



ESPAÑA

⑤ Int. Cl.:
C22B 3/00 (2006.01)
C22B 3/10 (2006.01)
C22B 15/00 (2006.01)

DESCRIPCIÓN

Método para la recuperación de metales utilizando lixiviación con cloruro y extracción.

El método se refiere a la recuperación de metales, en particular cobre, a partir de una materia prima que tiene cobre, mediante el cual el material se lixivia en una disolución que contiene cloruro. La lixiviación de la materia prima se realiza de manera oxidativa y con un potencial redox lo suficientemente alto como para que el cobre en la disolución de cloruro de cobre procedente de la lixiviación sea principalmente divalente. La disolución de cloruro obtenida, que contiene cobre y otros metales potencialmente valiosos, se envía a una extracción líquido-líquido. En la extracción, el cobre se transfiere en primer lugar a la fase orgánica con la extracción y luego a una disolución de sulfato en una retroextracción, que se envía a una electrodeposición de cobre.

La publicación de patente de los EE.UU. 6.007.600 describe un método para la producción hidrometalúrgica de cobre a partir de materias primas que tienen cobre, tales como un concentrado de sulfuro de cobre. Según el método, la materia prima se lixivia a contracorriente con una disolución concentrada de cloruro de sodio-cloruro de cobre (II) en varias etapas, para formar una disolución de cloruro de cobre monovalente. Durante la lixiviación, se precipitan desde la disolución el hierro y el azufre. La disolución de cloruro de cobre purificada se precipita con reactivos adecuados como óxido mixto ("oxidule") de cobre y el óxido mixto se reduce adicionalmente a cobre elemental.

En la publicación de patente de los EE.UU. 6.007.600, se realiza la lixiviación de un concentrado de cobre en condiciones en las que se precipita desde la disolución el hierro durante la lixiviación, pero es característico de los métodos de lixiviación que la mayor cantidad posible de cobre está en la disolución de cloruro en forma monovalente.

La publicación de patente de los EE.UU. 4.023.964 describe un método para la fabricación de cobre electrolítico. En este método, se lixivia un concentrado de sulfuro de cobre en una disolución de cloruro de cobre (II)-cloruro de sodio. El contenido en NaCl de la disolución es de 100-300 g/l y el pH como máximo de 1, mediante lo cual se disuelve el hierro. La disolución así obtenida se divide en dos partes, desde una de las cuales precipita el hierro como goethita y la disolución de cloruro cúprico formada durante la precipitación se envía de nuevo a la lixiviación de concentrado. La otra parte de la disolución se pone en contacto con una disolución de extracción y, al mismo tiempo, se alimenta aire en la disolución para oxidar el cobre monovalente en divalente. En la extracción, el propio cobre se une a la fase orgánica y la disolución de cloruro empobrecida en cobre se alimenta de nuevo a la lixiviación de concentrado. En la retroextracción, la fase orgánica y el cobre unido a ella se pone en contacto con una disolución acuosa de ácido sulfúrico. La disolución de sulfato de cobre así formada se envía a la producción de cobre elemental y la fase orgánica se recircula de nuevo hasta la etapa de extracción.

El método descrito en la publicación de patente de los EE.UU. 4.023.964 puede ponerse en práctica porque el concentrado de sulfuro de cobre se lixivia como cloruro, que se envía a una extracción líquido-líquido

y se recupera el cobre de la extracción como disolución de sulfato de cobre. El tratamiento adicional de la disolución de sulfato de cobre en electrodeposición, por ejemplo, es una técnica bien conocida y produce cobre puro. Sin embargo, la debilidad de este método es la lixiviación del concentrado, que tiene lugar en condiciones en las que también se disuelve el hierro y tiene que precipitarse el hierro desde la disolución en una etapa separada. Al mismo tiempo, el cobre en la disolución de cloruro de cobre procedente de la lixiviación es principalmente monovalente, así que debe oxidarse por separado durante la extracción. Cuando se produce oxidación durante la extracción, existe un gran riesgo de que el extractante también se oxide al mismo tiempo y ya no sea adecuado para su uso. Se recomienda en este método que se lleve a cabo la extracción a una temperatura de 60°C, que en la práctica es demasiado elevada y produce la destrucción del extractante.

