

~~413885~~

413885

18



415885

P.- 53.463

"Extra Chlorides"

F.c 9-5-75

Int. Cl.:	C25C
-----------	------

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de CYPRUS METALLURGICAL PROCESSES CORPORATION

entidad norteamericana

con domicilio en 523 West Sixth Street, Los Angeles,  
California, Estados Unidos de América.

por: "UN PROCEDIMIENTO ELECTROLITICO PARA LA DISOCIACION  
DE METALES" (Clase Internacional 022d )

Prioridad reivindicada: Estados Unidos de América 21 de  
Abril de 1,972 N° 246.435

413885

P - 53.463



Extra Chlorides

La invención se refiere a procedimientos  
electrolíticos. Más particularmente, la invención se re-  
fiere a procedimientos electrolíticos para la disociación  
de sulfuros y para la recuperación de ciertos metales a  
5 partir de sus menas sulfuradas.

La Patente de los EE.UU. Núm. 2.839.461  
describe un procedimiento electrolítico para la recupe-  
ración de níquel a partir de sulfuro de níquel, pero éste  
depende de la formación de un ánodo con residuo de sulfuro  
10 de níquel altamente conductor y no es aplicable a concentra-  
dos de baja calidad. Minerales sulfurados comunes tales  
como galena, esfarelita, calcopirita y calcocita tienen  
resistividades muchas veces mayores que la del ánodo uti-  
lizado en los procedimientos de la Patente Núm. 2.839.461  
15 y, por tanto, dicho procedimiento no puede ser utilizado  
con estos minerales.

La patente de los EE.UU. 3.484.904 referida  
a la recuperación electrolítica de cobre y zinc a partir  
de sus menas sulfuradas describe el empleo de un electrolí-  
20 to, de ácido clorhídrico que tiene una concentración de 5

413885



a 10%. Como se ha descrito, la elevada acidez de este procedimiento no conduce a una recuperación económica de los metales a los que puede aplicarse la presente invención a partir de sus sulfuros.

5                   Con anterioridad al momento presente se han presentado escasos incentivos para el desarrollo en escala comercial de procedimientos electrolíticos u otros procedimientos exentos de contaminación para la recuperación de metales a partir de menas de sulfuros. Los metales  
10 se recuperan convencionalmente a partir de su menas sulfuradas por procedimientos pirometalúrgicos en los cuales el azufre contenido en las menas o en los concentrados se oxida a dióxido de azufre, del cual una porción sustancial se expulsa a la atmósfera con el consiguiente perjuicio  
15 para el medio ambiente y la consiguiente pérdida de cantidades valiosas de azufre. Las normas recientemente promulgadas contra la contaminación han hecho prohibitivos los procedimientos pirometalúrgicos, tal como se aplican en la actualidad, y han creado demandas de procedimientos exentos  
20 de contaminación. Un procedimiento electrolítico que requiera solamente cantidades económicas de energía, en el cual prácticamente la totalidad del azufre contenido en los sulfuros metálicos con los que pueda utilizarse esta invención se convierta en azufre elemental, es una respuesta al  
25 problema de la contaminación.

413885



El alto grado de concentración requerido para el tratamiento pirometalúrgico económico da como resultado pérdidas en la concentración y la pérdida de cantidades de co-productos potencialmente valiosas que no se recuperan fácilmente. La presencia de cantidades de co-productos en el producto metálico principal da como resultado frecuentemente que se asignen penalizaciones económicas a los concentrados. Así, los concentrados de baja calidad que no son susceptibles de ser sometidos a técnicas de segregación físicas se consideran frecuentemente carentes de valor o poco valiosos debido a que no se pueden tratar económicamente por procedimientos pirometalúrgicos convencionales.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento electrolítico para la disociación de metales a partir de sus sulfuros y sulfuros mixtos, en el cual el electrolito comprende una solución acuosa ácida de al menos una sal de haluro metálico soluble inorgánica y mezclas de las mismas, pero que no incluye un cloruro de metal alcalino o un cloruro de metal alcalino-térrico, teniendo la solución una concentración comprendida entre aproximadamente 0,5 N y la concentración de saturación; un sulfuro de alimentación sólido dividido en partículas del metal a disociar se mezcla con el electrolito; la temperatura del medio así formado se mantiene entre

413885



aproximadamente 50°C y 105°C; y el pH de dicho medio se mantiene por debajo de aproximadamente 3,9 mientras que se introduce una corriente eléctrica en el electrolito para disociar al menos una parte del sulfuro metálico en 5 iones de metal y azufre elemental.

Se hace referencia a la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Número. de Serie 113.751, asimismo pendiente, de los mismos autores, presentada en fecha 8 de febrero de 1971 por Paul R. Kruesi, que describe un procedimiento electrolítico para la disociación de sulfuros. 10

En la presente Memoria Descriptiva y en las reivindicaciones de la misma, las referencias a Grupos de la Tabla Periódica son referencias a tales grupos tal como aparecen en el Handbook of Chemistry and Physics 15 de Chemical Rubber Company, edición 52ª (1971-72), editado por Weast en los Estados Unidos de América. El término sulfuro metálico, tal como se utiliza en esta memoria, incluye tanto los minerales de sulfuros complejos como 20 los minerales de sulfuros simples que contienen cantidades económicamente recuperables de los metales especificados.

Los procedimientos electrolíticos para la recuperación de ciertos metales a partir de sus menas sulfuradas, de acuerdo con la invención, se describirán a 25

413885



continuación con mayor detalle a modo de ejemplo, y se darán Ejemplos ilustrativos del efecto de diversos parámetros del procedimiento.

