



C E R T I F I C A D O
D E
A D I C I O N

por "MEJORAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL N^o 411.800 por "UN METODO DE LIXIVIAR VALORES DE COBRE DE ESCORIA DE COBRE", a favor de la firma británica METALLURGICAL PROCESSES LIMITED e I.S.C., SMELTING LIMITED, que hacen negocios conjuntamente en las Bahamas bajo el nombre de METALLURGICAL DEVELOPMENT COMPANY, con domicilio en Trust Corporation of Bahamas, Building West Bay Street, Nassau, Bahamas.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a la extracción de cobre en disolvente y más particularmente a la extracción de cobre en disolvente selectivo de soluciones acuosas amoniacales.

5. El presente invento se refiere a mejoras o modificaciones en el método descrito en la patente española n^o 411.800 que se refiere a la recuperación de cobre de pasta de plomo producida de forma pirometalúrgica mediante lixiviación con soluciones acuosas amoniacales que contienen
10. iones de carbonato. La solicitud de patente española n^o.

- 411.800 se refiere, particularmente, a un método de lixiviación de valores de cobre a partir de escoria de cobre obtenida de pasta de plomo pirometalúrgica, poniendo en contacto partículas finamente divididas de la escoria de cobre en forma de una matriz de plomo metálico que contiene cobre e inclusiones de compuesto de cobre con una solución acuosa de carbonato amónico e hidróxido amónico para disolver el cobre de la escoria, conteniendo la solución de lixiviación, de preferencia, iones de sulfato y siendo la relación molar entre carbonato y sulfato en la solución de lixiviación, de preferencia, de 1:3 a 3:1.

- Las soluciones de lixiviación resultantes contienen concentraciones apreciables de zinc y plomo además de cobre. El cobre puede cargarse subsiguientemente en una solución de un extractor orgánico de cobre selectivo, especialmente un extractor del tipo hidroxí-oxima, por ejemplo IIX 64N o 65N (marca registrada de General Mills Inc.), en un hidrocarburo como el queroseno y luego se separa de esta solución extractora con un ácido acuoso diluido tal como ácido sulfúrico para obtener una solución de sal de cobre. En lo sucesivo a la solución extractora en keroseno se le denomina el "disolvente orgánico".

- Sin embargo, durante la carga del disolvente orgánico pueden ser tomadas en el disolvente orgánico cantidades sustanciales de iones de zinc, plomo y amonio, dependiendo las cantidades efectivas de la relación sulfato/carbonato y de la relación de la carga efectiva frente a la teórica de cobre en el disolvente orgánico. En la operación subsiguiente de separación, se toman también en el ácido

acuoso zinc y amoniaco, dando por tanto una solución de sal de cobre contaminada con zinc, amoniaco y plomo. Cuando para la separación se utiliza ácido sulfúrico el plomo tiende a precipitar en forma del sulfato en la interfaz organico/ acuosa, complicando así la separación subsiguiente de estas dos fases.

5. Un lavado preliminar del disolvente orgánico, cargado con cobre, con ácido sulfúrico muy diluido separa sustancialmente el zinc y el amoniaco en la solución de lavado y precipita sulfato de plomo, dejando el cobre como el único catión principal que ha de separarse en la fase acuosa, utilizándose subsiguientemente la solución acuosa de cobre para producir cobre catódico o sal de cobre.

10. Alternativamente, un lavado con ácido acuoso diluido cuyas sales de plomo son sustancialmente acuosolubles, por ejemplo ácido clorhídrico o ácido nítrico, puede separar sustancialmente todas las impurezas catiónicas en forma de sales disueltas, evitando así el problema de la precipitación de sulfato de plomo. Sin embargo, el empleo de estos ácidos significa que entra en solución en el disolvente orgánico suficiente anión de ácido para hacer necesario un lavado con agua para separar sustancialmente el anión de ácido, con el fin de evitar efectos perjudiciales de estos aniones en la recuperación electrolítica subsiguiente del cobre de la solución de separación.

15. Por consiguiente, es deseable limitar, en la medida que sea posible, la carga de cationes impuros en el disolvente orgánico. Un método para lograrlo consiste en cargar en el disolvente orgánico tanto cobre como pueda so-

