

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



⑩ ES	⑪	445441	⑩ A1
	⑲		
	⑳	FELHA DE PRESENTACION	

P.- 62,359

PATENTE DE INVENCIÓN "Chloride Crystals"

③① PRIORIDADES: 2		
③② NUMERO	③③ FECHA	③④ PAIS
552.694	24-2-75	EE.UU.
554.685	3-3-75	EE.UU.
④⑦ FECHA DE PUBLICIDAD	⑤① CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑥② PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C01G;C01B // C22B	
⑥④ TITULO DE LA INVENCIÓN		
"UN PROCEDIMIENTO PARA RECUPERAR CLORURO CUPROSO DESDE UNA SOLUCION DEL MISMO"		
⑦① SOLICITANTE (S)		
CYPRUS METALLURGICAL PROCESSES CORPORATION		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
555 South Flower Street, Los Angeles, California 90071, Estados Unidos de América		
⑦② INVENTOR (ES)		
Duane Newton Goens y Paul Rogers Kruesi		
⑦③ TITULAR (ES)		
⑦④ REPRESENTANTE		
D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ		

Este invento se refiere a la recuperación de cloruro cuproso desde soluciones del mismo, y a la producción de cobre a partir de él.

5 La recuperación de cloruro cuproso a partir de soluciones que contienen impurezas metálicas plantea un problema, particularmente en la recuperación de cobre por vía hidrometalúrgica.

10 Muchos procedimientos hidrometalúrgicos hasta ahora propuestos implican la lixiviación de minerales de sulfuro de cobre con cloruro férrico y/o con cloruro cúprico para formar azufre elemental, antes de la recuperación del cobre.

15 Una de las dificultades principales en estos procedimientos hidrometalúrgicos es la de efectuar la conversión completa del cobre en los sulfuros de cobre para formar cloruro cuproso, que es el compuesto intermedio preferido para la producción de cobre elemental. La lixiviación de sulfuros de cobre con cloruro férrico produce en general una solución que contiene cloruro
20 cuproso, cloruro cúprico y cloruro ferroso. El clo-

ruro cúprico es reducido para formar cloruro cuproso, utilizando generalmente cobre elemental, y luego la solución resultante que contiene solamente cloruro cuproso y cloruro ferroso es tratada convencionalmente para la producción de cobre. Este tratamiento del cloruro cúprico es necesario ya que el cloruro cúprico no es reducido con facilidad para formar cobre elemental en la presencia de diversas impurezas que frecuentemente están presentes en las soluciones de lixiviación, y también debido al hecho de que se requiere sustancialmente más energía para reducir cloruro cúprico que para reducir cloruro cuproso para formar cobre elemental.

La memoria de patente de los Estados Unidos número 3.798.026 ilustra un procedimiento, en el cual un concentrado de sulfuro de cobre es lixiviado para producir una solución que contiene los cloruros cuprosos, cúprico y ferroso, el cloruro cúprico es reducido para formar cloruro cuproso mediante cobre de cementación, una porción del cloruro cuproso es cristalizada a partir de la solución de lixiviación resultante, este cloruro cuproso es reducido mediante hidrógeno para formar cobre elemental, y las aguas madres procedentes de la cristalización son tratadas para producir cobre de cementación, para regenerar los reactivos de lixiviación, y para eliminar las diver-

sas impurezas.

Otro procedimiento, similar, está descrito en la memoria de patente de los Estados Unidos número 3.785.944 en el cual se recupera cobre metálico a partir de calcopirita por lixiviación de la calcopirita con cloruro férrico para producir cloruro cúprico, reducción de una porción del cloruro cúprico para formar cloruro cuproso mediante reacción con una alimentación de calcopirita de nueva aportación, reducción del cloruro cúprico remanente con cobre metálico, reducción del cloruro cuproso para formar cobre metálico mediante electrolisis con regeneración de cloruro férrico, y eliminación de impurezas.

Este y otros procedimientos, similares, tienen diversas desventajas importantes. La recuperación electrolítica directa de cobre a partir de la solución de lixiviación reducida, tal como se describe en la memoria de patente de los Estados Unidos 3.785.944, produce una calidad de cobre relativamente impura, debido a la cantidad de impurezas que quedan recubiertas con el cobre durante la electrolisis. También, con el fin de reducir cloruro cúprico para formar cloruro cuproso es necesario utilizar cobre elemental que ya ha sido recuperado. Este cobre elemental es oxidado para formar cloruro cuproso mediante

reacción con el cloruro cúprico. Por lo tanto, debe quedar en el proceso una cierta cantidad de cobre durante un tiempo relativamente largo y ha de consumirse energía adicional con el fin de volver a convertir el cloruro cuproso en cobre elemental.

5
La memoria de patente de los Estados Unidos 3.798.026 permite producir cobre de pureza mejorada, ya que el cloruro cuproso es cristalizado desde la solución de lixiviación antes de su reducción para formar cobre elemental. No obstante, dado que una
10 cantidad sustancial de las impurezas existentes en solución se separan por cristalización juntamente con el cloruro cúprico, éstas deben ser eliminadas antes de la cristalización, o los cristales de cloruro cuproso deben ser tratados para eliminar impurezas.
15 Además, la cristalización requiere que la totalidad del cloruro cúprico sea reducido para formar cloruro cuproso utilizando cobre elemental antes de la operación de cristalización. Tal como se ha mencionado con anterioridad, esto requiere una cantidad sustancial de energía y también requiere un tiempo de permanencia sustancialmente prolongado antes de que se produzca finalmente la totalidad del cobre.

20
De acuerdo con el presente invento se crea un procedimiento para recuperar cloruro cuproso des-
25

de una solución del mismo que comprende cristalizar cloruro cuproso desde dicha solución en presencia de iones cúpricos. Al menos un cloruro compatible con la solubilidad del cloruro cuproso, está preferiblemente presente en una cantidad tal que la proporción molar de cloruro cúprico al cloruro compatible sea al menos de aproximadamente 0,1. Los iones cúpricos están presentes preferiblemente en una cantidad de al menos 20 g/l.

