

PROCESO PARA LA SEPARACIÓN Y RECUPERACIÓN DE METALES EN MATRICES SÓLIDAS MEDIANTE LIXIVIACIÓN

CAMPO DE LA INVENCION

5

La presente invención se encuentra en el campo de la química, en particular en el campo de la metalurgia. En forma específica, la presente invención se relaciona con la extracción de metales por lixiviación empleando una composición a partir de ácido carboxílico, monosacáridos, disacáridos, aminoácidos, ácidos grasos, alcoholes, compuestos fenólicos
10 como agente lixivante.

DESCRIPCIÓN DEL ESTADO DE LA TÉCNICA

Actualmente los procesos comerciales para realizar la extracción de metales dependen entre
15 otras cosas de la estabilidad del mineral, la disponibilidad de los reactivos y su impacto ambiental. Por ejemplo, cuando se trata de minerales muy estables requieren procesamientos agresivos que implican un alto consumo energético o implementación de materias primas altamente contaminantes como el mercurio, lo que aumenta su valor de obtención, procesamiento y de tratamiento, sin mencionar el daño ambiental que acarrearán.

20

Es por ello que la presente invención provee una solución novedosa para la extracción de metales en matrices sólidas como los minerales, empleando una composición de sustancias de carácter orgánico principalmente, y garantizando con ello procesos selectivos, de bajo impacto ambiental y consumo energético, bajo una estrategia de química verde.

25

Por ejemplo, se encuentra en el estado de la técnica la solicitud WO2009124355 que describe un proceso de lixiviación de un sólido cargado de un metal. El proceso consiste en poner en contacto un sólido con una solución de lixiviación que comprende un bioácido orgánico (principalmente ácido málico producido por un microorganismo) que permite lixiviar el
30 metal y separar la solución del sólido. El proceso descrito en WO2009124355 incluye opcionalmente una etapa de ajuste de pH de la solución de lixiviación por debajo del punto isoelectrico del sólido con el metal, con el fin de prevenir o aliviar la adsorción del metal sobre o en el sólido. Por ejemplo, mediante el ajuste de ácido mineral en una concentración adecuada en la solución de lixiviación.

35

También se encuentra US6395061 que divulga un proceso para lixiviar un mineral que contiene níquel y magnesio. El proceso consiste en mezclar un microorganismo que es capaz de producir un ácido orgánico, un nutriente y un mineral que contiene níquel y magnesio, hasta disolver el níquel y el magnesio y formar una solución que contiene una sal de níquel

y una sal de magnesio. Finalmente, logran separar el níquel del magnesio en la solución salina.

Finalmente, también se encuentra el método de biolixiviación de uranio a partir de hongos divulgado en CN102002588 en donde se utilizan reactivos químicos o de fermentación de fuente de carbono para generar hongos que produzcan ácidos orgánicos y permitan la lixiviación de uranio utilizando un hongo o el licor de fermentación del hongo. De acuerdo a lo mencionado en este documento, el proceso descrito es simple, amigable con el medio ambiente y reduce costos de energía.

En la actualidad el estado del arte y el campo técnico presentan procesos de tratamiento para el beneficio mineral que incluyen la utilización del mercurio y cianuro, los cuales están siendo regulados y prohibidos en diferentes países. Es por ello que la presente invención aporta una alternativa sostenible, minimizando los impactos ambientales desde un enfoque de química verde.

OBJETOS DE LA INVENCION

En un primer objeto, la presente invención revela un proceso de extracción y recuperación de metales por lixiviación empleando una composición a partir de ácido carboxílico, monosacáridos, disacáridos, aminoácidos, ácidos grasos, alcoholes y compuestos fenólicos como agente lixivante.

