



411,800

FOLIO 20798

411800

TEL. C. 22 B

P A T E N T E
D E
I N V E N C I O N

por "UN METODO DE LIXIVIAR VALORES DE COBRE DE ESCORIA DE COBRE", a favor de la firma británica METALLURGICAL PROCESSES LIMITED e I.S.C. SMELTING LIMITED, que hacen negocios conjuntamente en las Bahamas bajo el nombre de METALLURGICAL DEVELOPMENT COMPANY, con domicilio en Trust Corporation of Bahamas, Building West Bay Street, Nassau, Bahamas.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. Este invento se refiere a la extracción de cobre de materiales metálicos que contienen cobre producidos en la fundición pirometalúrgica de zinc/plomo o plomo, y mas particularmente a la extracción de cobre de escoria de cobre obtenida de pasta de plomo pirametalúrgica.

Es bien conocida la fundición de materiales oxidicos que contienen zinc, plomo y otros valores metálicos con un combustible carbonoso en un alto horno.



En primer lugar se aglomeran los materiales que contienen metal, y si es necesario se calcinan, en un proceso de sinterización y luego se cargan en el alto horno con un sólido carbonoso como es el coque.

5. Se condensa el vapor de zinc de los gases que salen por la parte superior del alto horno. Del fondo del horno se sangra ganga en forma de una escoria fundida que contiene óxidos y silicatos de hierro y calcio como componentes principales y, en una fase separada, pasta de plomo fundido. Esta pasta de plomo comporta una variedad de metales como son el zinc, el cobre, la plata, el arsénico, el antimonio y otros. Cuando en la carga del horno esta presente el cobre éste se encontrará siempre en la pasta de plomo, normalmente en cantidades inferiores al 3% en peso, pero posiblemente en cantidades de hasta el 15% en peso.

20. Subsiguientemente, y de preferencia inmediatamente después de sangrar la pasta del horno, se enfría la pasta caliente, de forma controlada, con lo que las partículas sólidas de los compuestos de cobre con azufre arsénico y otros elementos y de cobre metálico se elevan a la superficie de la pasta. Estos sólidos pueden recogerse en forma de escorias de cobre y se conocen métodos para llevar a cabo la sedimentación de forma que únicamente muy pequeñas cantidades residuales de cobre permanezcan en el plomo fundido. Al separar la escoria de cobre de la superficie del plomo fundido se separa cierta cantidad de plomo decuprificado y óxido de plomo fundido junto con cierto óxido de cobre. La escoria de cobre



puede contener una cantidad tan reducida como es el 10% en peso de cobre y mas del 80% en peso de plomo, pero operando con precaución puede obtenerse una escoria que contenga el 35%, aproximadamente, en peso de cobre y tan solo en 55% en peso de plomo.

5.

Se conocen ya los métodos de elaborar esta escoria de cobre. Por ejemplo, la escoria puede fundirse con hierro y azufre, por ejemplo en forma de piritas, para formar pasta que contenga algo de cobre y un metal, sin purificar de hierro-cobre que contenga algo de plomo.

10.

Luego se convierte este metal sin purificar, la colada de cobre negro en ánodos, y los ánodos se refinan electrolíticamente, como en la práctica convencional de refinado del cobre. Sin embargo, la construcción de una planta para poner en práctica un procedimiento de esta índole resulta difícilmente viable por razones económicas en el contexto de un alto horno de zinc/plomo, ya que las cantidades de cobre que se obtienen en dicho procedimiento son relativamente reducidas.

15.

20.

El cobre en la escoria de cobre surge en forma de cobre elemental o combinado, por ejemplo como sulfuros o arseniuros de cobre embebido en una matriz de plomo metálico decuprificado y se ha considerado anteriormente que resultaría difícil extraer este cobre empleando los agentes de extracción convencionales.

25.

En la descripción de la patente británica nº 1.303.070 se describe un procedimiento en el que la escoria de cobre se lixivia con ácido sulfúrico acuoso diluido en presencia de un gas que contiene oxígeno libre



para producir sales de cobre solubles.

5. El invento consiste en un método de lixiviación de valores de cobre a partir de escoria de cobre de pasta de plomo pirometalúrgica, que comprende el contactar partículas finamente divididas de la escoria de cobre con una solución amoniacal para disolver el cobre de la escoria.

10. La lixiviación se lleva a cabo, de preferencia, en presencia de un gas oxidante para convertir por oxidación iones cuprosos en cúpricos.

15. Si se utiliza una solución amoniacal para la lixiviación de escoria de cobre, según el método del párrafo precedente, se extraen menos impurezas en la solución rica en cobre que cuando se utiliza una lixiviación de ácido. En particular se recoge menos hierro, arsenico y antimonio con dicha lixiviación alcalina que con la lixiviación ácida. Por consiguiente, se encuentra menos dificultad en la purificación de la solución obtenida por la lixiviación ya que se conocen los disolventes orgánicos que extraen, de forma selectiva, el cobre de las soluciones amoniacales, de preferencia a otros elementos tales como el hierro, el zinc y el arsénico.