10 Utilizando un procedimiento que emplee el presente invento, se pueden mantener en solución cantidades sustancialmente acrecentadas de cloruro cuproso, y por lo tanto se pueden cristalizar desde la solución. La presencia de cloruro cúprico dentro del
15 margen especificado aumenta la capacidad de la solución para disolver cloruro cuproso, al mismo tiempo que hace mínima la cantidad de hierro en solución. Como el hierro en solución tiende a presentar considerables problemas durante la separación de cristales de cloruro cuproso desde la solución y durante el sub-
20 siguiente lavado de los cristales, es altamente deseable hacer mínima la cantidad de hierro.

Se puede recuperar cloruro cuproso de elevada pureza utilizando un procedimiento que emplea el presente invento incluso cuando se efectúa la cristalización en la presencia de una o más impurezas metálicas, que aparecen comúnmente en minerales portado-
25

res de cobre. Sorprendentemente, cuando el cloruro cuproso es cristalizado desde una solución que contiene una cantidad sustancial de cloruro cúprico, se reducen enormemente las cantidades de ciertas impurezas que cristalizan junto con el cloruro cuproso. Aparentemente, el cloruro cúprico inhibe la inclusión de estas impurezas en los cristales de cloruro cuproso. Los cristales de cloruro cuproso obtenidos en algunos casos han sido lo suficientemente puros para que pudieran ser reducidos directamente para formar cobre elemental sin la necesidad de operaciones adicionales de purificación. Por lo tanto, la cristalización de acuerdo con el presente invento se puede llevar a cabo sin eliminar primero estas impurezas, tal como se requiere por ejemplo cuando se lleva a cabo el procedimiento descrito en la memoria de patente de los Estados Unidos 3.798.026.

Además, dado que el presente invento evita la necesidad de reducir cloruro cúprico para formar cloruro cuproso, se puede lograr un considerable ahorro de energía.

En un aspecto preferido del presente invento, por lo tanto, se crea un procedimiento para la recuperación de cobre a partir de un sulfuro de cobre, que comprende lixiviar el sulfuro de cobre

para producir una solución de lixiviación que contiene cloruro cuproso, cloruro cúprico, cloruro ferroso e impurezas metálicas, cristalizar una porción del cloruro cuproso desde la solución de lixiviación para producir cristales de cloruro cuproso y unas aguas madres, separar los cristales de cloruro cuproso desde las aguas madres, reducir el cloruro cuproso cristalizado para formar cobre elemental, oxidar una porción de las aguas madres con oxígeno para producir óxido de hierro, cloruro cúprico y cloruro férrico, y eliminar impurezas del resto de las aguas madres, efectuándose la cristalización en la presencia de cloruro cúprico en una proporción molar de cloruro cúprico a cloruro ferroso de al menos aproximadamente 0,1.

La solución a partir de la cual se cristaliza cloruro cuproso contiene preferiblemente al menos 20 g/litro de iones cúpricos, y más preferiblemente al menos 50 g/litro de iones cúpricos.

Utilizando un procedimiento que emplea el presente invento, es posible recuperar cloruro cuproso desde soluciones que contienen una o más de las impurezas antimonio, arsénico y bismuto de manera que el cloruro cuproso recuperado contiene cantidades considerablemente reducidas de estas impure-

zas.

El presente invento se puede utilizar en la recuperación de cloruro cuproso desde diversas soluciones que contienen cloruro cuproso y al menos un cloruro adicional que favorece la solubilidad de cloruro cuproso. En otras palabras, puede utilizarse cualquier solución acuosa de un cloruro, que disuelva cantidades importantes de cloruro cuproso en el margen de temperaturas de aproximadamente 40° a aproximadamente 100°C. Tales cloruros son denominados aquí como "compatibles". Ejemplos de cloruros apropiados incluyen cloruro ferroso, cloruros de metales alcalinos tales como cloruro de sodio, cloruro cúprico, ácido clorhídrico, cloruros de metales alcalino-térreos, y otros cloruros metálicos.

La solución puede contener también una o varias de un cierto número de impurezas metálicas que existen comúnmente en minerales portadores de cobre. Ejemplos de tales impurezas metálicas incluyen antimonio, plomo, zinc, plata, bismuto y arsénico. Pueden estar presentes en la solución una o varias de estas impurezas.

El presente invento implica cristalización, utilizándose aquí este término para referirse al proceso físico de enfriar una solución con el fin

de disminuir la solubilidad del cloruro cuproso en ella, para depositar de este modo cloruro cuproso en forma de un sólido. Esto entra dentro del significado normal del término cuando se le utiliza en relación con soluciones.

No se ha encontrado que sea crítica la cantidad de cloruro cuproso en solución, pero se prefiere utilizar una solución en o próxima a la saturación con cloruro cuproso a temperaturas elevadas.

Similarmente, la temperatura de la solución antes de cristalización no es particularmente importante, siempre que esté por debajo del punto de ebullición de la misma. Desde luego, cuanto más elevada sea la temperatura de la solución, tendrá en general tanta mayor capacidad para disolver cloruro cuproso. Por lo tanto, la solución es mantenida preferiblemente a una temperatura de desde aproximadamente 60° a aproximadamente 107°C antes de que comience la cristalización.

No obstante, la cantidad mínima de cloruro cúprico presente en solución es crítica para el procedimiento. Deberá mantenerse una proporción molar de cloruro cúprico al cloruro compatible de al menos aproximadamente 0,1. Esta proporción molar es preferiblemente de al menos aproximadamente 0,20, y

más preferiblemente de al menos aproximadamente 0,25.

5 La solución puede ser enfriada por métodos convencionales, tales como intercambio de calor con una corriente de líquido, la utilización de agua de enfriamiento, o una operación de refrigeración. El enfriamiento se lleva a cabo al menos a aproximadamente 30°C, más preferiblemente a al menos aproximadamente 20°C, y del modo más preferible a al menos 10 aproximadamente 10°C. El rendimiento de cristales de cloruro cuproso aumenta generalmente según aumenta el margen de temperaturas a lo largo del cual es enfriada la solución.