Se ha desarrollado ahora un método para la recuperación de metales, en particular cobre, a partir de materias primas que tienen cobre, que también contienen hierro y azufre. Según este método, se realiza una lixiviación oxidante basada en cloruro con el material que tiene cobre, en contracorriente, en condiciones en las que se precipita el hierro en el concentrado y también se recupera el azufre como azufre elemental en un depósito. Si la materia prima contiene oro y/o metales de platino (MGP, metales del grupo del platino) se hacen precipitar con el azufre y se recuperan del depósito de azufre. Posteriormente en el presente documento, se utilizará el término metal precioso para hacer referencia al oro y/o los metales de platino (MGP). El cobre en la disolución de cloruro de cobre obtenida de la lixiviación es principalmente divalente. El cobre se obtiene en la disolución en forma divalente lixiviando material que tiene cobre con un potencial redox suficientemente elevado en una disolución de la sustancia oxidante, cobre divalente y ácido clorhídrico, en la que el cobre disuelto sigue siendo divalente y puede alimentarse directamente a la extracción, sin una etapa de oxidación. El potencial redox está preferiblemente en el intervalo de 480-500 mV, medido con un electrodo de Ag/AgCl. Se recomienda llevar a cabo la extracción a una temperatura de 40°C como máximo. El cobre se retroextrae de la disolución orgánica en una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que se alimenta a una electrólisis para su recuperación como cobre elemental.

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

El material que tiene cobre puede ser, por ejemplo, un concentrado de sulfuro de cobre, que normalmente contiene otros metales valiosos además de cobre. En el texto de la invención, se utiliza el término metales valiosos haciendo referencia principalmente a níquel, cobalto y zinc. Durante la lixiviación, también se disuelven los demás metales valiosos. Por tanto, la disolución acuosa resultante contiene cobre principalmente como cloruro cúprico divalente así como los demás metales valiosos. Puesto que los extractantes de cobre conocidos son principalmente selectivos con respecto al cobre divalente, la disolución de cloruro cúprico puede alimentarse directamente a la extracción, sin una etapa de oxidación.

El método según la invención se ilustra adicionalmente mediante la figura 1, que muestra un diagrama de flujo de una realización preferida de la invención.

La materia prima que tiene cobre se alimenta a la etapa de lixiviación, en la que se realiza la lixiviación con una disolución de cloruro de cobre-ácido clorhídrico. La lixiviación se produce en la práctica como un proceso de múltiples etapas pero, para mayor simplicidad, el diagrama de flujo lo muestra como una única etapa. El potencial redox de la lixiviación se ajusta al intervalo de 480-500 mV frente a Ag/AgCl, utilizando la alimentación de un agente oxidante. El agente oxidante puede ser oxígeno o aire. La suspensión obtenida de la lixiviación se alimenta para la separación de sólidos y disolución. La disolución de cloruro cúprico que proviene de la separación se alimenta a una extracción y el depósito a flotación de azufre.

En la extracción, la disolución acuosa de cloruro cúprico se pone en contacto con un extractante orgánico y se hace que el cobre se transfiera a la fase orgánica. La etapa de extracción comprende las secciones normales de mezclado y sedimentación, aunque éstas no se muestran en detalle en el diagrama. La extracción mostrada en el diagrama de flujo se realiza en dos etapas pero, dependiendo de las condiciones, también puede llevarse a cabo la extracción en una única etapa. En el diagrama, la disolución acuosa se marca con una línea continua y la disolución orgánica con una línea discontinua. La temperatura de las etapas de extracción es como máximo de 40°C.

Una parte de la disolución acuosa que contiene cloruro procedente de la primera etapa de extracción, el refinado, que se ha empobrecido en cobre y que tiene un aumento del contenido en ácido, se alimenta de nuevo a la lixiviación de materia prima. El resto de la disolución acuosa, que se alimenta a la segunda etapa de extracción, se neutraliza antes de esta etapa. La recuperación de los demás metales valiosos se lleva a cabo a partir de la disolución acuosa, que se retira de la segunda etapa de extracción. La disolución orgánica que proviene de las etapas de extracción se alimenta, a través de un lavado, a una retroextracción. En la retroextracción, la disolución orgánica que contiene el ion de cobre divalente se pone en contacto con una disolución acuosa de ácido sulfúrico y se transfiere el cobre a la fase acuosa como sulfato, desde la que se recupera mediante una electrólisis. Cuando se produce la recuperación de cobre en una electrodeposición de cobre, el ácido de retorno procedente de la electrodeposición puede utilizarse como la disolución acuosa de ácido sulfúrico en la retroextracción.