En los procedimientos que se consideran,  
5 los metales de los Grupos IB, IIB, IVA, VA, VIA y VIII de la Tabla Periódica se pueden recuperar a partir de sus menas de sulfuros y de sulfuros mixtos por disociación electrolítica, en un medio acuoso ácido, de las menas sulfuradas en azufre elemental e iones metálicos, recuperándose luego los iones del metal a partir de las soluciones en el medio electrolítico por técnicas conocidas. Dado que la última técnica puede estar exenta de contaminación, y que la parte electrolítica del procedimiento total puede estar también exenta de contaminación, el  
15 resultado es un procedimiento total que puede estar exento de contaminación. Los procedimientos objeto de consideración emplean: (i) un electrolito que comprende un cloruro metálico soluble seleccionado de entre los cloruros de hierro, aluminio, níquel, cobre, manganeso, cromo, zinc  
20 y metales de las tierras raras o uno o más de estos cloruros en combinación con un cloruro de metal alcalino y/o un cloruro de metal alcalino-térreo, siendo el electrolito al menos 0,5 normal en ion cloruro, (ii) una alimentación de sulfuro de tamaño de partícula más pequeño que aproximadamente 250 micras de dimensión mayor, (iii) un intervalo  
25

413885



de pH de hasta aproximadamente 3,9 (iv) un intervalo de temperatura del electrolito de aproximadamente 50° a 105°C, y (v) una densidad de corriente anódica superior a aproximadamente 129 amperios/m<sup>2</sup>. De entre éstos, los  
5 parámetros más críticos son la temperatura y el intervalo de pH. Debe observarse también que se pueden emplear las restantes sales de haluros solubles, con inclusión de los bromuros, yoduros y fluoruros, de aluminio, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, zinc y los metales de las tie-  
10 rras raras; sin embargo, éstas no son tan atractivas económicamente como los cloruros de los metales. Las sales metálicas de haluros solubles, en general, son operativas para la recuperación de metales a partir de sus sulfuros de acuerdo con el procedimiento de la invención.

15                   Dentro de los parámetros del procedimiento anterior, los electrolitos de tipo cloruro arriba especificados son sustancialmente equivalentes para la disociación electrolítica de los sulfuros metálicos de los metales de los Grupos IB, IIB, IVA, VA, VIA y VIII de la Ta-  
20 bla Periódica.

La factibilidad económica del procedimiento depende de la corriente requerida para producir una cantidad dada de metal que se puede expresar en los amperios-hora de corriente requeridos para poner en libertad un kilogramo de  
25 metal. Las necesidades de energía variarán para cada metal,

413885



y la viabilidad económica dependera en cierto grado del  
coste por kilogramo al cual pueda producirse dicho metal  
por otros procedimientos, tales como los procedimientos  
pirometalúrgicos conocidos. Sin embargo, la necesidad de  
5 cumplir las normas referentes a la contaminación atmosfé-  
rica puede eliminar completamente o limitar drásticamente  
la competencia económica de los procedimientos pirometalur-  
gicos.

Los parámetros del procedimiento que, según  
10 se ha observado, controlan las necesidades de corriente  
para los procedimientos que se consideran son la composi-  
ción del electrolito, el tamaño de partícula de la alimen-  
tación, el intervalo de pH de la operación, la temperatura  
de operación, y la densidad de corriente en el ánodo. Co-  
15 mo lo demuestran los Ejemplos que siguen, estos factores  
son mutuamente interaccionantes y dependientes en lo que  
respecta a su efecto sobre las necesidades de corriente.

Muchos concentrados de sulfuros comerciales  
contienen cantidades sustanciales de hierro, bien sea como  
20 una parte del mineral, como en el caso de la calcopirita  
o de la marmatita, o bien como impureza, como en el caso  
de la pirrotita. En los procedimientos que se van a des-  
cribir, la conversión de este hierro en cloruro da como  
resultado un medio electrolítico conveniente.

25 En el pasado ha sido difícil tratar la gale

413885



na en un medio de tipo cloruro debido a la solubilidad limitada del cloruro de plomo. En particular, generalmente se creía que esta baja solubilidad mitigaría la deposición electrolítica económica en el cátodo. Se ha descubierto que la solubilidad del cloruro de plomo es sorprendentemente alta en cloruro de aluminio y que el cloruro de aluminio es un medio electrolítico adecuado para la disociación electrolítica eficaz de sulfuro de plomo y la deposición electrolítica subsiguiente de plomo en el cátodo. Esto se muestra claramente en un Ejemplo a continuación.

Se ha encontrado que las menas y los concentrados de sulfuros de los metales de los Grupos IB, IIB, IVA, VA, VIA y VIII de la Tabla periódica se caracterizan por ciertas propiedades similares relacionadas con su disociación electrolítica en azufre elemental e iones metálicos. Si bien ciertos sulfuros de níquel son conductores eléctricos relativamente satisfactorios, otros no lo son. Además, los iones metálicos se producen de modo sumamente favorable por electrolisis en electrolitos ácidos acuosos de cloruros solubles ferroso, de aluminio, níqueloso, cúprico, manganeso, crómico, de zinc, de metales de las tierra raras, de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos y mezclas de los mismos en un intervalo de pH de hasta aproximadamente 3,9, utilizando densidades de

413885



corriente anódicas superiores a aproximadamente 129 amperios/m<sup>2</sup> a una temperatura comprendida entre aproximadamente 60°C y 105°C para los cloruros de metales alcalinos y alcalino-térreos y entre aproximadamente 50°C y 105°C para los restantes electrolitos. Los ejemplos que siguen ilustran que las necesidades de energía para la recuperación de los metales indicados a partir de sus sulfuros están comprendidas perfectamente dentro de los límites de la factibilidad comercial.

