

PATENTE DE INVENCIÓN
=====

Ref: 203-06

Inventos: C22b; C25c
437685

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE COBRE ELECTRO-
LÍTICO Y OTROS VALORES METÁLICOS A PARTIR DE CON-
CENTRADOS SULFURADOS

=====

Solicitante: SOCIÉTÉ MINIÈRE ET MÉTALLURGIQUE DE PENARROYA,
entidad francesa, residente en 1 Boulevard de
Vaugirard, París 15^e, Francia.

=====

La presente invención se refiere a un procedimien-
to hidrometalúrgico para el tratamiento de los concentra-
dos sulfurados de cobre, procedimiento más particularmen-
te aplicable a los minerales de cobre, tales como la bor-
nita, la calcopirita y la calcosina. Se sabe que estos mi-

nerales cupríferos están siempre acompañados de ganga o de otros especies minerales, como la pirita, el cuarzo y la calcita, siendo eliminada esta ganga en su mayor parte durante la etapa preliminar de concentración del mineral. Se obtiene así un concentrado que contiene aproximadamente, a título indicativo, del 15 al 50 % de cobre y del 5 al 35 % de hierro.

Ya se conocen procedimientos hidrometalúrgicos que permiten el tratamiento de tales concentrados, pero estos procedimientos conocidos presentan un cierto número de inconvenientes, entre los cuales es preciso citar un consumo excesivo de reactivos y una pureza insuficiente del cobre obtenido.

También, uno de los objetos de la presente invención es el de proporcionar un procedimiento del tipo especificado anteriormente, que permite obtener cobre electrolítico con un aporte mínimo de reactivos externos.

Un objeto de la invención es igualmente un procedimiento de este tipo que, por su flexibilidad, permite reducir al mínimo los costos operativos. Según la invención, estos objetos y otros, que aparecerán a continuación, se alcanzan por medio de un procedimiento que, comprende, en sucesión, las etapas siguientes:

a) lixiviación del citado concentrado sulfurado por una solución acuosa que contiene cloruro cúprico formado "in situ", al menos en parte, por oxidación, por medio de ácido clorhídrico y aire, de la solución de cloruro cuproso resultante de la lixiviación.

b) extracción parcial del cobre contenido en la solución de lixiviación que resulta de la etapa precedente,

por puesta en contacto de la citada solución de lixiviación con una fase orgánica que contiene un disolvente catiónico, la citada extracción estando acompañada de una oxidación por inyección de aire.

5 c) reextracción del cobre contenido en la citada fase orgánica por puesta en contacto de esta última con una solución acuosa de ácido sulfúrico y reciclaje de la fase orgánica hacia la etapa b) de extracción.

10 d) electrolisis de la solución de sulfato de cobre obtenida en la etapa precedente con obtención, por una parte, de cobre y, por otra parte, de una solución acuosa de ácido sulfúrico que es reciclada hacia la etapa c) de reextracción. Una parte al menos de la fase acuosa que resulta de la etapa b) de extracción parcial del cobre se recicla hacia la etapa a) de lixiviación y constituye una parte de la citada solución de cloruro cúprico.

15 Preferentemente, la parte de la fase acuosa resultante de la etapa b) de extracción que no es reciclada hacia la etapa a) de lixiviación se trata, de manera conocida para recuperar, al menos parcialmente, los metales que contiene, salvo el hierro, y se somete a continuación a una pirólisis con producción de óxido de hierro y de ácido clorhídrico, este último siendo reciclado hacia la etapa a) de lixiviación.

20 Los especialistas en la materia comprenderán fácilmente que el procedimiento que constituye el objeto de la presente invención permite la obtención de cobre metálico por electrolisis en medio sulfato, la eliminación, en forma de óxido, del hierro contenido en el concentrado sulfurado de partida, así como la eliminación del azufre, ligado a es

te concentrado, en forma elemental, evitando pues la oxidación del azufre en anhídrido sulfuroso o en sulfato.

5 En lo que se refiere a la solución acuosa de lixiviación especificada anteriormente, su potencial de óxido-reducción está preferentemente comprendida entre 500 y 800 milivoltios; su temperatura, superior a 50°C, está comprendida ventajosamente entre 90 y 105°C, y su pH, como máximo igual a 1, está comprendido preferentemente entre 0 y 1. Es ventajoso que esta solución contenga de 10 a 50 g de cobre por litro aproximadamente, y puede contener además al menos 10 50 g de iones hierro por litro.

En cuanto a la etapa b) de extracción parcial del cobre, puede realizarse por medio de una solo estadio de mezcladores-decantadores, merced al procedimiento según la 15 invención. Si este estadio comprende un solo mezclador-decantador, la inyección de aire, que tiene lugar al nivel de la etapa de extracción, puede efectuarse en el compartimento mezclador de este aparato. Si la extracción se efectúa por medio de un par de mezcladores-decantadores, esta inyección de aire puede tener lugar en un reactor de oxidación 20 separado, atravesado por la fase acuosa, que fluye del uno al otro de los mezcladores-decantadores.

La etapa b) de extracción parcial del cobre se realiza ventajosamente a una temperatura comprendida entre 25 30 y 60°C, con un pH comprendido entre 0 y 1 aproximadamente, la relación entre el volumen de la fase orgánica y el de la fase acuosa está comprendida entre 0,5 y 5 aproximadamente.

Finalmente, durante la etapa final de electrolisis que permite la obtención de cobre puro, la solución ele 30

controlizada. contiene preferentemente entre 20 y 100 g de cobre por litro.

Ventajosamente, la solución de lixiviación contiene igualmente un agente de solubilización del cloruro cuproso que puede ser un cloruro alcalino o alcalinoterreo, el cloruro amónico o el cloruro ferroso. Por razones económicas se utilizará preferentemente el cloruro sódico con un contenido comprendido entre 100 y 300 g/l.

La descripción que sigue y que no presenta ningún carácter limitativo hará comprender como la presente invención puede ponerse en práctica. Debe ser leída con relación a la figura adjunta que representa, de manera muy esquemática, las diferentes etapas del procedimiento de la invención.

