo 1) haciendo pasar una corriente eléctrica durante tiempos establecidos de entre tres a seis horas a temperatura ambiente. Posteriormente, se precipitan los metales desde el licor. Sin embargo, en este proceso no se asegura selectividad alguna durante el ataque químico del sólido en la disolución, situación que se demuestra por la presencia de otros metales en el precipitado, por lo que se requieren etapas (e inversión) adicionales y se dificulta la reutilización de las soluciones después del procesamiento. Este hecho aumenta el consumo de reactivos; principalmente, del peróxido, el cual además es susceptible de descomposición exotérmica; por lo que a nivel industrial requiere de condiciones de manejo muy específicas. Adicionalmente, se debe diseñar un

montaje con características especiales, que permita acoplar el sistema de control de la corriente eléctrica a través de los electrodos de grafito. Por otra parte, el consumo de corriente eléctrica por tonelada de mineral puede convertirse en un factor determinante para la viabilidad económica del proceso. De igual forma para el procesamiento se emplea peróxido, este reactivo químico.

Por su parte, K. Lillkung, J. Aromaa y O. Forsén (XXVI International Mineral Process Congress, New Delhi India, 2012; The Minerals, Metals and Materials Society Annual Meeting, Orlando, USA, 2012), reportan un método para la disolución electroquímica de platino, paladio y rodio en forma metálica en el cual emplean soluciones acuosas con cloruros en concentraciones 62.5 a 250 g/L, a una temperatura de entre 25 y 94°C, e impusieron un potencial externo, de entre 950-1250mV (Vs SCE) para el platino y el rodio y de 380-470mV (Vs SCE) para el paladio. Según los resultados obtenidos durante los ensayos electroquímicos, los autores concluyen que “un aumento en concentración de cloruros, del potencial o de la temperatura, generalmente incrementa la velocidad de disolución”. Aunque estos estudios pretenden explicar el proceso de disolución de los MGP en contacto con disoluciones acuosas que contienen cloruros, no proporcionan información científica respecto al fenómeno electroquímico y distan todavía de una aplicación industrial; principalmente, porque los metales se encuentran en forma de minerales que contienen el metal combinado con otros elementos.

Fitch R. y col. (solicitud internacional de patente número WO 2012/149631 A) desarrollaron un proceso para obtener metales preciosos incluyendo plata, oro y otros como indio y galio a partir de minerales complejos procedentes de Bolivia, que incluyen óxidos, sulfuros y/o combinaciones de ellos. El tratamiento acuoso de los minerales se realiza mediante soluciones acuosas que contienen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o mezcla de ellos, en proporciones de 10 a 100g/L. Además, se agrega cloruro de sodio en

concentraciones de 1 a 3 M. La cantidad de sólido por cada litro corresponde al 35% en peso. Como agente oxidante se emplea hipoclorito de sodio (NaOCl), de manera específica 1g/L. El proceso se efectúa a una temperatura de 50°C hasta la de ebullición durante 6 a 24 horas. Entre los principales inconvenientes de este proceso se incluyen el uso de soluciones fuertemente ácidas a temperaturas considerables; por lo que la totalidad del material es atacado y se requieren varias etapas para su recuperación desde las disoluciones o licores finales, es decir, este proceso no es selectivo con los metales preciosos.

Recientemente, la solicitud de patente internacional número WO201491456A1(2014) explica un proceso diseñado para materiales que contengan MGP que efectúa una etapa de "clorinación", a 1-2 bar, a una temperatura de entre 750 y 850°C, con atmosfera de cloro gaseoso en exceso y alimentando, al inicio del proceso, sales de cloro, en una proporción del 50 al 200% en peso respecto al mineral seco. Para este proceso se requieren tamaños de partícula de entre 300µm a 1.2mm, preferiblemente calcinados a 200-250°C. Finalmente, el residuo se debe lixiviar en ácido clorhídrico (0.1-1.5M). Nuevamente, este proceso requiere del uso de sistemas que soporten temperaturas elevadas, con el sobre costo que ello conlleva; emplea cloro en su estado elemental, que tiene un comportamiento similar al del bromo y resulta extremadamente tóxico con las implicaciones de riesgo para la salud de los operarios y un impacto ambiental negativo.

