

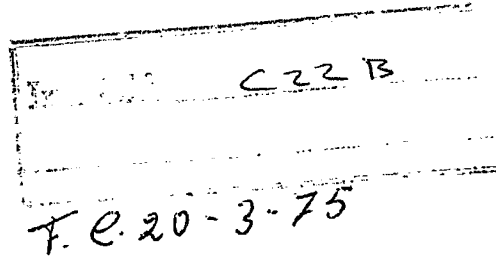
4 1 1 7 4 5



P.- 53.202

P 2482.54

MEMORIA DESCRIPTIVA



para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años.

A nombre de INSPIRATION CONSOLIDATED COPPER COMPANY

entidad norteamericana

con domicilio en 25 Broadway, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América.

por: "METODO DE RECUPERAR COBRE DE MATERIALES CUPRIFEROS
OXIDABLES QUE LLEVAN HIERRO"

(Clase Internacional C22b)



411745

NATURALEZA DE LA INVENCION

5 Esta invención se refiere a la recuperación de
cobre a partir de un material cuprífero oxidable que con-
tiene hierro, en especial un material sulfurado tal como
un concentrado de cobre. Conforme a la invención tal ma-
terial cuprífero es lixiviado con una solución de ácido
sulfúrico que contiene iones cromo hexavalentes, como re-
sultado de lo cual se introduce cobre en la solución al
10 estado de sulfato cúprico y el compuesto de cromo se re-
duce al estado trivalente. El hierro presente en el ma-
terial de partida se disuelve también como compuesto fé-
rrico. El hierro disuelto se precipita hidrolizando la so-
lución a una temperatura superior a 130°C a presión, y
15 después de separar tal precipitado el cobre es extraído
electrolíticamente de la solución residual y el cromo tri-
valente se vuelve a oxidar al estado hexavalente en una
operación electrolítica bifluida.

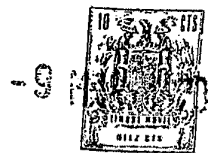
FUNDAMENTO DE LA INVENCION

20 Hasta la fecha han sido hechas muchas propues-
tas para recuperar cobre por lixiviación de materias pri-
mas que contienen cobre, tales como minerales de cobre
naturales, concentrados de cobre preparados a partir de
minerales sulfurados, fragmentos de cobre, etc. Algunos
25 de tales materiales, tales como minerales oxidados de



411745

cobre en los que el cobre se encuentre presente como carbonato o silicato, se tratan con facilidad por lixivación con ácido sulfúrico diluido. Sin embargo, la mayoría de los materiales cupríferos tratados industrialmente para recuperar cobre contienen cobre en estado metálico o en forma de sulfuro en el que el cobre es monovalente, y tales materiales son sustancialmente insolubles en agua o en ácido sulfúrico diluido. Estos materiales deben ser oxidados a la forma divalente para hacerles solubles en un medio acuoso de lixivación. Han sido propuestos diversos procedimientos de lixivación para la recuperación de cobre a partir de tales materiales cupríferos utilizando condiciones oxidantes para poner en solución el cobre metálico o el cobre cuproso. Por ejemplo, ha sido usada con algún éxito la lixivación de minerales sulfurados de cobre con una solución de ácido sulfúrico y sulfato férrico, en especial en el tratamiento de minerales mixtos que contienen minerales de cobre oxidados y minerales de cobre sulfurados (en especial calcosina). Este reactivo de lixivación no ataca eficazmente, sin embargo, a la calcopirita y no ha probado ser económicamente satisfactorio para el tratamiento de minerales de cobre principalmente sulfurados y concentrados que habitualmente contienen cantidades sustanciales de calcopirita.



411745

También ha sido obtenido un éxito limitado comercialmente, lixiviando algunos minerales que contienen cobre a temperatura y presión elevadas bajo condiciones oxidantes con reactivos amoniacaes. La necesidad de disponer de un equipo de autoclave de alta presión ha limitado hasta la fecha la utilidad de tales procedimientos al tratamiento de minerales de cobre-níquel de riqueza relativamente alta.

La lixiviación de materias primas cupríferas con una solución de ácido sulfúrico que contiene ácido crómico o un dicromato fue propuesta en la Patente Británica Nº 240.888, pero este procedimiento no ha obtenido hasta la fecha éxito comercial, acaso debido a que el procedimiento descrito en la Patente no incluye técnica satisfactoria alguna para eliminar el hierro que se encuentra presente habitualmente en materias primas cupríferas y se disuelve en cierto grado con el cobre, y acaso debido a que el procedimiento de tal patente no proporciona medios adecuados para la regeneración del cromo hexavalente que ha sido reducido al estado trivalente mediante reacciones secundarias tales como la oxidación del hierro ferroso a férrico y la oxidación de sulfuros a sulfato.

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

Conforme a la invención, se recupera cobre a



411745

partir de materias primas cupríferas oxidables que contienen hierro mediante un procedimiento cíclico de lixiviación y extracción electrolítica. La materia prima puede ser un mineral o un concentrado de cobre sulfurado, o un mineral oxidado tal como crisocola o malaquita, o un material en el que el cobre se encuentra presente en forma metálica tal como cobre nativo, fragmentos de cobre o cobre de cementación. También puede ser un producto residual tal como escorias de fundición o residuos de machaqueo de cobre. Además, aun cuando la invención está dirigida particularmente al tratamiento de materiales cupríferos, puede aplicarse igualmente bien a materiales de níquel en los que el cobre está parcial o totalmente reemplazado por níquel. En la descripción que sigue la expresión "material cuprífero" incluye materiales mixtos de cobre-níquel así como también otros materiales de níquel.