Los objetos anteriormente descritos, al igual que los objetos adicionales a que hubiere lugar, serán expuestos al detalle y con la suficiencia necesaria en el capítulo descriptivo que se divulga a continuación, el cual constituirá el fundamento del capítulo reivindicatorio.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

El proceso de la presente invención corresponde a un proceso para la separación de metales en una matriz sólida mediante lixiviación. El proceso se caracteriza de manera general por la secuencia de las siguientes etapas:

- Proveer una composición que comprende: al menos un ácido carboxílico, un monosacárido, un disacárido, un aminoácido, un ácido graso, un alcohol, y un compuesto fenólico; entendiendo que dicha composición puede tener más de un representante de estas familias de grupos funcionales, por ejemplo, dos tipos distintos de ácidos carboxílicos, como se verá más adelante en los ejemplos de realización. Este hecho puede generar un efecto químico que potencia el poder lixivante para remover los metales de una matriz sólida. La composición comprende entre 0.05 y 4.5 g/L de ácidos carboxílicos;

entre 5 y 50 g/L de monosacáridos; entre 5 y 50 g/L de disacáridos; entre 0.08 y 3.5 g/L de aminoácidos; entre 0.01 y 0.1 g/L de ácidos grasos; entre 0.01 y 0.5 g/L de alcoholes; entre 0.01 y 0.05 g/L de fenoles.

En una modalidad preferida de la invención, la composición contiene: Sacarosa, Ácido cítrico, Ácido oxálico, Ácido málico, Ácido acético, Glucosa, Glicina, Ácido Palmítico, Glicerol, Catecol.

- Poner en contacto la composición y una matriz sólida que contenga metales;
- Someter la mezcla resultante a agitación durante un tiempo determinado, hasta obtener un lixiviado y un sólido remanente;
- 10 - Separar el lixiviado obtenido del sólido remanente; recuperar los metales;

En una modalidad preferida de la presente invención, el ácido carboxílico a emplear en la composición selecciona del grupo que comprende: ácido cítrico, ácido oxálico, ácido málico, ácido acético, ácido glicólico, ácido benzoico, ácido pirúvico, ácido 3-hidroxipropiónico.

En una modalidad preferida de la presente invención, el monosacárido a emplear en la composición selecciona del grupo que comprende: Glucosa, Fructosa, Galactosa, Xilosa, Sorbosa.

En una modalidad preferida de la presente invención, el disacárido a emplear en la composición selecciona del grupo que comprende: Sacarosa, Lactulosa, Lactosa, Celobiosa, Trehalosa.

En una modalidad preferida de la presente invención, el aminoácido a emplear en la composición selecciona del grupo que comprende: Glicina, Valina, Alanina, Cisteína, Ácido Aspártico, Ácido Glutámico, Prolina, Fenilalanina.

En una modalidad preferida de la presente invención, el ácido graso a emplear en la composición selecciona del grupo que comprende: ácido palmítico, ácido esteárico.

En una modalidad preferida de la presente invención, el alcohol a emplear en la composición selecciona del grupo que comprende: Glicerol, 1,2,3-Butanotriol, Eritritol.

En una modalidad preferida de la presente invención, el fenol a emplear en la composición es Catecol.

De manera previa a la exposición de la descripción detallada de la invención, se describen las definiciones de algunos términos, con el objeto de identificar de manera clara y concisa el alcance de los mismos.

- 5 Dentro del contexto de la presente invención, el término “mezcla” deberá entenderse como un material formado por dos o más componentes unidos, pero no combinados químicamente.

Dentro del contexto de la presente invención, el término “matriz sólida” deberá entenderse como un material en estado sólido con una composición particular.

10

Dentro del contexto de la presente invención, el término “lixiviado” se entenderá en forma general como una solución líquida enriquecida por lo menos en un metal, y en particular será una composición la cual, luego de estar en contacto con una matriz sólida, se enriquece en al menos un metal.

15

En cuanto al término “sólido remanente”, este corresponde a un sólido y se caracteriza por poseer una concentración o tenor baja del metal, es decir, un sólido agotado en términos de un metal.

20

Adicionalmente, deberá entenderse por metal a aquel elemento metálico que se emplea solo, o en combinación con otros metales, como material que provee una solución técnica en algún campo industrial, en virtud de sus propiedades físicas y químicas.