Para hacer más clara la exposición, esta descripción se dividirá en cuatro partes que corresponden a las cuatro etapas principales del tratamiento considerado, a saber: la lixiviación del concentrado sulfurado de partida, la purificación con cambio de anión, la electrolisis del sulfato de cobre obtenido y, finalmente, la producción de ácido clorhídrico con eliminación de las impurezas.

1. Lixiviación

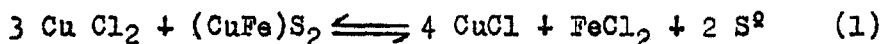
El mineral de partido M se somete en primer lugar a una operación clásica de concentración y de trituración 1, a continuación se introduce en un reactor de lixiviación designado en su conjunto por la marca 2 en la figura. Como se ve sobre esta última, este reactor se compone de dos compartimentos 2a y 2b provistos de agitadores y reunidos en su parte inferior por un pasaje 3, en el que una hélice con eje horizontal y con velocidad regulable, no representada, permite regular el caudal de circulación del líquido de 2a

hacia 2b. En su parte superior, el compartimento 2b comprende un dispositivo de desbordamiento que le pone en relación con un decantador 4.

5. Por otra parte, un conducto 5 para la introducción de concentrado fresco desemboca en el compartimento 2b en las proximidades de su base, está enlazado con un conducto 5a que transporta cloruro cúprico procedente de la segunda etapa del procedimiento, tal como será dicho más adelante.

10. Por su parte, el compartimento 2a comprende un conducto 6 para la inyección de aire y un conducto 7 para la introducción de ácido clorhídrico procedente de la cuarta etapa del procedimiento, tal como se precisará más adelante. Finalmente, este compartimento 2a está provisto también de un dispositivo 8 enlazado a la parte superior del decantador 4, que permite extraer la solución tras lixiviación que es enviada hacia la etapa siguiente del procedimiento.

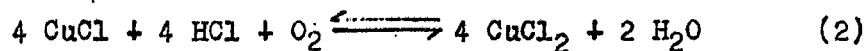
15. Se comprende que el concentrado fresco introducido en 5 en el compartimento 2b del reactor se encuentra en estado de pulpa en la solución de cloruro cúprico procedente del conducto 5a. En el compartimento 2b, esta solución, que se somete a una agitación y que se encuentra a una temperatura superior a la temperatura ambiente, disuelve el cobre y el hierro del concentrado. Mientras que el cloruro cúprico es reducido parcialmente al estado de cloruro cuproso según la reacción simplificada siguiente, que es válida en el caso en que el mineral tratado sea la calcopirita:



20. Por simple desbordamiento en la parte superior del compartimento 2b, la solución reducida, el residuo inatacado y el azufre elemental pasan al decantador 4 donde el residuo

30

se separa de la solución parcialmente reducida. El residuo se elimina en la base del decantador 4 y la solución que constituye el vertido pasa por el conducto 8 en el compartimento 2a del reactor 2. En este compartimento, esta solución se pone en contacto con el aire introducido por el conducto 6 y con el ácido clorhídrico de reciclo procedente del conducto 7. La reacción obtenida es la siguiente:



Esta reacción constituye la reacción de base del procedimiento según la invención. Para ser completa en el sentido de la oxidación del cloruro cuproso, no necesita la utilización de una presión elevada, de forma que basta inyectar en el reactor aire a la presión atmosférica. No exige ni siquiera que el pH de la solución sea controlado en el compartimento 2a, lo que simplifica la realización del procedimiento.

La solución así reoxidada pasa entonces de nuevo por el pasaje 3 practicado en la parte inferior del reactor 2, al compartimento 2b donde se utiliza para el ataque de nuevas cantidades de concentrado sulfurado.

En lo que se refiere a los datos operativos, basta notar que el caudal de aire a través del conducto de inyección 6 y el caudal de circulación de la solución en el pasaje inferior 3 deben estar regulados de tal manera que el pH y el potencial de óxido-reducción de la solución en el compartimento 2b permanezcan sensiblemente constantes. Más precisamente, es ventajoso elegir para este potencial un valor comprendido entre 500 y 800 mV, con referencia al electrodo de hidrógeno, el potencial inferior 500 mV, corresponde a una solución de cloruro cuproso que contiene poco

cloruro cúprico, mientras que el potencial máximo de 300 mV será utilizado en el caso de una solución de cloruro cúprico puro.

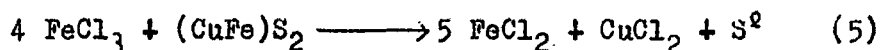
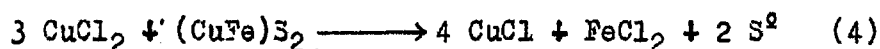
5 En efecto, la elección exacta del potencial de óxido-reducción depende de la naturaleza del mineral a tratar y de los objetivos que se hayan fijado. Se puede también, trabajando a un potencial próximo a 500 mV, es decir con una fuerte proporción de iones cuprosos, obtener una gran selectividad para la disolución del cobre de la calco-
10 pirita, -el hierro de la pirita y el azufre no pasan a la disolución -, pero esto disminuye la velocidad de disolución del cobre así como el rendimiento global de disolución de este metal. Inversamente, si se quiere obtener un buen rendimiento de disolución del cobre, a expensas de la selectividad del ataque, se puede mantener un potencial de óxi-
15 do-reducción próximo a 700 mV en el compartimento 2b del reactor aumentando el caudal de aire inyectado y el caudal de circulación de la solución en el pasaje 3.

20 En lo que se refiere a la regulación del pH, en la práctica, se efectúa actuando sobre el caudal de aire inyectado en el reactor a través del conducto 6, una vez que se ha fijado el caudal del ácido clorhídrico que entra en el reactor por el conducto 7. Entonces si el pH disminuye, se aumenta el caudal de aire y sí, por el contrario, este pH
25 aumenta, es preciso disminuir el caudal de aire para evitar cualquier riesgo de hidrólisis del hierro.