10 Los minerales a los que son aplicables los procedimientos en consideración, contienen frecuentemente los metales en la forma de sulfuros complejos o mixtos.

15 El medio que constituye el electrolito para los procedimientos tiene que ser de carácter ácido, ya que un electrolito alcalino ha resultado ser insatisfactorio para la recuperación de los metales antes mencionados. El azufre elemental no es estable en un medio alcalino debido a que la oxidación del azufre transcurre con rapidez en dicho medio pasando por tiosulfato, hidrosulfito, y sulfito hasta llegar a sulfato. La presencia de iones sulfato es indeseable debido a que a concentraciones altas de sulfato el oxígeno se desprende con rapidez en el ánodo, dando como resultado una disminución en la eficacia de la corriente.

25 Adicionalmente, se ha encontrado que a altas densidades



de corriente en presencia de sulfato, los ánodos de grafito son atacados apreciablemente.

El medio electrolítico preferido se ha indicado antes. El cloruro ferroso es particularmente eficaz como electrolito para la disociación de la calcopirita, ya que este compuesto es producido en cantidad por la disociación electrolítica de la calcopirita en un medio ácido. El cloruro de aluminio es particularmente adecuado como electrolito para la disociación de menas y concentrados de sulfuro de plomo, concentrados de plomo-zinc y de plomo-plata, debido a las altas solubilidades de los cloruros de plomo y de plata en cloruro de aluminio. Este descubrimiento es altamente inesperado si se tiene en cuenta la insolubilidad de los cloruros de plomo y de plata en la mayoría de los disolventes. Se prefiere el cloruro de zinc con menas de zinc esencialmente exentas de plomo.

Se pueden emplear concentraciones superiores a 0,5 normal, pudiendo llegar hasta la saturación. El voltaje a través de la celda es menor para concentraciones mayores de sal, por lo que se prefieren éstas últimas excepto en los casos en que se utilizan alimentaciones de baja calidad y en los cuales, por consiguiente, las pérdidas de sal podrían llegar a ser importantes.

Es sumamente importante que un elevado porcentaje del azufre contenido en el sulfuro metálico se re-

413885



cupere como azufre elemental, tanto desde el punto de vista del control de la contaminación como de la eficacia eléctrica del procedimiento. Si se convierte el azufre en sulfato, la eliminación del último puede crear un problema de contaminación. Cada mol de azufre que se oxida más allá del estado elemental requiere 6 Faradays, lo cual es equivalente a aproximadamente 5000 amperios-hora/kg de azufre. Como la calcopirita, por ejemplo, contiene aproximadamente un kilogramo de azufre por kilogramo de cobre, cualquier posible oxidación a sulfato representa una pérdida sustancial de eficacia. Como se muestra por los Ejemplos que siguen, más del 70%, y como promedio al menos un 90%, del azufre contenido en los sulfuros se convierte en azufre elemental en los procedimientos que son objeto de consideración. El azufre elemental no da como resultado problema alguno de polarización a las temperaturas de reacción del medio electrolítico. Los procedimientos que se consideran no producen sustancialmente cantidad alguna de sulfato.

El tamaño de partícula del material de alimentación es crítico dado que afecta directamente a la conversión en azufre elemental. El azufre elemental producido es extremadamente fino. La corriente anódica ataca al sulfuro metálico preferentemente al azufre, con tal que el sulfuro tenga suficiente actividad cerca del ánodo. La

413885



actividad del sulfuro es función de su concentración y de su superficie expuesta. Por tanto, la presencia de una alta concentración de sulfuro fino cerca del ánodo impide la oxidación continuada del azufre y da como resultado una mayor eficacia y, por consiguiente, un menor consumo de corriente eléctrica. Un intervalo medio de tamaños de grano para el sulfuro de alimentación menor que aproximadamente 250 micras es el intervalo operable, y es compatible con otros parámetros críticos.

Se prefiere un intervalo de pH para el medio electrolítico de hasta aproximadamente 3,9. La eficacia de la corriente se reduce a valores del pH superiores a 3,9, y a acideces muy altas (valores de pH bajos) en ausencia de concentraciones sustanciales de los cloruros metálicos especificados. En ciertos casos, tales como el del cloruro de aluminio, que se hidroliza a aproximadamente pH de 2,0, el cloruro crómico, que se hidroliza aproximadamente a pH de 3,0, y los cloruros de los metales de las tierras raras, que se hidrolizan aproximadamente a pH de 4,0, la acidez tiene que ser lo bastante fuerte para impedir esta hidrólisis. El intervalo de pH preferido es de 0,3 a 0,8. El pH del electrolito se ajusta convenientemente con ácido clorhídrico.

La temperatura de reacción del electrolito es crítica, y no se logra una eficacia elevada del proce-

413885



dimiento a temperatura baja. El ataque preferencial sobre el sulfuro con respecto al azufre elemental se acentúa a temperaturas altas y, de hecho, a temperaturas inferiores a 50°C una porción importante del sulfuro se convierte en sulfato indeseable. Un intervalo de temperatura de aproximadamente 50°C a 105°C es el intervalo operable cuando se emplea en unión con los restantes factores críticos. Es sumamente preferida una temperatura de 80°C.

