



PATENTE DE INVENCION

Ref: 210-06

Int. Cl. C22B; C25C **437687**

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COBRE ELECTRO
LITICO A PARTIR DE MINERALES CUPRIFEROS.

Solicitante: SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE DE PENARROYA,
entidad francesa, residente en 1 Boulevard de Vaugirard,
Paris 15^e, Francia.

La presente invención se refiere a un procedi-
miento hidrometalúrgico para el tratamiento de los con-
centrados sulfurados de cobre, procedimiento mas parti-
cularmente aplicable a los minerales de cobre, tales co
mo la bornita, la calcopirita y la calcosina. Se sabe



que estos minerales cupríferos van frecuentemente acompañados de ganga ó de otras 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 de este modo un concentrado que contiene aproximadamente, y a título indicativo, del 15 al 50 % de cobre y del 5 al 35 % de hierro.

En una solicitud de patente depositada el mismo día que la presente solicitud por "Procedimiento para la obtención de cobre a partir de concentrados sulfurados", la solicitante ha descrito un procedimiento para el tratamiento de tales concentrados, según el cual se realiza, en sucesión, las etapas siguientes:

a) lixiviación del citado concentrado sulfurado por una solución acuosa a pH como máximo igual a 1 que contenga cloruro cúprico formado "in situ", al menos en parte, por oxidación, por medio de ácido clorhídrico y de aire, de la solución de cloruro cuproso que resulta 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 contenga un disolvente catiónico, estando acompañada la citada extracción de una oxidación por inyección de aire;

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

d) electrólisis 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 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.

Según este procedimiento, la parte de la fase acuosa que resulta de la etapa b) de extracción que no se recicla hacia la etapa a) de lixiviación se trata, preferentemente, de manera conocida, para recuperar, al menos parcialmente, los metales que contiene, salvo el hierro, y a continuación se somete a una pirohidrólisis con producción de óxido de hierro y de ácido clorhídrico, este último se recicla hacia la etapa a) de lixiviación.

Los especialistas en la materia comprenderán fácilmente que el procedimiento que constituye el objeto de la solicitud precitada permite la obtención de cobre metálico por electrólisis en medio sulfato, la eliminación, en forma de óxido, del hierro contenido en el concentrado sulfurado de partida, así como la eliminación del azufre evitando pues la oxidación del azufre en anhídrido sulfuroso ó en sulfato.

Un objeto de la presente invención es el de proporcionar una variante del procedimiento especificado anteriormente que permite eliminar el hierro contenido en el concentrado sulfurado de partida no ya como óxido, sino en forma de óxido hidratado fácilmente filtrable.

Un objeto de la invención es pues un procedimiento en el que la etapa de pirohidrólisis especificada anteriormente se suprime, con las ventajas que ésto comporta en lo que se refiere a las inversiones y a los costos operatorios.



Según la invención, este objeto y este fin, así como otros que se pondrán de manifiesto a continuación, se alcanzan por un procedimiento del tipo especificado anteriormente en el que la etapa a) de lixiviación se modifica como sigue: el concentrado sulfurado de partida se somete a una lixiviación por una solución acuosa que contenga cloruro cúprico y, tras la lixiviación, esta solución se separa del residuo de ataque y se divide en dos partes. Una de ellas se envía hacia la etapa b) de extracción al menos parcial de cobre, mientras que la otra se somete a una oxidación con aire a la presión atmosférica a un pH comprendido entre 1 y 3 y a una temperatura superior a 90° C. con precipitación de goethita que se separa, la solución resultante se recicla a continuación para lixiviar de nuevo cantidades del concentrado de partida. Las restantes etapas del procedimiento, tal como se han definido anteriormente, no están sustancialmente modificadas.

Según lo que precede, se comprende fácilmente que la solución utilizada para la lixiviación, que contiene sobre todo cloruro cúprico, procede netamente de dos reciclados; el uno procedente de la etapa de extracción del cobre y el otro de la etapa de oxidación con aire con precipitación de goethita. En efecto, en una y otra de estas etapas, la solución procedente de la lixiviación y que contiene esencialmente cloruro cuproso, se reoxida y puede servir para la lixiviación de nuevas cantidades de concentrado sulfurado. Esta particularidad, que constituye una de las originalidades del procedimiento según la invención, presenta principalmente la ventaja de reducir a un estricto mínimo el empleo de reactivos costosos.



Preferentemente, la citada solución de lixiviación 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. Ventajosamente, el citado agente de solubilización será el cloruro sódico, utilizado a una concentración comprendida entre 100 y 300 g/l.

Preferentemente igualmente, la temperatura a la cual se realiza la lixiviación es superior a 50° C. y el pH de la solución es como máximo igual a 1.

Ventajosamente, la solución que resulta de la etapa de oxidación con precipitación de goethita especificada anteriormente contiene al menos 1 g/l. de iones cuprosos y 2 g/l. de iones ferrosos.

En lo que se refiere finalmente a la cantidad de solución de lixiviación a utilizar, puede estar comprendida entre 1 y 1,05 Q.S., la notación Q.S. designa la cantidad estequiométricamente necesaria teniendo en cuenta la cantidad de metales no férreos presentes en el concentrado sulfurado de partida.