Poner en contacto la composición y la matriz sólida

25

El proceso inicia con poner en contacto la composición y una matriz sólida, de tal manera que la matriz sólida quede completamente sumergida en la composición, en esta etapa de lixiviación.

30

En una modalidad particular de la invención, la proporción de la matriz sólida respecto a la composición se encuentra entre 1:10 a 1:1 o entre 1:10 a 1:5.

35

La composición y la matriz sólida se ponen en contacto bajo agitación, a velocidades entre 200 y 800rpm, y por un periodo de tiempo entre 4 y 18 horas, o el tiempo y la velocidad necesaria para que exista un contacto entre sólido y fluido que permita la lixiviación del metal en la matriz sólida.

Por otro lado, En la presente invención, una matriz sólida se entiende como un material en estado sólido, el cual será objeto de tratamiento químico con la composición que provee la

presente invención. En forma preferida, dicha composición comprende al menos un metal, ya sea puro o derivado de este en forma de sales, óxidos

Las fuentes de matrices sólidas se seleccionan del grupo conformado, pero no limitado por minerales, sistemas electrolíticos agotados como por ejemplo baterías usadas, residuos de la industria minera, escorias siderúrgicas, arena, minerales de veta, cenizas, grava, arcilla, limo, y/o combinación de los anteriores.

Opcionalmente, en los casos de que la matriz sólida tenga un tamaño superior a malla 3, se disminuye el tamaño de partícula de la matriz sólida hasta obtener una matriz sólida con un tamaño de partícula inferior a 0,044mm, entre 0.053 y 0.037, o por ejemplo que pase por una malla #325, una malla 400 o una malla 270, por ejemplo, mediante un molino de bolas.

Entre los metales , se encuentran pero no se limitan a oro (Au), plata (Ag), zinc (Zn), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), cromo (Cr), sílice (Si), plomo (Pb), níquel (Ni), estaño (Sn), cadmio (Cd), platino (Pd) y cobalto (Co) y/o combinación de los anteriores, en estado puro, en aleación con otros metales de la misma lista u otros metales como aluminio (Al), en forma de mineral, amalgama, aleaciones, silicatos, óxidos, o en forma natural en combinación con azufre, arsénico o cloro.

En una modalidad particularmente preferida de la invención, los metales son oro y plata.

En las formas minerales de los metales se encuentran: Minerales de oro como: pirita, arsenopirita y pirrotita; Minerales de plata como: galena argentífera, plata nativa, argentita (Ag₂S) y tetraedrita (Cu,Fe,Ag)Sb₄S₃; Minerales de cobre-zinc como: calcopirita, esfalerita y sulfuros de hierro; Minerales de zinc como: adamita, auricalcita, austinita, baileycloro, calcofanita, cincgartrellita, cincita, cincmelanterita, cincocromita, cincowoodwardita, descloizita, esfalerita, esperita, estaurolita, fosfofilita, fraipontita, franklinita, gahnita, galkhaíta, goslarita, hardystonita, hemimorfita, herbertsmithita, hetaerolita, hidrocincita, hopeíta, kesterita, khatyrkita, landauíta, legrandita, mushistonita, nežilovita, ordoñezita, paradamina, paratacamita, pirquitasita, quetzalcoatlita, reinerita, renierita, rinmanita, rosasita, routhierita, sakuraiíta, sauconita, senaíta, smithsonita, tarbuttita, tlalocita, tsumcorita, vismirnovita, warikahnita, willemita, wülfingita, wurtzita, yafsoanita, zaccagnaita-3r, zemannita, zincolivenita; Minerales de cobre como: calcopirita (CuFeS₂), calcocita (Cu₂S), covelita (CuS), bornita (Cu₅FeS₄), tetraedrita ((Cu,Fe)₁₂Sb₄S₁₃), y enargita (Cu₃AsS₄); Minerales de Cobre-Plomo-Zinc como: galena (PbS) y esfalerita (ZnS); Minerales de Plomo-Zinc como: galena (PbS) y esfalerita (ZnS), Minerales de Cobre-Níquel como: Pentlandita ((Ni;Fe)S), pirrotita y calcopirita con contenido de níquel; Minerales de Cobre-Cobalto como: cobaltitas (CoAsS) carrolita (Cu(Co.Ni)₂S₄), y lineaeite (Co₃S₄);

Minerales de Cobre-Molibdeno como: molibdenita (MoS_2); Minerales de Platino-Paladio como: filón, calcocita, pirrotita y pirita.