El material cuprífero es lixiviado primeramente con una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene iones cromo hexavalente, tales como son proporcionados por el ácido crómico o un dicromato. Después de la disolución de una parte sustancial del cobre (y/o el níquel), la solución de lixiviación, disminuida en ácido a un pH por encima de 0,6 y que contiene en disolución cobre, hierro trivalente e iones cromo trivalente, se separa del



411745

residuo sin disolver. La solución de lixiviación separada se calienta entonces a presión superior a la atmosférica y a una temperatura por encima de 130°C para hidrolizar el hierro y hacer que precipite en forma de una sal de sulfato férrico básico. Este precipitado se separa de la solución residual, y esta última se somete entonces a una primera electrólisis bifluida para extraer electroquímicamente cobre metálico desde el catolito y regenerar ácido sulfúrico y volver a oxidar parcialmente iones de cromo trivalente a iones de cromo hexavalente en el anolito. El anolito procedente de esta primera electrólisis bifluida se somete después como anolito a una segunda electrólisis bifluida para oxidar sustancialmente la totalidad de los iones cromo trivalente restantes a la forma hexavalente, y el anolito descargado de esta segunda electrólisis bifluida se recircula a la operación de lixiviación para el tratamiento de cantidades adicionales del material cuprífero.

El reactivo de lixiviación empleado en el procedimiento contiene, en general, de 75 a 280 g/l de ácido sulfúrico y de 10 a 80 g/l de cromo, la totalidad del cual, sustancialmente, se encuentra en forma hexavalente, más cantidades recirculadas de compuestos de cobre y hierro disueltos. Un reactivo de lixiviación preferido contendrá de 100 a 200 g/l de ácido sulfúrico, de 15 a 60 g/l



411745

de cromo, de 15 a 40 g/l de cobre recirculado y hasta 5 g/l de hierro recirculado.

La solución de lixiviación retirada de la operación de lixiviación estará sustancialmente enriquecida en cobre, así como también estará enriquecida en hierro, pero estará en gran parte disminuida en ácido. Típicamente la solución de lixiviación contendrá de 30 a 60 g/l de cobre, de 10 a 30 g/l de hierro en estado trivalente, de 10 a 80 g/l de cromo principalmente en estado trivalente, y tendrá un pH no inferior a 0,6 aproximadamente, es decir, entre 0,6 y 3.

Para reducir al mínimo la oxidación a sulfato del azufre presente en el material cuprífero de partida, es deseable evitar la presencia de altas concentraciones de cromo hexavalente en todo tiempo durante la operación de lixiviación. A este fin, es deseable mantener la concentración de cromo hexavalente en la solución en contacto con la materia prima durante la lixiviación, inferior a unos 5 g/l añadiendo lentamente reactivo de lixiviación nuevo, según se necesite por el progreso de las reacciones de lixiviación.

La hidrólisis del hierro tiene lugar rápidamente y no requiere presiones inusitadamente elevadas. En general, la hidrólisis se lleva a cabo ventajosamente a una temperatura comprendida entre 130°C y 250°C a presión



411745

de equilibrio. Varios compuestos de sulfato férrico básico son estables en soluciones de ácido sulfúrico a temperaturas elevadas, y más de uno de ellos puede encontrarse presente en el precipitado básico que se
5 forma a una temperatura superior a 130°C y a un pH comprendido entre 0,6 y 3. El precipitado es principalmente, con probabilidad, $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, pero puede incluir compuestos que tienen una proporción diferente de SO_3 a Fe_2O_3 y por esta razón se denomina en esta Memoria como
10 "sal de sulfato" en vez de "sulfato" simplemente. La precipitación de tales compuestos partiendo de su solución en ácido sulfúrico que contiene cobre disuelto está descrita por T.R. Scott en "Procesos Unitarios en Hidrometalurgia", páginas 169 a 182, publicado en 1964 por el
15 Instituto Americano de Ingenieros de Minas, Metalúrgicos y de Petróleo.

En la primera electrólisis bifluida, la solución residual de la que ha sido separado el precipitado de sal de sulfato férrico básico, circula de forma sustancialmente continua y sucesivamente, primero como catolito en contacto con el cátodo y después como anolito en contacto con el ánodo a través de una cubeta electrolítica bifluida en donde el anolito y el catolito están separados por un diafragma permeable. Los cátodos sobre los
20 que el cobre se deposita electrolíticamente, son retirados
25



411745

periódicamente del catolito y son reemplazados por chapas delgadas de cobre empleadas como cátodos iniciales nuevos. El cobre producido de esta forma es de calidad electrolítica y puede venderse como cátodos o puede fundirse y colarse en formas normales de cobre.

El anolito procedente de la primera electrólisis bifluida circula continuamente como anolito en contacto con el ánodo a la segunda electrólisis bifluida, y desde allí se recircula a la operación de lixiviación. El catolito en esta operación es simplemente una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene de 50 a 250 g/l de ácido sulfúrico, que pasa a través del diafragma al catolito. Se añade solución de ácido sulfúrico de compensación al catolito según sea necesario para compensar tal pase.

Cuando, en la lixiviación de materiales sulfurados, hay aumento en la concentración de sulfato de la solución de lixiviación, algo o todo el anolito procedente de la segunda operación bifluida puede ser tratado para separar sulfato (y otras impurezas) del mismo, antes de recircularle a la operación de lixiviación. La separación de sulfato puede efectuarse tratando el anolito con carbonato cálcico y filtrando el precipitado de yeso (sulfato cálcico) que resulta, de la solución.

El residuo de la operación de lixiviación con-



411745

tendrá generalmente algo de cobre sin disolver y acaso
otras sustancias. Este residuo puede ser vuelto a li-
xiviar con ácido sulfúrico adicional que contiene iones
cromo hexavalente, y la solución procedente de esta nue-
5 va lixiviación puede recircularse después a la operación
de lixiviación principal. Alternativamente, si la mate-
ria prima es un sulfuro de cobre, el residuo sólido li-
xivado puede someterse a una operación de flotación
para recoger un concentrado de cobre, que puede tratarse
10 después en la operación de lixiviación.

DESCRIPCION DEL DIBUJO

La invención se describe a continuación con
mayor detalle con referencia específica al dibujo que se
acompaña, cuya única figura es un diagrama de procesos de
15 una realización preferida conforme a la invención, que
muestra encerrado en líneas de rayas, ciertos procedimien-
tos opcionales que pueden incorporarse al procedimiento.