20. De preferencia, la solución amoniacal de lixiviación es una solución acuosa de carbonato amónico e hidróxido amónico.

25. La solución de lixiviación puede producirse mediante carbonatación del licor amoniacal con dióxido de carbono, por ejemplo a partir de un alto horno.



De preferencia, la solución de lixiviación contiene iones de sulfato además de los iones de carbonato. La relación molar entre carbonato y sulfato en la solución de lixiviación puede ser tan elevada como 1:3.

5. La presencia de los iones de sulfato en la solución de lixiviación se considera que proporciona las ventajas siguientes:
- (a) Una reducción en la relación de elementos impuros, particularmente plomo y zinc, con respecto al cobre en la solución de lixiviación.
 - (b) Una reducción de la cantidad del cobre que se pierde en la torta de filtro después de la filtración del residuo.
 - (c) Una presión parcial inferior de amoníaco sobre la solución de lixiviación.
- 10.
- 15.
- La solución de lixiviación del proceso de lixiviación, después de la filtración, se pone en contacto, de preferencia, con un disolvente orgánico que es un extractor específico para cobre para llevar el cobre a la fase orgánica de la que el cobre puede extraerse subsiguientemente para formar una solución acuosa por contacto con un ácido mineral acuoso, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido clorhídrico diluidos. Los extractores orgánicos apropiados son los expedidos por General Mills Inc. con la marca "LIX 64N" y los producidos por Shell y descritos por Van der Zeeuw en la solicitud de patente alemana 71-06860 (publicada el 21.11.71). Estos disolvente pueden clasificarse, de forma general, como hidroxí-oximas.
- 20.
- 25.



La solución acuosa de sulfato de cobre producida por el contacto del disolvente orgánico con el ácido sulfúrico diluido puede utilizarse para la producción de cristales de sulfato de cobre mediante un proceso de evaporación/cristalización o como un electrolito para la producción de cobre catódico por electroextracción. Por lo general, el sulfato de cobre producido con este procedimiento es comparable en pureza en el sulfato de cobre procedente de otras fuentes. La solución de lixiviación puede, alternativamente, hervirse para que precipite un carbonato o sulfato de cobre básico o tratarse con un agente reductor para obtener cobre metálico, por ejemplo en forma de polvo.

La solución amoniacal de lixiviación se mantiene, de conveniente, a una temperatura comprendida entre 20° y 100°C. De preferencia, el valor pH de la solución de lixiviación es, por lo menos de 9,0, y mas preferiblemente de 9,5 a 10,5.

De conveniencia, la escoria de cobre se agita de forma vigorosa durante el proceso de lixiviación, de preferencia en contacto con un gas que contenga oxígeno, Puede hacerse circular la solución de lixiviación para mantener la escoria en suspensión.

De preferencia, antes de la lixiviación, se convierte la escoria en partículas de $\frac{1}{8}$ de pulgada.

La solución de lixiviación puede contener convenientemente, por lo menos, 15 g/l de amoníaco (expresado como NH_3). De preferencia la solución de lixiviación contiene, por lo menos, 5 gramos de Cu^{++} por litro,



ya que se ha encontrado que la reacción se desarrolla con mayor rapidez en presencia de ión cúprico.

El procedimiento puede llevarse a cabo de conformidad con una serie de condiciones. Cuando se

5. efectúa el procedimiento es esencial asegurar un buen contacto líquido/sólido cuando se disuelve el cobre de la escoria y un buen contacto con el líquido del gas que contiene oxígeno para obtener la mayor rapidez de disolución del cobre en la solución de lixiviación.
10. Esto se obtiene a partir de métodos bien conocidos; por ejemplo, son métodos apropiados la mezcla en un tanque por medio de una turbina de alta velocidad, la mezcla en un tambor rotativo, fluidificación o circulación de la lechada, ya sea de forma intermitente o continua.
15. Alternativamente puede emplearse filtración-lixiviación en donde se hace pasar el líquido a través de un cúmulo o lecho de escoria granular. En este caso se prefiere, particularmente, que el líquido contenga cierta cantidad de amoniaco cúprico previamente formado para que disuelva el cobre metálico ya que es posible que se produzca escasa oxidación en el lecho y que el amoniaco cuproso resultante se oxide por separado, en parte por reciclación y en parte por clarificación y extracción.

25. Las concentraciones amoniacaes de carbonato y de sulfato no son críticas. En concentraciones reducidas los límites son fundamentalmente económicos porque las soluciones excesivamente diluidas requieren proporcionalmente grandes tanques y considerable consumo de energía de bombeo. En concentraciones elevadas los



límites vienen fijados por las conocidas consideraciones de solubilidad y estabilidad.