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

Para hacer mas 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 puri



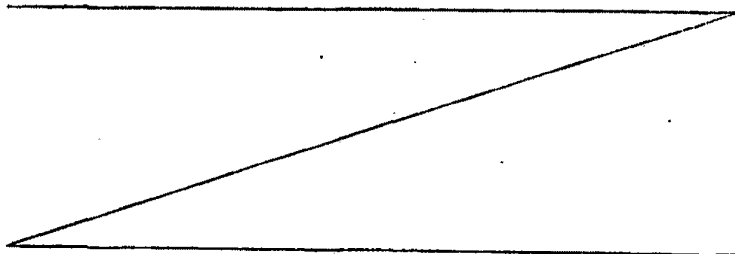
ficación con cambio de anión, la electrólisis del sulfato de cobre obtenido y, finalmente, la eliminación de las impurezas.

I. Lixiviación.

5 El mineral de partida M (figura 1) se somete en primer lugar, en caso dado, a una operación clásica de concentración y de trituración 1, a continuación se introduce en un reactor de lixiviación designado por la señal 2 en la figura. En este reactor, el mineral se pone en contacto con
10 una solución de lixiviación cuyo origen será precisado mas adelante y que contiene esencialmente cloruro cúprico así como un agente de solubilización del cloruro cuproso como, por ejemplo, cloruro sódico. El ejemplo 1 siguiente indica las condiciones operativas que pueden adoptarse para esta operación.
15

Ejemplo 1

20 En este ejemplo, se trata del ataque (ó lixiviación) de una calcopirita cuya composición está dada en la Tabla I siguiente. Este ataque se ha realizado de manera discontinua, en dos etapas, siendo el residuo sólido de la primera lixiviación el producto tratado en la segunda. Las características de los productos utilizados están indicadas igualmente en la Tabla I siguiente:





T A B L A I

	Peso (g) ó Volumen (ml.)	Concentraciones (% ó g/l)			
		Cu	Fe	S	NaCl
Calcopirita inicial	70	29,4	21,6	23,7	
Solución inicial del primer ataque	1000	52,4	-		250
Solución inicial del segundo ataque	1000	52,0	-		250

5 La solución de lixiviación para el primer ataque se lleva en primer lugar al punto de ebullición (107° C.) en un reactor cilíndrico agitado, coronado por un refrigerante ascendente. En el momento de la ebullición, se añaden los 70 g. de calcopirita procedentes del yacimiento francés de Burg en los Hautes-Pyrénées.

10 El ataque dura tres horas, en el transcurso de las cuales se controlan las variaciones de potencial, de la concentración de los iones cuprosos, y de la concentración en iones ferrosos.

Al cabo de tres horas, la solución se filtra, el residuo se conserva para el segundo ataque.

15 El segundo ataque se efectúa en las mismas condiciones que el primero y, principalmente, la solución se lleva a ebullición antes de introducir en ella el residuo del ataque precedente.

Al final del ataque, que dura tres horas, la solución se filtra y el residuo se lava. Se efectúa entonces un

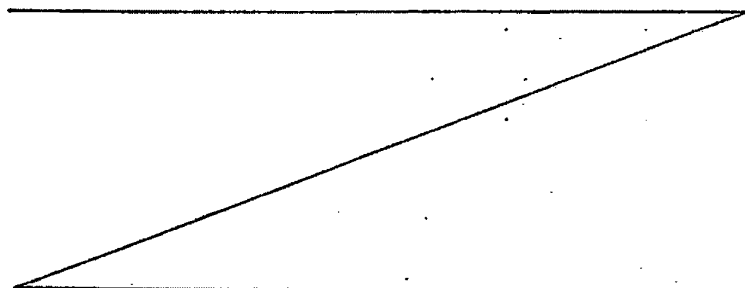


análisis de las dos soluciones de ataque, del residuo de la solución de lavado. Se obtienen los resultados de la Tabla II siguiente:

T A B L A II

	Peso (g.) Volumen (ml)	Concentraciones (% ó g/l)				
		Cu	Fe	S	Cl	Na
Solución final del primer ataque	980	69,3	10,7	0,89	219	109
Solución final del segundo ataque	1070	55,6	3,65	0,23	197	91
Solución de lavado del residuo	500	0,32	0,002	-	-	-
Residuo final	25	1,41	1,44	55,7	-	0,055

5 La distribución del cobre y del hierro de la calcopirita entre los diferentes productos procedentes de esta manipulación se efectúa como se ha indicado en la Tabla III siguiente:





T A B L A III

	Solución de ataque	Solución de ataque	Solución de lavado	Residuo	Rendimiento del ataque
Distribución Cu %	65,9	31,9	0,7	1,5	98,5
Distribución Fe %	71,1	26,4	TR	1,4	98,6

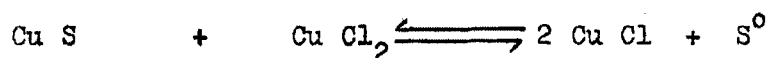
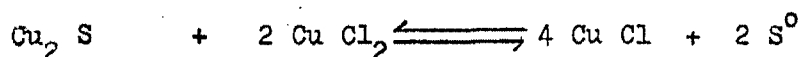
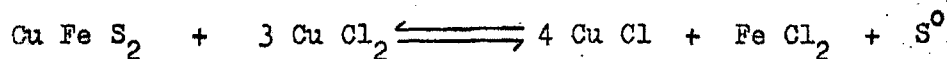
Se comprueba que este ataque de calcopirita ha permitido pues solubilizar el 98,5 % del cobre contenido en el producto de partida, mientras que pequeñas cantidades solamente de azufre pasan a la disolución.