La densidad de corriente en el ánodo es también crítica cuando se utiliza con los otros parámetros críticos, siendo un intervalo preferido superior a aproximadamente 129 amperios/m<sup>2</sup>. Se ha encontrado que una alta disociación de cobre en concentrados de sulfuro de cobre en presencia de sulfuros de hierro (pirita) se puede alcanzar para densidades de corriente de aproximadamente 2584 amperios/m<sup>2</sup>. Para una mezcla de calcopirita y pirita en la que la calcopirita sea el mineral predominante, un intervalo de densidad de corriente preferido es el comprendido entre aproximadamente 1292 y 2584 amperios/m<sup>2</sup>. En los casos en que predomina la pirita, se prefieren densidades de corriente comprendidas entre aproximadamente 645 y 1290 amperios/m<sup>2</sup>.

Dentro de un intervalo aceptablemente amplio, la densidad de corriente en el ánodo se puede ajustar a la situación con tal que sea superior a aproximadamente 129 amperios/m<sup>2</sup>. Con alimentaciones de baja calidad se



puede emplear una densidad de corriente en el ánodo comprendida entre 430 y 1290 amperios/m<sup>2</sup>. En muchos casos, cuando el metal está siendo depositado en el cátodo, las exigencias indispensables de la geometría de la celda  
5 electrolítica dictarán la densidad de corriente en el ánodo. Así, en el caso del cobre, si se desea cobre en polvo, se prefieren densidades de corriente de 1075 a 1150 amperios/m<sup>2</sup> en el cátodo, y este intervalo de densidad de corriente es adecuado para concentrados de cobre de  
10 alta calidad. Cuando se depositan plomo o zinc en el cátodo, se prefiere un intervalo de densidad de corriente de 45 a 323 amperios/m<sup>2</sup> en el cátodo, el cual es adecuado para el ánodo.

Los Ejemplos con resultados que siguen, son  
15 ilustrativos de los procedimientos en consideración, pero no son limitantes de los mismos. Los procedimientos no se limitan a un diseño de celda electrolítica o tipo de celda específico. La celda utilizada en los Ejemplos es de un tipo conocido en la técnica y se designa aquí "celda de diafragma". Comprendía una sección anódica que contenía un ánodo adecuado tal como un ánodo de grafito o de titanio recubierto, provista de medios para agitación y calentamiento, y separada de la sección catódica por un  
20 diafragma. La sección catódica estaba constituida por un  
25 cátodo adecuado de acero inoxidable, cobre, plomo o alu-

413885



minio dependiendo del metal que se estuviera depositando o de la reacción catódica deseada, y estaba provista de medios para circulación del líquido y calentamiento.

5 A no ser que se indique otra cosa, el tamaño de grano se da en micras, la densidad de corriente se da en amperios/m<sup>2</sup>, las necesidades de corriente se expresan en términos de amperios-hora/kilogramo de metal disociado, y el azufre recuperado está expresado en gramos de azufre elemental disociado/gramo de metal no férreo  
10 disociado. El porcentaje de azufre convertido en azufre elemental se calcula dividiendo la cantidad convertida en azufre elemental por la cantidad total de azufre convertido a partir del azufre de sulfuros, expresándose de dicho modo.

15 En todos los Ejemplos se utilizó ácido clorhídrico para controlar el valor del pH.

El metal disuelto en el electrolito puede recuperarse finalmente por métodos convencionales tales como electrolisis, precipitación, cementación, etc., de  
20 pendiendo del metal que se esté recuperando. En ciertos casos, el metal se puede depositar sobre el cátodo durante el procedimiento de disociación, y puede recuperarse de este modo.

El azufre elemental se recupera fácilmente  
25 del medio que constituye el electrolito por el procedimien-



to descrito en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos asimismo pendiente, Núm. de Serie 233.352, presentada en la Oficina de Patentes de los EE.UU. en fecha 9 de marzo de 1972, a nombre de William G. Kazel y  
5 titulada "Procedimiento de Recuperación de Azufre".

EJEMPLO 1

Los ensayos que siguen se seleccionaron para ilustrar la operatividad del cloruro de aluminio y del cloruro ferroso aisladamente considerados y con un  
10 cloruro de metal alcalino como electrolitos, empleados con los intervalos de los parámetros críticos de temperatura, densidad de corriente, pH y tamaño de partícula.

15 Para cada ensayo, 400 gramos de concentrado de sulfuro de cobre comercial que tenía un tamaño de partícula inferior a 250 micras, cuyo análisis dió en peso 27,7% de cobre y 28,4% de hierro, se suspendieron en 2 litros de electrolito y se sometieron a una corriente  
20 de 30 amperios-hora en las condiciones que se indican. Para los electrolitos mixtos se utilizaron aproximadamente volúmenes iguales de cada uno. Pueden añadirse al electrolito otros cloruros de metal alcalino, tales como cloruros de potasio y de litio. Se pueden añadir cloruros  
25 de metales alcalino-térreos, tales como cloruros de calcio

# 413885



y de bario.

<u>ENSAYO Núm.</u>	1	2	3	4	5	6
			NaCl 2M		NaCl 2M	
Electrolito	AlCl <sub>3</sub> 2M	AlCl <sub>3</sub> 1M	AlCl <sub>3</sub> 1M	FeCl <sub>2</sub> 0,5M	FeCl <sub>2</sub> 1M	FeCl <sub>2</sub> 3M
Temperatura	78°C	74°C	75°C	75°C	75°C	75°C
Densidad de corriente anódica	1292	1292	1292	1292	1292	1292
pH	0,4	0,5	0,6	0,6	0,5	0,5
Consumo de corriente por Kg de cobre recuperado	1076	1236	1281	1351	1441	1230
% de S como S elemental	93	88	90	88	87	88

La alta conversión del azufre de sulfuro en azufre elemental y el bajo consumo de corriente demuestran la efectividad de los electrolitos dentro de los intervalos de los parámetros del procedimiento. Al igual que en 5 la totalidad de los Ejemplos en los que se expresa, la elevada conversión de azufre de sulfuros en azufre elemental en el electrolito ácido y el bajo consumo de ener-



gía están en contraste acusado con los procedimientos que emplean electrolitos alcalinos y que dan como resultado la conversión del azufre de sulfuros en sulfatos, con el consiguiente consumo elevado de energía.