Cualquier extractante de cobre conocido es adecuado como extractante, tal como las oximas, que se diluyen en un disolvente adecuado, por ejemplo, queroseno. Cuando la extracción se realiza en dos etapas, se extrae como máximo la mitad del cobre en la primera etapa. El contenido en cobre en el refinado procedente de la primera etapa ha disminuido y, al mismo tiempo, ha aumentado su contenido en ácido clorhídrico, según la siguiente reacción:



En la reacción, R significa la parte hidrocarbonada del extractante, que forma un complejo con cobre en la disolución orgánica, mientras que la parte de ion hidrógeno forma ácido clorhídrico con el cloruro en la disolución acuosa.

La mayor parte del refinado procedente de la pri-

mera etapa de extracción se recircula de nuevo a la lixiviación de la materia prima que tiene cobre. Sin embargo, parte de él se envía a una neutralización, en la que se neutraliza el ácido clorhídrico generado en la primera fase de extracción utilizando un hidróxido alcalino. Por ejemplo, pueden utilizarse hidróxido de sodio, NaOH, o cal, CaCO₃, como el hidróxido alcalino.

La disolución acuosa neutralizada de cloruro cúprico se alimenta a la segunda etapa de extracción, en la que se extrae el cobre de la disolución acuosa de la manera más cuidadosa posible. La disolución orgánica se alimenta a ambas etapas de extracción desde la etapa de retroextracción, es decir, las etapas funcionan con conexión paralela con respecto a la alimentación de disolución orgánica. Cuando se ha realizado la extracción, se juntan las disoluciones de extracción de ambas etapas y se alimentan a la retroextracción, a través de una etapa de lavado. La retroextracción se lleva a cabo utilizando una disolución acuosa que contiene sulfato, tal como el ácido de retorno procedente de la electrodeposición de cobre.

La disolución acuosa procedente de la segunda etapa de extracción, es decir el segundo refinado, se envía para su tratamiento adicional, en el que se recuperan de la disolución los demás metales valiosos contenidos en la materia prima, tales como níquel, cobalto y zinc. Los metales valiosos se precipitan desde la disolución utilizando un hidróxido alcalino. En primer lugar, se recupera el níquel del depósito formado mediante reducción y posteriormente los demás metales contenidos en la materia prima. El cobalto y el níquel también pueden recuperarse mediante una extracción líquido-líquido selectiva tras la extracción del cobre.

La lixiviación de la materia prima se lleva a cabo con un potencial redox elevado y un valor de pH de al menos 1,5, mediante lo cual se precipita casi todo el hierro. También se precipita el azufre en estas condiciones. Si la materia prima incluye oro y metales de platino (MGP), éstos también permanecen en el depósito. Se realiza la flotación de azufre en el depósito, mediante lo cual se obtiene un concentrado de azufre que también contiene los metales preciosos (oro + MGP). El azufre se separa del concentrado de azufre según métodos conocidos y se obtiene un concentrado de MGP que contiene los metales preciosos. El contenido en MGP del concentrado generado es tan grande que puede comercializarse a plantas especializadas en el refinado de metales de platino.

La extracción en dos etapas es particularmente ventajosa en los casos en los que la materia prima contiene una cantidad considerable de níquel. Si hay poca cantidad de níquel en la materia prima, puede llevarse a cabo una extracción de cobre en una etapa. En este caso, la disolución acuosa que proviene de la extracción, el refinado, se bombea para devolverlo a la lixiviación. Se realiza la coprecipitación de sustancias valiosas en la disolución sólo en una pequeña parte del refinado o tanto como establezcan las necesidades utilizando por ejemplo cal, cuando el contenido en metales valiosos ha aumentado tanto que comienza a reducirse la solubilidad del cobre. Tras la precipitación con hidróxido, la disolución de cloruro de calcio se trata con ácido sulfúrico mediante lo cual se obtiene ácido clorhídrico que se alimenta de nuevo a la lixiviación de la materia prima.