5 Los productos que resultan de la etapa 2 de lixiviación se someten en primer lugar a una operación 3 de separación sólido-líquido que puede ser un filtrado ó una decantación. Resulta que, por una parte, un residuo sólido 4 constituido principalmente por azufre y la fracción inatacada del
10 producto de partida y, por otra parte una solución 5 cuya parte 5a, se envía hacia la etapa ulterior de extracción del cobre y la otra, 5b, se introduce en un reactor 6 de oxidación y de precipitación de la goethita. El reactor 6 está provisto de un agitador no representado y de un dispositivo clásico 7
15 que permite insuflar aire. Resulta un precipitado de goethita que se separa en 8, por ejemplo por filtración, para dar una torta de goethita 9, mientras que la solución que resulta 10 se recicla hacia la operación de lixiviación 2.

20 Ya se ha visto que la solución que se utiliza para la lixiviación 2 comprende esencialmente cloruro cúprico y un



agente de solubilización del cloruro cuproso. Durante la lixivación, el cloruro cúprico se reduce al menos parcialmente al estado de cloruro cuproso bajo el efecto de los metales no férricos contenidos en el concentrado de partida y según las reacciones análogas a las siguientes:



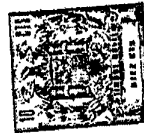
Conviene señalar por otra parte a este respecto que estas reacciones permiten calcular, tal como se ha dicho anteriormente, la cantidad de solución de lixivación a utilizar.

En el reactor 6, la solución 5b, en presencia del aire introducido en 7, sufre un conjunto de reacciones complejas con un doble efecto: el de reoxidar el cloruro cuproso en cloruro cúprico y el de hacer precipitar en forma de goethita FeO(OH) el hierro que está contenido en la solución y que procede del concentrado de partida.

Se sabe, en efecto, que el pH en el reactor 6 está comprendido entre 1 y 3 según la invención y parece que se establece, en estas condiciones, una especie de equilibrio entre el ácido liberado por la precipitación de la goethita y el consumido por la oxidación del cloruro cuproso.

De cualquier forma se comprueba que es posible regular fácilmente el pH a su valor óptimo, sin duda porque se produce un efecto "tampón" que le mantiene al valor que corresponde a la precipitación de la goethita.

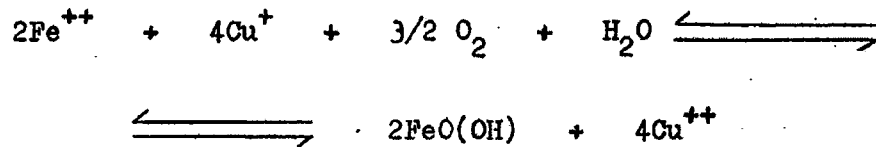
Los ejemplos siguientes dan las indicaciones opera



tivas a utilizar para esta operación de oxidación-precipitación.

Ejemplo 2

El mecanismo químico que acaba de describirse someramente corresponde a la reacción global siguiente:



Se ve pues que es preciso oxidar dos iones cuprosos para precipitar simultáneamente un ión ferroso en forma de goethita. El objeto del presente ejemplo es el de verificar esta conclusión y por tanto el de verificar la validez de las hipótesis que se han hecho.

En un reactor provisto, en su parte inferior, de una placa porosa, se introducen 1.000 ml. de una solución que tenga la composición siguiente:

NaCl	:	250 g/l.
Cu ⁺	:	13,8 g/l. (en forma de CuCl)
Fe ⁺⁺	:	16,2 g/l. (en forma de FeCl ₂)
Cu ⁺⁺	:	Trazas

La solución se lleva a 95° C. ± 2° C., se introduce aire comprimido en la base del reactor con un caudal de aproximadamente 12 l/h. Se observa inmediatamente la formación de un precipitado pardo de óxido de hierro, que se vuelve cada vez mas abundante en el transcurso del tiempo. Durante la duración de la experiencia, se efectúa en continuo la valoración de los iones Cu⁺ y Fe⁺⁺. Se obtienen los resultados de la Tabla IV siguiente:



T A B L A IV

Tiempos hora-minuto	Normalidad Cu ⁺ (N)	Normalidad Fe ⁺⁺ (N)	Concentración Cu ⁺ g/l	Concentración Fe ⁺⁺ g/l
0	0,218	0,29	13,84	16,2
0,15	0,16	0,276	10,16	15,4
0,30	0,11	0,244	6,98	13,6
0,45	0,07	0,20	4,32	11,2
100	0,04	0,176	2,54	9,83

Esta Tabla muestra perfectamente que la hipótesis concretizada por la ecuación anterior es verificada. En efecto, si se consideran por ejemplo los resultados expresados en normalidad entre los tiempos cero y 30 minutos, se comprueba que se tiene:

Número de moles de cuproso consumido por litro:

$$0,0218 - 0,11 = 0,108$$

Número de moles de ferroso consumidos por litro:

$$0,29 - 0,244 = 0,046$$

Es decir:

$$\frac{\text{Cu}^+ \text{ oxidado}}{\text{Fe}^{++} \text{ oxidado}} = 2,34$$

Es decir, teniendo en cuenta errores de experiencias, una relación próxima a 2, prevista para la manipulación.