DESCRIPCION DE UNA REALIZACION ESPECIFICA DEL PROCESO

La realización ejemplar de la invención descri-
20 ta más adelante con referencia al diagrama de flujo que
se acompaña, es para el tratamiento de un concentrado por
flotación, de cobre, convencional, que contiene calcosina
(Cu_2S) y calcopirita (CuFeS_2) como minerales principales
que contienen cobre. Típicamente, tal concentrado conten-
25 drá también algo de material silíceo, cantidades menores



411745

de otros minerales sulfurados de cobre, pirritas y acaso cantidades pequeñas de otras sustancias tales como sulfuro de molibdeno, oro, plata, etc.

5 Los concentrados de cobre están en forma finamente dividida y se someten a una operación de lixiviación con una solución acuosa de ácido sulfúrico en la que está disuelto un compuesto de cromo hexavalente. Se prefiere una lixiviación con agitación con objeto de asegurar un mezclado eficaz de los concentrados finamente divididos con el reactivo de lixiviación. La lixiviación puede llevarse a cabo como una operación de tipo discontinuo o puede efectuarse como una operación a contracorriente en una serie de depósitos de lixiviación. Puede emplearse con éxito cualquier procedimiento de lixiviación convencional.

10

15

La solución de lixiviación es, esencialmente, ácido sulfúrico acuoso que contiene de 75 a 280 g/l de H_2SO_4 , en el que está disuelto el compuesto de cromo hexavalente a una concentración que puede estar comprendida entre 10 y 80 g/l de cromo total. La concentración de ácido en la solución de lixiviación se selecciona sobre la base de la composición de los concentrados, y debe ser lo bastante elevada para asegurar la disolución del cobre y para satisfacer a otros consumidores de ácido presentes, tales como el hierro presente en la calco-

20

25

411745



5 pirita. Asimismo debe ser lo suficientemente elevada para asegurar que la solución de lixiviación al término de la operación de lixiviación sea claramente ácida, pero no tan ácida que pueda interferir en la operación de hidrólisis subsiguiente. Ventajosamente, la concentración de ácido del reactivo de lixiviación alimentado a la operación de lixiviación está comprendida entre 100 y 200 g/l. Un reactivo de lixiviación típico contendrá aproximadamente 160 g/l de H_2SO_4 .

10 El compuesto de cromo puede ser cualquier compuesto de cromo hexavalente soluble en el medio acuoso ácido de lixiviación. Los reactivos que se encuentran más fácilmente disponibles son el ácido crómico y otros cromatos solubles tales como el cromato de magnesio, y dicromatos tales como el dicromato sódico. Cualquiera de ellos puede usarse con éxito o pueden usarse conjuntamente. La cantidad de compuesto de cromo presente debe proporcionar suficiente cantidad de cromo hexavalente para oxidar el cobre nativo y el cobre cuproso a la forma cúprica, para oxidar el componente de sulfuro del sulfuro de cobre a azufre elemental y para satisfacer las necesidades de reacciones secundarias inevitables tales como la oxidación de hierro ferroso a férrico y de azufre al estado de sulfuro a sulfato. Es deseable algún exceso de cromo hexavalente sobre estas necesidades, pero no es

15

20

25



411745

necesario que el exceso sea grande. Un reactivo de lixiviación típico contiene de 15 a 60 g/l de cromo total, en su mayor parte en forma hexavalente, por ejemplo unos 40 g/l.

5 El reactivo de lixiviación es en su mayor parte una solución regenerada recuperada del tratamiento de la solución separada de una operación previa de lixiviación, y por consiguiente contiene cantidades sustanciales de cobre recirculado y una pequeña cantidad de hierro recirculado. El contenido de cobre en el reactivo de lixiviación recirculado está comprendido convencionalmente entre 15 y 40 g/l de cobre, presente como sulfato cúprico disuelto. Asimismo se encuentra habitualmente presente algo de hierro disuelto, principalmente en forma de sulfato férrico, en una concentración hasta de 5 g/l.

15 La solución recirculada constituye, como es lógico, la mayor parte del reactivo de lixiviación suministrado a la operación de lixiviación, pero puede suplementarse mediante solución de dicromato recuperada del tratamiento del precipitado de hierro y mediante la solución de lixiviación que contiene cobre recuperada del tratamiento del residuo de lixiviación en una operación de lixiviación secundaria. Adicionalmente, se suministran a la operación de lixiviación las cantidades necesarias de ácido sulfúrico y cromo hexavalente de compensación, en



411745

forma de soluciones acuosas de estos reactivos.

La duración de la operación de lixiviación depende de la facilidad de tratamiento de los concentrados u otros materiales que se estén tratando. Una lixiviación durante un periodo de tiempo tan corto como cinco o diez minutos puede ser suficiente en muchos casos para extraer una gran cantidad del cobre de los concentrados; pero habitualmente el tiempo de lixiviación será mayor -- hasta media hora habitualmente y en algunos casos hasta una hora o más. El cobre se disuelve muy rápidamente de concentrados recientes durante la primera parte de la operación de lixiviación, y luego más lentamente a medida que aumenta el tiempo de lixiviación. Esto puede ser debido al depósito de una película de azufre elemental, formado como uno de los productos de la reacción de lixiviación, sobre las partículas de mineral que contiene cobre. Normalmente la operación de lixiviación se continúa solamente el tiempo necesario para obtener una recuperación aceptablemente elevada de los metales solubles procedentes de la materia prima, y esto se efectúa, habitualmente, en un periodo de tiempo comprendido entre diez y treinta minutos.

La lixiviación se efectúa normalmente a una temperatura algo elevada, es decir 50° a 95°C, pero puede usarse si se desea una temperatura más alta o más baja.



411745

La reacción de lixiviación es exotérmica y puede mantener la temperatura de una operación de lixiviación normal hasta 50°C. Para temperaturas más altas debe suministrarse calor, habitualmente de una fuente externa. En el
5 procedimiento del diagrama de flujo la temperatura de lixiviación típica está comprendida entre 70° y 95°C. Ni el tiempo de lixiviación ni la temperatura son críticos. Cada uno de ellos se selecciona en cada caso particular según sean las características de lixiviación de los con-
10 centrados, la disponibilidad de calor para la operación de lixiviación y la recuperación de cobre deseada.