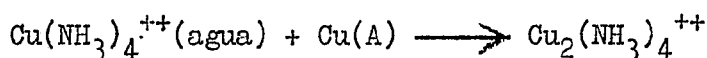
- Las proporciones entre amoníaco y sal amónica no son críticas. La disolución actual del cobre se
5. lleva a cabo, frecuentemente, en exceso de la estequiométrica para el carbonato complejo $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3$, por ejemplo, de aproximadamente 1,3 gA Cu a $1\text{M}(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 2M NH_3 y está limitada por el amoníaco mas los iones amónicos en solución en vez de por el catión. Las
10. proporciones reducidas de amoníaco tienden a que se precipite el carbonato básico, mientras que las proporciones elevadas proporcionan soluciones de presiones parciales de amoníaco innecesariamente altas y conducen a indeseables pérdidas de amoníaco por el consumo
15. de gas de oxidación. Las proporciones elevadas de amoníaco cargan también el extractor, reduciendo la transferencia del cobre, y obstaculizan la limpieza y la facilidad de desvinculación del extractor.

- Las proporciones molares preferidas entre
20. amoníaco y sal amónica son 0,5 a 4,0 de NH_3 : 1,0 de $(\text{NH}_4)_2\text{X}$, donde X es carbonato y/o sulfato, si bien pueden utilizarse proporciones de 0,1 a 10:1. El total de amoníaco libre y combinado debe ascender a 3,0-4,0 M, aproximadamente, por 1gA de Cu que ha de disolverse,
25. mas una tolerancia apropiada para la evaporación y pérdida. La concentración de cobre preferida en el licor de lixiviación es de 20 a 100 g/l con la proporción adecuada de amoníaco y sal amónica, pero el proceso puede llevarse a cabo de modo eficaz con 1 a 200 g/l,



aproximadamente, de cobre.

5. La solución inicial de lixiviación puede ser cobre libre ya que se encuentra presente oxígeno suficiente para permitir la deseada disolución del cobre, pero se prefiere que tenga una cantidad apreciable de amoniacato cúprico en solución, el cual puede entonces disolver rápidamente el cobre metálico, según la reacción



10. para la oxidación subsiguiente o simultánea. El refinado practicamente no está nunca totalmente exento de cobre después de la extracción de Lix 64N, cuyo criterio se desprende de un proceso cíclico. Debe hacerse constar

15. que un átomo gramo de ión cúprico como amoniacato da dos átomos gramo de ión cuproso como amoniacato después de la reacción sin que sea precisa la oxidación en el reactor de lixiviación actual, de modo que es deseable alimentar una solución refinada que contenga el 50% de

20. la concentración de cobre requerida al reactor de lixiviación, lo cual ofrecerá un licor de lixiviación con la concentración requerida como amoniacato cuproso, proporcionando suficiente cobre y adecuadas condiciones de reacción en el reactor. Esta solución puede entonces

25. oxidarse por separado, permitiendo con ello la libertad de diseño en la construcción de la planta y en el funcionamiento. La temperatura de la reacción es, de conveniencia, de 20°C o una temperatura próxima a dicho valor, pero puede ser de 0° a 100°C con un adecuado



se precisan menos etapas que cuando se desea la completa extracción. Con frecuencia son adecuadas una o dos etapas.

- La fase orgánica cargada que contiene cobre y vestigios de elementos puede lavarse con ácido débil, por ejemplo solución acuosa de ácido sulfúrico a pH 2-5, para eliminar zinc y amoníaco antes de la separación. La separación se efectúa tratando la solución orgánica cargada con ácido acuoso fuerte, en particular con ácido sulfúrico a unos 150-200 g/l de ácido libre, en equipo similar al utilizado para la extracción. De nuevo el número de etapas requeridas puede variar con las circunstancias y no es crítico. El principal requisito consiste en reducir el contenido de cobre de la fase orgánica separada a un nivel económicamente reducido, por ejemplo de unos 0,5 g/l, para obtener la máxima capacidad posible de transferencia de cobre de la fase orgánica. En el caso de Lix 64N se disuelven unos 0,4 g de cobre en 1 litro de solución de keroseno conteniendo 10 cc de extractor y, en proporción para concentraciones mayores de Lix 64N. La concentración máxima usual es de unos 40 v/v % de Lix 64N, o sea 16 g/l de cobre. En caso de que quede 0,5 g/l en la fase orgánica separada, la transferencia de 15,5 g/l de cobre se define como la capacidad de transferencia. La velocidad relativa del flujo y la transferencia de cobre del licor/refinado de lixiviación, fase orgánica cargada/separada y licor de separación/reciclo debe referirse a la masa de cobre transferida en unidad de tiempo.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.
 - 25.



- Cuando se lixivia escoria de cobre obtenida de pasta de alto horno de plomo, los compuestos de cobre requieren, por lo general, condiciones de oxidación mas vigorosas para disolver los valores de cobre que cuando se trata de escoria de alto horno de zinc/plomo. En particular, se requieren presiones de oxígeno superiores a la atmosférica y temperaturas elevadas para obtener velocidades aceptables de disolución para una unidad de producción, por ejemplo la presión parcial de oxígeno de 1 a 5 atmósferas y las temperaturas comprendidas entre 30° y 100°C son condiciones apropiadas para utilizarse con este material.
- 5.
- 10.