Al final de la manipulación, se filtra la solución y se analiza el precipitado. Su composición es la siguiente:

Cu : 0,10 %
Fe : 43,5 %

5 Esta experiencia muestra claramente que una solución procedente de la lixiviación de un sulfuro mixto de cobre y de hierro con cloruro cúprico, en medio NaCl, y tal como la que se obtiene a la salida del ejemplo 1 anterior, puede ser desprovista del hierro por precipitación de un óxido de hierro poco hidratado y fácilmente filtrable. Esta operación es fácil y puede efectuarse a la presión ordinaria, siendo el reactivo al aire atmosférico. Por otra parte, se comprueba que el arrastre del cobre en el precipitado de óxido de hierro es muy limitado.

10
15 Como se ha expuesto anteriormente, el cloruro cuproso formado durante el ataque es reoxidado simultáneamente en cloruro cúprico, y se encuentra pues disponible para ser reciclado al ataque del mineral.

Ejemplo 3

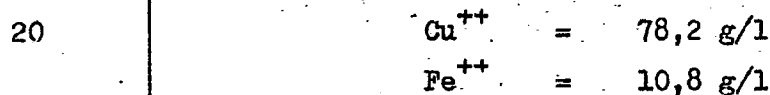
20 Este ejemplo se refiere al ataque en continuo de una calcopirita por el cloruro cúprico, con precipitación consecutiva de la goethita y regeneración del cloruro cúprico. El esquema de las operaciones corresponde exactamente al que se ha descrito anteriormente con relación a la figura adjunta.

25 En el reactor de lixiviación 2, provisto de un agitador, se introduce la calcopirita CuFeS_2 con un caudal de 23,2 g/h. y una solución de cloruro cúprico regenerado al nivel de la extracción líquido-líquido con un caudal de 0,350



1/h. La solución 5 que sale de la operación de separación sólido-líquido 3, que es aquí un filtrado, tiene un caudal igual a 0,700 l/h., por razones que serán expuestas mas adelante. Esta solución 5 se divide en dos partes, la una, 5a, que va hacia la extracción líquido-líquido con un caudal de 0,350 l/h. (por tanto igual al caudal que entra a la lixiviación) y la otra, 5b, que se envía hacia el reactor de precipitación y de oxidación 6 con un caudal igual, también, a 0,350 l/h. Se introduce aire en el reactor 6 por una placa porosa con un caudal suficiente como para que el pH permanezca comprendido entre 1 y 3. Tras filtración de la goethita en 8, la solución 10 se envía hacia el reactor de lixiviación, siempre a razón de 0,350 l/h. Así $0,350 - 0,350 = 0,700$ litros de solución de cloruro cúprico entran en el reactor de lixiviación 2, lo que explica el valor indicado mas arriba para el caudal de salida de este reactor.

Se hace comenzar el funcionamiento de la instalación alimentando con 2,5 l. de una solución sintética que tiene la composición siguiente:



25

Esta solución simula la solución media que resulta, en el transcurso de funcionamiento, de las llegadas simultáneas de soluciones de cloruro cúprico procedente de la extracción líquido-líquido por una parte, y del reactor 6 por otra parte. Al comienzo del funcionamiento de la instalación, se introducen igualmente 57 g. de calcopirita fresca en el reactor 2. Esta calcopirita, procedente de Chile, presenta la composición siguiente:





Fe = 27,2 %

En el transcurso del ataque, la concentración del ión cuproso oscila entre 25 y 30 g/l. en el reactor de ataque, y entre 2 y 8 g/l. en el reactor de oxidación.

5 El ensayo se conduce durante 8 h. 30. Al final del ataque, se recoge: 3,150 litros de solución reducida que contienen 788 g/l. de Cu y 15,5 g/l. de Fe; 62 g. de goethita, que contienen 52,3 % de hierro y 0,99 % de Cu; 130 g. de residuo de ataque que contienen 10,1 % de Cu y 21,0 % de Fe; 10 0,7 g. de residuo en el reactor que contienen 5,0 % de Cu y 9,6 % de Fe.

La cantidad total de calcopirita introducida es de 254 g., el grado de disolución del Cu es pues igual al 81,7 %.

15 Este ensayo muestra que se puede atacar la calcopirita en medio neutro por el cloruro cúprico en continuo con formación de cloruro cuproso y de cloruro ferroso. Una parte del cloruro cuproso formado puede ser fácilmente reoxidado en cloruro cúprico, al mismo tiempo que el hierro se elimina en 20 forma de hidróxido. El cloruro cúprico así regenerado está disponible para ser reciclado hacia la lixiviación.

II. Purificación y cambio de anión.

Haciendo de nuevo referencia a la figura, la solución de lixiviación 5a se somete en 1 a un tratamiento de pu 25 rificación. Esta solución contiene cobre que se encuentra parcialmente ó totalmente en estado cuproso, según las condiciones operativas utilizadas durante el ataque, así como - otras impurezas que hay que eliminar.

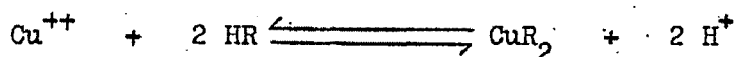
30 Así mismo el tratamiento 11 consiste en una extracción selectiva del cobre en forma cúprica por medio de un di



solvente intercambiador de cationes. Este disolvente puede ser por ejemplo uno de los reactivos vendidos por la Société GENERAL MILLS bajo la denominación comercial "LIX"   uno de los comercializados por la Société ASHLAND bajo el nombre de "KELEX".