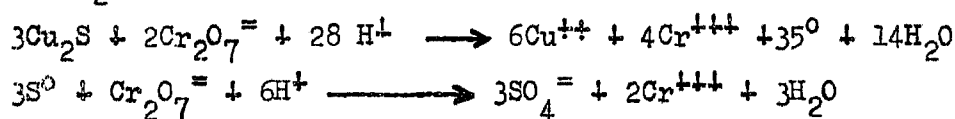
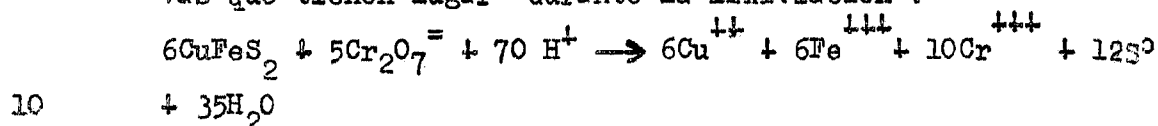
Durante la lixiviación mucho del azufre presente en los concentrados se oxida al estado elemental, pero algo se oxida adicionalmente a sulfato. Como es lógico,
15 es deseable reducir al mínimo la cantidad de azufre al estado de sulfato formada, tanto para evitar el consumo de cromo hexavalente como para evitar la acumulación de sulfatos en la solución de lixiviación. La formación de sulfato se favorece por la presencia de una concentración ele-
20 vada de cromo hexavalente durante el progreso de la operación de lixiviación. Por consiguiente, es deseable alimentar a la operación de lixiviación reactivo de lixiviación solamente a medida que es consumido por los concentrados, de forma que en ningún momento durante la lixiviación haya
25 exceso sustancial de cromo hexavalente. Midiendo la velo-



411745

5 cidad de adición del reactivo de lixiviación a la operación de lixiviación de modo que la concentración de cromo hexavalente realmente presente sea en todo momento inferior a unos 5 g/l, la cantidad de azufre oxidado a forma sulfato puede mantenerse dentro de límites razonables.

A continuación se indican reacciones ilustrativas que tienen lugar durante la lixiviación :



15 Al término de la operación de lixiviación, el residuo insoluble de los concentrados lixiviados se separa de la solución de lixiviación. Esto puede llevarse a cabo por decantación, o puede llevarse a cabo por filtración. Si se emplea la decantación, es preferiblemente una operación a contracorriente en una serie de depósitos de sedimentación. Sin embargo se prefiere la filtración ya que
20 puede conseguirse con ella una separación más rápida y completa de la solución del residuo de lixiviación.

25 El residuo de lixiviación insoluble (torta de filtro) o bien se desecha o se trata para recuperar minerales contenidos en él. La solución de lixiviación separada se trata para recuperar su contenido de cobre y para



411745

regenerar el reactivo de lixiviación. Esta solución de lixiviación contendrá, por ejemplo, de 30 a 60 g/l de cobre disuelto y de 10 a 30 g/l de hierro disuelto, el primero esencialmente como sulfato cúprico y el último como sulfato férrico. El cromo total es sustancialmente el mismo que en el reactivo de lixiviación inicial, pero se encuentra presente principalmente en forma tri-valente. La solución de lixiviación está disminuida en ácido pero todavía es claramente ácida, teniendo un pH superior a 0,6, por ejemplo comprendido entre 0,6 y 3, y de preferencia 1 aproximadamente.

La primera etapa en el tratamiento de la solución de lixiviación es precipitar el hierro disuelto. Esto se consigue hidrolizando la solución de lixiviación a una temperatura superior a 130°C y a presión superior a la atmosférica para precipitar una sal de sulfato férrico básico. La hidrólisis tiene lugar fácilmente a temperaturas comprendidas entre 130°C y 250°C a presión de equilibrio, aun cuando el pH de la solución no sea sustancialmente superior a 1,0 aproximadamente. Debido a la presión involucrada la operación de hidrólisis se lleva a cabo en un autoclave. Dado que la presión no excede en general de unos 49 kilogramos por centímetro cuadrado a 250°C, el autoclave no presenta problemas importantes de diseño. La hidrólisis se lleva a cabo preferiblemente a



411745

una temperatura comprendida entre 150° y 200°C a presión de equilibrio comprendida entre 3,5 y 49 kilogramos por centímetro cuadrado. Una temperatura de calentamiento en autoclave ventajosa está comprendida entre 170° y 180°C.

5 El calentamiento en el autoclave de la solución de lixiviación se efectúa ventajosamente mediante inyección directa de vapor a la solución en el autoclave.

Las soluciones de sulfato férrico (pero no ferroso) se hidrolizan fácilmente a temperaturas altas. Los
10 óxidos férricos básicos estables a temperaturas altas, además del Fe_2O_3 , son complejos hidratados de Fe_2O_3 y SO_2 . En soluciones fuertemente ácidas (pH 0,6 a 3) a temperaturas superiores a 130°C, la sal férrica básica estable tiene la composición $3Fe_2O_3 \cdot 4SO_3 \cdot 9H_2O$, pero pueden formarse
15 también otros complejos estables tales como $Fe_2O_3 \cdot 3SO_3$ y $Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O$. El complejo de sal de sulfato básico se forma fácil y rápidamente cuando una solución ácida que contiene sulfato férrico se calienta suficientemente, pero el grado en que el hierro disuelto se convierte en este material insoluble depende de la acidez de la solución. A un
20 pH próximo a 1,0, no se consigue la precipitación completa del hierro, pero el contenido de hierro de la solución se reduce con facilidad desde cerca de 25 g/l a menos de 3 g/l, y tal contenido de hierro en la solución recirculada no es
25 objetable.

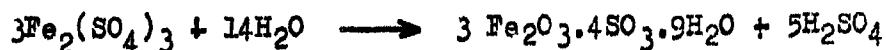


411745

El calentamiento en autoclave requiere sólo un corto periodo de tiempo. Sustancialmente todo el hierro que puede precipitar a la temperatura de autoclave escogida se forma entre diez minutos y media hora, y por tanto el calentamiento en autoclave se termina dentro de este periodo de tiempo. Sin embargo, no es objetable el calentamiento en autoclave durante un periodo de tiempo mayor (hasta una hora o más), excepto por el costo extra que ésto lleva consigo.