- La descripción del invento se amplia con referencia al dibujo que se acompaña que es una gráfica de elaboración donde se ilustra la extracción de cobre de escoria de cobre obtenida de pasta de plomo pirometalúrgica.
- 15.

- En la gráfica de elaboración representada en el dibujo se alimenta en un tanque lixiviación 1 escoria de cobre "A" (reducida a partículas de $\frac{1}{8}$ de pulgada) junto con solución acuosa de amoníaco/carbonato amónico "B" y aire "C" significando "O" el residuo que se conduce hacia la planta de recuperación. El licor activo "D", que contiene valores de cobre disueltos, se alimenta, después de filtración en un filtro la, en un contactor de extracción de disolvente 2.
- 20.
- 25.

El refinado "E", separado de la fase orgánica en el contactor 2 se hace circular hacia la etapa de lixiviación, alimentándose un sangrado "F" en un alambique



3, donde "P" significa vapor, "Q" significa CaO y "R" significa $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$, que permite la separación de impurezas tales como zinc, níquel y arsénico del circuito de lixiviación. La lechada "G" procedente del alambique se filtra por medio de un filtro 5 para obtener sales inorgánicas insolubles "H", tales como hidróxidos y carbonatos de zinc y níquel y arseniato cálcico.

5. La fase orgánica cargada "I" procedente del contactor de extracción de disolvente 2 se alimenta en un separador 4 en donde se extraen los valores de cobre en una solución acuosa de ácido sulfúrico y de aquí se hace circular "S" hacia el contactor 2. Esta solución "J" se alimenta en un tanque 6 en el que se recupera el cobre, por deposición electrolítica, en forma de cobre catódico "K". El electrólito agotado "L" se refuerza con la generación de ácido sulfúrico "M" y se devuelve al separador 4. El licor agotado "N" procedente del filtro 5 se descarga como desecho puesto que es una sangría del electrólito agotado necesaria para controlar los niveles de impurezas.

10. La descripción del invento se amplia con referencia a los ejemplos que siguen.

15. EJEMPLO 1.

25. La extracción de valores metálicos de escoria de cobre y la formación de carbonato de cobre básico a partir de lixiviación

Se suspende escoria seca de cobre (118,8 g., 29,3 g de Cu: -10 B.S.S.) en una solución acuosa (500 cc) de 4M de $\text{NH}_4 \text{OH}$, 2M de $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ mientras se introduce



- aire (1 litro/minuto) a partir de un disco de vidrio sinterizado sumergido en el líquido. La temperatura se eleva de 19° a 33° durante 2 a 2 1/2 horas, descendiendo luego a 21° en 5 horas. El aire gastado se lava con ácido. El análisis periódico de la lixiviación y del amoníaco utilizado en el consumo de aire de los siguientes resultados:

Tiempo - horas	1	2	3	4	5
Concentración de cobre, g/l.	16	35	42	46	50
Valor promedio de oxígeno, %	12	13	10	9	7
Amoniaco ⁺ separado, %	3.9	7.9	10.8	13.8	15.2
Extracción de cobre aproximada ⁺ , %	25	56	68	73	80

+ Basado en la entrada total de amoníaco/amonio y cobre.

- La mezcla da, con la filtración, una torta de filtro (96,3 g. lavada y secada a 100°C) y una solución de carbonato cuproamónico azul oscura (440 cc) que se destila al vapor, formando un carbonato de cobre impuro de color verde oscuro (39,9 g., 52,5% de Cu, lavado y secado). El equilibrio de la masa para los elementos principales fue como se representa en la Tabla que sigue.

411800



	Cobre		Plomo		Zinc		Hierro		Antimonio		Arsénico		Plata	
	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%	(g)	%
Escoria de cobre %	24.67		57.9		3.66		3.54		1.11		1.74		0.146	
Conc: en la lixiviación (g/l)	49.1		0.795		3.975		0.1136		0.318		2.27		0.0068	
Levazas de lixiviación	23.3	79.5	0.39	0.57	1.94	44.6	0.06	1.43	0.16	12.12	1.11	53.6	0.003	1.73
Residuo de escoria lavado y secado	6.0	20.5	68.4	99.43	2.41	55.4	4.15	98.57	1.16	87.78	0.96	46.4	0.17	98.27
Totales	29.3	100	68.79	100	4.35	100	4.21	100	1.32	100	2.07	100	0.173	100
Precipitado de carbonato básico	20.9	-	00.35	-	1.75	-	0.05	-	0.14	-	1.0	-	0.003	-



EJEMPLO 2.

Efecto de la concentración de cobre sobre la velocidad de la extracción de escoria de cobre

5. Se extrajeron muestras de escoria de $1/8''$ (20 g., 26,8% de Cu), en la forma usual, con aire (1 litro min^{-1}) y soluciones de amoníaco-carbonato (500 cc) a la temperatura ambiente. Estas soluciones, que contienen diversas concentraciones de cobre, se prepararon mezclando solución de amoníaco-carbonato con el filtrado obtenido por la reacción de cobre con una solución de amoníaco-carbonato análoga. De este modo la concentración de amoníaco libre fue casi idéntica en todas las extracciones y únicamente variaron las concentraciones de cobre. Los resultados muestran el notable efecto del cobre residual en el refinado devuelto para utilizarse de nuevo que produce la rápida disolución del cobre de la escoria.