15 La presencia del cloruro cúprico sirve para aumentar la solubilidad del cloruro cuproso. Por lo tanto, una cantidad mayor de cloruro cuproso puede ser arrastrada por la solución, y por lo tanto puede ser cristalizada desde ella, sin aumentar la concentración de los cloruros compatibles. Esto es ventajoso para lavar y purificar cloruro cuproso 20 cristalizado, ya que muchos de los cloruros potencialmente compatibles, en particular cloruro ferroso y cloruro de sodio, pueden presentar difíciles problemas para el lavado y la purificación. Haciendo mínima la cantidad de cloruros compatibles presentes, 25

estos problemas pueden ser reducidos significativamente.

5 La recuperación de cloruro cuproso desde
soluciones que contienen una o varias de las impurezas
metálicas antimonio, bismuto, y arsénico ha sido
encontrada como particularmente eficaz y se ha en-
contrado que son particularmente bajas las cantida-
des de impurezas que cristalizan conjuntamente. Esto
facilita cualquier operación de purificación adi-
10 cional, y en muchos casos puede eliminar la necesi-
dad de una purificación adicional. Suficiente canti-
dad de cloruro cúprico para lograr esta reducción
de la cantidad de impurezas conjuntamente cristali-
zadas, está presente generalmente cuando se utilizan
15 las proporciones molares preferidas que aquí se in-
dican anteriormente para obtener una recuperación
mejorada de cloruro cuproso.

20 La solución desde la que es cristalizado
el cloruro cuproso puede obtenerse de un cierto nú-
mero de procedimientos. En particular, la solución
puede resultar de una lixiviación de minerales de
sulfuro de cobre para producir una solución que com-
prende cloruro cuproso, cloruro cúprico y un cloruro
compatible.

25 Los dibujos anejos son un diagrama de flu-

jo que ilustra un procedimiento relativamente general para recuperar cobre utilizando un procedimiento que emplea el presente invento. Una alimentación de sulfuro de cobre, en particular calcopirita, es lixiviada con una solución que contiene cloruro férrico y cloruro cúprico para disolver el cobre y el hierro existentes en la alimentación, y para eliminar azufre. La ganga remanente es eliminada como fracción residual, y es desechada. La solución de lixiviación resultante consiste principalmente en cloruro cuproso, cloruro cúprico y cloruro ferroso, juntamente con diversas impurezas metálicas, tal como se indica anteriormente. La cantidad de cloruro cúprico presente es vigilada para asegurar que la proporción molar de cloruro cúprico a cloruro ferroso sea al menos de aproximadamente 0,1, preferiblemente al menos de aproximadamente 0,2, y del modo más preferible al menos de aproximadamente 0,25. Si es necesario, se añade cloruro cúprico para dar la proporción molar requerida. La lixiviación se llevará a cabo, en general, a una temperatura de desde aproximadamente 80° hasta aproximadamente 105°C.

Luego esta solución caliente es enfriada para recuperar una porción sustancial del cloruro cuproso existente en ella, en forma de cristales. La

cantidad de cloruro cuproso que cristalice dependerá de los diversos factores anteriormente discutidos, que afectan a su solubilidad. Dependiendo de la composición inicial de la solución, los cristales de cloruro cuproso pueden estar relativamente libres de impurezas, y no necesitan ser sometidos a purificación adicional. No obstante, si en un caso particular es deseable la purificación, puede emplearse un método propuesto con anterioridad, por ejemplo tal como se describe en la memoria de patente de los Estados Unidos número 3.798.026. Después, los cristales de cloruro cuproso pueden ser reducidos para producir cobre sustancialmente puro. Luego este cobre puede ser fundido y colado para formar lingotes de cobre puro.

Las aguas madres procedentes de la cristalización tienen sustancialmente la misma composición que la solución de lixiviación que había sido sometida a cristalización, excepto en que tiene una concentración sustancialmente reducida de cloruro cuproso. Una porción sustancial de estas aguas madres puede ser introducida en una etapa de regeneración en la cual se recupera una porción del hierro en forma de óxido de hierro, el cloruro ferroso es oxidado para formar cloruro férrico y el cloruro cuproso remanente es oxidado para formar cloruro cúprico. El óxido de hierro es eli-

minado del proceso y los cloruros férrico y cúprico son recirculados a la lixiviación con cloruro férrico con el fin de tratar una cantidad adicional de sulfuro. El resto de las aguas madres es alimentado a una etapa de purificación en la cual los cloruros cúprico y cuproso son reducidos para formar cobre elemental y retiradas del proceso, y las restantes impurezas son eliminadas por un método propuesto con anterioridad. La solución resultante que contiene hierro puede ser sometida a una electrólisis de hierro para producir hierro sustancialmente puro junto al cátodo. La reacción anódica en la electrólisis de hierro oxida cloruro ferroso para formar cloruro férrico, que a su vez puede ser recirculado para lixiviar una cantidad adicional de alimentación de sulfuro.

Si bien ha sido descrito específicamente en relación con el tratamiento de minerales de sulfuro de cobre, el material que contiene cobre puede ser uno de una variedad de sustancias que contienen cobre que sean capaces de ser convertidas en cloruro cuproso. Sustancias que contienen cobre apropiadas incluyen, por ejemplo, calcopirita, bornita, calcocita, digenita, covellita, malaquita, enargita, cobre de chatarra y otros materiales. La calcopirita es un mineral que se ha encontrado como particularmente -

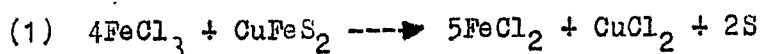
apropiado para utilizarse en procedimientos que emplean el presente invento.

Debido a la calidad relativamente baja de algunos minerales, son comunes los procesos de concentración. Como resultado de utilizar procesos de concentración, las alimentaciones de sulfuro serán en general lo suficientemente finas para que puedan ser utilizadas sin trituración. No obstante, la alimentación, si es necesario, puede ser triturada con el fin de acrecentar y mejorar la lixiviación con cloruro férrico.

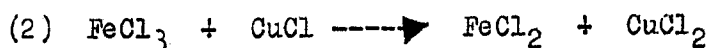
Durante la lixiviación con cloruro férrico, la alimentación es disuelta y el azufre del sulfuro es convertido en azufre elemental mientras que el cobre es convertido en los cloruros cuproso y cúprico. Se han propuesto antes de ahora un cierto número de tales procedimientos que podrían ser apropiados, que incluyen, por ejemplo, los procedimientos descritos en las memorias de patentes de los Estados Unidos números 3.785.944 y 3.798.026, y en Minerals Science Engineering, volumen 6, nº 2, abril 1974, Dutrizac y otros en un artículo titulado "Ferric Ion as a Leaching Medium".