Es evidente que se puede también resolver el problema actuando sobre el caudal de ácido clorhídrico inyectado. Para regular los dos parámetros importantes, es decir el
30 pH y el potencial de óxido-reducción, se puede pues actuar

sobre el caudal de aire, sobre el caudal de ácido y/o sobre el caudal de circulación del líquido.

El método de lixiviación que acaba de describirse y que comprende un ataque con ácido clorhídrico y aire en presencia de iones cuprosos y cúpricos, permite limitar los reciclos de reactivos, debido a que incluso el agente de lixiviación no es el cloruro cúprico, como en ciertos procedimientos anteriores, sino el ácido clorhídrico en presencia de aire. En efecto, si no se reoxida permanentemente y "in situ" el cloruro cuproso en cloruro cúprico merced a la mezcla de ácido clorhídrico y de aire, la solución de lixiviación debe contener suficiente agente oxidante, es decir cloruro cúprico o cloruro férrico, para equilibrar respectivamente las reacciones siguientes:



A título comparativo, para disolver un mol de calcopirita, $(\text{CuFe})\text{S}_2$, son precisas al menos tres moles de cloruro cúprico o cuatro moles de cloruro férrico, mientras que en el procedimiento según la invención, basta con un mol de cloruro cúprico, teniendo en cuenta los diversos reciclados, es decir tres veces menos o, respectivamente, cuatro veces menos que en los procedimientos conocidos.

Por otra parte, la concentración de cobre de la solución de lixiviación debe ser al menos igual a 5 g/l con el fin de obtener una buena cinética de ataque. En la práctica se preferirá utilizar una solución cuya concentración en cobre esté comprendida entre 10 y 60 g/l.

En cuanto al pH de la solución, no está limitado inferiormente, puesto que la oxidación del cobre cuproso en

5 cobre cúprico tiene lugar incluso cuando el medio es muy ácido. Por el contrario, está limitado superiormente por el valor 1, sobrepasar este valor entraña, tal como se precisará más adelante, una oxidación del hierro ferroso en hierro férrico y una precipitación de hidróxido de hierro que debe evitarse. Ventajosamente, se elige un pH comprendido entre 0 y 1.

10 En lo que se refiere a la temperatura de reacción numerosos ensayos han mostrado que debía ser superior a 50°C y que podía estar comprendida ventajosamente entre 90 y 105°C.

15 El cloruro cuproso no es más que poco soluble en agua, es ventajoso por ello añadir a la solución un cloruro que aumente su solubilidad. Según la invención se puede utilizar para esto cloruro ferroso, lo que constituye por otra parte una ventaja importante cuando el mineral a tratar es la calcopirita, ya que el hierro está allí presente. La concentración en hierro de la solución es ventajosamente superior a 50 g/l y preferentemente es próxima a 100 g/l.

20 Por otra parte, los especialistas en la materia comprenderán fácilmente que es posible realizar en varias etapas de lixiviación que acaba de describirse.

25 Finalmente, la solución obtenida tras el ataque contiene cloruro cúprico residual que podrá eventualmente ser reducido por mineral fresco utilizando la técnica de contra-corriente.

Ejemplo 1

30 El ejemplo siguiente se refiere a la lixiviación por el cloruro cúprico de una calcopirita procedente del yacimiento francés de Burg (Tarn), esta operación se efectúa

en presencia de cloruro ferroso, y corresponde sensiblemente a las condiciones obtenidas en el compartimento 2b del reactor 2.

Se utilizan dos agotadores sucesivos, las características de los productos utilizados están dadas en la tabla I siguiente.

TABLA I

	Peso (g) o volumen (ml)	Concentración en % o en g/l			
		Cu	Fe	Cl-	S
10	Calcopirita inicial	70	29,4	21,6	23,7
	Solución inicial de primer ataque	1.000	56,3	174	270
	Solución inicial de segundo ataque	1.000	56,3	174	270

La solución de primer ataque se lleve en primer lugar a 107°C en un reactor cilíndrico agitado coronado de un refrigerante ascendente. Se vierten entonces los 70 g de calcopirita en esta solución y se prosigue el ataque dos horas al término de las cuales se filtra la mezcla. Se guarda la solución obtenida para análisis y se somete el residuo sólido a un segundo ataque durante tres horas.

Al final de esta operación, se filtra la solución, se lava el residuo y se efectúa un análisis de las dos soluciones de lixiviación, del residuo y de la solución de lavado. Los resultados obtenidos están reproducidos en la tabla II siguiente.

TABLA II

	Peso (g) o volumen (ml)	Concentración en % o en g/l			
		Cu	Fe	S	Cl-
30	Solución final del primer ataque	1.020	69,6	186	270

TABLA II (continuación)

	Peso (g) o volumen (ml)	Concentración en % o en g/l			
		Cu	Fe	S	Cl-
5 Solución final del segundo ataque	1.000	61.0	181	0,33	
Solución de lavado del residuo	500	0,20	0,48		
Residuo final	24	2,34	3,06	55,1	

10 La distribución entre las diferentes fases finales del cobre y del hierro inicialmente contenidos en la calcopirita está indicada en la tabla III siguiente:

TABLA III

	Solución ataque 1	Solución ataque 2	Solución lavado	Residuo	Rendimiento ataque
15 Distribución Cu (%)	73,3	23,4	0,5	2,79	97,2
Distribución Fe (%)	66,3	29,6	1,0	3,08	96,9

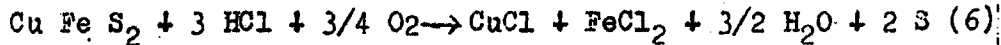
20 Se comprueba que el rendimiento de disolución del cobre alcanza el 97,2%. La solución de lixiviación así obtenida se somete a continuación al tratamiento que constituye la segunda etapa del procedimiento, es decir la etapa de purificación y de cambio de anión.

Ejemplo 2

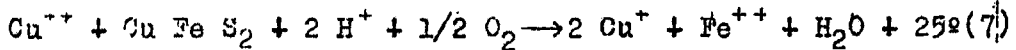
25 Este ejemplo se refiere al ataque en continuo de una calcopirita por el cloruro cúprico con regeneración de este último por el ácido clorhídrico y aire, el ensayo realizado que simula la etapa de lixiviación. Las soluciones que llegan a la lixiviación del mineral, son, por una parte,
30 la solución de cloruro cúprico que sale de la extracción por

disolvente, por otra parte, el ácido clorhídrico y el cobre recuperados en la purga de eliminación del hierro.