Harris G.H. en la patente norteamericana US 7,968,065 muestra un método de procesamiento acuoso para obtener metales a partir de minerales de sulfuro que incluyen a los metales del grupo del platino y el oro. Aunque este proceso es aplicable a minerales se recomienda el uso de materiales previamente concentrados donde el contenido de los metales sea mayor. Este proceso utiliza disoluciones acuosas con cloruros provenientes de ácido clorhídrico (de 30 a 150g/L), de sales de metales alcalinos (de 80 a 350g/L); principalmente, cloruro de magnesio y de un oxidante como peróxidos, percloratos, hipocloritos y/o cloro

gaseoso, a una temperatura de 75 a 115°C. En todos los casos el pH debe ser menor a 0.8. Para el ejemplo que corresponde a los metales platino, oro, paladio, rodio y plata se utiliza una relación de sólidos al 5% peso/volumen, una concentración total de cloruros de 400g/L (258.2g de cloruro de magnesio, el resto de ácido clorhídrico a una concentración de 4N) durante seis horas; el máximo porcentaje de recuperación es de 82% para plata y el mínimo para platino es de 56%. La principal desventaja del proceso es el rango de pH (menor a 0.8) que resulta extremadamente ácido con la inversión en equipamiento y riesgo que conlleva. Adicionalmente en el ejemplo de los metales preciosos, la totalidad de metales comunes es decir cobre, níquel e hierro, son disueltos en esa misma etapa. Este hecho hace que se requieran etapas adicionales de purificación y recuperación de los metales desde las disoluciones finales. Los procesos que se ejemplifican y donde se emplea cloro gaseoso como agente oxidante tienen un alto impacto ambiental así como un riesgo considerable para los operarios de una planta con este procesamiento. Finalmente la necesidad de trabajar a temperaturas superiores a 75°C puede incrementar el consumo de energía y posiblemente de equipamiento resistente a la corrosión.

De todos los documentos ya citados puede verse que no se conoce un proceso que permita el ataque químico selectivo mediante disoluciones, enfocado en los MGP, desde materiales que los contengan, sin necesidad de pretratamientos de tipo químico ni tratamientos térmicos sin el uso de cantidades considerables de ácidos concentrados o soluciones de cianuro.

A diferencia de todos los procesos conocidos hasta el momento, el proceso objeto de la presente invención utiliza condiciones prácticamente inocuas, a una temperatura moderada, en un medio poco ácido, con un agente oxidante de fácil manejo, logra la extracción de los MGP y/o metales preciosos altamente resistentes al ataque químico sin disolver la matriz que los contiene.

OBJETIVOS DE LA INVENCION

Un objetivo de la presente invención es llevar a cabo la extracción de metales del grupo platino y/o preciosos, de manera selectiva, a partir de minerales u otros materiales que los contienen, sin que estos últimos se disuelvan en los licores de lixiviación.

Otro objetivo de la presente invención es contar con un proceso sencillo para la extracción de los MGP y/o preciosos, que requiera un menor número de etapas y con ello, evite la pérdida de los metales de interés durante su procesamiento, incrementando la recuperación de los mismos.

Un objetivo más de la presente invención consiste en utilizar un proceso de lixiviación de bajo consumo energético y bajo consumo de reactivos.

Otro objetivo de esta invención es llevar a cabo una extracción selectiva de los MGP y/o preciosos manteniendo intacta la matriz que los contiene para evitar que contamine los licores de lixiviación, que no requiera un mayor número de etapas para su separación ni genere subproductos, de esta manera, la matriz puede ser posteriormente procesada, o no, por procesos conocidos en el estado de la técnica mientras la disolución lixivante puede ser reciclada al proceso de extracción selectiva.

Un objetivo adicional de esta invención es disponer de un proceso para la extracción de los MGP y los metales preciosos mediante reactivos inocuos para la salud de los operadores del proceso y un mínimo impacto ambiental.