5

EJEMPLO 2

La selección de los ensayos que siguen se hizo para demostrar la equivalencia, en los procedimientos que se consideran, de los electrolitos del Ejemplo 10 1 y los electrolitos cloruro níqueloso, cloruro cúprico, cloruro crómico, cloruro manganoso, y cloruros de metales de las tierra raras.

Para cada ensayo, 400 gramos de concentrado de sulfuro de cobre que tenía un tamaño de partícula 15 inferior a 250 micras, cuyo análisis dió en peso 27,7% de cobre y 28,4% de hierro, se suspendieron en 2 litros de electrolito y se sometieron a una corriente de 30 amperios-hora en las condiciones que se indican. El análisis en peso de la mezcla de cloruros de metales de las tierras raras expresados como óxidos fue como sigue: La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 - 78,7%, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 11,2%, Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 3,8%, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1%, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2%.

---

# 413885



<u>ENSAYO NÚM.</u>	1	2	3	4	5
Electrolito	NiCl <sub>2</sub> 1M	CuCl <sub>2</sub> 1M	CrCl <sub>3</sub> 1M	MnCl <sub>2</sub> 1M	(Tierra Rara)Cl <sub>3</sub> 1M
Temperatura	74°C	74°C	75°C	75°C	75°C
Densidad de corriente anódica	1292	1292	1292	1292	1292
pH	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5
Consumo de corriente por Kg de cobre recuperado	1292	1642	1761	1325	1245
% de S como S elemental	87	85	94	--	85

Los resultados del Ejemplo en términos de la gran conversión de azufre de sulfuros en azufre elemental con bajo consumo de corriente demuestran la efectividad de los electrolitos en las condiciones para un sulfuro metálico representativo. En el caso de todos los electrolitos utilizados en los ensayos excepto el cloruro cúprico y el cloruro crómico, el cobre se recuperó esencialmente como cobre cuproso, dando como resultado una eficacia eléctrica muy elevada. El cobre recuperado utilizando electrolitos de cloruro cúprico y cloruro crómico fue esencialmente cobre

413885



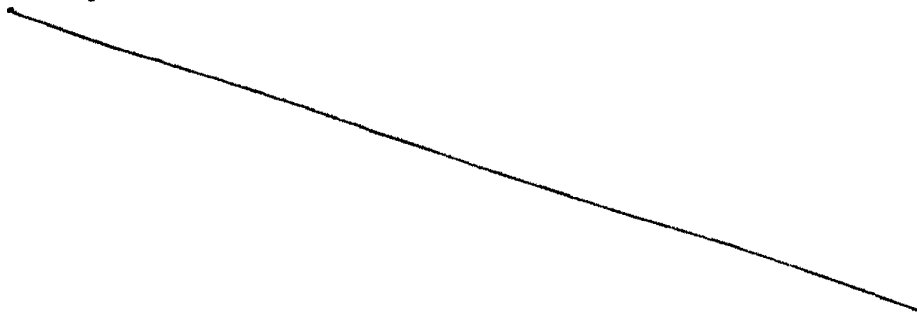
cúprico, explicando esto los consumos de energía algo mayores. Se prefieren las formas de valencia superior de cobre y cromo, debido a que las formas de valencia inferior tienen una solubilidad limitada. Sin embargo, se puede utilizar como electrolito cloruro cuproso en vez de cloruro cúprico.

EJEMPLO 3

Con objeto de definir el intervalo de temperatura crítico para el procedimiento utilizando otras condiciones dentro de los intervalos de los parámetros del procedimiento, se llevaron a cabo los ensayos siguientes.

Para cada ensayo, 400 gramos de concentrado de sulfuro de cobre comercial que tenía un tamaño de partícula inferior a 250 micras, cuyo análisis dió en peso 27,7% de cobre y 28,49% de hierro, se suspendieron en 2 litros de electrolito y se sometieron a una corriente de 30 amperios-hora en las condiciones que se indican.

20



18.3.73

413885



<u>ENSAYO NUM.</u>	1	2	3	4	5	6
Electrolito	$\text{AlCl}_3$ 2M	$\text{AlCl}_3$ 2M	$\text{AlCl}_3$ 2M	$\text{FeCl}_2$ 3M	$\text{FeCl}_2$ 3M	$\text{FeCl}_2$ 3M
Temperatura	78°C	50°C	44°C	75°C	50°C	30°C
Densidad de Corriente						
Anódica	1292	1292	1292	1292	1292	1292
pH	0,4	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4
Consumo de co- rriente por Kg de cobre recu- perado	1076	1472	4547	1230	1970	4833
% de S como S elemental	93	87	54	88	69	65

Los resultados muestran un aumento notable en consumo de corriente y una disminución en la conversión de azufre de sulfuro en azufre elemental a temperaturas inferiores a aproximadamente 50°C con un consumo de intensidad de corriente tan alto como 4833 amperios-hora/5 /Kg de Cu recuperado, y una conversión del azufre tan baja como el 54%. Los resultados ilustran que el límite inferior del intervalo crítico de temperatura está en algún punto comprendido entre aproximadamente 44 y 50°C.

10

413885



EJEMPLO 4

Los ensayos que siguen se incluyen para demostrar la operatividad del procedimiento a acideces altas.

