

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

(10) ES	(11) NÚMERO	(10) A1
(21)	443.240	
(22)	FECHA DE PRESENTACIÓN	
	5.12.75	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NÚMERO P. 24 58 013.0	(32) FECHA 7 de diciembre de 1.974	(33) PAIS ALEMANIA
--	---------------------------------------	-----------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(61) CLASIFICACION INTERNACIONAL C22B	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR COBRE Y ZINC DE AQUELLAS SOLUCIONES SULFATICAS QUE LOS CONTENGAN.

(71) SOLICITANTE (ES)
DUISBURGER KUPFERHUTTE, entidad alemana.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Duisburg, República Federal Alemana.

(72) INVENTOR (ES)
Dr. Karl Lippert, Dr. Helmut Junghanss.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
D. JAIME GOMEZ-ACEBO Y MODET.

POOR
QUALITY

PATENTE DE INVENCION

DK 215.

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR COBRE Y ZINC DE AQUELLAS SOLUCIONES SULFATICAS QUE LOS CONTENGAN.

Solicitante: DUISBURGER KUPFERHUTTE, entidad alemana, residente en Duisburg, República Federal Alemana.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de cobre y zinc de las soluciones sulfáticas que los contengan, mediante precipitación y separación de sulfato de cobre básico.

5

En la hidrometalurgia se obtienen frecuentemente

soluciones de sulfato de cobre-zinc, por ejemplo, en la lixiviación de minerales complejos de cobre-zinc tostados en forma sulfatante o en la lixiviación a presión oxidante de tales minerales en ácido sulfúrico diluido, además, en la disolución de productos residuales de cobre-zinc oxidicos o metálicos, por ejemplo, polvos de latón o catalizadores de cobre-zinc usados, en ácido sulfúrico donde al presentarse sustancias metálicas se ha de disolver en forma oxidante.

La proporción Cu:Zn en tales soluciones es rara vez tan grande o tan pequeña para que sea posible una elaboración directa, tal como, por ejemplo, en el caso de proporciones Cu:Zn muy grandes mediante la electrolisis para la obtención del cobre, o en el caso de una proporción Cu:Zn muy pequeña por electrolisis de zinc con purificación por lejía usual anteconectada.

La proporción Cu:Zn de las soluciones mencionadas al principio se encuentra muy frecuentemente en una zona desde unos 0,3 a 2, con lo que una elaboración directa según los procedimientos arriba indicados no puede entrar en consideración. La separación de cobre mediante una electrolisis para la obtención del cobre, que representa una vía corta deseable, a partir de una solución con una proporción Cu:Zn muy reducida, ya ha sido descrita en los años cincuenta por Dowa Mining Co (Cu:Zn = 0,6 : 1), pero el procedimiento resultaba problemático desde el punto de vista económico y técnico ya que suministraba cátodos de calidad insatisfactoria (H. Kurushima y S. Tsunoda "Hydrometallurgy of Copper-Zinc Concentrates", Transactions AIME 203 (1955), pág. 634-638). Se prescindió de él y después de esto no se ha empleado en ningún servicio. La obtención de los metales de tales solu-

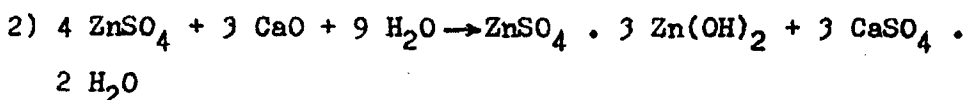
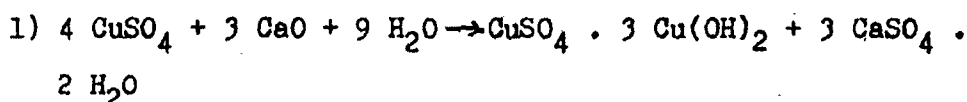
ciones se ha de realizar por lo tanto mediante otros procedimientos relativamente costosos.