Se han explicado anteriormente las reacciones utilizadas. La reacción que expresa el conjunto del fenómeno es la siguiente:

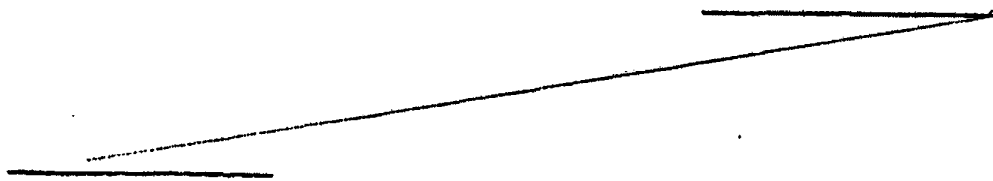


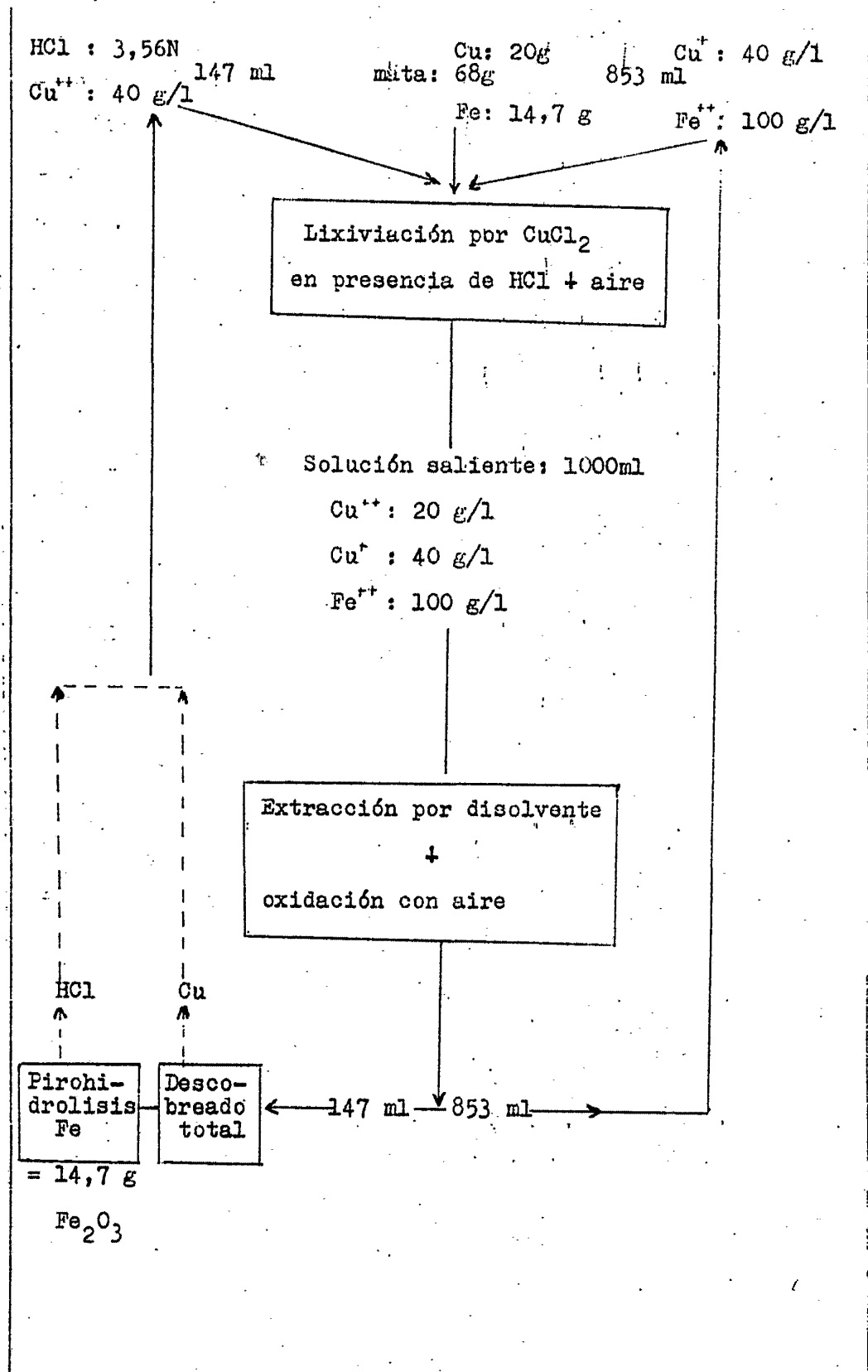
Sin embargo es preciso hacer notar que el cloruro cuproso formado procede además del cloruro cúprico utilizado para el ataque procedente de la etapa de extracción por disolvente. Se puede pues igualmente escribir la ecuación global de lixiviación en la forma siguiente:



Esta ecuación es bien representativa del fenómeno. En efecto, durante la extracción se extrae la mitad del cobre presente en estado cuproso, la otra mitad se restituye en estado cúprico y se recicla al ataque. En estas condiciones, por cada ion cúprico que entra en el ataque, son precisos dos iones cuprosos a la salida.