Se ha encontrado que la presencia de iones sodio en la solución durante el tratamiento de autoclave favorece y facilita la precipitación de la sal de sulfato férrico básico. Si es necesario, sería deseable añadir una sal sódica a la solución de lixiviación para asegurar la presencia de iones sodio durante la hidrólisis. Sin embargo, cuando el compuesto de cromo hexavalente empleado en la operación de lixiviación comprende dicromato sódico, suministra en general la totalidad de los iones sodio necesarios para favorecer la precipitación del hierro durante el calentamiento en el autoclave.

La precipitación del hierro durante el tratamiento en autoclave lleva consigo reacciones de las cuales son ilustrativas las siguientes:



Después del calentamiento en autoclave de la so-



411745

lución durante el periodo de tiempo indicado, la presión del autoclave se reduce a la atmosférica. Esto puede hacerse o bien expulsando vapor desde el autoclave y vaciando después éste de la mezcla pastosa de solución y precipitado, o insuflando aire en tal mezcla pastosa a través de una válvula de insuflado intermitente mientras el contenido del autoclave todavía está a presión.

La descarga del autoclave se hace pasar a través de un cambiador de calor a un filtro, donde se separa el precipitado de sal de sulfato férrico básico, de la solución residual. El cambiador de calor se utiliza para precalentar la solución de lixiviación recirculada, en camino hacia la operación de lixiviación. Tal precalentamiento de la solución de lixiviación favorece la operación de lixiviación por proceder ésta a temperatura elevada, y conserva calor en la operación de tratamiento en el autoclave proporcionando solución de lixiviación caliente para el tratamiento en autoclave.

El filtrado separado del precipitado de hierro se trata para recuperar el cobre. El propio precipitado de hierro transporta con él una cantidad apreciable de cromo, probablemente en forma de cromito, y ventajosamente el precipitado se trata para recuperarlo. Tal tratamiento lleva consigo, preferiblemente, mezclar la torta de hierro procedente del filtrado del autoclave con un material alcalino



411745

adecuado, y someter a ignición en atmósfera oxidante. El carbonato sódico o el hidróxido sódico son los materiales alcalinos preferidos aun cuando pueden usarse los compuestos correspondientes de otros metales alcalinos. También, materiales alcalinos tales como cal pueden ser usados en su totalidad o en parte para formar la mezcla con la torta de hierro.

La ignición puede tener lugar en un horno de reverbero o un horno giratorio. En cualquiera de ambos casos, el aire circula libremente sobre la mezcla o a través de ella durante la ignición proporcionando oxígeno para la oxidación del cromo trivalente en la torta de hierro a forma hexavalente. La carga durante la ignición está calentada a una temperatura superior a 677°C y preferiblemente a 760°C o algo más alta.

La carga sometida a ignición se saca del horno y después de enfriar se somete a lixiviación con agua. El cromo, ahora en forma de dicromato soluble en agua, se extrae con facilidad, y se recircula para volver a utilizarle en la lixiviación de concentrados de cobre adicionales. El residuo de óxido de hierro de la operación de lixiviación se desecha.

El filtrado procedente de la precipitación primaria de hierro se somete a electrólisis en el compartimiento de catolito de una célula electrolítica bifluida,



411745

donde se extrae electrolíticamente su contenido de cobre. Esta primera operación electrolítica bifluida se lleva a cabo en una célula con diafragma que tiene compartimientos de anolito y catolito separados por un diafragma permeable cerámico o de tejido y que posee una cámara de desagüe en uno de los extremos de la célula a través de la cual el catolito descargado del compartimiento del catolito se dirige al compartimiento del anolito. La solución circula de este modo sucesivamente en primer lugar a través del compartimiento del catolito de la célula y después a través del compartimiento del anolito, desde el cual se descarga. El catolito se encuentra bajo una ligera carga hidrostática con respecto al anolito, para evitar que el cromo hexavalente se ponga en contacto con el depósito de cátodo.

Las reacciones catódicas que tienen lugar en el compartimiento del católito llegan consigo principalmente el depósito de cobre metálico sobre los cátodos. Los cátodos pueden ser chapas delgadas de cobre puro, convencionales, que penden distribuidos muy próximos en el compartimiento del catolito. Cuando se ha depositado sobre ellos un peso de cobre suficiente, se retiran de la célula y son reemplazados con nuevos cátodos de chapa de cobre. El cobre producido en el cátodo es de calidad electrolítica y puede venderse en el mercado como tal o puede fundirse

411745



y colarse en formas típicas de cobre tales como tochos cilíndricos, lingotes de sección rectangular y tochos para estirar alambres.

5 En el compartimiento del anolito, se encuentran dispuestos ánodos, preferiblemente de plomo o de aleación de plomo, muy próximos en contacto con el anolito que circula a través de la célula. En el anolito, la reacción principal lleva consigo la reoxidación de cromo trivalente a forma hexavalente. Esta operación bi-
10 fluida se efectúa a un voltaje de la célula suficientemente bajo, es decir aproximadamente 3,0, de modo que hay poca tendencia a que tenga lugar polarización por hidrógeno en el cátodo. Como resultado, sólo se regenera en el ánodo una cantidad de cromo hexavalente que correspon-
15 de a la cantidad de cobre depositada en el cátodo.

La reacción global de la célula que tiene lugar principalmente en la primera electrólisis bifluida es la siguiente:



20 El desagüe desde el primer compartimiento de anolito de la primera operación electrolítica sólo es parcialmente regenerado, para que permanezca cromo hexavalente convertido en forma trivalente por oxidación de hierro y azufre durante la operación de lixiviación para
25 ser reoxidado. Por consiguiente, el anolito procedente de

411745-9



la primera electrólisis bifluida se hace circular como
anolito a través del compartimiento de anolito de una
segunda célula electrolítica bifluida. Esta célula es
también una en la que los compartimientos de anolito
5 y catolito están separados por un diafragma permeable,
pero aquí la solución que entra circula sólo a través
del compartimiento del anolito y desde de allí al exte-
rior de la célula. En el compartimiento del anolito,
los ánodos de plomo se encuentran dispuestos de modo se-
10 mejante a la disposición existente en la primera célu-
la bifluida, y en el compartimiento del católito de esta
segunda célula bifluida, están dispuestos cátodos que
pueden ser de cobre, de modo semejante a los cátodos de
la primera célula bifluida. El catolito aquí es simple-
15 mente solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene
ácido suficiente para permitir el flujo de corriente entre
el ánodo y el cátodo con resistencia eléctrica baja.

