

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



①① Número de publicación: **2 169 971**
②① Número de solicitud: 009902170
⑤① Int. Cl.⁷: C25C 1/12

①②

SOLICITUD DE PATENTE

A1

②② Fecha de presentación: **01.10.1999**

④③ Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2002**

④③ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.07.2002

⑦① Solicitante/s: **CONSEJO SUPERIOR DE
INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

⑦② Inventor/es: **Alguacil Priego, Francisco José;
Monsalve Dorado, Luis Jesús;
Alonso Gámez, Manuel;
Cristina del Peso, María del Carmen y
Adeva Ramos, Paloma**

⑦④ Agente: **No consta**

⑤④ Título: **Procedimiento para la obtención de cobre electrolítico a partir de materiales base cobre.**

⑤⑦ Resumen:

Procedimiento para la obtención de cobre electrolítico a partir de materiales base cobre mediante una lixiviación del material con una mezcla de ácido sulfúrico y una sal nitrato, que genera "in situ" un medio oxidante, separación del cobre de la disolución mediante extracción líquido-líquido y obtención del cobre electrolítico mediante electroobtención.

ES 2 169 971 A1

DESCRIPCION

Procedimiento para la obtención de cobre electrolítico a partir de materiales base cobre.

Sector de la técnica

La presente invención se encuadra en los sectores de la tecnología química, tecnología de materiales y tecnología medio ambiental.

Estado de la técnica

Actualmente la producción de cobre proviene principalmente del procesado pirometalúrgico de especies minerales sulfuradas. Sin embargo, estos procesos, dadas sus características, dan lugar a una gran interacción con el medio ambiente en lo que se refiere a la emisión de elementos contaminantes (por ejemplo, SO₂).

Por otro lado, el tratamiento de chatarras o residuos sólidos cupríferos se lleva a cabo recirculando éstos al proceso pirometalúrgico (hornos de reverbero, flash o convertidores) con las consiguientes desventajas económicas y energéticas que esto conlleva.

Los procesos hidro-metalúrgicos surgen como una alternativa real para el tratamiento de estos materiales base cobre, pese a que, solamente la lixiviación en un medio oxidante logra disolver la especies cupríferas (por ejemplo, sulfuros de cobre o cobre metálico) bajo determinadas condiciones de tratamiento.

La presente invención emplea como medio de lixiviación disoluciones acuosas de ácido sulfúrico y una sal nitrato, que permite la generación "in situ" de un medio oxidante, con lo que el cobre, presente en el material de partida, se pone en disolución. Este tipo de tratamiento tiene la ventaja de que el procesado de las disoluciones cupríferas se puede llevar a cabo mediante extracción líquido-líquido y electroobtención, siendo el producto final un cobre electrolítico de, al menos, la misma calidad que el obtenido en la refinación tradicional.

Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento para la recuperación de cobre a partir de materiales base cobre, como sulfuros de cobre o chatarras de cobre, mediante una lixiviación con una disolución acuosa de ácido sulfúrico y una sal nitrato. El empleo de esta mezcla permite la generación "in situ" de un medio oxidante que oxida a las especies cupríferas, pone en disolución al cobre y permite la separación de este metal de la disolución fértil, obtenida en la etapa de lixiviación, mediante una operación de extracción líquido-líquido con agentes de extracción de tipo ácido. El cobre que ha pasado a la fase orgánica se re-extrae de la misma aprovechando el electrolito de retorno proveniente de las celdas de electroobtención del metal, resultando un electrolito de avance que alimenta las celdas en las que se obtiene el metal puro.

El procedimiento está constituido por un conjunto de etapas que unidas consiguen la adecuada recuperación del cobre. En el primer bloque de etapas se consigue la solubilización del cobre contenido en el material base cobre; en el segundo bloque de etapas se lleva a cabo el tratamiento de la disolución fértil, recuperándose el cobre disuelto en forma de cobre electrolítico (cátodo).