Un procedimiento sencillo y frecuentemente empleado es la cementación del cobre con chatarra de hierro; sin embargo, los elevados precios de la chatarra y la reducida valorización del cobre cementado en comparación con el cobre catódico representan una gran desventaja (J. N. Palley y R.M. Paige "Can electrowinning replace cement copper"? Engng.Mining J. 173 (1972) Julio, pág. 94). También la elaboración de la solución de zinc que se obtiene resulta muy costosa debido al contenido de hierro(II) alto, correspondiente al cobre extraído por cementación.

La separación del cobre de las soluciones mencionadas al principio por extracción con disolventes y el empleo de la solución de sulfato de cobre pura, obtenida después del tratamiento con ácido sulfúrico, en una electrolisis de obtención es asimismo imaginable; se emplea en la extracción de cobre de soluciones pobres (algunos gramos de Cu/litro) y es de realización sencilla (D.S.Flett "A survey of reagents used for solvent extraction in extractive metallurgy", Paper of International Symposium "Solvent Extraction in Metallurgical Processes" Antwerp, 4./5. May 1972, pág. 24). Si el cobre se ha de extraer, sin embargo, de soluciones relativamente ricas, entonces se precisa de una extracción en varias etapas debido a la capacidad limitada del medio de extracción. Además, aquí se ha de trabajar con una neutralización intermedia, ya que en la extracción se forma la cantidad de ácido sulfúrico equivalente al cobre. Para soluciones ricas en cobre este procedimiento, por lo tanto, resulta demasiado costoso.

Se ha descubierto ahora un procedimiento más económico y técnicamente más sencillo que permite una separación muy amplia del cobre y del zinc de tales soluciones sulfáticas que los contienen mediante precipitación y separación de sólidos-lejía. Se caracteriza porque estas soluciones, mediante adición de bases, preferentemente de cal, se ajusta a un pH en la zona de 3,3 a 4,8, preferentemente 3,5 a 4,3, precipitándose principalmente cobre y en cantidad considerablemente más reducida zinc como sulfatos básicos y separándose la mezcla de los sulfatos de cobre y de zinc básicos precipitados. La mezcla precipitada muestra una proporción Cu:Zn mucho más alta y el filtrado tiene una proporción Zn:Cu mucho más alta que la solución inicial.

Al agregar alcalis, preferentemente lechada de cal, a las soluciones sulfáticas de cobre-zinc se precipita primeramente principalmente sulfato de cobre, según aumenta el pH en escala mayor también sulfato de zinc básico. Con un pH bajo se precipita por lo tanto una mezcla de sulfato de cobre y de zinc básica con una proporción Cu:Zn muy alta. Esta proporción disminuye según aumenta el pH. La precipitación de los sulfatos básicos sigue las ecuaciones de reacción



donde con un pH bajo los productos precipitados presentan una proporción entre metal no férrico y S azufre algo más alta, con valores de pH muy altos una algo más inferior.

La separación de los dos metales no se efectúa cuantitativamente, pero sin embargo muy ampliamente, y esto en de-

pendencia del pH ajustado y de la proporción de Cu:Zn en el producto previo.

La tabla a continuación indica esta dependencia a base de varios ejemplos. Los precipitados se efectuaron a 70°C con una suspensión de lechada de cal.

Tabla

Cu:Zn en la solución original	1 : 3			1 : 1			1 : .67		
pH	3.85	4.05	4.25	3.75	4.0	4.20	3.65	3.75	4.0
Recuperación por precipitación, % Cu (de la solución original)	80	90	95	80	90	95	80	90	95
Cu:Zn en precipitado	10	6	4	18	14	12	34	25	20

Los valores de la tabla indican que, según aumenta el pH aumenta la cantidad del cobre extraído con la precipitación, la proporción Cu:Zn, por el contrario disminuye en el producto precipitado; según aumenta la proporción Cu:Zn en el producto previo aumenta, por lo demás bajo las mismas condiciones, también la proporción Cu:Zn en el producto precipitado.

El empleo de cal como medio de precipitación tiene la ventaja de que la cal, en comparación con otros alcalis, es muy económico y produce una excelente filtrabilidad de los

productos precipitados (todo el yeso formado actúa como agente auxiliar de la filtración; véanse también las ecuaciones de reacción 1 y 2), lo que para la realización en escala industrial es muy importante.