Otras cualidades y ventajas del proceso objeto de la presente invención se harán aparentes con la descripción que a continuación se hace de la misma y de los dibujos que la acompañan con fines exclusivamente ilustrativos y no limitativos.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El proceso objeto de la presente invención se distingue por su sencillez técnica, que se lleva a cabo en una sola etapa y comprende poner en contacto el material que contiene a los MGP y/o metales preciosos con disoluciones de sales de cloruro en concentraciones de hasta 5M, a temperaturas moderadas cercanas a la del ambiente (entre 0 y 50°C), lo cual significa un considerable ahorro energético con respecto a otros procesos, durante un periodo de tiempo determinado de hasta 12 horas, simultáneamente, se inyecta, mediante burbujeo, ozono generado con una lámpara UV en una corriente oxígeno y/o aire. La pulpa que contiene la disolución lixivante y el material sólido usado como fuente de MGP y/o metales preciosos se filtra y el líquido resultante, los licores de lixiviación, que contiene los metales MGP y/o metales preciosos extraídos selectivamente en forma de cloruros de cada metal, se trata para la recuperación de éstos utilizando alguna de las técnicas ya conocidas en el estado del arte.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA FIGURA

La Figura 1 muestra el diagrama del proceso de recuperación selectiva de MGP y/o metales preciosos de acuerdo con la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

El proceso objeto de la presente invención se refiere a la extracción selectiva de los MGP y/o preciosos, este proceso pone en contacto durante un tiempo determinado los materiales sólidos que contienen a los MGP con disoluciones lixiviantes para su posterior recuperación, sin el uso de elevadas presiones ni de pretratamientos a temperaturas elevadas, se efectúa en una sola etapa, cuyas disoluciones lixiviantes se pueden recircular y que al ser lo más simplificado posible, tiene una amplia aplicación a diferentes materiales que contengan dichos MGP y/o metales preciosos.

La disolución lixivante que se propone, permite recuperar más del 90% de los MGP y/o metales preciosos contenidos en un mineral o bien en un material que los contenga, sin necesidad de utilizar agua regia ni cianuro en ninguna de las etapas, esta disolución presenta una ventaja característica, mantiene prácticamente intacta a la matriz (o material de relleno) en la cual estén embebidos o combinados los MGP.

Adicionalmente, los reactivos empleados son inocuos para la salud humana y generan un mínimo impacto ambiental, pudiendo además reutilizarse. Esto permitirá que su aplicación en el corto plazo aumente y que el riesgo por accidentes en escala industrial sea el mínimo posible.

Para un mejor tratamiento acuoso del material que contiene los MGP y/o metales preciosos es recomendable utilizar material molido con tamaños de partícula inferiores a 100 mallas, preferiblemente entre 200 y 300, no obstante algunos materiales pueden requerir menos molienda; por ejemplo, los materiales de desecho como convertidores catalíticos para vehículos. Al trabajar con minerales como fuentes de MGP y/o metales preciosos, las características geológicas y de composición de los mismos, determinarán la molienda necesaria para permitir el contacto de los MGP y/o metales preciosos con la disolución lixivante propuesta.

La disolución lixivante, es decir, la disolución con la cual se ataca químicamente a los MGP y/o metales preciosos a partir del material que los contiene, consiste en salmueras de cloruro en concentraciones de hasta 5M; la fuente de esos cloruros pueden ser sales minerales que se pueden elegir, aunque sin limitar, de entre cloruro de sodio, potasio o calcio o sus combinaciones, entre otros; por economía y fácil adquisición se recomiendan las de cloruro de sodio. Estas se deben poner en recipientes que no sean susceptibles al ataque corrosivo por cloruros; por ejemplo, plástico, vidrio o cemento revestido para evitar contaminar los licores de lixiviación con iones de otros metales. Dependiendo del material que contenga a

los MGP y/o metales preciosos, se debe ajustar el pH de la disolución a valores, ligeramente ácidos, de entre 2 a 6, con este propósito se puede utilizar un ácido que se puede elegir, aunque sin limitar, de entre clorhídrico, sulfúrico, nítrico, fosfórico, etc., o una mezcla de éstos, que podrá utilizarse a cualquier concentración pues lo importante será alcanzar los niveles de pH indicados.

Como agente oxidante se utiliza ozono que se genera en una corriente de aire u oxígeno que se hace pasar bajo la luz de una lámpara UV con una longitud de onda de 188 nm antes de inyectarlo a la salmuera. La pulpa se introduce en el reactor, en otras palabras, la mezcla de salmuera y material sólido, cuya relación en peso de sólido/líquido depende del tipo de material que contenga los MGP y/o metales preciosos, y más específicamente de la cantidad de MGP y/o metales preciosos presentes; se inicia la agitación para mantener la pulpa en suspensión y se permite que el agente lixivante, es decir, el ozono y la salmuera logren la total oxidación (o ataque químico) de los mismos.