El método desarrollado ahora es también aplicable a otros materiales distintos a los concentrados de sulfuro de cobre. El método descrito anteriormente se aplicó a concentrados que incluían metales preciosos pero también puede tratarse ventajosamente una mata de cobre-níquel-cobalto-hierro que contiene hierro y MGP con el método de esta invención.

El método de la invención se describe adicionalmente mediante el siguiente ejemplo.

Ejemplo 1

Se trató un concentrado de sulfuro con una composición de un 12% de Cu, un 2,3% de Ni, un 23% de Fe y un 25% de S así como 120 ppm de Pd y 14 ppm de Au, según el método de la invención. El concentrado se lixivió a una temperatura de 90°C y con un potencial redox de 500 mV frente a Ag/AgCl, que se mantuvo con insuflación de oxígeno. Los resultados muestran que el níquel y el cobre se lixivian muy bien en la disolución y que sólo una pequeña parte del azufre se oxida a sulfato. Los metales preciosos empiezan a disolverse sólo después de que el potencial redox se eleva por encima de 500 mV frente a Ag/AgCl. La velocidad de reacción es grande y el grado de reacción superior al 90% para el cobre y el níquel en sólo seis horas. La composición del residuo de lixiviación fue: 1,5% de Cu, 0,1% de Ni, 30% de Fe, 24% de S. El contenido en Cu de la disolución de alimentación era de 41 g/l contenido en Ni de 26 g/l y la cantidad de 2,28 l por kg de concentrado. Además de esto, se añadieron 0,59 kg de ácido clorhídrico puro por kg de concentrado, es decir, 1,48 l de ácido clorhídrico al 25%/kg de concentrado. La lixiviación produjo una disolución con un contenido en Cu de 59 g/l, un contenido en Ni de 26 g/l y una cantidad de 3,76 l/kg de concentrado.

En la extracción, se extrajo aproximadamente el 30% del cobre en la primera etapa de extracción sin neutralización, tras lo cual se bombeó la mayor parte de la disolución de nuevo a la lixiviación. Tras la primera etapa de extracción, el contenido en Cu de la disolución acuosa era de 41 g/l. Se envió una cantidad más pequeña de la disolución acuosa procedente de la primera etapa de extracción, cuya proporción se determinó mediante el contenido en níquel, es decir en este caso aproximadamente el 40%, a la segunda etapa de extracción. El ácido sulfúrico de la disolución se neutralizó con lejía y se extrajo el cobre restante en la segunda etapa de extracción.

En ambas etapas de extracción, la temperatura se mantuvo inferior a 40°C y se evitó el contacto direc-

to entre la lejía y la fase orgánica. Esto minimiza la carga en el extractante y prolonga su vida útil.

Se combinan las fases orgánicas procedentes de ambas etapas de extracción y se lavan con agua con ácido sulfúrico diluido para eliminar el residuo de hierro y cloruro. La disolución de aclarado se bombea a la lixiviación. Tras el lavado de la disolución orgánica que contiene cobre, se envía a retroextracción, en la que el cobre se retroextrae de la disolución orgánica en el ácido de retorno procedente de la electrodeposición de cobre. La fase orgánica sometida a retroextracción se devuelve a las etapas de extracción.

La electrodeposición de cobre produjo 120 g de cobre catódico muy puro por kg de concentrado, es decir, la misma cantidad que se extrajo y alimentó al proceso como un concentrado. El refinado procedente de la segunda etapa de extracción, que contiene níquel y cobalto además de una pequeña cantidad de cobre, se alimenta a precipitación con hidróxido. Se precipitan el níquel, cobalto, cobre y otros cationes metálicos con lejía. La cantidad de lejía alcalina requerida es de 0,22 kg/kg de concentrado, de la que la mayor parte se utiliza en la neutralización del ácido. Se produjo un depósito de hidróxido de 0,06 kg por kg de concentrado. La composición del precipitado de hidróxido fue de un 60% de Ni, un 0,3% de Cu y un 2,8% de Co.