10.

15.

Tiempo minutos	0	5	15	30	90	Contenido de cobre de la solución inicial (g/l)
20. Temperatura(°C)	14.5	16.1	17.6	19.7	19.4	0
Cobre en disolución (g/l)	0	1.21	4.52	8.55	10.70	
Aumento de cum. (g/l)	0	1.21	4.52	8.55	10.70	
25. Temperatura(°C)	18.8	20.5	22.8	22.3	19.8	6.57
Cobre en disolución (g/l)	6.57	9.66	13.60	16.40	17.15	
Aumento de cum. (g/l)	0	3.09	7.03	9.83	10.55	
Temperatura(°C)	18.8	20.5	22.8	22.3	19.8	9.24
Cobre en disolución (g/l)	9.24	13.06	17.08	18.77	20.08	
Aumento de cum. (g/l)	0	3.82	7.84	9.53	10.84	

411800



Temperatura(°C)	21.6	23.7	23.7	21.8	20.3	
Cobre en disolución (g/l)	12.52	16.86	20.7	22.10	23.26	12.52
Aumento de cum. (g/l)	0	4.34	8.19	9.58	10.74	

5. Esta tabla muestra que, por lo menos, 5 g/l de cobre en la solución de lixiviación aceleran considerablemente el proceso de lixiviación.

EJEMPLO 3.

10. Un circuito de extracción orgánica completa de lixiviación, separación y electrólisis

Se trataron cinco ciclos como sigue:

(a) Lixiviación

15. Se lixivió escoria (-1/8", 26,8% de cu., 20 g.) en amoniacato-carbonato reciclizado (100 cc) con aeración (1 litro/minuto) durante 80-120 minutos. Cuando fue necesario se adicionó amoníaco y dióxido de carbono. El 10% aproximadamente del cobre quedó en el residuo, 80-84% se obtuvo en el filtrado limpio, 9% aproximadamente, fue arrastrado en el residuo y precisó lavarse para ser separado. Resultó necesario el lavado del refinado con keroseno en los ciclos finales para separar la solución de Lix 64N arrastrada que produjo espumación durante la lixiviación.

(b) Extracción hacia la fase orgánica

25. Se extrajo el filtrado en cada ciclo (80 cc) con 30% v/v de Lix 64N (marca de General Mills) 6 x 80 cc) para transferir todo el cobre a la fase orgánica. Las seis soluciones Lix se mantuvieron en embudos



5. separados numerados del 1 al 6. En el segundo ciclo y subsiguientes se lavaron sucesivamente las soluciones Lix con agua (6 x 80 cc), prosiguiendo con el sacudidor separador 6 a 1, para separar el amoníaco arrastrado en la solución Lix.

(c) Separación hacia la fase acuosa

10. La separación se llevó a cabo con electrólito gastado sintético (30 g/l de Cu, 180 g/l de H₂SO₄) sacudiendo las porciones (6 x 80ccc) con solución Lix y proseguiendo con el sacudidor/separador 6 a 1. Subsiguientemente los ciclos de separación utilizaron electrólito de la etapa de electrólisis. El electrólito activo fue espumado con aire o lavado con keroseno antes de que la electrolisis separe vestigios de la solución Lix arrastrada que se interfiere con la deposición de cobre.

15.

(d) Deposición electrolítica

20. La electrólisis se llevó a cabo en un aparato normalizado para el análisis de cobre por deposición, utilizando electrodos de platino, lo que da depósitos de cobre brillantes, limpios y uniformes a partir del electrólito activo que ha sido espumado, pero se obtienen depósitos irregulares apelmazados del que solo ha sido lavado con keroseno. Por último se separó el cobre con ácido nítrico para el análisis.

25.

Resultados

Los resultados obtenidos en el tratamiento se dan a continuación

Análisis



Solución	Ciclo Nº	Análisis g/l.							Volumen de la solución en cc.
		Cu	As	Pb	Zn	Fe	Sb	Ni	
5. Refinado de amonia- cato	2		2.4		6.1	0.023	1.3	0.02	78
	5		2.6		7.5	0.023	1.3	0.02	78.5
Electró- lito re- sidual	1	29.6	0.03	0.01	0.02	0.023	0.08		450
	3	28.1	0.05	0.01	0.11	0.039	0.04		466
	5	30.0	0.03	0.01	0.16	0.047	0.04		459
10. Cobre ca- tódico [†]	1	41.9	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.007	0.03		100
	3	40.4	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.007	0.04		100
	5	30.8	< 0.01	0.01	0.01	< 0.007	< 0.03		100

[†]Después de dilución en ácido nítrico acuoso.

15. El comportamiento de los elementos que constituyen impurezas se resume como sigue:

Plomo: Se separa en gran parte en forma de un residuo metálico y carbonatado, pero sigue al cobre en la solución extractora.