Durante todo el procesamiento acuoso de los sólidos que contienen los MGP y/o metales preciosos, se inyecta ozono, generado en aire u oxígeno, mediante burbujeo, al interior de la pulpa. Aunque no se cuenta con un tamaño definido para las burbujas, se recomienda que el tamaño de las burbujas en la disolución, generadas mediante cualquier procedimiento conocido para tal efecto, sea el menor posible, de manera que se aumente el área superficial y por consiguiente la solubilidad del ozono en la salmuera. La concentración de ozono disuelto en la salmuera deberá mantenerse constante en un rango equivalente a una cantidad de entre 50 a 300 mg de ozono / minuto L de disolución lixivante.

Durante el proceso, se monitorea el potencial de la disolución lixivante con el material (la pulpa) para determinar si existen condiciones favorables desde el punto de vista químico; pues durante este proceso se autogenera un potencial por encima de 900mV (con respecto al electrodo estándar de hidrógeno o SHE), electrodo estándar de hidrógeno),

preferiblemente de 1100mV (SHE). La pulpa se mantiene en suspensión mediante agitación que deberá ajustarse de tal forma que todas las partículas del material sólido que contiene a los MGP y/o metales preciosos estén en contacto con la disolución lixivante. Cabe mencionar que esta agitación se complementa con la provocada por las burbujas de la corriente gaseosa que contiene al agente oxidante.

Después de un tiempo determinado, una vez alcanzada la extracción deseada, la pulpa (mezcla sólido/salmuera) se filtra, con cualquier equipo y tipo de filtro, sin importar tampoco el tamaño de poro, será suficiente realizar una separación mecánica del lixiviado y el licor para la posterior recuperación de los MGP y/o metales preciosos a partir de este último, que en este caso, corresponde a la misma salmuera, que contiene ahora a los MGP disueltos. Debido a la selectividad del proceso acuoso, el material sólido que inicialmente contenía a los MGP y/o metales preciosos, puede emplearse, sin ningún inconveniente, para otros propósitos industriales diferentes a la obtención de MGP y/o metales preciosos.

Puesto que los MGP y/o preciosos se encuentran combinados en forma de iones complejos con cloruro, el almacenamiento y/o transporte de las soluciones no presenta consideraciones especiales. La posterior recuperación de los MGP y/o metales preciosos puede efectuarse mediante electrowinning, cementación, extracción por solventes o una combinación de estos métodos que son bien conocidos en el estado de la técnica. La elección del proceso de recuperación dependerá de si se pretende recircular la solución lixivante; en ese caso debe evitarse el uso de sustancias que contaminen la disolución con otros iones o que puedan modificar el pH y/o la concentración de cloruros seleccionada.

Ejemplos

Para los ejemplos 1, 2 y 5, se tomaron muestras de un mineral de magnetita colombiano, que contiene principalmente hierro (más del 90% en masa), y otros elementos en

menor proporción como plomo, zinc y cobre. Mediante una caracterización posterior se determinó que el contenido de MGP y/o metales preciosos correspondía a (en gramos por tonelada de mineral): platino 106.03 g/t, paladio 91.04 g/t y oro 67.55 g/t. El mineral se procesó con un molino de bolas, hasta alcanzar un tamaño de partícula de entre 200 a 300 mallas.

5 Ejemplo 1. Se prepararon 200 mL de una salmuera a partir de sales de cloruro de sodio con una concentración de 5M. El pH no fue ajustado pero fue monitoreado y se mantuvo en valores cercanos a cuatro (4.27). A la salmuera le fueron agregados 20 g del mineral molido con tamaño de partícula de entre 200 a 300 mallas y se empezó la agitación. Se inyectó oxígeno y se ajustó el flujo del ozono generado por una lámpara UV con longitud de
10 onda de 188nm, hasta alcanzar una inyección de ozono equivalente a 200 mg ozono/minuto L de disolución lixivante, y se mantuvo durante tres horas. Durante la totalidad del proceso se mantuvo una agitación mecánica constante, mediante un agitador electromagnético y se monitoreó el potencial generado, que se mantuvo cercano a 1100 mV (con respecto al SHE).