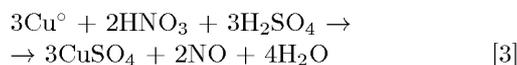
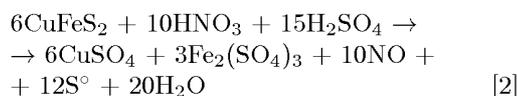
Descripción detallada de la invención

En la presente invención se aprovecha no solo la posibilidad de la producción "in situ" de ácido nítrico mediante reacción química entre el ácido sulfúrico y una sal nitrato:



sino también el posible efecto lixivante de los ácidos sulfúrico y nítrico junto con el carácter oxidante de este último, que permite la oxidación de las especies cupríferas (por ejemplo, sulfuros y cobre metálico) y la liberación de este elemento metálico.

Las reacciones que tienen lugar son complejas y el que se produzcan depende en gran medida de las concentraciones de ácido sulfúrico y de la sal nitrato usadas. Algunas de las mismas son:



El empleo de esta mezcla de ácidos tiene un efecto catalizador, regenerándose parte del ácido nítrico por la reacción entre los óxidos de nitrógeno, el agua y el oxígeno.

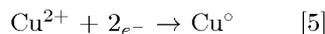
Una vez conseguida la solubilización del cobre, y después de los tratamientos convencionales de filtración, etc., éste se separa de la disolución de lixiviación mediante extracción líquido-líquido. En este caso, se utilizan agentes de extracción de tipo ácido.

La extracción de cobre está representada por el equilibrio:



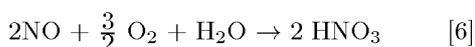
reacción en la que HR representa la molécula del agente de extracción y org y ac las respectivas fases orgánicas y acuosas.

De esta operación de extracción líquido-líquido se obtiene una disolución acuosa muy pura en cobre que es la que alimenta las celdas electrolíticas y permite la obtención de cobre electrolítico, en forma de cátodo, según:



A continuación se describe el procedimiento objeto de la presente invención, haciendo referencia a la figura única, que representa un diagrama de flujo simplificado del mismo. La etapa de lixiviación (etapa A) del material de partida (S1) se realiza a una temperatura comprendida entre 20 y 100°C, a una presión inferior a 5 atmósferas, preferentemente presión atmosférica, y en un tiempo comprendido entre 2 y 6 horas. La lixiviación se lleva a cabo con una disolución de ácido sulfúrico y una sal nitrato (D1) que contenga preferentemente una concentración entre 245 y 985 gramos de ácido sulfúrico concentrado y entre 65 y 535 gramos de una sal nitrato por 1000 cm³ de disolución.

Durante la etapa de lixiviación se producen vapores nitrosos y/o nítricos (NOx) que pueden ser recogidos en una torre de absorción (etapa B) para su transformación en ácido nítrico:



Tras una separación sólido (S2)-líquido (L1) a la que pueden seguir otras etapas convencionales, la disolución de lixiviación (L1) pasa a una serie de etapas donde se separa y obtiene el cobre. La separación de este elemento emplea una técnica operativa convencional como es la extracción líquido-líquido. En el caso que en la disolución de lixiviación aparecieran otros metales, como el molibdeno, se pueden utilizar además de la mencionada, otras operaciones convencionales (cambio de ion, etc.) para separar y recuperar a éstos. El orden y número de estas etapas no son esenciales y se pueden variar según la composición del material de partida. La obtención del cobre se realiza mediante una técnica operativa convencional como es la electroobtención.

Como se ha mencionado, la separación del cobre se lleva a cabo mediante una etapa de extracción líquido-líquido (etapa C), que emplea agentes de extracción de tipo ácido, que formen preferentemente con el cobre compuestos tipo quelato, por ejemplo las oximas comerciales LIX 860 y ACORGA M5640 (LIX es una marca registrada de la firma Henkel y ACORGA es una marca registrada de Zeneca).