Durante el ensayo ahora referido, se ataca en continuo una calcopirita que contiene 29,4 % de cobre y 21,6 % de hierro por una solución que contiene 40 g/l de cobre cúprico, y 100 g/l de hierro ferroso. Se desearía conservar un exceso de cobre cúprico al final del ataque, saliendo una solución que contiene aproximadamente 40 g/l en Cu^+ y 20 g/l en Cu^{++} . Estas hipótesis conducen al balance de material global teórico siguiente:

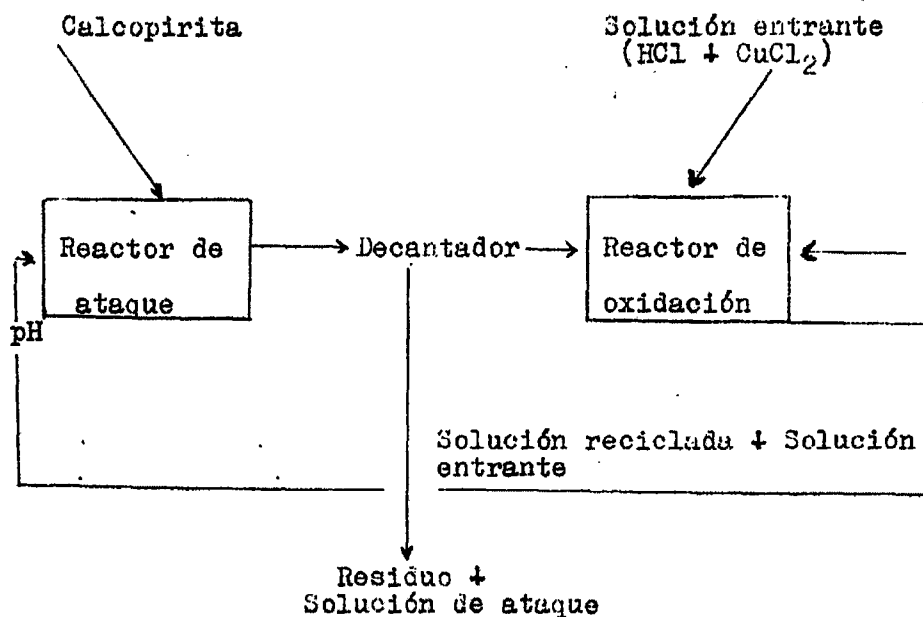




El montaje utilizado comprende:

- un reactor de lixiviación en el que la calcopirita se ataca por el cloruro cúprico,
- un decantador, por el fondo del cual se extrae el residuo de ataque así como la solución de ataque final, mientras que el rebosado se dirige hacia el reactor de oxidación,
- un reactor de oxidación en el que se realiza la reacción de oxidación del cloruro cuproso por el ácido clorhídrico y el aire, y en el que llega la solución de ataque ($\text{HCl} + \text{CuCl}_2$), así como una parte de la solución de lixiviación, que proveen de iones Cu^+ .

El esquema de este montaje es pues:



La reacción entre el caudal líquido de alimentación y el caudal de la solución reciclada y de la solución que entra se calcula con el fin de enviar teóricamente la cantidad suficiente de iones Cu^+ a la oxidación para consumir HCl que

entre.

Esto conduce a adoptar los valores de caudales siguientes:

- Solución entrante 0,5 l/h

5

(y solución de ataque saliente)

- Solución reciclada y solución entrante 0,912 l/h

- Calcopirita entrante 34 g/h

10

Para hacer funcionar la instalación por primera vez, se llena el reactor de ataque, el decantador y el reactor de oxidación con 3,5 litros de una solución neutra de $\text{CuCl}_2 + \text{FeCl}_2$, que tenga la composición siguiente:

$\text{Cu} = 43,0 \text{ g/l}$

$\text{Fe} = 109 \text{ g/l}$

15

Se vierten, además, 102 g de mineral en el reactor de ataque que contiene 1,5 litros de solución inicial neutra. La temperatura se mantiene en las proximidades de 85°C.

20

Al cabo de una hora, la bomba que alimenta el reactor de ataque en solución reciclada se pone en marcha. Al mismo tiempo, la calcopirita se introduce a razón de 34 g/l, es decir, 8,5 g de cada cuarto de hora. La solución del reactor de ataque, que contiene los iones Cu^+ desborda por to-do-llenos sucesivos en el decantador, a continuación en el reactor de oxidación.

25

Al tiempo 2h15, se comienza a introducir al caudal de 0,5 l/h, la solución de alimentación ácida, que tiene la composición siguiente:

$\text{Cu} = 41,6 \text{ g/l}$

$\text{Fe} = 107 \text{ g/l}$

30

$\text{H}^+ = 0,52 \text{ N}$

A la salida del reactor de oxidación, se mide el pH en continuo. Esta medida de pH sirve para controlar la eficacia de la oxidación del CuCl por el ácido clorhídrico y el aire: si la acidez no es consumida totalmente, el pH descende, y si la oxidación es demasiado amplia, el pH asciende, lo que entraña una precipitación de hidróxido. Se fija el valor del pH a 0,6, interviniendo manualmente sobre el caudal de aire.

Al tiempo 5 horas, se comprueba una disminución de pH, que es imposible evitar por aumento del caudal de oxígeno.

Un análisis efectuado en este momento indica la ausencia de iones Cu^+ en el reactor de oxidación. Esto indica pues que la oxidación de los iones Cu^+ que entran en el reactor de oxidación es total.

La disminución del pH es pues debida a un deficit de iones Cu^+ con relación a los iones H^+ , lo que significa que el ataque no es completo. Al tiempo 5h15, el pH es inferior o igual a cero, y la manipulación se detiene.

Se recogen en continuo 120 g de residuo de ataque, que contienen 21,9 % de Cu y 16,9 % de hierro. Al final de la reacción, el reactor de ataque contiene 64 g de residuo, que contienen 20,8 % de Cu y 14,7 % de hierro.

La cantidad de calcopirita introducida era de 280,5 g, los grados de disolución son los siguientes:

51,9 % para Cu

50,9 % para Fe

Este ensayo muestra que es posible hacer pasar en disolución el cobre y el hierro contenidos en una calcopirita por ataque con cloruro cúprico disuelto en un licor de

cloruro ferroso y oxidar en continuo una parte de los iones cuprosos, formados, por medio de ácido clorhídrico y de aire, para reciclarles a la lixiviación.

EJEMPLO 3

5 Un segundo ejemplo se refiere a la oxidación del
cloruro cuproso con ácido clorhídrico y aire en presencia
de cloruro ferroso, lo que corresponde a lo que sucede en
el compartimento 2a del reactor 2. Se tiene por objeto mos-
trar que el cloruro cuproso solubilizado por el cloruro fe-
10 rrroso, y tal como se le obtiene a la salida del ensayo del
ejemplo precedente, puede oxidarse fácilmente en cloruro cú-
prico. Se comprende fácilmente que estos dos ejemplos reuni-
dos dan cuenta del funcionamiento de la operación de lixivie-
ción-oxidación según la invención que se ha descrito más a-
15 riba.