Tras filtración, se eliminó el sulfato generado en la lixiviación de la disolución salina utilizando cal. Después de esto, la disolución puede enviarse a la purificación final, antes de la electrólisis cloro-álcali. El cloro y el hidrógeno generados en la electrólisis cloro-álcali se queman para formar ácido clorhídrico y se alimenta a la lixiviación. La cantidad es de 1,48 l de ácido clorhídrico al 25%/kg de concentrado.

En la lixiviación, se produce un residuo de lixiviación, que contiene los MGP procedentes del concentrado y la mayor parte del azufre de sulfuro como azufre elemental, la mayor parte del hierro como goethita o hematites y los minerales de silicato casi inalterados. El azufre y los MGP se separan de los silicatos y los óxidos de hierro por flotación. El concentrado de azufre obtenido se trata en primer lugar separando la mayor parte del azufre y adicionalmente mediante lixiviación, de modo que las disoluciones se devuelven al principio del proceso. El concentrado de MGP, que tiene una composición de un 17% de Pd, un 4% de Pt, un 2% de Au, un 10% de Cu, un 2% de Ni, un 14% de Fe, es fácil de vender para su refinado adicional o tratarlo adicionalmente para dar metal puro. La cantidad es de 0,7 kg/kg de concentrado.

REIVINDICACIONES

1. Método para la recuperación de metales, en particular cobre, a partir de una materia prima que tiene cobre, que contiene hierro y azufre, en el que se lixivía dicha materia prima en una disolución acuosa de cloruro de cobre y ácido clorhídrico, mediante lo cual el hierro y el azufre permanecen en un depósito formado en la lixiviación, **caracterizado** porque se ajusta el potencial redox de la lixiviación de la materia prima que tiene cobre, utilizando una alimentación de un agente oxidante, hasta el intervalo de 480-500 mV con respecto a un electrodo de Ag/AgCl, mediante lo cual el cobre y otros metales valiosos en la disolución de cloruro de cobre que proviene de la lixiviación son principalmente divalentes, la disolución de cloruro cúprico se alimenta a una extracción líquido-líquido, con lo que se separa el cobre de la disolución de cloruro y se transfiere en una retroextracción a una disolución acuosa de ácido sulfúrico, que se alimenta a electrodeposición para la recuperación de cobre elemental.

2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente oxidante es oxígeno.

3. Método según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el agente oxidante es aire.

4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la extracción de la disolución de cloruro cúprico se realiza en dos etapas.

5. Método según la reivindicación 4, **caracterizado** porque una parte de la disolución acuosa que proviene de la primera etapa de extracción se alimenta de nuevo a la lixiviación de la materia prima que tiene cobre.

6. Método según la reivindicación 4 ó 5, **carac-**

terizado porque la parte de la disolución acuosa alimentada a la segunda etapa de extracción se neutraliza antes de alimentarse a dicha etapa de extracción.

7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 4-6, **caracterizado** porque las etapas de extracción funcionan con conexión paralela con respecto a la disolución orgánica.

8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la temperatura de extracción es como máximo de 40°C.

9. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la disolución acuosa de ácido sulfúrico alimentada a la retroextracción es un ácido de retorno procedente de la electrodeposición de cobre.

10. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los demás metales valiosos en la materia prima que contiene cobre, tales como níquel, cobalto y zinc se precipitan desde la disolución acuosa, tras la extracción, utilizando una precipitación con un hidróxido alcalino.

11. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la materia prima que tiene cobre, contiene metales preciosos tales como oro y/o metales del grupo del platino (MGP).

12. Método según la reivindicación 11, **caracterizado** porque se hacen precipitar el oro y/o los metales del grupo del platino (MGP) junto con la lixiviación de la materia prima, en la precipitación de hierro y azufre y se recuperan del depósito durante la flotación de azufre.

13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el valor de pH en la lixiviación de la materia prima que tiene cobre es de al menos 1,5.