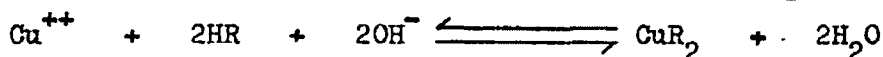
Para señalar bien la originalidad propia de esta etapa del procedimiento según la invención, conviene en primer lugar recordar que los disolventes intercambiadores de cationes tienen, para un metal dado, una capacidad de extracción que aumenta con el pH de la solución acuosa con la cual se ponen en contacto.

Así pu s, 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 pu s fácilmente que, en el caso de un intercambio de cationes clásico, la extracción del metal liberan una acidez suplementaria en la fase acuosa, lo que disminuye proporcionalmente la capacidad del disolvente. Cuando se desea mantener esta última en su valor óptimo, es preciso neutralizar la acidez que pasa a la fase acuosa por medio de una solución alcalina, de sosa   de potasa, por ejemplo, la reacción global de intercambio es entonces la siguiente:



Resulta que la extracción del catión va acompañada generalmente de un consumo de ácido y de base.

Por el contrario, en el procedimiento según la in-



vención, 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 necesario habitualmente.

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 la fracción minoritaria del cobre que se encuentra en forma cúprica según la reacción anterior. 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 inyectar aire en la solución para oxidar una parte del 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 condiciones óptimas para ser extraído, y esto mientras que queda cloruro cuproso en la solución.

Se comprende pues que la etapa de extracción que se ha designado en su conjunto por 11 en la figura comprende de hecho dos operaciones, la una 11a, de extracción propiamente dicha y la otra, 11b, de oxidación de la fase acuosa, por medio de aire inyectado en la solución por un conducto 12.

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

En el primero, la extracción se efectúa, 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 hay consumo del ácido en continuo.

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.

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

15

20

25

En lo que se refiere a la temperatura a la cual se efectúa la extracción, ésta 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 mantenerse a un valor del orden de 1, merced a la oxidación del

30



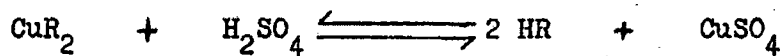
cloruro cuproso con el áire. Se puede sin embargo aplicar el procedimiento de la invención a soluciones cuyo pH sea inferior a 1, y aunque se separe entonces ligeramente de las condiciones óptimas.

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

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

Volviendo a la figura, se comprueba que la fase orgánica 13 que procede de la etapa 11 de extracción-oxidación que acaba de describirse, se somete a continuación a una operación 14 de reextracción del cobre por medio de una solución de ácido sulfúrico 15. La fase acuosa, por su parte, vuelve a la etapa de lixiviación por un conducto 16, tal como se ha dicho anteriormente.

La reextracción 14 tiene lugar según la reacción siguiente:



donde CuR_2 es la fase orgánica 13, y HR es el disolvente orgánico de regeneración. Este último puede utilizarse de nue-



vo para la extracción del cobre.

Esta reextracción se efectúa a contra-corriente en 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.

Se comprende que esta operación hace pasar a la fase acuosa de reextracción los iones cúpricos presentes en la fase orgánica 13 y que se obtiene finalmente una solución acuosa de sulfato cúprico 17 que contiene por ejemplo 20 a 100 g/l de cobre. La fase orgánica regenerada 18 se utiliza evidentemente para extraer en 11 nuevas cantidades de cobre. Para ésto, se introduce en 19 en el estadio de mezcla del primer decantador-mezclador utilizado para la extracción.

Ejemplo 4

Este ejemplo tiene por objeto mostrar que se puede producir sulfato de cobre muy puro, a partir de una mezcla de cloruro cuproso y de cloruro cúprico, disuelto en una salmuera de cloruro sódico. El cambio de anión se efectúa en este ejemplo por medio de un intercambiador catiónico vendido bajo la denominación "LIX 65 N" por la Sociétés GENERAL MILLS. Este tipo de disolvente extrae los iones Cu^{++} contenidos en la fase acuosa con la cual se ponen en contacto, libera en cambio iones H^+ , los iones H^+ así liberados bloquean a continuación la reacción antes de que el disolvente sea completamente cargado. Por regla general, se aumenta la capacidad del disolvente, bien haciendo circular a contra-corriente la fase acuosa y la fase disolvente en un gran número de estadios de mezcladores-decantadores, bien utilizando un número redu-



cido de mezcladores-decantadores, y neutralizando en continuo los iones H^+ liberados durante la extracción por adición de un agente alcalino.

5 Según la invención, por el contrario, el procedimiento, que se ha descrito anteriormente permite obtener una buena capacidad del disolvente utilizando un número reducido de mezcladores-decantadores, y sin consumo de agente alcalino. En este procedimiento, el consumo de los iones H^+ producidos se hace por la realización de la reacción de oxidación de los iones cuprosos con aire.

10 La instalación, utilizada para la realización de este procedimiento está representada de forma muy esquemática sobre la figura 2. Esta instalación comprende una batería de ocho mezcladores-decantadores señalados con las referencias 1 a 8 sobre la figura, el compartimento mezclador está indicado por la letra M y el compartimento decantador por la letra D. Estos dispositivos están montados cabeza-cola, es decir que el compartimento mezclador de uno cualquiera de ellos se encuentra frente al compartimento decantador del siguiente. Como se ve, la fase orgánica 9 recorre toda la batería comenzando por el mezclador del aparato 1, continuando por el decantador del aparato 2, después el mezclador del aparato 3, y así sucesivamente.