20. Arsénico: Se desarrolla hasta 2,5 - 3 g/l en el refinado, separándose en gran parte en la extracción del cobre y el resto se expulsa con la escoria residual.

Níquel: Se desarrolla en el refinado, siguiendo probablemente al cobre a través del proceso.

25.

Zinc: Se desarrolla hasta 7-10 g/l en el refinado, expulsándose el resto con la escoria residual, aunque cierta cantidad sigue al cobre a través del proceso.

411800



- Hierro: Se encuentran indicios a través del proceso, pero la mayor parte es expulsada con la escoria residual.
- Antimonio: Expulsado en gran parte con la escoria residual, pero cierta cantidad sigue al cobre a través del proceso.
- 5.

EJEMPLO 4.

Efecto del sulfato en el proceso de lixiviación

- Los siguientes experimentos de lixiviación
10. se llevaron a cabo en un matraz esférico de vidrio equipado con un agitador de paletas, entrada de aire a través de un disco de vidrio sinterizado, termómetro y toma de gas a través de un condensador de reflujo enfriado con agua pasando por una solución de lavado de ácido sulfúrico.
- 15.

- La escoria de cobre contiene 29,3% de cobre y se pasó por un tamiz para obtener partículas de $-1/8''$ (3 mm. aproximadamente). Las soluciones acuosas conteniendo mezcla de amoníaco y carbonato y/o sulfato amónico se prepararon como sigue:
- 20.

hidróxido amónico 2 molar, mas:

- (a) 1M de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- (b) 0,75M de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,25 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- (c) 0,5M de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,5M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
25. (d) 0,25M de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 0,75M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- (e) 1M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

El matraz se cargó con la solución apropiada (1 litro) a 20°C, aproximadamente. Mientras se procedía a vigorosa agitación se adicionó escoria de cobre (200 g),

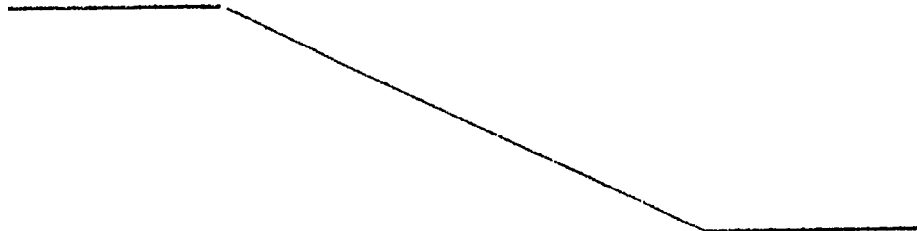


se cerró el matraz y se hizo pasar aire a través del líquido (1 litro/minuto). La disolución del cobre se inició con notable rapidez y la reacción se prosiguió durante 2 horas, excepto cuando se indica. La temperatura se elevó de forma espontánea a unos 40°C, excepto que cuando no estuvo presente carbonato, la disolución del cobre fue tan lenta que la exotermia resultó mucho menos pronunciada.

- 5. Se filtró, en condiciones normales, cada lechada de residuo de escoria y el licor de lixiviación, y el licor límpido se extrajo mediante sacudimiento con Lix 64N (marca de General Mills) en keroseno (25 v/v%) hasta que todo el cobre se cargó en la fase orgánica. Se lavó la fase orgánica cargada con agua y luego se separó con ácido sulfúrico acuoso (180 g/l.) lo que dió una solución ácida de sulfato de cobre y una fase orgánica separada apta para ser reciclizada. El licor amónico, refinado, separado del cobre, resultó apropiado para el tratamiento de una nueva cantidad de escoria después de compensar las pérdidas.
- 10.
- 15.
- 20.

Los resultados de los experimentos se ofrecen como sigue.

A. detalles de la lixiviación y del licor de lixiviación.



411800



Licor de lixiviación 2M NH₄OH, 1M (NH₄)₂X (X=CO₃"y/o SO₄")

	pH		%Cu (1)	Análisis g/l.							Humedad % de la torta del filtrado(4)	NH ₃ arras- trado % (5)	
	Inicial	Final		Cu	Pb	Zn	Fe	Ni	Sb	As			
5.	a	10.15	11.25	85	50.6	0.27	3.9	<0.01	0.07	0.4	1.6	7.1	7.8
	b	10.15	10.80	81	47.9	0.23	4.4	0.039	0.07	0.6	1.2	4.3	6.5
	c	10.15	10.50	78 ⁽²⁾	46.1	0.13	4.4	0.078	0.07	0.6	0.8	2.8	5.4
	d	10.10	10.10	81	47.8	0.05	4.0	0.023	0.07	0.5	0.4	1.9	5.7
10.	e	10.05	9.75	26 ⁽³⁾	15.5	0.15	4.4	<0.01	0.02	<0.1	0=01	3.3	5.3

(1) Cu en el licor más lavado de la torta del filtrado como porcentaje de Cu en la escoria cargada.

(2) Reacción en 100 minutos.

(3) Reacción en 6 horas.

15. (4) Volumen de líquido arrastrado como porcentaje del licor total.