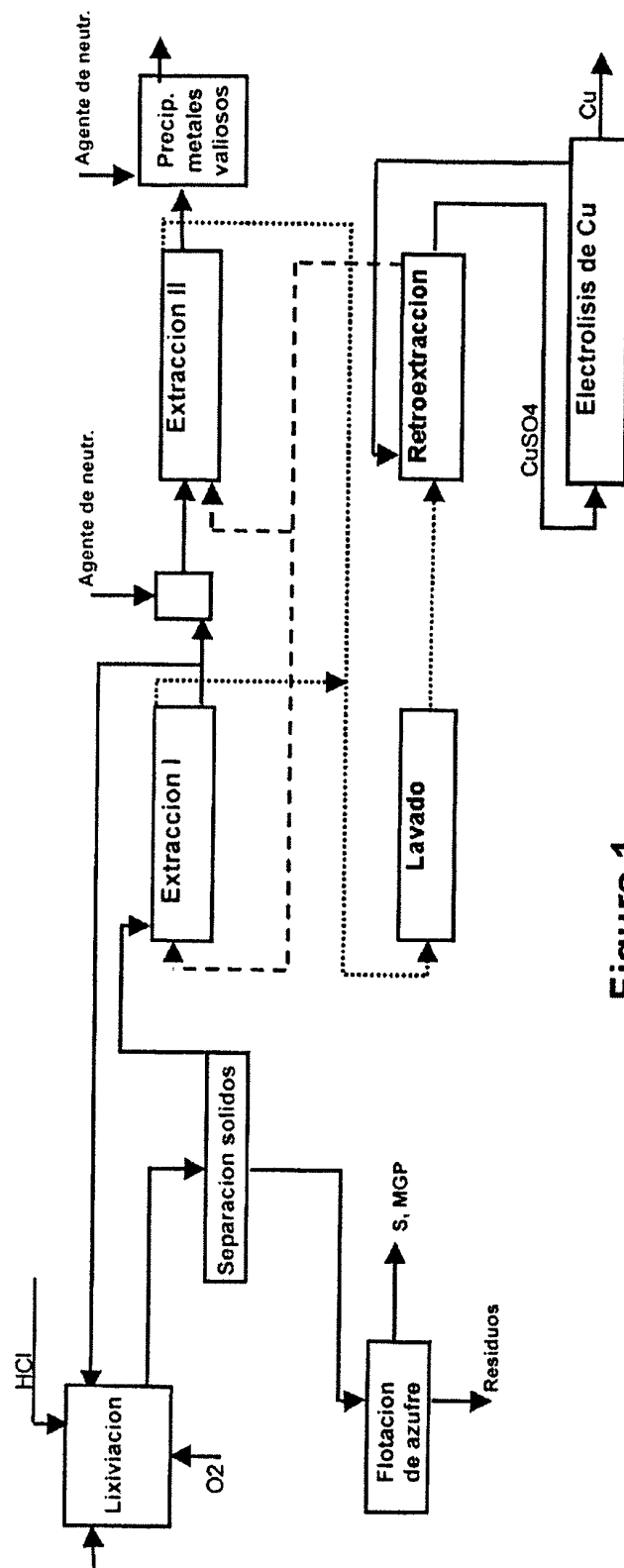


Figura 1



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 265 265

⑫ Nº de solicitud: 200500652

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: 21.03.2005

⑭ Fecha de prioridad: 15.10.2002

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑮ Int. Cl.: Ver hoja adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 437685 A1 (PENARROYA MINIERE METALL.) 16.01.1977, todo el documento.	1-5,9
A	ES 437687 A1 (PENARROYA MINIERE METALL.) 16.01.1977, reivindicaciones 1-16.	1-13
A	US 4594132 A (SACHELL, J.R et al.) 10.06.1986, reivindicaciones 1-16.	1-13
A	BERGER, J.M. et al. "Solubilities, Densities and Electrical Conductivities of Aqueous Copper (I) and Copper (II) Chlorides in Solutions Containing Other Chlorides Such as Iron, Zinc, Sodium and Hydrogen Chlorides"Hydrometallurgy 1984 Vol. 12. Páginas 61-81, todo el documento.	

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

19.12.2006

Examinador

V. Balmaseda Valencia

Página

1/2

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C22B 3/00 (2006.01)

C22B 3/10 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)