5 La realización del procedimiento de la presente invención y su adaptación a una electrolisis para la obtención de cobre, convenientemente dispuesta a continuación, se muestra en el esquema anexo, que se describe a continuación.

10 Del producto previo (1), que contiene Cu-Zn, se obtiene por lixiviación con H_2SO_4 (2), en caso dado después de una lixiviación oxidante o después de una extracción previa por tostación sulfatante, un residuo de lixiviación (3) y el filtrado F 1 que contiene Cu-Zn. De éste se precipita, por adición de una suspensión de CaO, el sulfato de cobre básico
15 (4) con una proporción Cu:Zn deseada (correspondiente a las indicaciones en la tabla). El precipitado, compuesto de una mezcla de los sulfatos de cobre y zinc básicos con yeso (véanse las ecuaciones de reacción 1 y 2) se separa por filtración se lava y después se conduce a la ulterior elaboración
20 a cobre, aquí una electrolisis para la obtención del cobre. El filtrado rico en Zn, pobre en Cu, F2, pasa a una así llamada precipitación residual del cobre (5) (véase más abajo). El precipitado se disuelve primeramente en ácido sulfúrico (7), se separa por filtración el yeso (8), se lava y el filtrado F 3 se lleva entonces a la electrolisis de obtención
25 (10). El ácido de retorno (9) pobre en Cu que sale se recicla en parte a la elaboración (7). La otra parte se ha de ramificar para la exclusión del zinc (con objeto de no sobrepasar un nivel de zinc previamente dado en el electrolito).
30 Esta se puede reciclar convenientemente a la lixiviación con

H₂SO₄ (2).

5 El filtrado F 2, rico en Zn, contiene según las condiciones de precipitación en la precipitación del sulfato de cobre básico aún algunas décimas de gramo hasta algunos gramos de cobre; este contenido residual en cobre se reduce en
10 la precipitación residual del cobre mediante adición de una suspensión de CaO hasta un pH de 4.7 - 5 a contenidos de \leq 0,1 g/l, presentando el producto precipitado una proporción Cu:Zn de unos 2:1 a 1:2. Este producto precipitado se separa por filtración de la lejía de Zn y se retorna a la precipitación del sulfato de cobre básico, donde sustituye la cantidad equivalente de CaO.

15 Las soluciones de partida de Cu-Zn contienen, sin embargo, frecuentemente impurezas, por ejemplo, Fe y también As. Estas impurezas se pueden precipitar antes de la precipitación del sulfato de cobre básico en forma conocida bajo un valor pH de \leq 3. Con valores de pH superiores se precipita en parte simultáneamente cobre, tales valores, por lo tanto, deberán ser evitados. Si estas impurezas se encuentran total o parcialmente en forma divalente (en el Fe) o
20 bien en forma trivalente (en el As), entonces éstas se han de oxidar antes de la precipitación. Agente de oxidación es convenientemente el oxígeno. Las necesidades de tiempo para esta oxidación, en caso dado necesaria, es con los valores pH de \leq 3 mencionados relativamente grande (unas 1 - 5
25 horas); éste disminuye según aumenta el pH. Aquí se precipita sin embargo, como ya se ha indicado, en parte cobre, lo que se quiera evitar, ya que las impurezas de hierro-arsénico precipitadas y separadas por filtración son desechadas.
30 También se puede proceder oxidando los contenidos en Fe(II)

y/o As(III) en caso dado presentes durante y/o después de la precipitación de los sulfatos de cobre y de zinc básicos mediante adición de oxígeno y así precipitándolos. La oxidación del Fe(II) y As(III) y su precipitación transcurren en la zona pH entre 3,3 y 4,3 muy rápidamente, es decir, en el plazo de media hora. Se separan conjuntamente con los sulfatos de cobre y de zinc básicos, todo el producto precipitado se disuelve en ácido y solo entonces se precipita en forma conocida el Fe(III) y As(IV) con valores $\text{pH} \leq 3$ y se separan con el yeso. Después de la disolución en ácido se puede también separar primeramente el yeso y efectuar después la precipitación de Fe/As. Como ulterior variante se puede suspender en agua la totalidad del producto precipitado mencionado, mediante lenta adición de ácido hasta un pH de $\approx 2,7 - 2,8$ disolver el cobre y zinc contenidos en el producto precipitado, pero no el hierro y arsénio, y después filtrar, obteniéndose un filtrado de cobre-zinc liberado de impurezas y un residuo de hierro-arsénio-yeso.