- portar, mientras que permita la separación de la fase limpia. En la práctica puede cargarse alrededor de 0,3 g/l de cobre por cada 1% v/v de extractor orgánico en keroseno utilizando los disolventes conocidos como LIX 64N o LIX 65N,
5. (LIX es una marca registrada de General Mills Inc.) cuando se carga a partir de solución amoniacal. Esto reduce, pero no elimina, la carga de amonio y otros cationes y todavía es necesario un lavado con ácido diluido para separar estos cationes. Sin embargo, cuando se carga el disolvente
10. orgánico se producen dos fenómenos que no están comprendidos del todo. En primer lugar se observa una fase intermedia o tercera entre las fases orgánica y acuosa. Esta es, probablemente, un precipitado que contiene oximas de cobre sólidas, pero puede deberse a la incompleta separación
15. de las fases. En segundo lugar, se transfiere cobre en exceso a la fase acuosa durante el lavado con ácido acuoso diluido. Esto se debe, aparentemente, en cierto modo, a la diferencia entre la carga de cobre procedente de la solución amoniacal a alrededor de 0,3 g/l por cada 1% v/v de
20. extractor en keroseno y la carga de cobre procedente de la solución ácida de alrededor de 0,27 g/l por cada 1% v/v a un pH de alrededor 4. Así pues, en solución ácida decrece la capacidad de carga del disolvente, se extrae cierta cantidad de cobre en la etapa de lavado y se excede la carga de cobre en la que se obtiene la separación de la fase
25. limpia bajo condiciones ácidas. Se desconoce si esta inseparación se debe a la precipitación de complejos de cobre o a la inhibición de separación de fase o a ambos.

Un objeto del presente invento consiste en impe-

dir la formación de esta tercera fase y también la transferencia de cantidades excesivas de cobre a la solución ácida acuosa de lavado procedente de la solución extractora altamente cargada con cobre, para permitir una limpia separación de fases durante la carga del extractor.

5.

El presente invento proporciona un método para extraer cobre de una solución de lixiviación amoniacal acuosa que se deriva de la lixiviación de escoria de cobre y que contiene cationes impuros, que comprende poner en contacto la solución de lixiviación con un disolvente orgánico

10.

de cobre selectivo para tomar el cobre en la fase orgánica y luego separar el cobre del disolvente orgánico para pasarlo a una fase acuosa, lavándose el disolvente orgánico con un ácido diluido antes de la disociación, en donde antes de que el disolvente orgánico establezca contacto con el ácido diluido se reduce la concentración de cobre en el disolvente orgánico por debajo de un nivel en el que se produce una pobre separación de fase bajo condiciones ácidas.

15.

20.

La concentración de cobre se reduce, de preferencia, diluyendo el disolvente orgánico cargado con cobre con cierta cantidad de disolvente orgánico reciente o cierta cantidad de disolvente orgánico previamente separado del cobre. Así pues, puede evitarse la inseparación de fases

25.

antes referida cuando la concentración de cobre en el disolvente orgánico cargado con cobre se diluye con disolvente orgánico sustancialmente exento de cobre antes de que el disolvente orgánico cargado con cobre contacte primero la solución ácida diluida acuosa en la etapa de lavado.

La reducción de la concentración de cobre, se obtiene, de preferencia, mezclando el disolvente orgánico, cargado con cobre, con cierta cantidad de disolvente que se ha separado previamente del cobre. De conveniencia puede hacerse recircular un sangrado de disolvente orgánico separado del cobre a partir del término de la etapa de separación en el disolvente orgánico cargado con cobre inmediatamente antes de lavarse el disolvente orgánico cargado con cobre con el ácido diluido.

5.

10.

La concentración de cobre en el disolvente orgánico se reduce, de preferencia, del 5% al 20%, más preferentemente a menos del 10%, durante la etapa de dilución.

15.

Resulta indeseable reducir excesivamente la concentración de cobre ya que se aumenta el volumen del disolvente orgánico y, por tanto, el tamaño del equipo sin ganancia correspondiente. Puede utilizarse alrededor de 0,5 a 2 volúmenes de disolvente orgánico reciclado, separado del cobre, por 10 volúmenes de disolvente orgánico cargado con cobre y ello es suficiente para obtener la necesaria dilución del cobre.

20.

Así pues, típicamente, utilizando LIX 64N o LIX 65N en calidad del extractor orgánico de cobre selectivo puede reducirse la concentración de cobre de alrededor de 0,3 g/l por 1% v/v de extractor en keroseno a 0,25-0,27 g/l por 1% v/v de extractor en keroseno y esto es suficiente para lograr el resultado deseado.

25.

La descripción del invento se ampliará haciendo referencia al ejemplo ilustrativo que sigue.

Durante 5 días de funcionamiento de una instala-

- ción piloto operando sobre licor de lixiviación amoniaca
derivado de la lixiviación de escoria de cobre y utilizando
LIX 65N en Escald 100 (marca registrada de Esso Chemical
Ltd.) en calidad del disolvente orgánico de cobre selecti-
5. vo, se intentó saturar de cobre el disolvente orgánico pa-
ra reducir la carga de catión impuro en el disolvente y
también para eliminar los efectos secundarios debido a la
elevada concentración de cobre en el disolvente haciendo
pasar una fracción (10 % a 20 % en volumen) del total de
10. disolvente orgánico utilizado para la extracción con el
fin de diluir directamente el disolvente cargado con cobre,
o sea, haciendo pasar la etapa de extracción totalmente.
Por carga de masa se entiende cargar el disolvente con la
máxima cantidad posible de cobre, o sea, saturando el di-
15. solvente con cobre.

- La Tabla 1 muestra como el contenido de cobre de
la solución de lavado acuosa varía a medida que varía la
operación de la etapa de extracción de disolvente de no sa-
turar el disolvente con cobre a saturarlo con dilución al
20. 10% y a saturarlo sin dilución.