15 Los mezcladores-decantadores 1 y 2 constituyen el estadio de extracción del cobre. Tal como se ha dicho anteriormente, la fase acuosa, a este nivel, se somete a una oxidación con aire: una parte de esta fase se toma en continuo del decantador 1, y a continuación pasa a un reactor de oxidación 10 donde el aire se inyecta en 11, y se envía al mezclador 2 por un conducto 12 sobre el cual se conectan un con



ducto de alimentación 13 en solución procedente del estadio de lixiviación y un conducto de salida 14 para la solución parcialmente descobreada.

5 Los mezcladores-decantadores 3 y 4 constituyen el estadio de lavado del disolvente y su objeto el de eliminar los iones cloruro restantes: la fase acuosa contenida en el decantador 3 pasa en continuo por un depósito 15 de agua de lavado antes de enviarle al mezclador 4.

10 Los mezcladores-decantadores 5 y 6 constituyen el estadio de reextracción del cobre en medio sulfúrico cuatro veces normal. La fase acuosa abandona a temperatura elevada el decantador 5 y se envía a un cristizador 16 donde se re-
frigera para provocar la cristalización de sulfato de cobre pentahidratado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en medio sulfúrico cuatro veces
15 normal. La temperatura de la solución que ha disminuído debido a la cristalización, se la hace a continuación pasar a un dispositivo de calefacción 17, de donde se envía al decantador 6 tras haber recuperado su temperatura inicial. En 17a, se extraen del cristizador 16 los cristales de sulfato de
20 cobre producidos. Es preciso señalar por otra parte a este respecto que en la realización industrial del procedimiento completo, en lugar de extraer cristales de sulfato de cobre, se podría producir en continuo una solución de sulfato de co-
bre que sería enviada hacia la etapa de electrólisis.

25 Finalmente, los mezcladores-decantadores 7 y 8 constituyen el estadio de lavado del disolvente orgánico: la solución acuosa pasa del decantador 7 al mezclador 8 a través de un depósito de lavado 18.

30 En este ejemplo, el agente orgánico de intercambio líquido-líquido que se utiliza es el producto comercializado



bajo la marca "LIX 65 N" por la Société GENERAL MILLS, disuelto en queroseno a razón del 30 % en volumen.

El conjunto de la operación se efectúa a 60  C., lo que justifica la elección del agente orgánico especificado anteriormente, ya que este último está reputado como estable a la temperatura considerada. Es preciso señalar aquí que la elección de esta temperatura presenta dos ventajas: mejora del balance térmico del procedimiento en su conjunto, ya que evita una refrigeración demasiado importante de la solución de alimentación que, tras descobreado parcial, debe ser reciclada al nivel de la lixiviación del mineral de partida, lixiviación que debe efectuarse a temperatura elevada, tal como se ha dicho anteriormente, y por otra parte, la posibilidad de producir, si se desea, cristales de sulfato de cobre hidratado, beneficiándose de la elevada diferencia de solubilidad de este producto entre la temperatura de trabajo, es decir 60  C., y la temperatura ambiente.

Tras puesta en equilibrio de la batería por medio de soluciones sintéticas, la solución de alimentación se envía al mezclador 2 con un caudal igual a 100 ml/h. Esta solución presenta la composición siguiente:

Cu total	:	73,3 g/l
Cu ⁺	:	50,6 g/l
Pb ⁺⁺	:	18,0 g/l
Na ⁺	:	110 g/l
Cl ⁻	:	217 g/l
SO ₄ ⁻⁻	:	1,1 g/l

Esta solución de alimentación se mezcla con la solución reciclada, procedente del reactor de oxidación 10 donde los iones H⁺ producidos en la extracción se han consumido.



El caudal de solución de recicló es de 300 ml/h, lo que lleva el caudal global de alimentación a 400 ml/h. Esta solución atraviesa los dos estadios de extracción donde circula a contra-corriente con el disolvente. El caudal de circulación del disolvente es de 600 ml/h.

La solución agotada en cobre, y muy ligeramente caída, se envía al reactor de oxidación 10, donde se neutraliza por realización de la reacción de oxidación del cobre cuproso. Una parte de la solución neutralizada se envía con un caudal igual a 100 ml/h. Esta solución está destinada a ser reciclada al nivel de la lixiviación. La otra parte de la solución neutralizada se recicla de nuevo al ataque, a razón de 300 ml/h, conjuntamente con una solución fresca.

El disolvente orgánico cargado de cobre circula a continuación en los mezcladores-decantadores 3 y 4, donde una contra-corriente de agua que circula a 200 ml/h en recicló permanente, desembaraza a este disolvente de los iones Cl^- arrastrados.

En los mezcladores-decantadores 5 y 6, el disolvente se libera del cobre, por ácido sulfúrico 4 N a 60° C. Esta solución de reextracción está constituida de 1,9 litros de solución que circula en recicló permanente entre los mezcladores-decantadores y el cristalizador 16, mantenido a 20° C, en el que se depositan los cristales de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. La composición inicial exacta de esta solución es la siguiente:

Cu total	:	43,1	g/l
Na^+	:	0,01	g/l
Cl^-	:	0,5	mg/l
SO_4^{--}	:	290	g/l

El disolvente descobreado se lava a continuación



con agua en los mezcladores-decantadores 7 y 8, el caudal de lavado es de 200 ml/h.