Una técnica de lixiviación preferida, descrita aquí en relación con la lixiviación de calcopi-

rita, implica una reacción en contracorriente de tres etapas utilizando cloruro férrico y cloruro cúprico como agentes de lixiviación. Esta técnica de lixiviación es comprendida posiblemente mejor considerando en primer término la tercera etapa del mismo. Esta tercera etapa recibe calcopirita grandemente agotada procedente de la segunda etapa, y cloruro férrico. El cloruro férrico es obtenido sometiendo cloruro ferroso a regeneración en una etapa posterior del procedimiento. La reacción química principal en esta tercera etapa es:



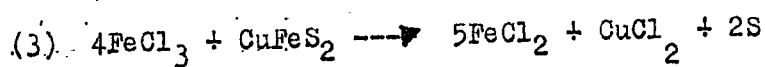
Con el fin de que se haga reaccionar la totalidad de la calcopirita, se emplea un exceso sustancial de cloruro férrico. Este cloruro férrico en exceso reacciona con cloruro cuproso, para producir cloruro ferroso y cloruro cúprico del siguiente modo:



Los residuos son luego separados de la solución y desechados. Esta solución de lixiviación de tercera etapa, que contiene cloruro férrico, cloruro ferroso y cloruro cúprico, es luego introducida

en la segunda etapa.

La segunda etapa recibe calcopirita parcialmente agotada procedente de la primera etapa, y la solución de lixiviación de la tercera etapa. Adicionalmente, se pueden añadir en esta etapa cloruro férrico y/o cloruro cúprico regenerados. La reacción principal en la segunda etapa es:

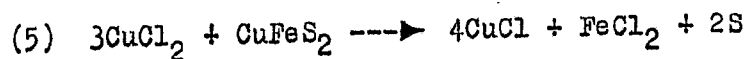


Esta reacción se conduce preferiblemente de manera tal que esencialmente la totalidad del cloruro férrico sea convertido en cloruro ferroso. El cloruro cúprico presente reacciona con calcopirita para producir cloruro cuproso y cloruro ferroso del siguiente modo:



Cualquier cantidad de calcopirita remanente es retirada y enviada a la tercera etapa. La solución de lixiviación de segunda etapa contiene por lo tanto cloruro ferroso, cloruro cúprico y cloruro cuproso. La proporción molar de cloruro cuproso a cloruro cúprico depende de las condiciones de reacción empleadas en la lixiviación de segunda etapa.

La solución de lixiviación de segunda etapa, tras separación desde la calcopirita restante, es recirculada luego a la primera etapa en donde es puesta en contacto con alimentación de calcopirita de nueva aportación. Si se emplea trituración, una porción de esta solución puede ser mezclada con la alimentación antes de la trituración. La solución de lixiviación, que contiene cloruro ferroso, cloruro cúprico y cloruro cuproso reacciona con la alimentación de calcopirita de nueva aportación de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



No todo el cloruro cúprico es convertido en cloruro cuproso, ya que la calcopirita no es un agente reductor suficientemente activo. Por lo tanto, la solución de lixiviación resultante procedente de la primera etapa contiene cloruro cuproso, cloruro ferroso y cloruro cúprico. Esta solución es separada de la calcopirita restante, y la calcopirita es enviada a la segunda etapa. La solución de lixiviación de primera etapa es vigilada para asegurar que el ión cúprico esté presente en forma de cloruro cúprico en una cantidad dentro de los lí-

mites aquí especificados con anterioridad. Luego esta solución es enviada a la etapa de cristalización. La reducción de cloruro cúprico es innecesaria y en la mayor parte de los casos es indeseable.

5 Usualmente cristalizará desde la solución una cantidad sustancial de cloruro cuproso, y en la mayor parte de las circunstancias es preferible cristalizar la mayor cantidad de cloruro cuproso que sea posible en la práctica. Preferiblemente es
10 recuperado en la operación de cristalización al menos aproximadamente 25% del cloruro cuproso, más preferiblemente al menos aproximadamente 35%, y del modo más preferible al menos aproximadamente 50%.

15 Impurezas distintas de arsénico, antimonio y bismuto pueden estar presentes en la solución desde la que es cristalizado cloruro cuproso. Muchas de estas impurezas, tales como plomo y zinc, no tienen esencialmente tendencia a cristalizar
20 conjuntamente con el cloruro cuproso, y por lo tanto no plantean ningún problema. Otras impurezas que tienden a separarse con el cloruro cuproso pueden ser inhibidas de cristalizar conjuntamente mediante
25 utilización de un procedimiento de acuerdo con el presente invento. No obstante, si está presente plata en solución, ésta es eliminada preferiblemente

antes de la cristalización de cloruro cuproso, ya que una porción sustancial de cualquier cantidad de plata presente tiende a cristalizar conjuntamente con cloruro cuproso. La eliminación de plata puede lograrse mediante métodos conocidos. No obstante, si cristalizan impurezas conjuntamente con el cloruro cuproso, pueden ser eliminadas mediante técnicas de purificación adicional, tales como lixiviación o re-cristalización, antes de la producción de cobre metálico a partir del cloruro cuproso.

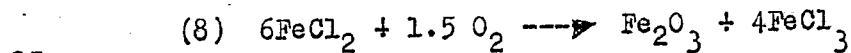
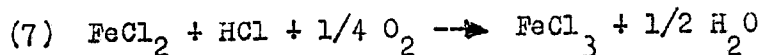
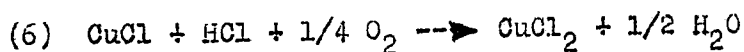
Cristales de cloruro cuproso pueden ser recuperados desde las aguas madres por técnicas de separación entre sólido y líquido propuestos con anterioridad, por ejemplo por centrifugación. Después, estos cristales pueden ser lavados, en lo necesario, antes de la reducción para formar cobre elemental. El lavado se realiza preferiblemente con ácido clorhídrico diluído.