En los ejemplos siguientes se explica el procedimiento de la presente invención sin por ello limitarle a éste.

Ejemplo 1

3,0 l de una solución sulfática ácido sulfúrico con 33 g/l de Cu y 67 g/l de Zn (Cu:Zn = 1:2) se calientan a 70°C. Bajo fuerte agitación se agrega en el transcurso de 30 minutos una suspensión de CaO hasta alcanzar un pH de 3,80, después se sigue agitando aún durante 30 minutos. La suspensión obtenida se filtra a través de un filtro de vacío, el residuo de filtración se lava bien con agua caliente.

Se obtienen 3,5 l de filtrado con 55,4 g/l de Zn y 6,75 g/l de Cu (Filtrado 1).

El residuo de filtración húmedo se introduce en 0,8 l de un ácido sulfúrico de 132 g/l de H_2SO_4 y se agita a 60°C durante 20 minutos.

5 Seguidamente se filtra a través de un filtro de vacío y el residuo se lava ulteriormente con cuidado con agua caliente. Se obtienen 1,1 litros con 68,2 g/l de Cu, 6,35 g/l de Zn y 10 g/l de H_2SO_4 libre (Filtrado 2).

10 De esta manera se habían extraído un 76 % del cobre previo y solo un 3,5 % del zinc previo con el filtrado 2 con una proporción Cu:Zn de 10,7 : 1. El residuo era yeso prácticamente puro.

15 El filtrado 1 se mezcló entonces a 70°C, bajo agitación, con una suspensión de CaO hasta un pH de 4,85; el tiempo de adición y de agitación ulterior ascendió en cada caso a 20 minutos. Mediante filtración y lavado con poca agua se obtuvieron 3,6 litros de filtrado con 47,8 g/l de Zn y solo 0,090 g/l de Cu.

20 El residuo de filtración (167 g seco) contenía un 13,9 % de Cu y un 13,1 % de Zn. Este residuo se puede emplear en la precipitación según el apartado 1 de este ejemplo junto con CaO como agente de precipitación, sustituyendo éste allí la cantidad de CaO equivalente.

Ejemplo 2

25 En la lixiviación con ácido sulfúrico de un concentrado de cobre-zinc tostado sulfatadamente se obtuvo una solución con 52,3 g/l de Cu, 60,2 g/l de Zn, 3,0 g/l de Fe_{tot} , del cual 2,8 g/l de Fe(II) y 1,0 g/l de As. A 3,0 l de esta solución se le agregó a 70°C, bajo fuerte agitación y bajo introducción de 12 l/h de oxígeno, en el transcurso de 30 minutos una suspensión de CaO hasta alcanzar un pH de 4,0. El

30

contenido en Fe(II) de la suspensión ascendió entonces sólo a 0,1 g/l. Después de agitar durante otros 30 minutos se separó por filtración, el residuo de filtración se lavó bien con agua caliente.

5 Se obtuvieron 3,8 l de filtrado con 45,5 g/l de Zn, 5,6 g/l de Cu, Fe y As en cada caso. $< 0,05$ g/l.

El residuo de filtración húmedo se suspendió en agua y bajo agitación se agregó ácido sulfúrico hasta un pH de 2,75. Después de agitar durante 30 minutos se filtró, el residuo de filtración se lavó bien.

10 El filtrado 2 (2,6 l) contenía 51,3 g/l de Cu, 2,9 g/l de Zn, 0,18 g/l de Fe y 0,01 g/l de As. De esta manera se habían extraído un 85 % del cobre previo y un 4,2 % del zinc previo con una proporción de Cu:Zn de aproximadamente 18:1.

15 El residuo (360 g en seco) contenía un 0,56 % de Cu, 0,10 % de Zn, 2,4 % de Fe y 0,83 % de As. Por lo tanto quedaron solo un 1,3 % del cobre previo en el residuo.