La extracción de cobre con estos agentes de extracción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 15 y 50°C y un tiempo de residencia comprendido entre 2,5 y 10 minutos; además, el agente de extracción se diluye en un diluyente orgánico alifático y/o aromático, como el queroseno.

La reacción de extracción del metal genera una disolución acuosa en la que la concentración de ácido, por ejemplo ácido sulfúrico, es equivalente a la del cobre extraído según la estequiometría de la reacción [4], esta fase acuosa (L2) se llevaría a una etapa de acondicionamiento (etapa F) donde se recuperarían otros metales de interés y se regenera el ácido sulfúrico.

La fase orgánica cargada con cobre (L3) se lleva a una etapa de reextracción (etapa D) donde este metal se reextrae con una disolución ácida sulfúrica (L5), preferentemente electrolito de retorno. De esta etapa de reextracción se obtiene una disolución orgánica regenerada (L4) que se recircula a otra etapa de extracción, y una disolución acuosa cargada con cobre (L6), denominada electrolito de avance, que es la que alimenta la etapa de obtención de cobre mediante una operación electrolítica denominada electroobtención.

En esta etapa de electroobtención (etapa E), la fase acuosa L6 alimenta las celdas electrolíticas. En estas celdas, se disponen los ánodos, preferentemente insolubles, y los cátodos, preferentemente de cobre metálico, en forma alternada. La disolución L6 presenta concentraciones comprendidas entre 40 y 65 g/L Cu²⁺ y 140 y 170 g/L H₂SO₄, mientras que la disolución acuosa L5 contiene entre 30 y 40 g/L Cu²⁺ y 150 y 180 g/L H₂SO₄. Como consecuencia de esta operación,

parte del cobre presente en la disolución L6 se deposita en el cátodo como cobre metálico, obteniéndose al final de la misma, preferentemente cada siete días, cátodos de cobre puro (99,999% Cu) (PF).

Descripción de la figura

Figura única.- Diagrama de flujo simplificado del proceso.

Etapa A: lixiviación del material de partida

Etapa B: recogida de los vapores nitrosos y/o nítricos (NO_x) en una torre de absorción y su transformación en ácido nítrico.

Etapa C: extracción líquido-líquido.

Etapa D: etapa de reextracción.

Etapa E: etapa de electroobtención.

Etapa F: etapa de acondicionamiento donde se recuperan los metales de interés y se regenera el ácido sulfúrico.

Ejemplo n° 1

Se partió de un concentrado de calcopirita (CuFeS₂) que presentaba la composición que se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Elemento	% (en peso)
Cu	30,8
Fe	27,7
Mo	0,45

15 gramos de esta materia prima se lixiviaron con 150 cm³ de una disolución acuosa que contenía 138 gramos de ácido sulfúrico concentrado y 15 gramos de nitrato sódico. La pulpa formada se agitó en un reactor a 60°C y presión atmosférica durante cuatro horas. Se separó por filtración un residuo y una disolución cuya composición se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2

Elemento	g/L
Cu	16,7
Fe	1,7
Mo	0,3

Ejemplo n° 2

Se partió de una chatarra cuprífera con un contenido mayor del 99% en el metal. 5 gramos de la misma se lixiviaron con 150 cm³ de una disolución acuosa que contenía 138 gramos de ácido sulfúrico concentrado y 35 gramos de nitrato sódico. La mezcla de reacción se agitó en un reactor a 60°C y presión atmosférica durante seis horas. Se separó por filtración una disolución que contenía 16,7 g/L de cobre.