 Mediante este proceso se logró una extracción de los MGP del mineral hacia la
15 disolución lixivante del 98, 47 y 90% en masa, para platino, paladio y oro; respectivamente. El contenido de otros metales tales como hierro, plomo, zinc y cobre en los licores de lixiviación finales, es inferior, para todos los metales, al 1% para cada caso. Por lo anterior, se demuestra que el proceso es altamente selectivo para los MGP y/o metales preciosos y mantiene intacta a la matriz que los contiene.

20 Ejemplo 2. A partir de una muestra homogénea del mismo mineral colombiano utilizado en el ejemplo anterior, se llevó a cabo el proceso con una salmuera preparada de acuerdo a las condiciones recomendadas, después se preparó la pulpa empleando la misma relación que en el caso anterior (20 g de mineral en 200mL de disolución lixivante), se inyectó oxígeno y se ajustó el flujo del ozono generado por una lámpara UV con longitud de onda de
25 188nm, hasta alcanzar una inyección de ozono equivalente a 175 mg ozono/minuto L de

disolución lixiviante. Se agregó ácido sulfúrico diluido, al 0.1 M, para ajustar el pH a un valor ligeramente ácido. El proceso se mantuvo en agitación y se monitoreó el potencial generado, que se mantuvo en el rango indicado. Finalmente, se evaluó la extracción de MGP y/o metales preciosos en cada caso. En todos los casos la extracción de hierro, plomo, zinc y cobre fue inferior al 1% en masa, y la extracción del mineral hacia la salmuera fue como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Extracción de MGP a partir de un mineral colombiano usando pH modificado.

Concentración cloruros (mol/L)	pH (ajustado)	Ptextraído (%)	Pdextraído (%)	Auextraído (%)
5	2.0	94	62	48
5	3.0	80	57	76
5	4.0	98	47	90
3	2.0	57	29	26
3	3.0	43	25	25
3	4.0	53	18	21

Ejemplo 3. Se tomaron muestras homogéneas de un mineral de magnetita californiano que contiene hierro (mayor a 95% en masa); principalmente, y otros elementos como níquel y cobre en menor proporción. Mediante una caracterización posterior se determinó que el contenido de MGP y/o metales preciosos correspondía a (en gramos por tonelada de mineral): platino 186.5 g/t, oro 94.7 g/t y paladio 93.2 g/t. El mineral fue molido mecánicamente hasta alcanzar un tamaño de partícula de 100 a 200 mallas para realizar los ensayos.

Las muestras tamizadas con tamaños de partícula de entre 100 a 200 mallas fueron procesadas siguiendo el procedimiento anteriormente descrito. Específicamente, se preparó una salmuera de cloruro de sodio, con una concentración 5M, el pH de la salmuera fue ajustado a 4 mediante ácido clorhídrico diluido(0.2 M) y se procesaron 20 g de muestra mineral en 200 mL de disolución lixiviante. El flujo de ozono, generado en aire u oxígeno, fue

ajustado hasta alcanzar una relación de 160 mg de ozono/minuto·L de disolución lixivante. Se mantuvo el burbujeo de gas, la agitación mecánica por tres horas y se monitoreó el potencial generado, que se mantuvo en el rango indicado, obteniéndose una extracción del mineral hacia el licor de lixiviación igual a: 83, 16 y 56% (en masa) para platino, oro y paladio; respectivamente.

Ejemplo 4. Un convertidor catalítico de automóvil, obtenido como material de desecho fue extraído de la carcasa metálica, preparado mecánicamente y caracterizado. Estaba compuesto en su mayoría por alúmina (Al_2O_3) conteniendo MGP y/o metales preciosos (en gramos por tonelada) en las siguientes cantidades: 1,207 g/t de paladio y 80.0 g/t de platino. Mediante molienda se disminuyó el tamaño de partícula hasta un valor adecuado.