5 Para cada ensayo, 400 gramos de concentrado de sulfuro de cobre comercial de tamaño de grano inferior a 250 micras, cuyo análisis dió en peso 27,7% de cobre y 28,4% de hierro, se suspendieron en 2 litros de electrolito y se sometieron a una corriente de 30 amperios-hora  
10 en las condiciones que se indican, con los resultados que siguen:

<u>ENSAYO NUM.</u>	1	2	3	4	5	6	7
Electrolito	AlCl <sub>3</sub> 2M	AlCl <sub>3</sub> 2M	AlCl <sub>3</sub> 2M	AlCl <sub>3</sub> 2M	FeCl <sub>2</sub> 3M	FeCl <sub>2</sub> 3M	FeCl <sub>2</sub> 3M
Temperatura	78°C	78°C	78°C	75°C	74°C	75°C	75°C
Densidad de corriente anódica	1292	1292	1292	1292	1292	1292	1292
pH	0,01	0,4	1,5	2,0	0,01	1,4	2,9
	(HCl al 5%)				(HCl al 5%)		
Consumo de corriente por Kg de cobre recuperado	1020	1076	1065	1300	1076	1283	14295
% de S como S Elemental	95	93	93	88	90	88	92

413885

13



Los resultados demuestran la eficacia del procedimiento a acideces tan altas como pH 0,01. El pH máximo económicamente útil es aproximadamente 3,9.

5

EJEMPLO 5

El ensayo que sigue se incluye para mostrar la efectividad del procedimiento utilizando un electrolito representativo con los sulfuros de níquel y cobalto.

10

Para cada ensayo, 400 gramos de un concentrado de mena de sulfuro de baja calidad, de tamaño de partícula inferior a 250 micras, cuyo análisis dió en peso 8,33% de níquel, 0,337% de cobalto, 5,16% de cobre y 37,8% de hierro, se suspendieron en 2 litros de electrolito y se sometieron a una corriente de 60 amperios-hora en las condiciones que se indican.

15

Utilizando un electrolito de  $\text{FeCl}_2$  4M a una temperatura de 80°C, un pH de 0,5 y una densidad de corriente anódica de 1292 amperios/m<sup>2</sup>, se obtuvieron los resultados siguientes a partir del análisis de los medios electrolíticos al final del ensayo.

20

413885



	Peso de metal				
	disuelto (gramos)	Fe - 46	Ni - 1,7	Co - 0,2	Cu - 2,0
	Gramos de azufre				
	recuperados	41,5			
5	Consumo de corriente				
	por Kg de metales				
	combinados	1196			
	% de S como S				
	elemental	98			
10					

El bajo consumo de corriente y la elevada conversión de azufre obtenida ilustran la eficacia del procedimiento para la recuperación de níquel y cobalto a partir de sus sulfuros.

15

EJEMPLO 6

El ejemplo que sigue se incluye para mostrar la efectividad del procedimiento para la recuperación en electrolito de cloruro de metales adicionales a partir de sus sulfuros, en particular plomo.

500 gramos de un concentrado de mena de sulfuro comercial de tamaño de partícula inferior a 250 micras, cuyo análisis dió, en peso, 15,6% de plomo, 24,8% de zinc y 0,013% de plata, se trataron en una celda de diafragma. El concentrado se suspendió en 2 litros de  $AlCl_3$  2M,

25

413885



que sirvió como líquido catódico. Los líquidos anódico y catódico se separaron para mejorar la deposición electrolítica de plomo y zinc de alta pureza. El medio electrolítico se sometió a una corriente de 38,3 amperios-hora antes del análisis de los resultados, a un pH del líquido anódico de 0,5, una temperatura de 80°C y una densidad de corriente de 323 amperios/m<sup>2</sup> tanto en el ánodo como en el cátodo. Se obtuvieron los resultados siguientes.

10	<u>Metal</u>	<u>Plomo</u>	<u>Zinc</u>	<u>Hierro</u>	<u>Plata</u>
	Metal Disuelto				
	(gramos)	76,0	33,8	10,3	0,044
	Porcentaje de recuperación				
15	de metal	97,7%	27,3%	31,9%	69,8%

Se depositaron en el cátodo 133 gramos de plomo, lo que indicó una eficacia de corriente catódica del 90%.

20 Se continuó la electrolisis durante el tiempo preciso para el paso de 65,6 amperios-hora adicionales con los mismos pH del líquido anódico y temperatura, utilizando densidades de corriente anódica y catódica de 323 a 646 amperios/m<sup>2</sup>. Se utilizó cloruro de zinc disuelto en 25 cloruro de aluminio como líquido catódico. Se obtuvieron



los resultados siguientes:

<u>Metal</u>	Plomo	Zinc	Hierro	Plata
Metal Disuelto				
5 (gramos)	77,5	98,4	17,1	0,059
Porcentaje de				
recuperación	99,6%	79,5%	52,8%	93,7%
de meta				

10 Se depositaron en el cátodo 70 gramos de zinc, lo que indicó una eficacia de corriente catódica del 91%.

15 El ejemplo ilustra que se pueden recuperar plomo, zinc y plata a partir de sus sulfuros por el procedimiento que utiliza un electrolito de cloruro representativo, y que el procedimiento es particularmente eficaz para estos metales con un electrolito de cloruro de aluminio.

20 El procedimiento es igualmente eficaz para la recuperación de oro, germanio y estaño a partir de sus sulfuros.

#### EJEMPLO 7

25 El ensayo que sigue se incluye para mostrar la conveniencia del electrolito de cloruro ferroso para la recuperación de plomo, zinc, plata y cadmio a partir de

# 413885



sus sulfuros.