Una vez que el cloruro cuproso cristalizado ha sido aislado desde las aguas madres, pueden emplearse diversas técnicas para reducir el cloruro cuproso para formar cobre elemental. El cloruro cuproso puede ser disuelto, y el cobre puede ser cementado desde la solución. Alternativamente, puede ser disuelto y recuperado por vía electrolítica por méto-

dos conocidos. Un método preferido consiste en reducir el cloruro cuproso con hidrógeno utilizando métodos conocidos, por ejemplo tal como se describen en las memorias de patentes de los Estados Unidos números 5 1.671.003, 3.552.498, 2.538.201, 3.321.303, y otras.

Después de completarse la reducción del cloruro cuproso para formar cobre elemental, el cobre elemental puede ser tratado adicionalmente por fusión y colada para facilitar una manipulación adicional. 10 Cuando se emplea la reducción con hidrógeno, el cloruro de hidrógeno producido puede ser utilizado en la etapa de regeneración.

Las aguas madres procedentes de la cristalización contienen cloruro ferroso, cloruro cúprico 15 y algo de cloruro cuproso, juntamente con diversas impurezas. Una porción sustancial de estas aguas madres es enviada preferiblemente a la etapa de regeneración, en la cual cloruro ferroso es convertido en cloruro férrico y óxido de hierro, y cloruro cuproso 20 es oxidado para formar cloruro cúprico. Las reacciones implicadas son las siguientes:



El cloruro de hidrógeno puede ser obtenido de la reducción del cloruro cuproso con hidrógeno. Cloruro férrico y cloruro cúprico regenerados pueden ser recirculados para efectuar la lixiviación de una cantidad adicional de material de alimentación.

Cualquier cantidad de las aguas madres que no sea sometida a regeneración es tratada preferiblemente en una etapa de purificación. Preferiblemente, aproximadamente 3 a 10% de las aguas madres son tratadas en una etapa de purificación, y este margen porcentual puede ser hecho variar dependiendo del procedimiento particular empleado y de las impurezas que se acumulan en el proceso. Esta porción de las aguas madres es tratada inicialmente para la eliminación de cobre, por ejemplo mediante cementación de hierro o por electrólisis. Un método preferido de electrólisis se describe en la memoria de patente de los Estados Unidos número 3.767.543. Cuando se emplea electrólisis, una porción del cloruro ferroso procedente de la lixiviación con cloruro férrico puede ser hecha circular a través del ánodo para oxidar este cloruro ferroso para formar cloruro férrico. El cloruro férrico puede luego ser introducido de nuevo en la lixiviación.

La solución procedente de la etapa de eli-

minación de cobre es luego purificada adicionalmente mediante eliminación de cualesquiera residuos de cobre y de impurezas tales como zinc, plomo, arsénico, antimonio o bismuto. La solución de cloruro ferroso remanente es luego electrolizada para producir hierro y cloruro férrico. Alternativamente, la totalidad o una porción del cloruro ferroso puede ser hidrolizada para producir cloruro férrico y óxido de hierro, tal como antes se ha descrito. En cualquier caso, el cloruro férrico producido puede ser utilizado para efectuar lixiviación.

Los siguientes Ejemplos se dan sólo a título ilustrativo. Los Ejemplos ilustran la cristalización de cloruro cuproso y cloruro cúprico. Los Ejemplos 1 a 3 (Tabla I) muestran la cantidad de cloruro cuproso cristalizado desde soluciones que tienen concentraciones iniciales de cloruro ferroso de 350 gramos por litro, y concentraciones iniciales de cloruro cúprico de 0, 100 y 150 gramos por litro, respectivamente. Cada una de las soluciones fue saturada con cloruro cuproso a 80°C, y luego enfriada a 0°C. Los Ejemplos 4 a 7 (Tabla II) se realizaron de la misma manera que los Ejemplos 1 a 3, excepto que las concentraciones iniciales de cloruro ferroso fueron de 250 gramos por litro, y las concentraciones iniciales de cloruro cúprico fueron, respectivamente,

de 0, 100, 200 y 250 gramos por litro. Los Ejemplos 8 a 12 (Tabla III) se realizaron de modo similar, pero las concentraciones iniciales de cloruro ferroso fueron de 150 gramos por litro y las concentraciones iniciales de cloruro cúprico fueron respectivamente de 0, 100, 200, 300 y 350 gramos por litro.

Los Ejemplos 13 a 17 muestran la cantidad de hierro que se separa con cloruro cuproso después de cristalización desde soluciones que tienen diversas concentraciones de cloruro ferroso y cloruro cúprico. Cada solución fue saturada inicialmente a 80°C con cloruro cuproso, y luego enfriada a 15°C. Luego se determinó la cantidad de hierro en el cloruro cuproso cristalizado.

TABLA I

Ejem- plo N°	FeCl ₂ (g/l)	CuCl ₂ (g/l)	CuCl cristalizado (gramos por litro de solución ini- cial.
1	350	0	109
2	350	100	124
3	350	150	130

TABLA II

Ejem- plo Nº	FeCl ₂ (g/l)	CuCl ₂ (g/l)	CuCl cristalizado (gramos por litro de solución ini- cial
4	250	0	81
5	250	100	96
6	250	200	109
7	250	250	116

TABLA III

Ejem- plo Nº	FeCl ₂ (g/l)	CuCl ₂ (g/l)	CuCl cristalizado (gramos por litro de solución ini- cial
8	150	0	53
9	150	100	68
10	150	200	81
11	150	300	95
12	150	350	102

TABLA IV

Ejem- plo Nº	FeCl ₂ (g/l)	CuCl ₂ (g/l)	Fe en solu- ción inicial (g/l)	Fe en cris- tales de CuCl (ppm)
13	445	0	214	270
14	391	44	192	180
15	331	114	159	84
16	109	360	94	20
17	0	248	1	1

Las Tablas I a III indican que la cantidad de cloruro cuproso que cristaliza desde solución aumenta sustancialmente según aumenta la concentración de cloruro cúprico, para una cantidad establecida de cloruro ferroso. La Tabla IV muestra que la cantidad de hierro que se separaba disminuía según aumentaba la cantidad molar de cloruro cúprico presente. La cantidad de hierro que se separaba con los cristales de cloruro cuproso disminuía con una velocidad sustancialmente mayor que la disminución de concentración de hierro en la solución inicial, debido a la presencia de cloruro cúprico.