(5) Amoníaco arrastrado en el aire residual basado en el total de amoníaco/amonio.

20. B. Proporciones de elementos constitutivos de impurezas extraídos de la lixiviación de amoniato basadas en la unidad de peso del cobre.

Serie	1	Cu	Pb	Zn	Fe	Ni	Sb	As
25.	a	1.0	0.0022	0.0091	0.0002	0.001	0.0011	0.002
	b	1.0	0.0033	0.030	0.0008	0.0014	0.0023	~ 0
	c	1.0	0.0028	0.019	0.0017	0.0012	0.0035	~ 0
	d	1.0	0.0010	0.0176	0.0005	0.0014	0.0033	0.002
	e	1.0	0.0097	0.098	<0.0006	~0.001	<0.006	~ 0



Resulta obvio que se obtienen diversas ventajas cuando se utiliza mezcla de carbonato mas sulfato para lixiviar esta escoria de cobre y que surgen diversas desventajas tomando el sulfato como el único anión, asi
5. pues:


10. (1) Se mantiene la rápida reacción de un sistema que contiene únicamente anión de carbonato, por lo menos 75M% de sulfato, 25M% de carbonato. Resulta muy lenta cuando solo se encuentra presente el sulfato.

15. (2) Progresivamente se disuelve menos arsénico, antimonio y plomo en proporción al cobre cuando aumenta el contenido de sulfato. Pueden disolverse cantidades muy sustanciales de plomo cuando únicamente se encuentra presente sulfato.

20. (3) El residuo de escoria (la mitad del cual aproximadamente en el caso de carbonato sólo es un material muy puro, de lenta sedimentación y filtración) se vuelve progresivamente mas tosco, mas facilmente filtrado y retiene menos licor en la torta a medida que aumenta el contenido de sulfato.

25. (4) Progresivamente se pierde menos amoníaco por arrastre en el aire residual a medida que aumenta el contenido de sulfato.

(5) Cuando se lleva a cabo la extracción con extractores de cobre específicos, la transferencia de plomo en relación al cobre disminuye constantemente con el aumento del contenido de sulfato



411800



5. en el licor, pero entonces aumenta acusadamente a un 100% el licor de sulfato. Esto es particularmente importante ya que el plomo transferido a estos extractores se separa en la etapa de tratamiento de ácido. Cuando se utiliza ácido sulfúrico gran parte del sulfato de plomo forma un precipitado que se recoge en la entrafase entre la solución extractora y el ácido, favoreciendo la formación de "crudo" y haciendo difícil la limpia separación y la completa recuperación del costoso extractor. El resto se disuelve en la solución sulfúrica imponiendo medidas para evitar la contaminación del cobre catódico o sal de cobre.
- 10.

= . =

15.

REIVINDICACIONES

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones, con prioridad de la solicitud de patente británica nº 7945 del 21 Febrero de 1972.

20.

1. Un método de lixiviar valores de cobre de escoria de cobre obtenida a partir de pasta de plomo pirometalúrgica, caracterizado porque comprende contactar partículas finamente divididas de la escoria de cobre con una solución acuosa amoniacal para disolver el cobre de la escoria.

25.

2. Un método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la lixiviación se lleva a cabo en presencia de un gas oxidante.



3. Un método, de conformidad con la reivindicación/¹, caracterizado porque la solución de lixiviación se trata subsiguientemente con un gas oxidante para convertir por oxidación iones cuprosos en cúpricos.
5. 4. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la solución amoniacal es una solución de carbonato amónico e hidróxido amónico.
10. 5. Un método, de conformidad con la reivindicación 4, caracterizado porque la solución de lixiviación contiene además iones de sulfato.
15. 6. Un método, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizado porque la relación molar entre carbonato y sulfato en la solución de lixiviación es 1:3 a lo sumo.
20. 7. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la temperatura de la solución de lixiviación se mantiene a una temperatura comprendida entre 20° y 100°C.
20. 8. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el valor pH de la solución de lixiviación es de, por lo menos, 9,0.
25. 9. Un método, de conformidad con la reivindicación 8, caracterizado porque el valor pH de la solución de lixiviación está comprendido entre 9,5 y 10,5.
10. 10. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque



la solución de lixiviación contiene, por lo menos, 15 g/litro de amoníaco expresado como NH_3 .

5. 11. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la solución de lixiviación contiene, por lo menos, 5 gramos por litro de iones cúpricos.

10. 12. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la escoria de cobre se agita durante el proceso de lixiviación.

13. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la solución de lixiviación se hace circular para mantener en suspensión la escoria de cobre.

15. 14. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la escoria de cobre se ha convertido en partículas de $-1/8$ de pulgada antes de la lixiviación.

20. 15. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la solución de lixiviación del proceso de lixiviación se pone en contacto con un disolvente orgánico de cobre selectivo para llevar el cobre a la fase orgánica.

25. 16. Un método, de conformidad con la reivindicación 15, caracterizado porque la fase orgánica se pone en contacto con un ácido mineral acuoso para extraer de nuevo cobre en una solución acuosa.