- 5 La etapa de poner en contacto la composición y la matriz sólida con el metal se lleva a cabo hasta que se obtiene un lixiviado y un sólido remanente.

Separación del lixiviado y el sólido remanente

- 10 Una vez obtenido el lixiviado y el sólido remanente, se separa lo que quede de la matriz sólida restante del lixiviado y los sólidos remanentes. Posteriormente, se realiza una separación del lixiviado y el sólido remanente.

- 15 La separación se puede efectuar mediante sedimentación, filtración, centrifugación y/o combinación de los anteriores, por ejemplo, mediante una filtroprensa, un hidrociclón, filtración en filtro de talegas o por cualquier método conocido por una persona medianamente versada en la materia para la separación de un sólido y un líquido.

- 20 Opcionalmente, el sólido remanente se lava con una solución de lavado. Para efectos de la presente solicitud, se entiende por solución de lavado a una solución que comprende un ácido orgánico, un ácido inorgánico o una molécula tensoactiva encargada de remover moléculas solubles o solvatables. En donde, entre los ácidos orgánicos se encuentran, pero no se limitan a ácido acético, ácido cítrico y ácido oxálico. En donde el ácido inorgánico se encuentra, pero no se limita a Ácido clorhídrico, Ácido nítrico y Ácido sulfúrico. En donde la molécula tensoactiva puede ser de naturaleza aniónica o catiónica. Dicho tensoactivo se selecciona, pero no se limita a sales terciarias y cuaternarias de amonio. Dicha solución de lavado
25 obtenida después de lavar el sólido remanente opcionalmente se mezcla con el lixiviado.

Deshidratación del lixiviado

Opcionalmente, después de la separación del lixiviado y el sólido remanente se realiza una etapa de deshidratación en donde se calienta el lixiviado (que opcionalmente incluye la solución de lavado después de lavar el sólido remanente) hasta alcanzar una reducción del volumen del mismo cercano al 50%, cercano al 30%, o de tal manera que permita concentrar el metal lixiviado. En donde se entiende por cercano a un valor de más o de menos el 5%.

Después de la etapa de deshidratación, se realiza un proceso de reducción química de los metales en el lixiviado en donde el metal cambia su configuración electrónica o su solubilidad. Dicho proceso de reducción química se realiza por precipitación por agentes orgánicos, precipitación por agentes inorgánicos y/o precipitación por agentes electroquímicos, y/o combinación de los anteriores.

Entre los agentes orgánicos se encuentran, pero no excluye, Ácido cítrico, glicina. Entre los agentes inorgánicos se encuentran, pero no excluye, metabisulfito de sodio, sulfito de sodio. En donde el proceso de precipitación por agentes electroquímicos se emplea un ánodo y un cátodo con una diferencia de potencial de entre 2 y 10 voltios, entre 3 y 6 voltios, durante un periodo de tiempo entre 0,01 y 5 horas, entre 0,5 y 3 horas, o el voltaje y el tiempo necesario para que se electrodeposite el metal.

Opcionalmente, después de la etapa de deshidratación, se realiza una concentración por adsorción/desorción en donde el lixiviado se hace pasar por un lecho empacado con un material sólido de superficie activo con la capacidad de adsorber metales.

Recuperación de los metales

Finalmente, se realiza una recuperación de los metales restantes en el lixiviado deshidratado, en donde por precipitación se emplea un agente reductor que transforma la especie metálica en solución en una especie metálica insoluble. El agente reductor se selecciona de la lista que incluye, pero no se limita a metabisulfito de sodio, glicina y ácido cítrico o mezclas entre ellos. Estos pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica.