- La Tabla 2 muestra una serie similar de resulta-
dos con dilución al 20%. La concentración de cobre en SAC
(solución de carbonato amónico separada) se utiliza como
una medida de la extensión de saturación del disolvente
25. con cobre.



TABLA 1

Prue ba	% de disol vente uti- lizado en dilución	g/l de Cu en disol- vente	g/l de Cu en S.A.C.	g/l de Cu en el lava- do	mg/l de Zn en el di- solvente	Comentario
5. 1	0	5,16	0,02	0,07	100	Sin saturación del disolvente con cobre
2	10	6,96	0,13	0,27	6	con saturación
3	10	6,80	0,57	4,93	6	"
4	10	-	1,64	7,98	-	"
10. 5	0	8,07	1,31	14,20	-	"

TABLA 2

Prue ba	% de disol vente uti- lizado en dilución	g/l de Cu en disol- vente	g/l de Cu en S.A.C.	g/l de Cu en el lava- do	mg/l de Zn en el di- solvente	Comentario
15. 1	0	7,63	0,13	0,05	37	Sin saturación del disolvente con cobre
2	20	8,10	3,09	0,68	16	con saturación
3	20	8,75	7,61	0,79	12	"
20. 4	20	9,30	5,93	0,99	42	"

La Tabla 1 muestra como la carga de zinc en el disolvente orgánico de cobre selectivo disminuye utilizando la saturación del disolvente con cobre junto con dilución al 10% del disolvente orgánico cargado con cobre.

La tabla 2 muestra que la transferencia de cobre en la solución de lavado decrece de forma efectiva con dilución al 20% del disolvente orgánico cargado con cobre comparado con la transferencia de cobre en la solución de

lavado en el caso de dilución al 10%. La dilución al 20 % elimina también virtualmente la formación de alquitrán en la etapa de lavado.

Los resultados anteriores ilustran lo siguiente:

5. 1. La elevada carga de cobre en el disolvente orgánico de cobre selectivo proporciona baja carga de zinc en el disolvente;
2. La elevada carga de cobre en el disolvente orgánico de cobre selectivo tiende a ofrecer elevado contenido de cobre en soluciones ácidas, debido a la diferencia entre la carga máxima específica de alrededor de 0,27 g/l de Cu en 1% v/v de LIX 65N en condiciones ácidas y alrededor de 0,30 g/l de Cu en condiciones amoniacales;
10. 3. Elevado contenido de cobre en S.A.C. implica la saturación del disolvente con cobre y la coincidencia de elevado contenido de cobre en S.A.C. y en la solución de lavado indica, efectivamente, la saturación del disolvente con cobre;
15. 4. En estas pruebas la disolución al 10% resultó insuficiente para reducir el cobre en la solución de lavado a nivel deseado pero resultó suficiente la solución al 20%.
- 20.

REIVINDICACIONES

25. Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente británica n^o 37096/74 del 23 de agosto de 1974.

1.- Mejoras en el objeto de la patente principal n^o 411.800 por "Un método de lixiviar valores de co-

- bre de escoria de cobre", en donde se extrae cobre de una solución de lixiviación amoniacal acuosa que se deriva de la lixiviación de escoria de cobre y que contiene cationes impuros, que comprende poner en contacto la solución de lixiviación con un disolvente orgánico de cobre selectivo para recoger el cobre en la fase orgánica y luego separar el cobre del disolvente orgánico para pasarlo a una fase acuosa, lavándose el disolvente orgánico con un ácido diluido antes de la separación, caracterizadas por-
5. que antes de que el disolvente orgánico establezca contacto con el ácido diluido se reduce la concentración de cobre en el disolvente orgánico por debajo de un nivel en el que tiene lugar una pobre separación de fase bajo condiciones ácidas.
- 10.
15. 2.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas por reducir la concentración de cobre mezclando disolvente orgánico de cobre selectivo fresco con el disolvente orgánico cargado con cobre.
20. 3.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizadas por reducir la concentración de cobre mezclando el disolvente orgánico previamente separado del cobre con el disolvente orgánico cargado con cobre.
25. 4.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 3, caracterizadas por hacerse recircular un sangrado del disolvente separado del cobre a partir del término de dicha etapa de separación en el disolvente orgánico cargado con cobre antes de lavarse el disolvente cargado con cobre con el ácido diluido.

5.- Mejoras, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque la concentración de cobre en el disolvente orgánico se reduce del 5% al 20%.

5. 6.- Mejoras, de conformidad con la reivindicación 5, caracterizadas porque la concentración de cobre en el disolvente orgánico se reduce en, por lo menos, el 10%.

10. 7.- Mejoras en el objeto de la patente principal nº 411.800 por "Un método de lixiviar valores de cobre de escoria de cobre".

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 11 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

15. Madrid, a 22 de agosto de 1975.

p.a.

JAIME ISERN

p. p.

Firmado: JOSÉ L. MORA