Ejemplo n° 3

Se tomaron 30 cm³ de una disolución acuosa de pH 2 que contenía 2 g/L Cu²⁺, éstos se llevaron a un reactor termostatzado a 25°C poniéndose en contacto con 30 cm³ de una fase orgánica de

ACORGA M5640 al 10% v/v en queroseno. La mezcla se agitó durante 5 minutos, dejando a continuación separar las fases. Como consecuencia

de esta operación se obtuvo una disolución acuosa que contenía 0,03 g/L de cobre y una fase orgánica cargada con 1,97 g/L de este elemento.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de cobre electrolítico a partir de materiales base cobre, **caracterizado** por la lixiviación del material con una mezcla de ácido sulfúrico y una sal nitrato, que genera "in situ" un medio oxidante, y recuperación y obtención del cobre de la disolución mediante extracción líquido-líquido y electroobtención.

2. Procedimiento según la reivindicación 1 que se **caracteriza** porque el material a tratar puede estar impurificado por otros elementos metálicos o no metálicos.

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque la etapa de lixiviación se lleva a cabo con una disolución acuosa de ácido sulfúrico y una sal nitrato, con concentraciones comprendidas entre 245 y 985 gramos de H_2SO_4

(concentrado) y 65 y 535 gramos de una sal nitrato por litro de disolución, temperatura comprendida entre 20 y 100°C, presión atmosférica y tiempos de reacción comprendidos entre 2 y 6 horas.

4. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3 **caracterizado** porque la separación y obtención del cobre a partir de la disolución de lixiviación se lleva a cabo mediante la secuencia extracción líquido-líquido y electroobtención.

5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3 y 4 que se **caracteriza** porque permite la inclusión de etapas adicionales, encaminadas a la separación y recuperación de distintas especies metálicas o no metálicas que estén presentes en el material de partida, a mejorar la eficiencia de las etapas de disolución, separación y obtención del cobre y a la regeneración de las distintas disoluciones o reactivos empleados en estas etapas.

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

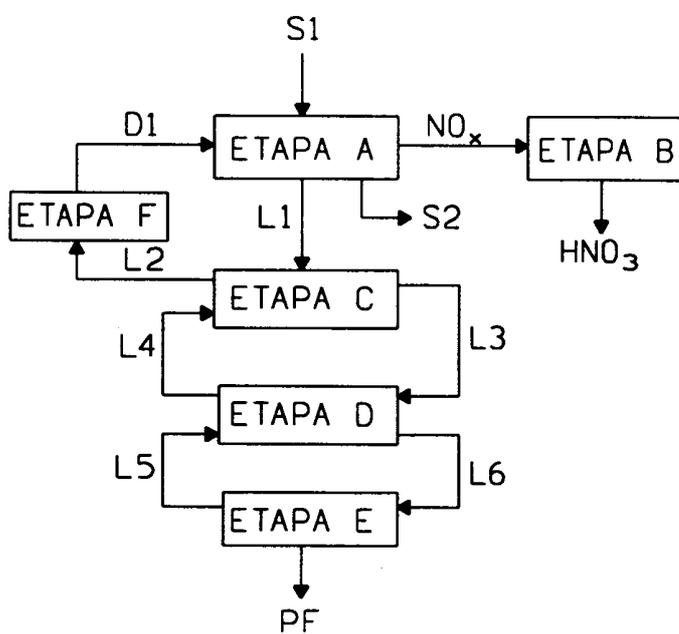


FIGURA UNICA



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ ES 2 169 971

⑫ N.º solicitud: 009902170

⑬ Fecha de presentación de la solicitud: **01.10.1999**

⑭ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑮ Int. Cl.⁷: C25C 1/12

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 4478698 A (WILKOMIRSKY et al.) 23.10.1984, figura 1.	1-5
A	WO 9424334 A (MAGMA COPPER CO.) 27.10.1994, página 4, líneas 6-19.	1-5
A	US 4256553 A (BACZEK et al.) 17.03.1981, reivindicaciones 1,9,17.	1-5
A	US 3853724 A (WOJCIK et al.) 10.12.1974, resumen; ejemplo 1.	1-5

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe

19.06.2002

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1