NOTA .

20 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 se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en la República Federal Alemana con el número P 24 58 013.0

25 de 7 de diciembre de 1974, 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

30 España, sobre : PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR COBRE Y ZINC DE

AQUELLAS SOLUCIONES SULFATICAS QUE LOS CONTENGAN; caracterizándose por lo siguiente:

5 1.- Procedimiento para separar cobre y zinc de aquellas soluciones sulfáticas que los contengan, mediante precipitación y separación de sólidos-lejía, caracterizado porque las
10 soluciones se ajustan, mediante adición de CaO y/o Ca(OH)_2 , a un pH en la zona de 3,3 a 4,8, preferentemente 3,5 - 4,3, con lo que se precipita principalmente el cobre y en cantidad considerablemente inferior el zinc como sulfatos básicos, se separa la mezcla de los sulfatos de cobre y zinc básicos precipitados, teniendo la mezcla separada una proporción Cu: Zn mucho más alta y el filtrado una proporción Zn:Cu mucho más alta que la solución de partida.

15 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de CaO y/o Ca(OH)_2 necesaria para la graduación del pH deseado se sustituye parcialmente por otras bases adecuadas.

20 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el producto precipitado se disuelve en ácido sulfúrico, se separa por filtración del yeso y el filtrado se conduce a una electrolisis para la obtención de cobre empleándose simultáneamente una corriente parcial del electrolito débil, que proviene de la electrolisis, para la disolución del producto precipitado.

25 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque la solución rica en Zn separada que, según el pH de la precipitación aún contienen unas décimas de gramo hasta algunos gramos de cobre, se mezcla con alcalis, preferentemente con CaO y/o Ca(OH)_2 hasta un pH entre 4,6 y
30 5 con lo que se precipita el cobre hasta contenidos residua-

les de $\leq 0,1$ g/l de solución de zinc, los sólidos se separan y se recicla a la solución de partida y/o a la etapa de precipitación para la precipitación según la reivindicación 1, donde sustituye la cantidad equivalente de CaO , Ca(OH)_2 y/o otras bases.

5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque las impurezas en caso dado presentes, por ejemplo, hierro y arsenico, siempre que estén presentes como Fe(II) ó bién As(III) después de una oxidación previa antes de la precipitación de los sulfatos cobre y de zinc básicos, se precipita en forma conocida a valores $\text{pH} \leq 3$ y se separan.

6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque los contenidos de Fe(II) y/o As(III) en caso dado existentes se oxidan, durante y/o después de la precipitación de los sulfatos de cobre y de zinc básicos, mediante adición de oxígeno y al mismo tiempo se precipitan, y conjuntamente con los sulfatos, de cobre y de zinc se separan, todo el producto precipitado se disuelve en ácido, se separa del yeso por filtración y solo entonces se precipita en forma conocida Fe(III) y As(V) a valores $\text{pH} \leq 3$ y se separa, o después de disolver en ácido el Fe(III) y As(V) se precipita a valores $\text{pH} \leq 3$ y se separa conjuntamente con el yeso o todo el producto precipitado se suspende en agua, mediante lenta adición de ácido se ajusta a un $\text{pH} \approx 3,0$ y el precipitado de yeso-hierro-arsenico se separa por filtración.

7.- Procedimiento para separar cobre y zinc de aquellas soluciones sulfáticas que los contengan, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado con el dibujo adjunto.

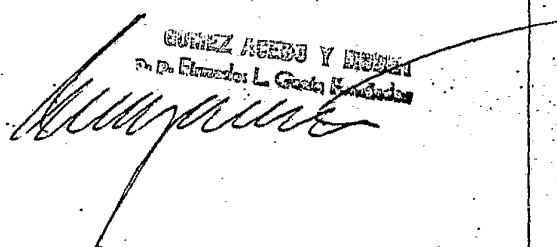
Esta Memoria consta de 12 hojas escritas a máquina
por una sola cara.