En un reactor provisto en su parte inferior de u-
na placa porosa, se vierte un litro de una solución sintéti-
ca que tenga una acidez clorhídrica 0,5 veces normal y que
contenga 41,0 g/l de cobre en forma de cloruro cuproso y
20 176 g/l de hierro en forma de cloruro ferroso.

La solución se mantiene a $85^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, una corrien-
te de aire se admite en la misma a través de la placa poro-
sa, con un caudal de aproximadamente 160 litros por hora.

Al cabo de una hora, se comprueba la desaparición
25 de la acidez en la solución. Se valora también la concentra-
ción de la solución en iones cuprosos. Habiendo verificado
la ausencia de iones Cu^{+} se puede deducir que es posible o-
xidar con ácido clorhídrico y aire al cloruro cuproso disuel-
to en una solución de cloruro ferroso.

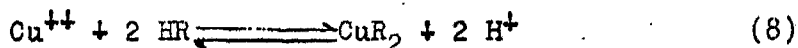
30 II.- Purificación y cambio de anion

Haciendo de nuevo referencia a la figura, se ve que la solución de lixiviación abandona el reactor 2 por el conducto 9 para ser sometida a un tratamiento 9 de purificación. Esta solución contiene cobre que se encuentra parcialmente o totalmente en estado cuproso, según las condiciones operativas utilizadas durante el ataque, así como hierro procedente de la calcopirita y otras impurezas que es preciso eliminar.

El tratamiento 9 consiste también en una extracción selectiva del cobre en forma cúprica por medio de un disolvente intercambiador de cationes. Este disolvente puede ser por ejemplo uno de los reactivos vendidos por la Société GENERAL MILLS bajo la denominación comercial "LIX" o uno de los comercializados por la Société ASHLAND bajo el nombre de "KEJEX".

Para señalar bien la originalidad propia de esta etapa del procedimiento según la invención, conviene en primer lugar señalar que los disolventes intercambiadores de cationes tienen, para un metal dado, una capacidad de extracción que aumenta con el pH de la solución acuosa con la cual están en contacto.

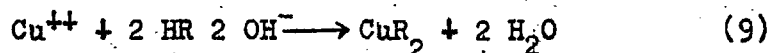
Siendo así, la reacción de intercambio puede escribirse como sigue en el caso del cobre:



donde Cu^{++} representa los iones cúpricos contenidos en la fase acuosa, HR el intercambiador de cationes en fase orgánica, CuR_2 el complejo orgánico del cobre obtenido en la fase orgánica y H^+ la acidez liberada en fase acuosa.

Se comprende pues fácilmente que, en el caso de un intercambio de cationes clásicos, la extracción del me-

tal libera una acidez suplementaria en la fase acuosa, lo que disminuye por lo tanto la capacidad del disolvente. Cuando se desea mantener este último en su valor óptimo, es preciso neutralizar la acidez pasada en al fase acuosa por medio de una solución alcalina de sosa o de potasa por ejemplo, la reacción global de intercambio es entences la siguiente:



Resulta que la extracción del catión se acompaña generalmente de un consumo de ácido y de base.

Por el contrario, en el procedimiento según la invención, y merced a las propiedades específicas del cobre en medio cloruro, es posible extraer el cobre en forma cúprica utilizando la capacidad máxima del disolvente, y esto evitando el consumo de agente básico que es habitualmente necesaria.

En efecto, tras la lixiviación, el cobre está en su mayoría en estado cuproso. Poniendo la solución en contacto con un disolvente orgánico elegido de entre los ya citados, se puede extraer el cobre en forma cúprica según la reacción (8). Este primer intercambio de cationes tiene por resultado acidificar la solución de extracción y de disminuir así los coeficientes de distribución del cobre entre la fase acuosa y la fase orgánica. Basta entonces con inyectar aire en la solución, según la reacción (2), para oxidar el cloruro cuproso al estado cúprico y consumir los iones H^+ producidos durante la extracción. El cloruro cúprico formado a partir del cloruro cuproso está de nuevo en las condiciones óptimas para ser extraído, y ésto mientras que permanece cloruro cuproso en la solución.

Se comprende pues que la etapa de extracción que se ha designado en su conjunto por 9 en la figura comprende

en efecto dos operaciones, la una 9a, de extracción propiamente dicha y la otra, 9b, de oxidación de la fase acuosa, por medio de aire inyectado en la solución por un conducto 1 J.

5 Sobre el plano práctico, se describirán dos modos de realización para este conjunto de operaciones.

10 En el primero, la extracción se realiza, de manera clásica, en un solo mezclador-decantador y el aire se inyecta directamente en su compartimento mezclador. La oxidación tiene lugar "in situ" en este caso y hay consumo del ácido en continuo.

15 En el segundo modo de realización, se utilizan dos mezcladores-decantadores y la fase acuosa, cuando abandona el primero, pasa por un reactor de oxidación antes de entrar en el segundo. El reactor de oxidación está provisto de un agitador y de medios para insuflar aire; de forma que la oxidación de la solución tiene lugar en este caso, fuera de los mezcladores-decantadores.

20 De este modo, para poner en marcha la extracción del cobre por disolvente según el procedimiento de la invención, uno o dos estadios de mezcladores-decantadores son suficientes. Conviene señalar también que según la teoría utilizada aquí, no se puede extraer más que la mitad del cobre presente en la solución si se quiere mantener el disolvente con su capacidad óptima, ya que, por cada catión Cu^{++} extraído, con liberados dos iones H^+ en la fase acuosa. Se comprende fácilmente que, si se desea extraer más de la mitad del cobre presente, basta aumentar la relación entre el volumen de la fase orgánica y el de la fase acuosa, y/o el número de etapas de extracción. Sin embargo, tal medida es inútil

25

30

por regla general, ya que la solución acuosa que contiene aún iones cúpricos puede reciclarse hacia la etapa de lixiviación donde el cloruro cúprico se reduce de nuevo por el concentrado sulfurado de partida.