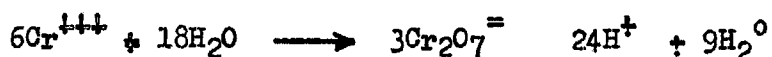
En la segunda operación electrolítica bifluida,
sustancialmente todo el cromo trivalente restante se
20 vuelve a oxidar a forma hexavalente, de modo que el desa-
güe de esta célula se regenera sustancialmente en su
totalidad con respecto a su contenido de cromo hexavalen-
te. En el cátodo se libera hidrógeno y es expulsado a la
atmósfera (a menos que se considere deseable recogerle
25 como uno de los productos del proceso). La reacción requiere



411765

un voltaje de célula de 3,0 aproximadamente. El catolito se mantiene en una ligera carga hidrostática con respecto al anolito en la segunda célula bifluida, de modo que algo del catolito pasa uniformemente al anolito al objeto de evitar la contaminación del catolito con cromo o cobre. Se añade al compartimiento del catolito ácido sulfúrico acuoso de compensación según sea necesario para compensar tal pase.

La reacción global de la célula que tiene lugar durante esta segunda electrólisis bifluida es la siguiente:



En ambas operaciones electrolíticas bifluidas, tiene lugar la regeneración de ácido en el anolito como muestran las reacciones anteriores. Así pues, la solución de anolito que circula desde el compartimiento del anolito de la segunda célula bifluida se regenera sustancialmente en su totalidad con respecto tanto al ácido sulfúrico como a los iones de cromo hexavalente, y está listo para su recirculación a la operación de lixiviación. La cantidad de ácido sulfúrico mostrada por la reacción de la célula anterior que ha de regenerarse es algo menor que la cantidad de ácido consumido (idealmente) en la operación de lixiviación. Sin embargo, la diferencia se debe al ácido formado durante la precipitación hidrolítica de hierro



411745

en el tratamiento de autoclave; y por tanto es correcto establecer que el desagüe de anolito procedente de la segunda célula electrolítica se regenera sustancialmente en su totalidad, en ácido y en cromo hexavalente.

5 Dado que no es deseable ni práctico precipitar más de la mitad aproximadamente del contenido de cobre a partir del electrólito en la primera electrólisis bifluida, el anolito recirculado a la operación de lixiviación procedente de la segunda electrólisis bifluida contendrá
10 sustancialmente cobre (10 a 30 g/l). También contendrá el hierro disuelto que no fue separado durante el calentamiento en autoclave (por ejemplo, hasta 3 g/l). La recirculación de tales cantidades de cobre y hierro no es, sin embargo, perjudicial en el proceso.

15 En general es ventajoso tratar la totalidad o parte del desagüe de anolito procedente de la segunda operación electrolítica para eliminar el sulfato en exceso formado durante la lixiviación. Esto se lleva a cabo convenientemente tratando una toma de la solución de desagüe con cal o piedra caliza para precipitar yeso (sulfato cálcico). Tal precipitado se filtra o se separa de
20 otro modo de la solución y la solución que resulta con su concentración de sulfato reducida se recircula a la operación de lixiviación.

25 La solución de anolito tomada para precipitar



411745

el sulfato puede tratarse también según sea necesario para separar otras acumulaciones de impurezas que pueden tener lugar en la solución de lixiviación, tales como arsénico, selenio, telurio, etc.

5 Como se ha indicado anteriormente, el residuo insoluble procedente de la operación de lixiviación puede contener minerales que puede ser deseable recuperar. Para el tratamiento de tal residuo pueden usarse diversos procedimientos alternativos.

10 Este residuo contiene generalmente azufre elemental formado como resultado de las reacciones que tienen lugar durante la lixiviación. El residuo puede calentarse para vaporizar este azufre, que puede recuperarse después por condensación. También se encuentran disponibles métodos alternativos de separación del azufre del
15 residuo de lixiviación, y pueden utilizarse si se desea. La sustancia más importante presente en el residuo de lixiviación que queda después de la desulfuración, será cobre sin disolver, que está presente en su forma primitiva como sulfuro mineral. Por tanto un método para tratar el residuo desulfurado es someterle a una operación de flotación por espuma para preparar un concentrado de los sulfuros de cobre sin disolver presentes. Cuando se
20 emplea este método, el concentrado procedente de tal operación de flotación puede introducirse en la operación de
25

411745



lixiviación para volver a tratarle, y los residuos de flotación pueden desecharse o tratarse para recuperar oro, plata, sulfuro de molibdeno u otros minerales que pueden estar contenidos en ellos.

5 En lugar de la flotación, puede emplearse otra operación de lixiviación para recuperar el cobre sin disolver precedente del residuo de lixiviación desulfurado. En tal caso, el residuo es batido de nuevo con reactivo de lixiviación regenerado, o con reactivo
10 de lixiviación de compensación. Después de ésto la solución de esta nueva lixiviación se filtra o se separa de otro modo del residuo insoluble que queda y se recircula a la operación de lixiviación primaria. Como en el caso del tratamiento de flotación, el residuo que procede
15 de la nueva operación de lixiviación puede desecharse o puede tratarse para recuperar cualquier mineral que tenga.

20 Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 18 de Febrero de 1972, bajo el Nº 227.592 se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente estatuto sobre propiedad Industrial.