Los siguientes Ejemplos muestran la cristalización de cloruro cuproso a partir de soluciones que contienen diversas cantidades de cloruro cuproso, las impurezas metálicas mencionadas, y cloruro cúprico. Cada solución fue saturada con cloruro cuproso a 80°C, y luego enfriada a 15°C, con el fin de cristalizar cloruro cuproso. Las cantidades de cada una de las impurezas que cristalizaron con el cloruro cuproso fueron determinadas luego para cada concentración de cloruro cúprico. Los resultados de los Ejemplos 18 a 23 están dados en la Tabla I, estando las cantidades de impurezas que fueron cristalizadas junto con el cloruro cuproso

tabuladas para las diversas concentraciones de cobre en solución en forma de cloruro cúprico.

Ejemplo 18

5 Una solución inicial de aproximadamente
175 ml contenía 214 g/l de hierro en forma de cloruro
ferroso, nada de cloruro cúprico, 1,02 g/l de
Sb, y 0,20 g/l de As. La concentración total de
equivalentes de cloruro fue de aproximadamente 271
10 g/l, y la solución fue saturada con cloruro cuproso
a 80°C.

Ejemplo 19

15 La solución utilizada tenía un volumen
de aproximadamente 175 ml y contenía 192 g/l de
hierro en forma de cloruro ferroso, 20,5 g/l de cobre
en forma de cloruro cúprico, 0,72 g/l de Sb,
y 0,20 g/l de As. La concentración total de equivalentes
de cloruro era de aproximadamente 267 g/l,
20 y la solución fue saturada con cloruro cuproso.

Ejemplo 20

La solución del Ejemplo 19 fue repetida,
excepto que ahora contenía 159 g/l de hierro en
25 forma de cloruro ferroso y aproximadamente 54 g/l

de cobre en forma de cloruro cúprico. La concentración total de equivalentes de cloruro era de aproximadamente 265 g/l.

5 Ejemplo 21.

La solución del Ejemplo 19 fue repetida, excepto que ahora contenía 105 g/l de hierro en forma de cloruro ferroso y 112 g/l de cobre en forma de cloruro cúprico. La concentración total de
10 equivalentes de cloruro era de aproximadamente 264 g/l.

Ejemplo 22

La solución del Ejemplo 19 fue repetida,
15 excepto que ahora contenía 93 g/l de hierro en forma de cloruro ferroso y 170 g/l de cobre en forma de cloruro cúprico. La concentración total de equivalentes de ión cloruro era de aproximadamente 260 g/l.

20

Ejemplo 23.

La solución contenía nada de cloruro ferroso, 117 g/l de cobre en forma de cloruro cúprico, y cantidades equivalentes del resto de los componentes de la solución del Ejemplo 19. La concen-
25

tración total de equivalentes de cloruro fue de 131 g/l.

TABLA V

5	Ejem- plo N°	Cu como CuCl ₂ (g/l)	Sb (ppm)	Fe (ppm)	As (ppm)
	18	0	954	270	29
	19	20,5	185	180	9
	20	53,9	49	84	1
10	21	112	23	60	2
	22	170	14	20	1
	23	117	21	0	2

Ejemplo 24

15 La solución utilizada para este Ejemplo contenía 214 g/l de hierro como cloruro ferroso, nada de cloruro cúprico, y 0,52 g/l de Bi. El volumen total de la solución fue saturado con cloruro cuproso a 80°C. La concentración total de equivalentes de ión cloruro era de 271 g/l.

20

Ejemplo 25

La solución del Ejemplo 24 fue repetida, excepto que ahora contenía 192 g/l de hierro como cloruro ferroso, y 20 g/l de cobre como cloruro cúprico.

25

La concentración total de equivalentes de ión cloruro era de 267 g/l.

Ejemplo 26

5 La solución del Ejemplo 24 fue repetida, con la excepción de que ahora contenía 93 g/l de hierro como cloruro ferroso y 170 g/l de cobre como cloruro cúprico. La concentración total de equivalentes de ión cloruro era de 260 gramos por litro.

10

Ejemplo 27

La solución del Ejemplo 24 fue repetida, excepto que ahora no contenía cloruro ferroso pero contenía 117 g/l de cobre como cloruro cúprico, lo que representaba un total de concentración de equivalentes de ión cloruro de aproximadamente 131 g/l.

15

La Tabla VI muestra las cantidades de hierro y bisuto que cristalizaron junto con cloruro cuproso desde las soluciones de los Ejemplos 24 a 27, y las concentraciones de cobre en solución en forma de cloruro cúprico, después de haber enfriado estas soluciones a 15°C.

20

25

TABLA VI

Ejem- plo N°	Cu como CuCl_2 (g/l)	Fe (ppm)	Bi (ppm)
24	0	270	14
25	20	180	13
26	170	20	11
27	117	0	9

5

- REIVINDICACIONES -

10

1ª.- Un procedimiento para recuperar cloruro cuproso desde una solución del mismo, que comprende cristalizar cloruro cuproso desde la solución, caracterizado porque la solución contiene iones cúpricos

15

2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la solución contiene al menos un cloruro compatible con la solubilidad de cloruro cuproso, y porque está presente cloruro cúprico en una cantidad tal que la proporción molar de cloruro cúprico al cloruro compatible es al

20

menos de aproximadamente 0,1.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cloruro compatible es cloruro ferroso.

25

4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el cloruro compa-

tible es cloruro de sodio.

5 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la cristalización se efectúa con reducción de la temperatura de la solución a al menos aproximadamente 30°C.

10 6ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la proporción molar es al menos de aproximadamente 0,2.

15 7ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el cloruro cuproso recuperado es separado del resto de la solución y es reducido para formar cobre elemental.

20 8ª.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 7ª, caracterizado porque la solución es producida lixiviando sulfuro de cobre para producir una solución de lixiviación que contiene cloruro cuproso, cloruro cúprico, cloruro ferroso e impurezas metálicas, porque una porción del cloruro cuproso es cristalizada desde la solución de lixiviación para producir cristales de cloruro cuproso y unas aguas madres, porque
25 los cristales de cloruro cuproso son separados de

las aguas madres, porque el cloruro cuproso cristalizado es reducido para formar cobre elemental, una porción de las aguas madres es oxidada con oxígeno para producir óxido de hierro, cloruro cúprico y cloruro férrico, y las restantes impurezas a partir del resto de las aguas madres, y porque la cristalización se efectúa en la presencia de cloruro cúprico en una proporción molar de cloruro cúprico a cloruro ferroso de al menos aproximadamente 0,1.