La recuperación de los metales del lixiviado se realiza mediante una serie de etapas que comprenden: adicionar entre 0.00005 y 0.05 Litros de agua regia al lixiviado; adicionar entre 0.001 y 1.0 g/L de Zinc; separar precipitado del sobrenadante resultante; calentar el precipitado entre 1000 a 1500°C.

En una versión de la presente invención, la recuperación de los metales del lixiviado se realizado poniendo en contacto el lixiviado con acero, y luego se pone en contacto el acero

resultante con una solución alcohólica saturada de cianuro; se calienta la mezcla resultante a una temperatura de 30°C; posteriormente se adicionan entre 0.001 y 1.0 g/L de Zinc; se separa el precipitado del sobrenadante resultante; y finalmente se calienta el precipitado entre 1000 a 1500°C.

5

Los ejemplos que se describen a continuación son presentados con el objetivo de describir los aspectos preferidos de la invención, pero no constituyen una limitación, ni restricción al concepto inventivo o al alcance de la misma.

10

Ejemplo 1. Separación de oro de un mineral

Se realizó un proceso para la separación de Oro como metal, en un mineral que contiene 20% en peso de Pirita, 15% de Galena, 60% de Cuarzo, y un 5% de Esfalerita, Calcopirita, y Oro, en este caso denominado matriz sólida, cuyo tenor en Oro era de 8,35 g/Ton.

La matriz sólida se sometió a molienda empleando un molino de bolas por 2 horas y posteriormente se tamizó empleando un equipo rotap hasta alcanzar una fracción con una granulometría inferior a malla 325 (#-325)

Composición empleada

La composición que se empleó en el proceso de lixiviación del Oro se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la composición empleada

CONCENTRACION (g/L)									
Sacarosa	Ácido cítrico	Ácido oxálico	Ácido málico	Ácido acético	Glucosa	Glicina	Ácido Palmítico	Glicerol	Catecol
50	0,91	0,05	4,34	0,45	5	0,08	0,01	0,01	0,012

Lixiviación del Oro empleando la composición

Se dispuso de un reactor agitado, al cual se transfirieron 0,8 kg del mineral molido con un tamaño de partícula inferior a malla 325. Al reactor se adicionaron 1,6 L de composición, para mantener una proporción 1:1 entre la matriz sólida y la composición, y se dispuso agitación mecánica a 500 rpm por 6 horas. Pasado el tiempo establecido de lixiviación, se filtró la mezcla por membrana de 0,2 micras para obtener un lixiviado y un sólido remanente. Posteriormente se cuantificó la concentración de Oro presente en el mineral sólido remanente empleando el método de ensayo al fuego.

Recuperación de los metales del lixiviado

El lixiviado filtrado se sometió a un proceso de deshidratación mediante calentamiento a presión atmosférica, hasta alcanzar una reducción en volumen del mismo cercano al 40%. Posteriormente, a este lixiviado deshidratado se le adicionaron 0,02 kg de metabisufito de sodio con agitación constante para efectuar la precipitación química del Oro presente en solución en el lixiviado.

Luego de 24 horas, el Oro sólido precipitado se separó del resto del lixiviado líquido por filtración empleando una membrana de 0,2 micras (Whatman 42). El sólido precipitado se

sometió a calentamiento empleando llama directa en un crisol de porcelana y se cuantificó su peso neto.

Con este proceso se logró una remoción neta de Oro en el mineral del 16,7%.

Ejemplo 2. Separación de cobre de un mineral

Se realizó un proceso para la separación de Cobre como metal, presente en un mineral de calcopirita, en este caso denominado como matriz sólida, la cual era de color Amarillo-latón, con una densidad de partícula de 4150 kg/m³.