470 gramos de concentrado de mena de sulfuro de tamaño de partícula inferior a 250 micras, cuyo análisis dió, en peso, 31,9% de zinc, 17,1% de plomo, 12,6% de hierro, 0,0219% de plata, y 0,018% de cadmio, se suspendieron en 2 litros de electrolito y se introdujeron como alimentación en el lado anódico de una celda de diafragma. El cloruro ferroso 2 molar que constituía el líquido anódico se sometió a una corriente de 157,5 amperios-hora a 80°C, a un pH de 0,5, con una densidad de corriente de 646 amperios/m<sup>2</sup>. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Metal	Pb	Zn	Ag	Fe	Cd
15 Metal Disuelto (gramos)	79,2	126,7	0,09	39,5	0,07
Porcentaje de Recuperación de Metal	99,8%	93,2%	95,7%	74,7%	82,0%
20 Azufre Recuperado	66,2 gramos				
% de S como S elemental	95				

25 El alto porcentaje de recuperación de plomo,

413885



zinc, plata y cadmio demuestra la conveniencia del  
cloruro ferroso como electrolito para la recuperación  
de los metales a partir de sus sulfuros por el procedi-  
miento de la presente invención. Se encontraron consumos  
5 de corriente comercialmente factibles.

EJEMPLO 8

Los ensayos que siguen se realizaron para  
comparan la eficacia de los electrolitos de cloruro de  
10 aluminio y cloruro ferroso con la del electrolito de áci-  
do clorhídrico.

Para cada uno de los ensayos se utilizó  
un concentrado de sulfuro de cobre comercial, de tamaño  
de partícula inferior a 250 micras, cuyo análisis dió, en  
15 peso, 27,7% de cobre y 28,4% de hierro. Se emplearon 100  
gramos para el ensayo Núm. 1, y 400 gramos para los ensa-  
yos Núms. 2 y 3. El concentrado se suspendió en 2 litros  
de electrolito y se sometió a una corriente de 30 amperios-  
-hora en las condiciones que se muestran en una celda de  
20 diafragma, con los resultados siguientes.

413885



<u>Ensayo Núm.</u>	1	2	3
Electrolito	HCl(5%)	AlCl <sub>3</sub> 2M	FeCl <sub>2</sub> 3M
Temperatura	80°C	78°C	75°C
pH	0,01 (HCl al 5%)	0,01 (HCl al 5%)	0,01 (HCl al 5%)
Densidad de Corriente Anódica	1292	1292	1292
Consumo de Co- rriente por Kg de Cu recuperado	3451	1020	1230
% de S como S elemental	73%	95%	88%

Los resultados demuestran la superioridad del cloruro de aluminio y el cloruro ferroso acidificados con ácido clorhídrico sobre el ácido clorhídrico aisladamente considerados como electrolitos.

EJEMPLO 9

El ensayo que sigue se incluye para demostrar la eficacia del procedimiento a altas densidades de corriente.

400 gramos de un concentrado de calcopirita de tamaño de grano inferior a 250 micras, cuyo análisis dió, en peso, 27,7% de cobre y 28,4% de hierro (el examen mine-

413885



ralógico mostró que el material de la muestra era aproximadamente 80% de calcopirita y 8% de pirita), se suspendieron en 2 litros de electrolito y se sometieron a una corriente de 30 amperios-hora en las condiciones que se indican, con los siguientes resultados.

<u>Ensayo Núm.</u>	1	2
Electrolito	FeCl <sub>2</sub> 3M	FeCl <sub>2</sub> 3M
Temperatura	75°C	75°C
10 pH	0,5	0,5
Densidad de Corriente Anódica	1292	2584
Consumo de Corriente por Kg de Cu recuperado	1230	1360
15 % de S como S elemental	88	86

El ejemplo muestra que el cobre se disuelve fácilmente, a las altas densidades de corriente indicadas, en las condiciones del procedimiento.

#### EJEMPLO 10

Los ensayos que siguen se llevaron a cabo para demostrar la eficacia del cloruro de zinc como electrolito.

413885



Para cada ensayo, 400 gramos de un concentrado de sulfuro de zinc comercial de tamaño de grano inferior a 250 micras, cuyo análisis dió, en peso, 57,2% de zinc, se suspendieron en 2 litros de electrolito y se sometieron a una corriente de 30 amperios-hora en las condiciones que se indican, con los resultados siguientes.

<u>Ensayo Núm.</u>	1	2	3	4
Electrolito	ZnCl <sub>2</sub> 3M	ZnCl <sub>2</sub> 1,5M	ZnCl <sub>2</sub> 3M	ZnCl <sub>2</sub> 3M
10 Temperatura	75°C	75°C	75°C	75°C
pH	0,8	0,8	0,8	3,5
Densidad de Corriente Anódica	1292	1292	1292	1292
Consumo de Corriente por Kg de Zn recuperado	854	690	820	840
Azufre recuperado (gramos)	13,2	16,8	12,7	9,7
% de S como S elemental	85	89	83	71
20				

Los ensayos ilustran que el cloruro de zinc es tan eficaz como electrolito como los restantes electrolitos de cloruros de la presente invención. El ensayo Núm. 25 4 se llevó a cabo a un pH de 3,5, valor que está situado



cerca del extremo superior del intervalo crítico de pH de 3,9, y este ensayo muestra el efecto desfavorable de la acidez baja sobre la conversión del azufre del sulfuro en azufre elemental.