5
10
9^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8^a, caracterizado porque al menos aproximadamente 25% del cloruro cuproso presente en la solución de lixiviación es cristalizado desde ella.

15
10^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8^a y 9^a, caracterizado porque la reducción del cloruro cuproso cristalizado se efectúa utilizando hidrógeno.

20
11^a.- Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8^a a 10^a, caracterizado porque cloruro cúprico y cloruro férrico regenerados son recirculados para lixiviar más cantidad del sulfuro de cobre.

25
12^a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1^a, caracterizado porque la solución

contiene al menos 20 g/l de iones cúpricos.

13a.- Un procedimiento de acuerdo con la -
reivindicación 12a, caracterizado porque la solución con-
tiene al menos 50 g/l de iones cúpricos.

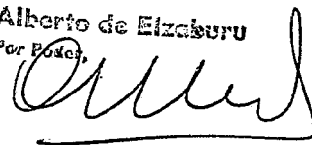
14a.- Un procedimiento para recuperar cloru-
ro cuproso desde una solución del mismo.

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

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

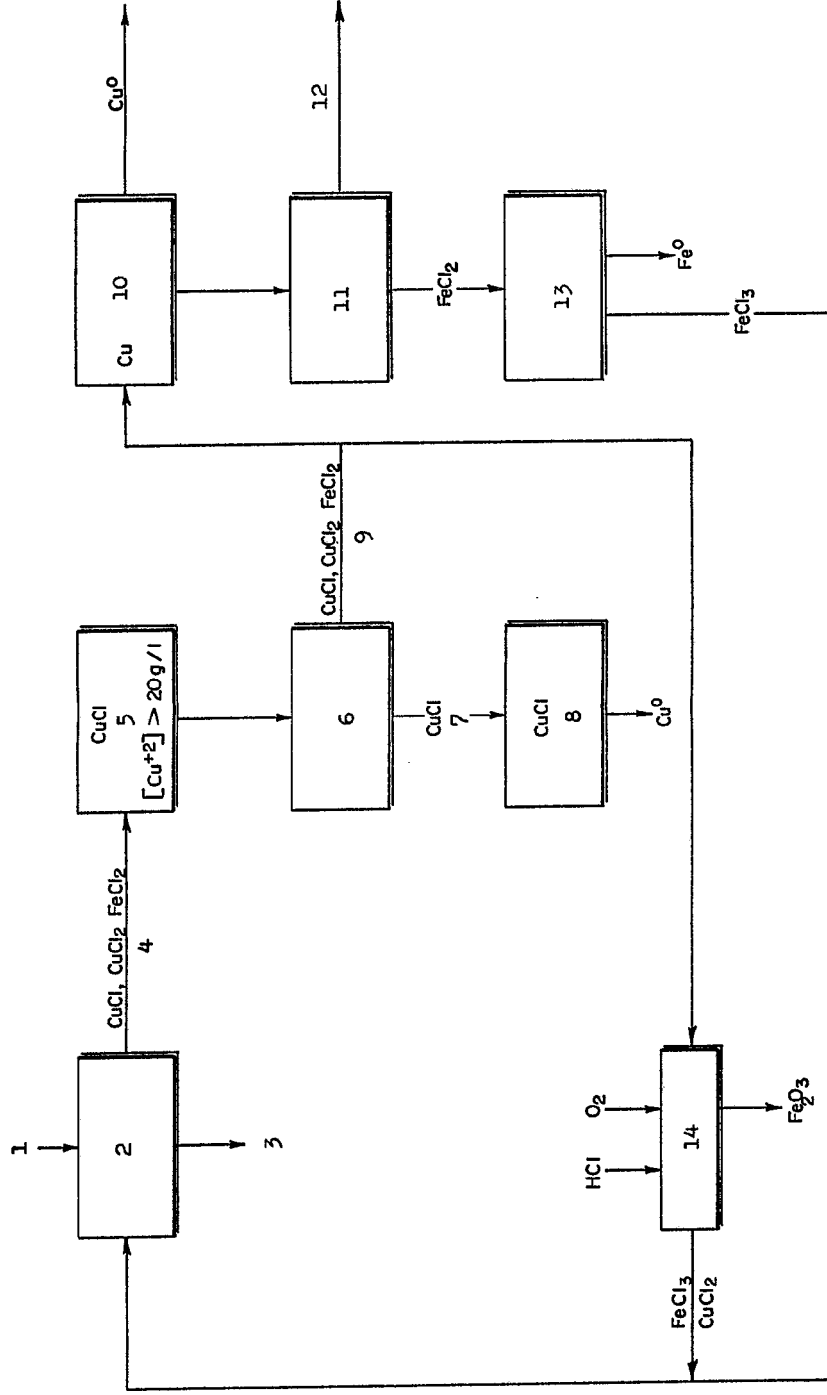
Madrid, 01 MAR 1977

P.A. Alberto de Eizaburu
Por Poderes



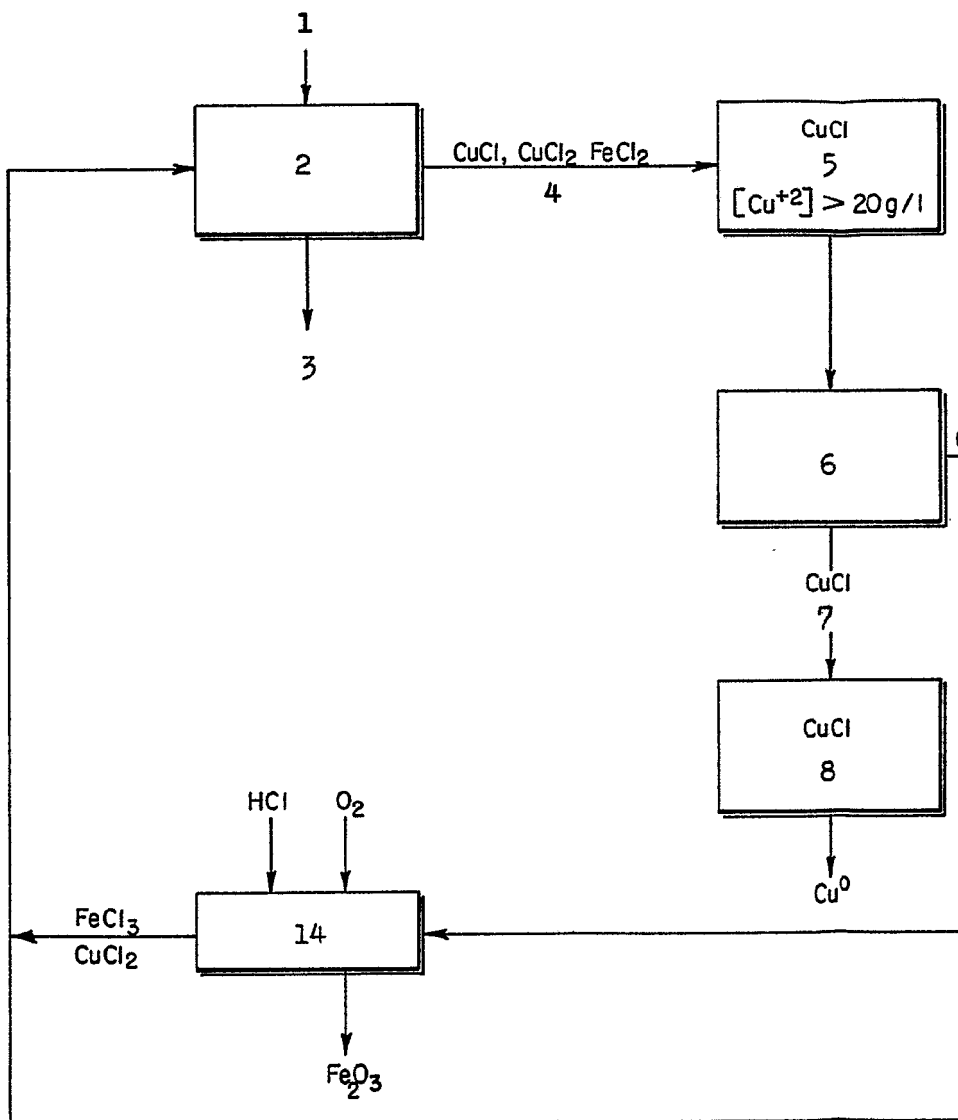
SIGNIFICADOS DE LAS REFERENCIAS NUMERICAS DE LOS DIBUJOS

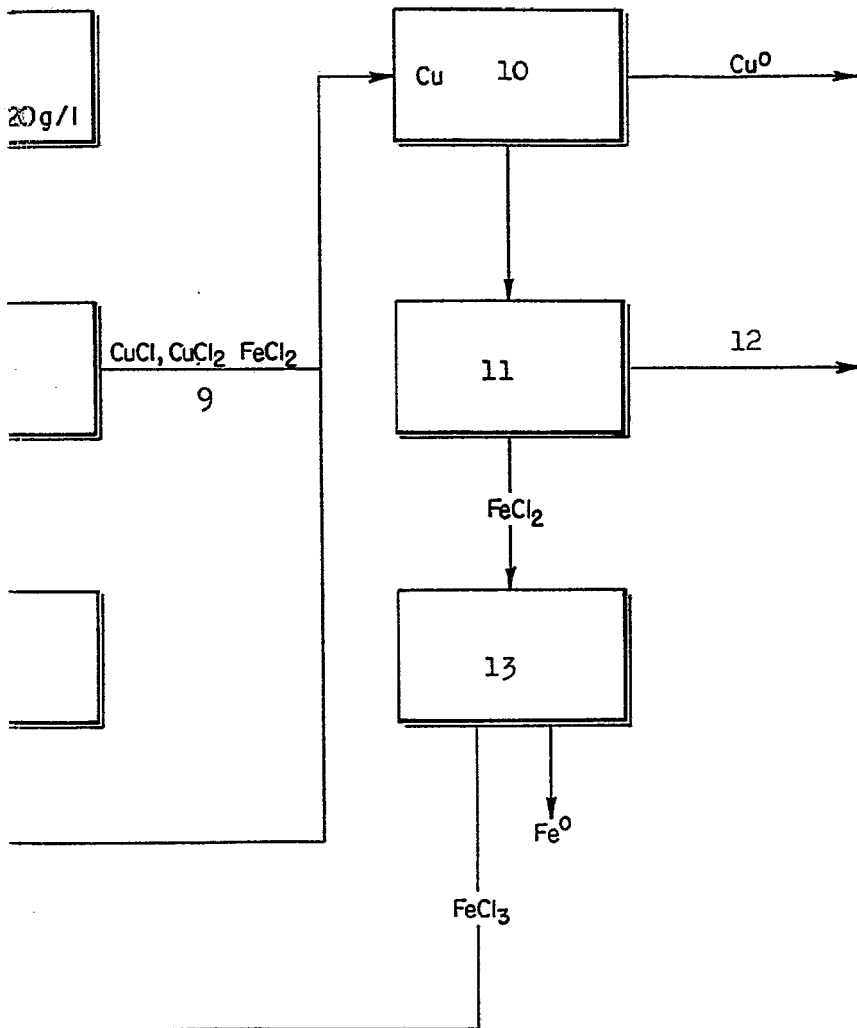
- 1.- Alimentación de sulfuro de cobre
- 2.- Lixiviación con cloruro férrico
- 3.- Residuos
- 4.- Impurezas
- 5.- Cristalización de cloruro cuproso
- 6.- Separación entre sólido y líquido
- 7.- Cristales
- 8.- Reducción de cloruro cuproso
- 9.- Impurezas
- 10.- Eliminación de cobre
- 11.- Eliminación de impurezas
- 12.- Impurezas
- 13.- Electrolisis de hierro
- 14.- Hidrólisis



Alfred E. Williams
INCORPORATED

CYPRUS METALLURGICAL PROCESSES
CORPORATION





Alfredo de Alzola
Per. P. 62.359