17. Un método, de conformidad con la reivindi-

411800



cación 16, caracterizado porque la solución acuosa se evapora para cristalizar una sal de cobre.

5. 18. Un método de conformidad con la reivindicación 16, caracterizado porque la solución acuosa se electroliza para depositar cobre metálico en el cátodo.

10. 19. Un método, de conformidad con la reivindicación 16, caracterizado porque el ácido mineral acuoso es ácido sulfúrico diluido y porque la solución acuosa se evapora subsiguientemente para cristalizar sulfato de cobre de la solución sulfatada.

15. 20. Un método, de conformidad con la reivindicación 16, caracterizado porque el ácido mineral acuoso es ácido sulfúrico diluido y porque la solución acuosa se electroliza subsiguientemente para depositar cobre en el cátodo de la solución sulfatada.

20. 21. Un método, de conformidad con las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la solución de lixiviación se separa del amoníaco para obtener un precipitado sólido de sal cúprica.

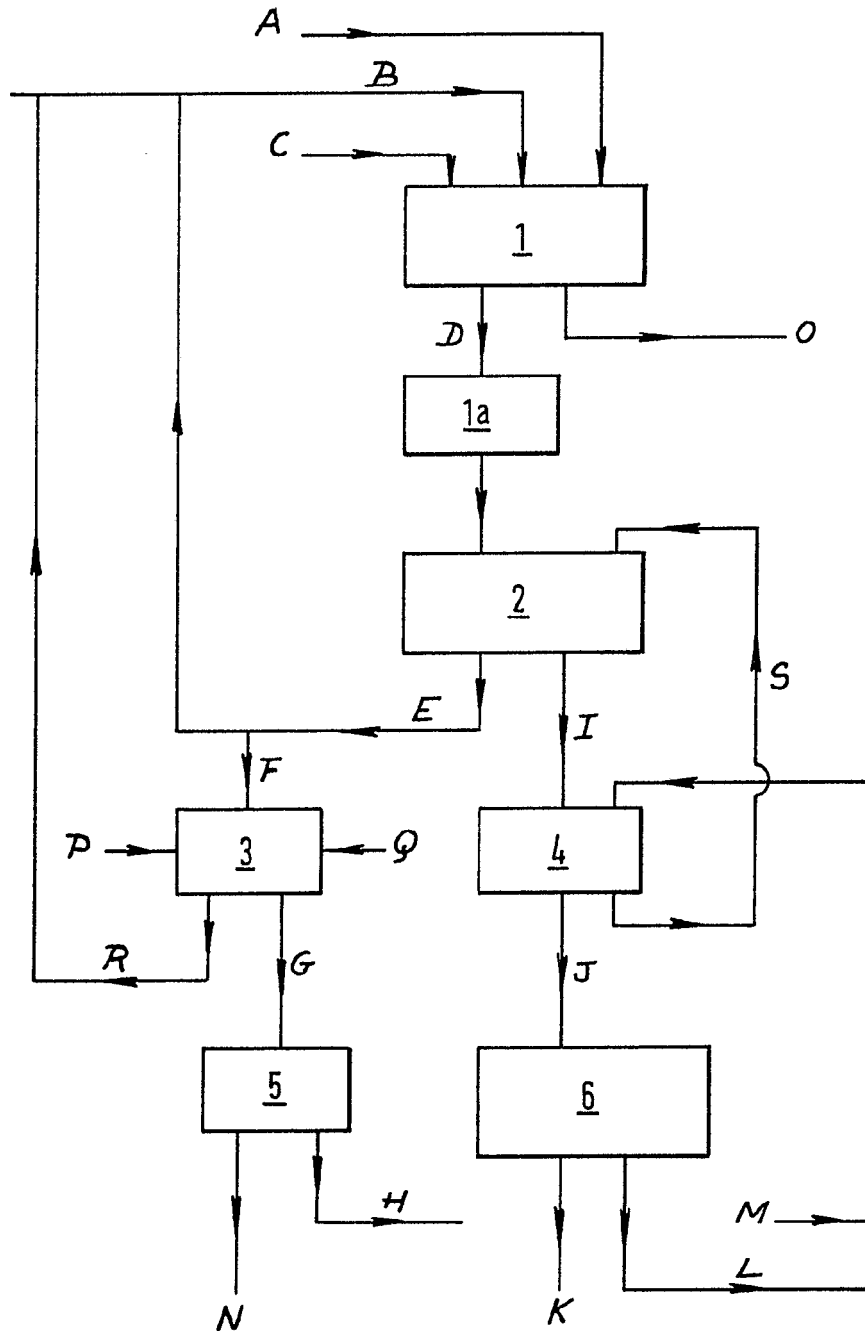
25. 22. Un método, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque los valores de cobre de la solución de lixiviación se recuperan en forma metálica por tratamiento con un agente reductor.

23. Un método, de conformidad con la reivindicación 22, caracterizado porque el cobre se recupera en forma de polvo de cobre.

A



411800



MADRID, a 20 FEB. 1973

p. d. JAIME ISERN
p. p.

Firmado: JOSE F. NETO