5

EJEMPLO 11

Los ensayos que siguen se realizaron para determinar la eficacia de los procedimientos que se describen en la recuperación de arsénico, cadmio, antimonio y selenio a partir de sus sulfuros.

232 gramos de un concentrado de calcopirita comercial de baja calidad, de tamaño de grano inferior a 250 micras, cuyo análisis dió, en peso, 4,0% de plomo, 9,2% de zinc, 24,0% de cobre, 25,5% de hierro, 0,5% de arsénico, 0,018% de cadmio, 0,025% de antimonio y 0,36% de selenio se suspendieron en 2 litros de electrolito de cloruro ferroso 3M y se sometieron a una corriente de 30 amperios-hora a 75°C, a pH de 1,5 y a una densidad de corriente anódica de 646 amperios/m<sup>2</sup>, con los resultados siguientes.

20

Metal	Cobre	Zinc	Plomo	Arsénico	Cadmio	Antimonio	Selenio
% Disuelto	9,4	36,4	87,4	97,0	42,9	52,0	28,9

25

Como se demuestra, con un electrolito repre-

413885



sentativo, el procedimiento es eficaz para la recuperación  
electrolítica de los metales arsénico, cadmio, antimonio  
y selenio a partir de sus menas sulfuradas. El procedimien-  
to es igualmente eficaz para la recuperación de bismuto a  
5 partir de sus sulfuros, así como del telurio.

Los requisitos de corriente indicados en los  
Ejemplos anteriores están plenamente comprendidos dentro  
de los intervalos de factibilidad comercial para la pro-  
ducción en gran escala de los metales a partir de sus menas  
10 de sulfuros y sulfuros mixtos. El coste de la recuperación  
de los metales a partir del electrolito después de la  
electrolisis por técnicas convencionales es comparativa-  
mente pequeño. El procedimiento permite la recuperación,  
con rendimientos importantes, de metales presentes en can-  
15 tidades traza. El alto porcentaje de recuperación de azu-  
fre a partir de los sulfuros en forma de azufre elemental  
reduce sustancialmente los problemas de contaminación aso-  
ciados con otros procedimientos, y hace aumentar el atrac-  
tivo económico del procedimiento de la presente invención.

20 De acuerdo con ello, los procedimientos en  
consideración permiten la recuperación de los metales a  
partir de sus menas de sulfuros y sulfuros mixtos de una  
manera que es comercialmente factible, y que puede estar  
prácticamente exenta de contaminación.

25

19.3.73

413885



REIVINDICACIONES

1<sup>a</sup>.- Un procedimiento electrolítico para  
5 la disociación de metales a partir de sus sulfuros y sul-  
furos mixtos, caracterizado porque el electrolito compren-  
de una solución acuosa ácida de al menos una sal de halu-  
ro metálico inorgánico soluble y mezclas de las mismas,  
pero que no incluye un cloruro de metal alcalino o un  
10 cloruro de metal alcalino-térreo, teniendo la solución  
una concentración comprendida entre aproximadamente 0,5 N  
y la concentración de saturación; un sulfuro de alimenta-  
ción sólido dividido en partículas del metal a disociar se  
mezcla con el electrolito; la temperatura del medio así  
15 formado se mantiene entre aproximadamente 50°C y 105°C;  
y el pH de dicho medio se mantiene por debajo de aproxi-  
madamente 3,9 mientras que se introduce una corriente  
eléctrica en el electrolito para disociar al menos una  
parte del sulfuro metálico en iones de metal y azufre ele-  
20 mental.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento de acuerdo con la  
reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque el tamaño medio de  
partícula del sulfuro de alimentación sólido dividido  
en partículas es menor de 250 micras.

19:3:73

- 35 -

413885



3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª ó 2ª, caracterizado porque la corriente eléctrica en la celda proporciona una densidad de corriente anódica de aproximadamente 129 amperios por metro cuadrado.

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal a disociar es un metal de los Grupos IB, IIB, IVA, VA, VIA u VIII de la Tabla Periódica.

5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4ª, caracterizado porque el metal a disociar es cobre, plomo, plata, zinc, antimonio, arsénico, cadmio, selenio, níquel, cobalto o hierro.

6ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal inorgánico es aluminio, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, zinc o un metal de las tierras raras.

7ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque dicho haluro es un cloruro.

8ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque el electrolito es cloruro de aluminio y el metal a disociar es plata, cobre, hierro, plomo o zinc.

19.3.73

- 36 -

413885



5 9ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque el electrolito es cloruro de cobre, cloruro manganeso, cloruro de cromo, cloruro níqueloso o un cloruro de un metal de las tierras raras, y el metal a disociar es cobre.

10 10ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque el electrolito es cloruro ferroso y el metal a disociar es antimonio, arsénico, cadmio, cobalto, cobre, hierro, plomo, níquel, selenio o zinc.

11ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6ª, caracterizado porque el electrolito es cloruro de zinc y el metal a disociar es zinc.

15 12ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 11ª, caracterizado porque se añade al electrolito un cloruro de metal alcalino o un cloruro de metal alcalino-térreo, preferiblemente cloruro de sodio.

20 13ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal se disocia en presencia de sulfuros de hierro.

25 14ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la etapa de recuperar el metal a partir de la solución

19.3.73

- 37 -

413885



en el electrolito por electrodeposición sobre el cátodo.

15ª.- Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por la etapa de recuperar el azufre elemental del electrolito.

5 16ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 15ª, caracterizado porque al menos 70% del azufre originalmente presente en forma de sulfuro se recupera como azufre elemental.

10 17ª.- Un procedimiento electrolítico para la disociación de metales.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de treinta y ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

15

Madrid,

P.A.

Ante mí el Registrador  
D. José María...