La operación se ha proseguido durante 8 h 30. Las soluciones finales y los cristales de sulfato de cobre presentan la composición dada en la Tabla V siguiente.

5

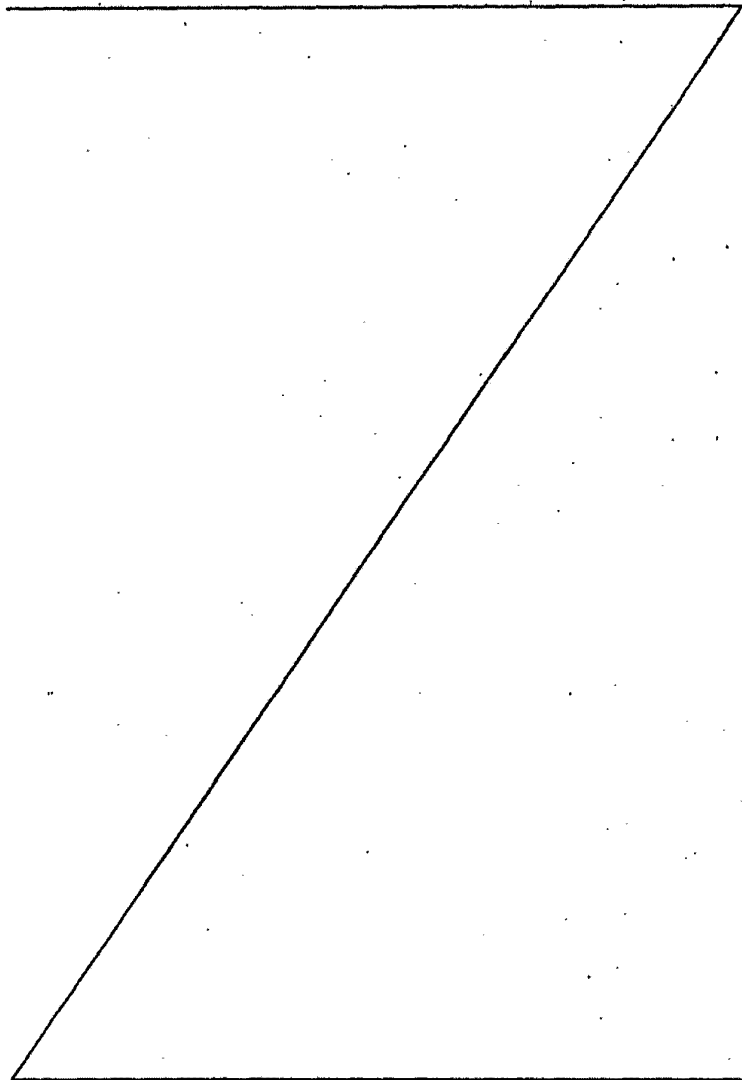




TABLA V

Designación	Cu total g/l ó %	Cu ⁺ g/l ó %	Na ⁺ g/l ó %	Cl ⁻ g/l ó %	SO ₄ ²⁻ g/l ó %
Solución de alimenta ción	73,3	50,6	110	217	1,1
Solución de sulfato de cobre antes de la reextracción	43,1	0	0,01	0,0005	290
Cristales de CuSO ₄ obtenidos (secos: 100° C.)	35,0	0	0,01	0,1	47,3
Solución de cloruro cúprico tras extra cción	42,2	6,22	102	203	0,66
Solución de lavado del disolvente car gado	0,08	no determinado	0,21	1,13	0,23
Solución de lavado del disolvente tras reextracción	0,08	"	0,008	0,03	1,02
Disolvente orgánico tras reextracción y lavado	0,60	"	0,24	0,0028	



Estos resultados muestran que se puede producir sulfato de cobre, prácticamente de iones cloruro, a partir de una solución de cloruro cuproso en presencia de cloruro de sodio. El intercambio se hace por intermedio de un disolvente catiónico utilizando un número reducido de mezcladores-decantadores, y sin consumo de agentes básicos.

III. Electrólisis.

Esta operación puede realizarse fácilmente por medio de las técnicas que se utilizan de manera industrial en la hidrometalurgia del cobre y no será descrita aquí de forma detallada.

Bastará indicar que se obtiene en el cátodo de pureza denominada "electrolítica" y en el ánodo ácido sulfúrico que puede utilizarse de nuevo para la operación 14 de extracción.

IV. Eliminación de las impurezas.

La solución acuosa procedente de la extracción 11 del cobre contiene principalmente cloruro cúprico y el agente de solubilización del cloruro cuproso así como diversas impurezas metálicas no extractables por el disolvente en las condiciones operativas utilizadas. Tal como se ha dicho anteriormente, la mayor parte de esta solución se recicla hacia la etapa de lixiviación a través del conducto 16 (ver figura). El resto de la solución 21 constituye la purga de las impurezas y se la somete en primer lugar a un descobreado total 22. Este último puede realizarse bien por una extracción sobre resinas ó por medio de un disolvente aniónico, beneficiándose de la facilidad con la cual el cobre cúprico se acompleja en medio cloruro bajo la forma CuCl_4^{--} .