Se tomó una muestra homogénea de tamaño de partícula de entre 100 a 200 mallas que fue tratada con la disolución lixivante empleando el proceso propuesto. Específicamente, se empleó una salmuera con una concentración 5M de cloruro de sodio. Se trataron 20 g de catalizador molido con 200 mL de disolución lixivante. El pH se ajustó a un nivel ligeramente ácido, de 4, con ácido nítrico diluido (0.5 M) y se mantuvo constante durante la totalidad del proceso. Se inició la agitación mecánica, se burbujeó oxígeno ajustando el flujo del ozono generado por una lámpara UV con longitud de onda de 188nm, hasta alcanzar una inyección de ozono equivalente a 175 mg ozono/minuto L de disolución lixivante, se monitoreó el potencial generado, que se mantuvo en el rango indicado. El licor de lixiviación obtenido al final del procedimiento indicó una extracción de paladio y platino de 7 y 92% en masa, del material sólido hacia la disolución lixivante. Para mejorar la extracción del paladio, se disminuyó la proporción sólido/salmuera a 15 g de catalizador molido en 200 mL de disolución lixivante, así la cantidad de ozono disuelto en la disolución fue suficiente para atacar a los MGP y/o metales preciosos y, por tanto, extraerlos hacia la disolución de lixiviación. Se logró

una extracción de 42% de paladio. En otro intento en lugar de modificar la proporción sólido/salmuera, se aumentó el tiempo de proceso hasta seis horas, para permitir la mayor recuperación de paladio a 33%.

Ejemplo 5. Se prepararon 125mL de una salmuera a partir de sales de cloruro de sodio con una concentración de 5M. El pH se ajustó a un valor de 3.92 empleando ácido clorhídrico diluido (0.1 M), se agregaron 12.5 g de mineral (de un yacimiento colombiano y con la composición indicada previamente) con tamaños de partícula heterogéneos, todos inferiores a una malla de 200. Se ajustó el flujo del ozono generado por una lámpara UV con longitud de onda de 188nm, hasta alcanzar una inyección de ozono equivalente a 250 mg ozono/minuto L de disolución lixivante, y se mantuvo durante cuatro horas. Durante todo el proceso se aplicó agitación mecánica constante y se monitoreó el potencial generado, que se mantuvo en el rango indicado.

Mediante este procesamiento acuoso se logró una extracción de los MPG del mineral hacia el licor de lixiviación de 90.3, 53.5 y 93.0% en masa, para el platino, paladio y oro; respectivamente. Nuevamente, el contenido de otras sustancias tales como hierro, plomo, zinc y cobre en el licor de lixiviación, es inferior (en todos los metales) al 1% para cada metal.

Al final del primer ciclo del proceso, la pulpa fue filtrada para separar el lixiviado del licor de lixiviación, posteriormente se realizó la recuperación de los metales preciosos que estaban en la disolución mediante cementación.

Luego del proceso de recuperación, se tomaron 100 mL del licor de lixiviación del primer ciclo, a ese volumen se le ajustó el pH nuevamente a 3.79. Para mantener la proporción entre sólido-líquido, se tomaron 10 g de muestra mineral “fresca”, con las mismas características de este ejemplo y se sometió a un siguiente ciclo de extracción (usando la misma proporción de ozono durante el mismo tiempo) con la disolución reciclada del primer proceso. Al analizar los porcentajes de extracción para el segundo ciclo, es decir, procesando

mineral fresco mediante soluciones recicladas, se alcanzó un contenido en disolución igual al 65.1, 50.2 y 82.3% en masa para platino, paladio y oro; respectivamente.

Tal como se demuestra, el proceso objeto de la presente invención utiliza condiciones prácticamente inocuas con respecto al estado de la técnica pues utilizando una temperatura moderada, un medio poco ácido y un agente oxidante de fácil manejo, de manera completamente inesperada, logra la extracción de los MGP y/o metales preciosos altamente resistentes al ataque químico, mantiene intacta la matriz que los contiene.

El invento ha sido descrito suficientemente como para que una persona con conocimientos medios en la materia, pueda reproducir y obtener los resultados que mencionamos en la presente invención. Sin embargo cualquier persona hábil en el campo de la técnica que compete el presente invento puede ser capaz de hacer modificaciones no descritas en la presente solicitud, sin embargo, si para la aplicación de estas modificaciones en un procedimiento determinado, se requiere de la materia reclamada en las siguientes reivindicaciones, dichos procedimientos deberán ser considerados dentro del alcance de la invención.