411745

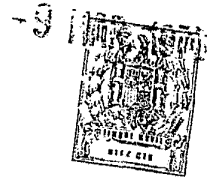
-- REIVINDICACIONES --

5 Los puntos de invención propia y nueva que se
presentan para que sean objeto de esta solicitud de Pa-
tente de Invención en España, por VEINTE años, son los
que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método de recuperar cobre de materia-
las cupríferos oxidable que llevan hierro que comprende
lixiviar tal material con una solución acuosa de ácido
sulfúrico, caracterizado porque la solución de lixivie-
ción contiene iones cromo hexavalente, y caracterizado
15 además por las etapas de separar la solución de lixivie-
ción disminuida en ácido a un pH superior a 0,6 y que
contiene iones cobre divalente, de hierro trivalente,
e iones cromo trivalente, del residuo sin disolver, hi-
drolizar a presión la solución de lixiviación separada
a una temperatura superior a 130°C para formar un preci-
20 pitado de sal de sulfato férrico básico, separar dicho
precipitado de la solución residual, someter dicha solu-
ción residual a una primera electrólisis bifluida para
depositar cobre metálico del catolito y regenerar ácido
sulfúrico y volver a oxidar parcialmente iones cromo tri-
25 valente a iones cromo hexavalente en el anolito, someter

mg

411745



5 el anolito procedente de dicha primera electrólisis bifluida a una segunda electrólisis bifluida para oxidar sustancialmente la totalidad de los iones cromo trivalente restantes a iones cromo hexavalente en el anolito, y recircular anolito procedente de dicha segunda electrólisis bifluida para lixiviar una cantidad adicional de dicho material cuprífero.

10 2ª.- Un método según la reivindicación 1ª en el que el material cuprífero es lixiviado con una solución que comprende anolito recirculado procedente de la segunda electrólisis bifluida más cantidades de compensación de ácido sulfúrico y un compuesto de cromo hexavalente y que contiene de 75 a 280 g/l de ácido sulfúrico y de 10 a 80 g/l de cromo más cantidades recirculadas de compuestos de cobre y hierro disueltos.

15 3ª.- Un método según la reivindicación 2ª en el que la solución de lixiviación contiene de 100 a 200 g/l de ácido sulfúrico, de 15 a 60 g/l de cromo, de 15 a 40 g/l de cobre y hasta 5 g/l de hierro.

20 4ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª en el que la solución de lixiviación retirada de la operación de lixiviación contiene de 10 a 80 g/l de cromo, principalmente en estado trivalente, de 30 a 60 g/l de cobre, de 10 a 30 g/l de hierro principalmente en estado trivalente, y tiene un pH no inferior a

25

m/c



411745

0,6 aproximadamente.

5 5ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª en el que el material cuprífero es sulfurado y la solución de lixiviación se añade lentamente de modo que la concentración de cromo hexavalente en contacto con tal material se mantiene en todo momento por debajo de unos 5 g/l, para limitar con ello la oxidación de azufre al estado de sulfuro, a sulfato.

10 6ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª en el que la solución de lixiviación suministrada a la operación de hidrólisis contiene iones sodio para facilitar la precipitación de la sal de sulfato férrico básico.

15 7ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª en el que el precipitado de sal de sulfato férrico básico que contiene un compuesto de cromo se mezcla con un material alcalino, se somete a ignición la mezcla a una temperatura superior a 677°C, la mezcla sometida a ignición es lixiviada con un medio acuoso, la solución
20 de lixiviación que contiene un dicromato en solución es separada del residuo individual que contiene hierro, y la solución de dicromato así obtenida se recircula para utilizarla en la lixiviación de una cantidad adicional de material cuprífero.

25 8ª.- Un método según la reivindicación 7ª en el

mg

-9 MAR 1973

411745



que la sal de sulfato férrico básico se mezcla con un compuesto alcalino seleccionado del grupo que consta de carbonato sódico e hidróxido sódico y la mezcla se somete a ignición a una temperatura de unos 760°C.

5 9ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª en el que la solución de lixiviación se hidroliza por calentamiento a una temperatura comprendida entre 130°C y 250°C, a presión de equilibrio.

10 10ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª en el que la solución residual procedente de la precipitación de la sal de sulfato férrico básico circula de modo sustancialmente continuo y sucesivamente como catolito en contacto con el cátodo y después como anolito en contacto con el ánodo en el sistema
15 de la primera electrólisis bifluida.

 11ª.- Un método según la reivindicación 10ª en el que se retiran periódicamente del catolito cátodos que contienen cobre depositado electrolíticamente, y se introducen en el católito chapas delgadas metálicas como
20 nuevos cátodos.

 12ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 11ª en el que anolito procedente de la primera electrólisis bifluida circula de modo sustancialmente continuo como anolito en contacto con el ánodo a
25 través de la segunda electrólisis bifluida y desde aquí

one

411745



se recircula a la operación de lixiviación.

5 13ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 12ª en el que el catolito en contacto con el cátodo durante la realización de la segunda electrólisis bifluida es ácido sulfúrico acuoso.

14ª.- Un método según la reivindicación 13ª en el que pasa continuamente catolito desde el catolito al anolito y se añade al catolito ácido sulfúrico acuoso para compensar tal pase.

10 15ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 14ª en el que el material cuprífero contiene constituyentes sulfureados que son oxidados en parte a iones sulfato durante la lixiviación, y el anolito procedente de la segunda electrólisis bifluida se trata
15 antes de recircularle a la operación de lixiviación para precipitar desde éste un sulfato insoluble, separando con ello el sulfato en exceso formado durante la lixiviación.

20 16ª.- Un método según la reivindicación 15ª en el que el anolito procedente de la segunda electrólisis bifluida se trata con carbonato cálcico para precipitar sulfato cálcico, se separa tal precipitado de la solución residual de anolito, y dicha solución residual de anolito se recircula a la operación de lixiviación.

25 17ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 16ª en el que el residuo sin disolver

M/G

411745

-9



5
procedente de la operación de lixiviación después de separarle de la solución de lixiviación, se trata para separar azufre elemental y después es lixiviado con solución acuosa adicional de ácido sulfúrico que contiene iones cromo hexavalente, y la solución que resulta de esta nueva lixiviación, después de separarla del residuo sin disolver, se introduce en la operación de lixiviación.

10
18ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 17ª en el que el material cuprífero es sulfurado, el residuo sin disolver procedente de la operación de lixiviación se trata para separar del mismo azufre elemental y después se somete a una operación de flotación por espuma para recuperar en un concentrado el
15 sulfuro de cobre sin disolver contenido en dicho residuo, y dicho concentrado se trata para la recuperación de su contenido de cobre.