5

10

En lo que se refiere a la temperatura a la cual la extracción se realiza, debe ser al menos igual a la temperatura ambiente pero, preferentemente, está comprendida entre 30 y 60°C. Por su parte, el pH de la solución puede ser mantenido a un valor del orden de 1, merced a la oxidación del cloruro cuproso con el aire. Se puede sin embargo aplicar el procedimiento de la invención a soluciones cuyo pH sea inferior a 1, y aunque se separa entonces ligeramente de las condiciones óptimas.

15

20

En cuanto a la relación entre el volumen de la fase orgánica y el de la fase acuosa, es claro que debe ser fijada en función de las condiciones operativas, y principalmente en función de la concentración de cobre de la solución de extracción. A título indicativo, puede estar comprendida entre 0,5 y 5, el disolvente cargado, en cuanto a él, contiene de 2 a 10 g/l de iones cúpricos.

25

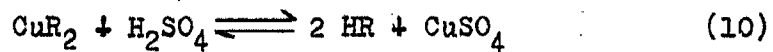
Si se desea purificar completamente el disolvente cargado de iones cúpricos, conviene lavarle por medio de agua o de sulfato cúprico según técnicas que son bien conocidas de los especialistas en la materia, con el fin principalmente de eliminar las trazas de iones cloruro así como las impurezas metálicas que hubiesen podido ser arrastradas durante la extracción.

30

Volviendo a la figura, se comprueba que la fase orgánica ll procedente de la etapa 9 de extracción-oxidación que acaba de describirse, se somete a continuación a

una operación 12 de reextracción del cobre por medio de una solución de ácido sulfúrico 13. La fase acuosa, por su parte, vuelve a la etapa de lixiviación por el conducto 5a; así como se ha dicho más arriba.

5 La reextracción 12 tiene lugar según la reacción siguiente:



10 donde CuR_2 es la fase orgánica 11, y el HR el disolvente orgánico de regeneración. Este último puede utilizarse de nuevo para la extracción del cobre.

15 Esta reextracción se efectúa a contra-corriente en los mezcladores-decantadores cuyo número depende de los objetivos que se hayan fijado y principalmente de la concentración final deseada en sulfato cúprico, así como del contenido residual en cobre que se autorice en el disolvente.

20 Se comprende que esta operación hace pasar a la fase acuosa de reextracción los iones cúpricos presentes en la fase orgánica 11 y que se obtiene finalmente una solución acuosa de sulfato cúprico 14 que contiene por ejemplo de 20 a 100 g/l de cobre. La fase orgánica regenerada 15 se utiliza evidentemente para extraer en 9 nuevas cantidades de cobre. Para esto, se introduce en 16 en la etapa de mezcla del primer decantador-mezclador utilizado para la extracción.

25 La solución acuosa de sulfato cúprico 14 se somete a continuación a una electrolisis 17 que constituye la etapa siguiente del procedimiento.

EJEMPLO 4

30 El presente ejemplo está destinado a ensayar la capacidad y la selectividad de un disolvente orgánico, denominado "LIX 65 N", durante la extracción del cobre en solucio-

nes de cloruro cúprico y de cloruro ferroso.

Más precisamente, este ensayo tiene por objeto medir la capacidad y la selectividad de la "LIX 64 N", diluida al 30 % en el ESCAID 100, disolvente utilizado para extraer el cobre, en el caso de soluciones que contengan CuCl , CuCl_2 y FeCl_2 , siendo este último el agente de disolución del cobre.

Para mayor comodidad, se utilizan soluciones que contengan únicamente cloruro ferroso y cloruro cúprico y se efectúan las neutralizaciones con sosa. Se determina también la capacidad del disolvente, y su selectividad frente al hierro, en función de la acidez en el equilibrio.

Se obtienen los resultados de la tabla IV siguiente:

TABLA IV

Tipo de solución	Acidez en el equilibrio	Fase acuosa		Fase orgánica		
		Fe^{++} g/l	Cu^{++} g/l	Fe g/l	Cu g/l	Cu/Fe
Fe=100 g/l Cu= 60 g/l	0,086	100	54,1	0,048	5,9	123
	0,073	"	53,7	0,034	6,3	185
	0,060	"	54,6	0,037	6,7	181
	0,050	"	52,9	0,042	7,1	169
	0,036	"	58,3	0,050	7,8	156

Se comprueba que es posible extraer fácilmente por medio de las técnicas que se utilizan de manera industrial en la hidrometalúrgica del cobre y no se describirá aquí de forma detallada.

Basta indicar que se obtiene en el cátodo cobre de

pureza denominada "electrolítica" y en el ánodo ácido sulfúrico que puede ser utilizado de nuevo para la operación 14 de reextracción.

IV.- Eliminación de las impurezas y producción de ácido clorhídrico.

La solución acuosa procedente de la extracción 9 del cobre contiene principalmente cloruro cúprico y cloruro ferroso, así como diversas impurezas metálicas no extractables por el disolvente en las condiciones operativas utilizadas. Tal como se ha dicho más arriba, la mayor parte de esta solución se recicla hacia la etapa de lixiviación a través del conducto 5a. (Ver figura). El resto de la solución 18 constituye la purga de las impurezas y se la somete en primer lugar a un descobreado total 19. Esto último puede realizarse, bien por una cementación, bien por una extracción sobre resinas o por medio de un disolvente aniónico, beneficiándose de la facilidad con la cual el cobre cúprico se acompleja en medio cloruro en forma de CuCl_4^{--} .

La solución así totalmente descobreada se somete a continuación en 20 a una operación de recuperación de la plata y de los restantes impurezas metálicas que contiene, esta operación comprende, por ejemplo, una cementación por medio de polvo metálico, por ejemplo polvo de hierro.