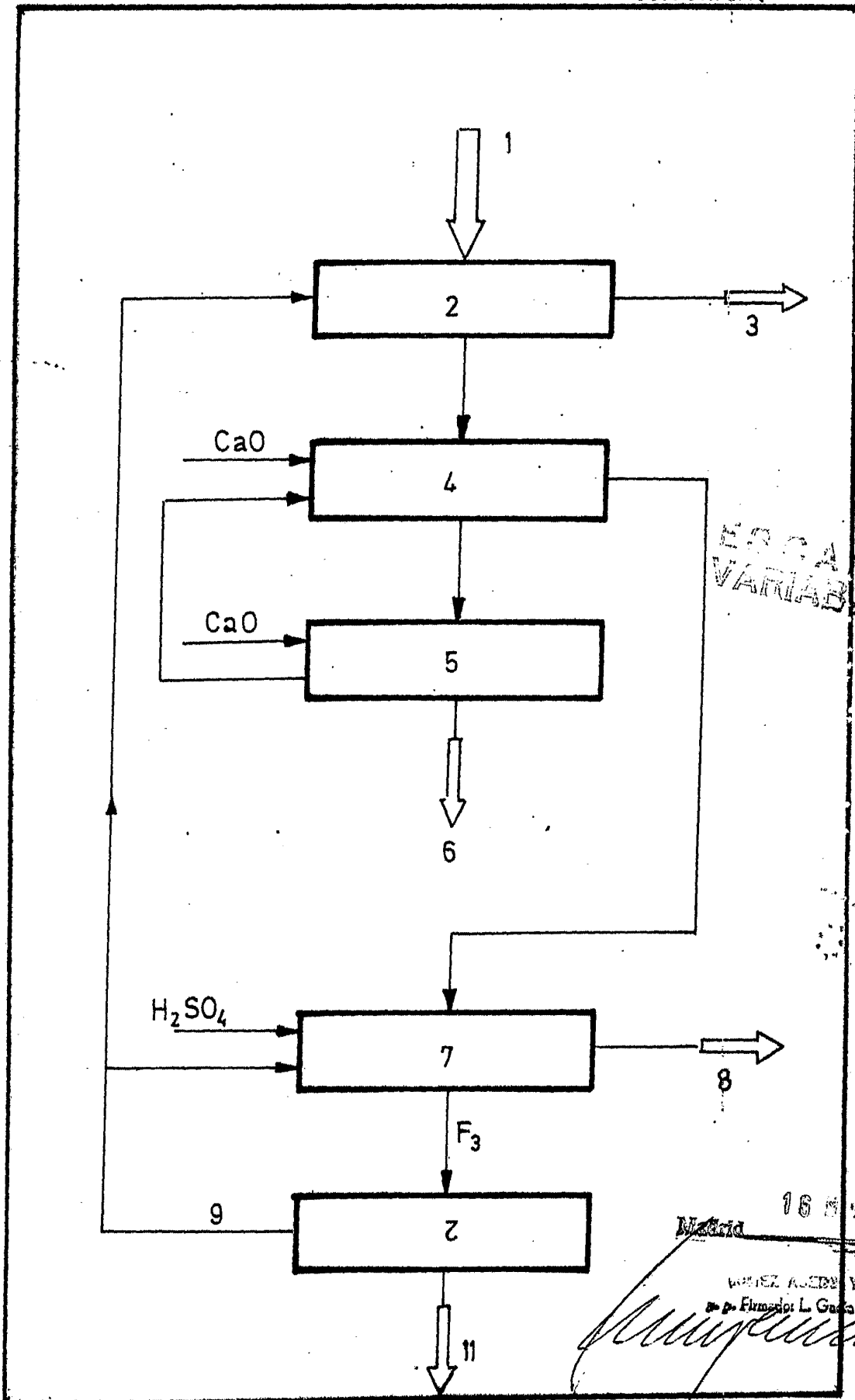
Madrid,

16 MAR. 1976

DUISEURGER KUPFERHUTTE

GOMEZ REBO Y BARRA
C. de Elencos: L. Costa, S. Sánchez

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'Gomez Rebo y Barra', is written over the typed name and address of the company.



ESCALA
VARIABLE

16 MAR 1976

Materia

WENZEL ROSEN Y MUEY
de p. Filmes de L. Guadalupe Forastero

[Handwritten signature]