La matriz sólida se sometió a molienda empleando un molino de bolas por 2,5 horas y posteriormente se tamizó empleando un equipo rotap hasta alcanzar una fracción con una granulometría inferior a malla 325 (#-325)

Composición empleada

La composición que se empleó para realizar el proceso de lixiviación del Cobre se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición empleada en la lixiviación de Cobre

CONCENTRACION (g/L)									
Sacarosa	Ácido cítrico	Ácido oxálico	Ácido málico	Ácido acético	Glucosa	Glicina	Ácido Palmítico	Glicerol	Catecol
25	0,78	0,06	3,95	0,56	10	3,5	0,045	0,5	0,04

Lixiviación del Cobre empleando la composición

Se dispuso de un reactor agitado, al cual se transfirieron 0,16 kg del mineral molido con un tamaño de partícula inferior a malla 325. Al reactor se adicionaron 1,6 L de composición, para mantener una proporción 1:10 entre el la matriz sólida y la composición, y se dispuso agitación mecánica a 500 rpm por 12 horas. Pasado el tiempo establecido de lixiviación, la mezcla se sometió a un proceso de sedimentación empleando un cono Imhoff, para obtener un lixiviado y un sólido remanente en el fondo de dicho cono. Posteriormente se cuantificó la concentración de Cobre presente en el lixiviado empleando la técnica instrumental de espectroscopia de absorción atómica.

El lixiviado resultante de la sedimentación se sometió a un proceso de deshidratación mediante calentamiento a presión atmosférica, hasta alcanzar una reducción en volumen del mismo cercano al 30%. Posteriormente, a este lixiviado deshidratado se sometió a un proceso

de adsorción/desorción, empleando una torre empacada con piedra pómez y levadura residual para la adsorción. Para la desorción se empleó una solución de ácido fosfórico 0.01M.

Con este proceso se logró una remoción neta de Cobre en el mineral del 30%.

5

Ejemplo 3. Recuperación de Cadmio y Níquel de una batería usada

Empleando el proceso de la presente invención, se realizó la recuperación de Cadmio y Níquel como metal presente en baterías recargables usadas (Batería de Níquel Cadmio agotada). Para ello se proveen como matriz sólida muestras de baterías usadas de celular previamente trituradas con una granulometría inferior a malla 325 (#-325)

10

La composición empleada en la lixiviación del Cadmio y el Níquel se muestra en la Tabla 6.

15 **Tabla 6.** Composición empleada

CONCENTRACION (g/L)									
Sacarosa	Ácido cítrico	Ácido oxálico	Ácido málico	Ácido acético	Glucosa	Glicina	Ácido Palmítico	Glicerol	Catecol
5	0,78	0,06	3,95	0,56	25	2,5	0,1	0,31	0,034

Lixiviación del Cadmio y Níquel empleando la composición

Se dispuso de un reactor agitado, al cual se transfirieron 0,32 kg del mineral molido con un tamaño de partícula inferior a malla 325. Al reactor se adicionaron 1,6 L de la composición que se muestra en la Tabla 6, para mantener una proporción 1:5 entre la matriz sólida y la composición, y se dispuso agitación mecánica a 500 rpm por 9 horas. Pasado el tiempo establecido de lixiviación, la mezcla se sometió a un proceso de sedimentación empleando un cono Imhoff, seguido por una etapa de filtración del líquido sobrenadante, empleando una membrana de 0,2 micras para obtener un lixiviado y un sólido remanente. Posteriormente se cuantificó la concentración de Níquel y de Cadmio presente en el lixiviado empleando la técnica instrumental de espectroscopia de absorción atómica.

20

25

El lixiviado resultante de la sedimentación se sometió a un proceso de deshidratación mediante calentamiento a presión atmosférica, hasta alcanzar una reducción en volumen del mismo cercano al 50%. Posteriormente, a este lixiviado deshidratado se sometió a un proceso de electrodeposición, empleando como ánodo y cátodo electrodos de acero inoxidable, aplicando una diferencia de potencial de 4 Voltios durante 2 horas.

30

Con este proceso se logró una remoción neta de Níquel del 45,1% y una remoción del Cadmio del 11,2%.

35

Aunque la presente invención ha quedado descrita con las realizaciones preferentes mostradas, queda entendido que las modificaciones y variaciones que conserven el espíritu y el alcance de esta invención se entienden dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