La solución así totalmente descobreada se somete a



continuación en 23 a una operación de recuperación de la plata y de las restantes impurezas metálicas que contiene, esta operación comporta, por ejemplo el polvo de hierro.

La purga 24, que está exenta entonces de elementos valorizables, puede eliminarse.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También debe hacerse constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Francia, con fecha 15 de Mayo de 1.974, bajo el número 74.16774, 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 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COBRE ELECTROLITICO A PARTIR DE MINERALES CUPRIFEROS; caracterizándose por lo siguiente:

1ª.- Procedimiento para la obtención de cobre electrolítico a partir de minerales cupríferos, caracterizado porque comprende, las etapas de: a) lixiviar el producto de partida con una solución acuosa que contenga cloruro cúprico; b) separar en dos partes la solución resultante de la etapa a) de lixiviación, una de las cuales se somete a una oxidación con aire a presión atmosférica a un pH comprendido entre 1 y 3 y a una temperatura superior a 90° C, con precipitación de goethita que se separa, reciclándose a continua-

mle



5 ción la solución resultante hacia la etapa a) de lixiviación;
c) extraer parcialmente el cobre contenido en la otra de
las citadas partes de la solución resultante de la etapa a)
de lixiviación, poniendo en contacto la citada solución con
una fase orgánica que contenga un disolvente catiónico, es-
tando acompañada la citada extracción de una oxidación por
inyección de aire; d) reextraer el cobre contenido en la
citada fase orgánica poniendo en contacto esta última con
una solución acuosa de ácido sulfúrico y reciclando la fase
10 orgánica hacia la etapa c) de extracción; e) tratar la solu-
ción de sulfato de cobre obtenida en la etapa precedente con
obtención, por una parte, de cobre en forma valorizable, y
por otra parte, de una solución acuosa de ácido sulfúrico que
se recicla hacia la etapa d) de reextracción; la mayor parte
15 de la fase acuosa que resulta de la etapa c) de extracción
parcial del cobre se recicla hacia la etapa a) de lixivia-
ción.

20 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca-
racterizado porque la citada solución acuosa de lixiviación
contiene además un agente de solubilización del cloruro cu-
proso elegido del grupo que comprende los cloruros alcalinos,
los cloruros alcalino-térreos, el cloruro amónico y el clo-
ruro ferroso.

25 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 2, ca-
racterizado porque el citado agente de solubilización del
cloruro cuproso es el cloruro sódico utilizado en una concen-
tración comprendida entre 100 y 300 gramos por litro.

30 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin-
dicaciones 1 a 3, caracterizado porque la citada etapa a) de
lixiviación se efectúa a una temperatura superior a 50° C.

ME



el pH de la solución es como máximo igual a 1.

5 5ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la solución que resulta de la citada etapa de oxidación con precipitación de goethita contiene, por litro, al menos 1 gramo de iones cuprosos y al menos 2 gramos de iones ferrosos.

10 6ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la citada etapa a) de lixiviación se realiza con una cantidad de cloruro cúprico comprendida entre 1 y 1,05 veces la cantidad estequiométricamente necesaria, teniendo en cuenta la cantidad de metales no férricos contenidos en el producto de partida.

15 7ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la citada etapa c) de extracción se realiza por medio de un mezclador-decantador al menos, y porque la citada inyección de aire se efectúa en su compartimento mezclador.

20 8ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la citada etapa c) de extracción se efectúa por medio de un par al menos de mezcladores-decantadores, y porque 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.

25 9ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la citada etapa c) de extracción del cobre se efectúa a una temperatura comprendida entre 30 y 60° C.

30 10ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la citada etapa c) de

ME



extracción 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.

5 11ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones 1 a 10, caracterizado porque la citada fase orgá-
nica que contiene un disolvente catiónico se lava con agua
tras la etapa d) de reextracción y antes del reciclado hacia
la etapa c) de extracción.

10 12ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones 1 a 11, caracterizado porque la citada solución
de sulfato de cobre durante la etapa e) de tratamiento, con-
tiene de 20 a 100 gramos de cobre por litro.

15 13ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones 1 a 12, caracterizado porque la citada solución
acuosa de cloruro cúprico presenta un potencial de óxido-re-
ducción comprendido entre 400 y 800 milivoltios con relación
al potencial del electrodo de hidrógeno durante la etapa a)
de lixiviación y de la etapa b) de oxidación con aire.

20 14ª.- Procedimiento según la reivindicación 13, ca
racterizado porque durante la etapa b) de oxidación, se con-
trola el caudal de aire de tal manera que el potencial de
óxido-reducción de la solución obtenida, tras precipitación
de la goethita, permanezca sensiblemente estable.

25 15ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivin
dicaciones 1 a 14, caracterizado porque la parte de la fase
acuosa que resulta de la etapa c) de extracción del cobre
que no es reciclada hacia la etapa a) de lixiviación se tra-
ta de manera conocida para recuperar, al menos parcialmente,
30 los valores metálicos que contiene.

mCe



16ª.- Procedimiento para la obtención de cobre electrolítico a partir de minerales cupríferos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria y ilustrado en los adjuntos dibujos.

5

Esta Memoria consta de 32 hojas escritas a máquina por una sola cara.

26 NOV 1975

Madrid

SOCIETE MINIERE ET METALLURGIQUE DE PEÑARROYA.

L. GOMEZ AGUIRRE Y ROBERT
p. p. Firmador: L. GOMEZ AGUIRRE

mf