20
19ª.- Un método según la reivindicación 18ª en el que dicho concentrado se recircula a la operación de lixiviación.

20ª.- Método de recuperar cobre de materiales cupríferos oxidables que llevan hierro.

25
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

pat

411745



Este Memoria consta de treinta y cinco hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 2 MAR, 1973

P.A.

Carta

MSB

1-3-73
MSB.

411745



LEYENDA DE LOS DIBUJOS

- 1.- H_2SO_4 y $Na_2Cr_2O_7$ de reposición
- 2.- Concentrados de cobre Cu_2S , $CuFe S_2$
- 5 3.- Operación de lixiviación
- 4.- Filtro de lixiviación
- 5.- Filtrado
- 6.- Vapor
- 7.- Autoclave
- 10 8.- Cambio de calor
- 9.- Filtro del autoclave
- 9'.- Filtrado para electrólisis de cobre
- 10.- Torta de Fe
- 11.- Aire
- 15 12.- Operación de ignición
- 13.- Torta de la ignición
- 14.- Agua
- 15.- Operación de lixiviación
- 16.- Solución de $Na_2Cr_2O_7$; 16'.- Solución de $H_2SO_4 + Cr^{+6}$
- 20 17.- Residuo de Fe_2O_3
- 18.- Desecho
- 19.- Torta
- 20.- Separación de azufre
- 21.- Azufre elemental
- 25 22.- Flotación

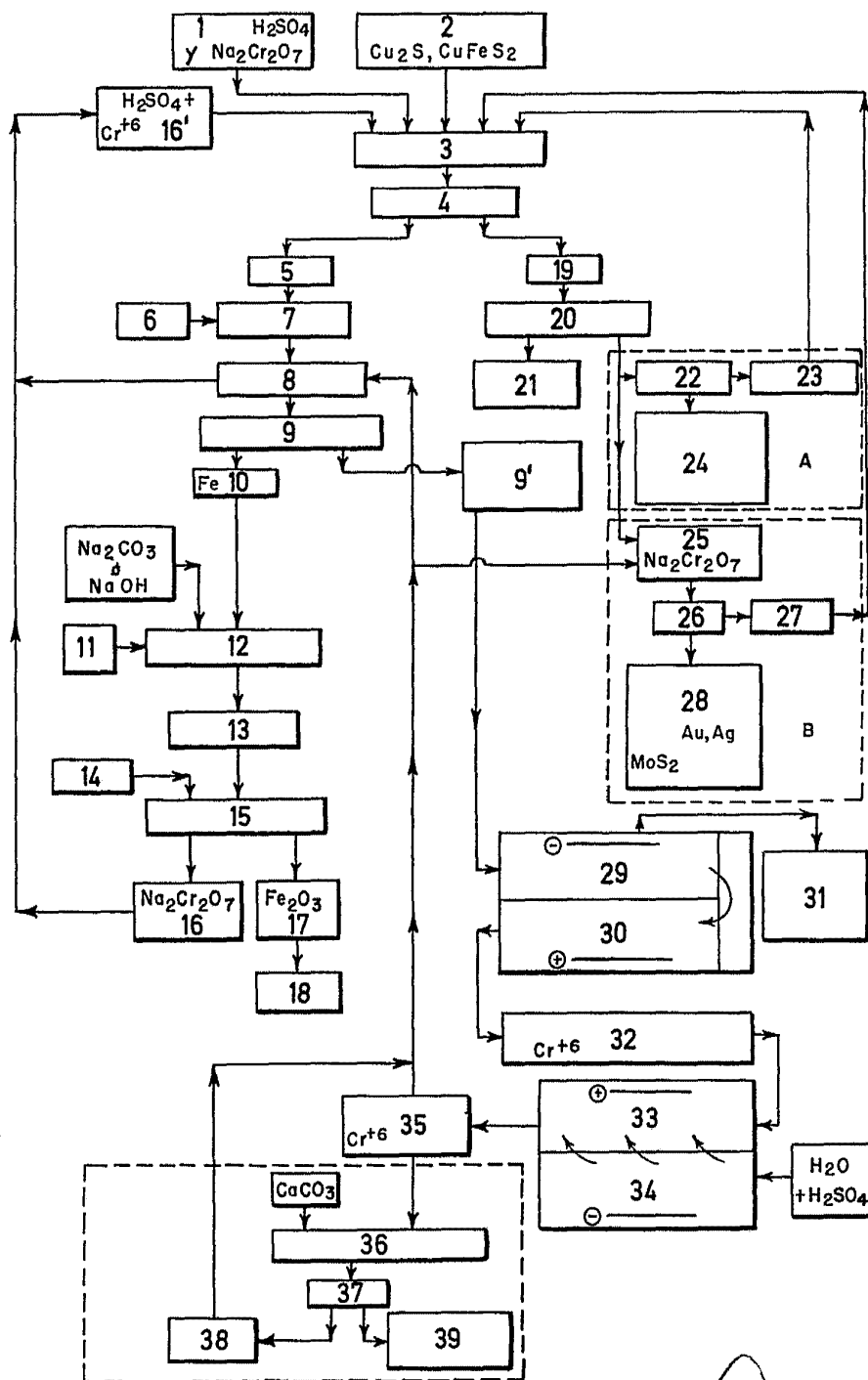


411745

- 23.- Concentrado
- 24.- Colas para desechar o tratar para recuperar Au, Ag o MoS₂
- 25.- Nueva lixiviación con Na₂Cr₂O₇
- 26.- Filtro
- 5 27.- Filtrado
- 28.- Torta para desechar o tratar para recuperar Au, Ag ó MoS₂
- 29.- Compartimiento de cátolito
- 30.- Compartimiento del anolito
- 31.- Cobre electrolítico para el mercado
- 10 32.- Solución de Cr⁺⁶ parcialmente regenerada
- 33.- φ Compartimiento del anolito
- 34.- - Compartimiento del catolito
- 35.- Solución de Cr⁺⁶ regenerada
- 36.- Precipitación de sulfato
- 15 37.- Filtro
- 38.- Filtrado
- 39.- Torta de sulfato para desechar.

411745

9 MAR 1973



Alberto de...
Per P...
[Handwritten signature]