La purga que está entonces exenta de elementos valorizables contiene ahora principalmente cloruro ferroso que se puede fácilmente pirohidrolizar en 21, lo que produce, por una parte óxido de hierro 22 y, por otra parte ácido clorhídrico 23 que se recicla, a través del conducto 7, hacia la etapa de lixiviación. Las condiciones operativas de esta pirohidrólisis son bien conocidas industrialmente y no

es necesario señalarlas aquí.

Finalmente, volviendo a la etapa de lixiviación, conviene señalar que podría realizarse en un reactor único.

- N O T A -

5 Descrita suficientemente la naturaleza del inven-
to, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe
hacerse constar que las disposiciones anteriormente indica-
das son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto
no alteren su principio fundamental. También se hace cons-
10 tar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente,
presentada en Francia, con fecha 15 de mayo de 1.974, bajo
el nº 74-16 772, acogiéndose por lo tanto a los beneficios
que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo
lo que constituye la esencia del referido invento y por lo
15 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España,
sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COBRE ELECTROLITI-
CO Y OTROS VALORES METALICOS A PARTIR DE CONCENTRADOS SULFU-
RADOS; caracterizándose por lo siguiente:

 1.- Procedimiento para la obtención de cobre elec-
20 trolítico y otros valores metálicos a partir de concentrados
sulfurados, caracterizado porque comprende, en combinación,
las etapas de: a) lixiviar el citado concentrado sulfurado
con una solución acuosa que contenga cloruro cúprico forma-
do "in situ", al menos en parte, por oxidación, por medio de
25 ácido clorhídrico y de aire, de la solución de cloruro cupro-
so que resulta de la lixiviación; b) extraer parcialmente el
cobre contenido en la solución de lixiviación que resulta de
la etapa precedente, por puesta en contacto de la citada so-
lución de lixiviación con una fase orgánica que contenga un
30 disolvente catiónico, la citada extracción estando acompaña-

da de una oxidación por inyección de aire; c) reextraer el cobre contenido en la citada fase orgánica por puesta en contacto de esta última con una solución acuosa de ácido sulfúrico y reciclar la fase orgánica hacia la etapa b) de Extracción; d) Someter la solución de sulfato de cobre obtenida en la etapa precedente a electrolisis con obtención, por una parte, de cobre, y, por otra parte, de una solución acuosa de ácido sulfúrico que se recicla hacia la etapa c) de reextracción; una parte al menos de la fase acuosa que resulta de la etapa b) de extracción parcial del cobre se recicla hacia la etapa a) de lixiviación y constituye una parte de la citada solución de cloruro cúprico; la otra parte de la citada fase acuosa se trata con vistas a recuperar los valores metálicos y el ácido clorhídrico que contiene.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la parte de fase acuosa que resulta de la etapa b) de extracción que no se recicla hacia la etapa a) de lixiviación se trata, de manera conocida, para recuperar, al menos parcialmente, los metales que contienen, salvo el hierro, y que se somete a continuación a una pirohidrólisis con producción de óxido de hierro y de ácido clorhídrico, reciclándose este último hacia la etapa a) de lixiviación.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque la citada solución acuosa de lixiviación contiene además al menos 50 gramos de iones hierro por litro.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la citada solución acuosa de lixiviación presenta un potencial de óxido-reducción comprendido entre 500 y 800 milivoltios.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizado porque la temperatura de la citada solución de lixiviación es superior a 50°C y su pH es como máximo igual a 1.

5 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque la temperatura de la citada solución de lixiviación está comprendida entre 90 y 105°C y su pH está comprendido entre 0 y 1.

10 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la citada solución de lixiviación contiene de 10 a 60 gramos de cobre por litro.

15 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la citada etapa a) de lixiviación se realiza en un reactor que comprende, en combinación, dos compartimentos unidos por un pasaje en su parte inferior, un dispositivo de agitación en cada compartimento, un decantador, un rebosadero en la parte superior del primero de los citados compartimentos que desemboca en el citado decantador, así como conductos que enlazan la parte superior del segundo de los citados compartimentos con el citado decantador y a órganos de extracción de la solución acuosa tras lixiviación, estando provisto el citado decantador en su base de un órgano de evacuación de los productos sólidos, el primero de los citados compartimentos comprenden en su parte inferior un conducto de entrada de la citada solución de cloruro cuproso y el segundo de los citados compartimentos comprende conductos de inyección de aire y de introducción de ácido clorhídrico.

20

25

30 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la citada etapa b) de extracción se efectúa por medio de un mezclador-decantador al menos, y la

citada inyección de aire se hace en su compartimento mezclador.

5 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la citada etapa b) de extracción se efectúa por medio de un par al menos de mezcladores-decantadores, y la citada inyección de aire se efectúa en un reactor de oxidación exterior atravesado por la fase acuosa que fluye del uno al otro de los mezcladores-decantadores del citado par.

10 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la citada etapa b) de extracción parcial del cobre se efectúa a una temperatura comprendida entre 30 y 60°C.

15 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la citada etapa b) de extracción parcial del cobre se efectúa a un pH comprendido entre 0 y 1 aproximadamente, estando comprendida la relación entre el volumen de la fase orgánica y el de la fase acuosa entre 0,5 y 5 aproximadamente.

20 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la citada fase orgánica que contiene un disolvente catiónico se lava con agua tras la etapa c) de extracción y antes del reciclo hacia la etapa b) de extracción.

25 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la citada solución de sulfato de cobre, durante la etapa d) de electrolisis contiene de 20 a 100 gramos de cobre por litro.

30 15.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la citada solución acuosa de cloru-

ro cúprico contiene además un agente de solubilización del cloruro cuproso elegido del grupo que comprende los cloruros alcalinos, los cloruros alcalino-térreos, el cloruro amónico y el cloruro ferroso.

5 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque el citado agente de solubilización es el cloruro de sodio utilizado con un contenido comprendido entre 100 y 300 g/l.

10 17.- PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COBRE ELECTROLITICO Y OTROS VALORES METALICOS A PARTIR DE CONCENTRADOS SULFURADOS, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

Esta Memoria consta de 30 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 NOV. 1975

SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE DE PENARROYA

J. GONZALEZ AGUIRRE Y CAÑA
p. Remador L. Goitia Fernández

