

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 114 444**

21 Número de solicitud: 9501420

51 Int. Cl.<sup>6</sup>: C22B 7/00

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **14.07.95**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.05.98**

Fecha de concesión: **29.03.99**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **01.07.99**

45 Fecha de publicación del folleto de patente: **01.07.99**

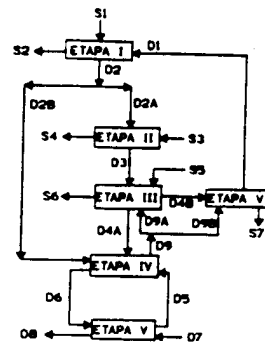
73 Titular/es:  
**Consejo Superior Investigaciones Científicas  
C/ Serrano, 117  
28006 Madrid, ES  
Universidad de Santiago de Chile**

72 Inventor/es: **Alguacil Priego, Francisco José;  
Navarro Donoso, Patricio;  
Gómez Coedo, Aurora;  
Magne Ortega, Luis;  
Dorado López, María Teresa y  
Simpson Alvarez, Jaime**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de cobre de residuos metalúrgicos oxidados.**

57 Resumen:  
Procedimiento para la recuperación de cobre a partir de residuos metalúrgicos oxidados mediante una lixiviación con una disolución de hidróxido amónico, que permite la formación de los complejos amoniacales de cobre (II) y separación de este metal de la disolución fértil que se obtiene mediante cementación (con hierro o cinc) o mediante extracción con disolventes (con agentes de extracción ácidos), regenerándose la disolución de lixiviación por neutralización de ácido producido en la extracción del cobre con el amoníaco del complejo metálico.



ES 2 114 444 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el artº 37.3.8 LP.

## DESCRIPCION

Procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de cobre de residuos metalúrgicos oxidados.

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se encuadra en los sectores de tecnología química y tecnología de materiales.

**Estado de la técnica**

10 La naturaleza de las operaciones de obtención de cobre por métodos pirometalúrgicos da lugar a la formación de ciertos residuos, encontrándose entre estos los polvos de fundición, también llamados polvos Cottrell, que por su carácter y composición, contenido elevado en cobre, presencia de especies sulfuradas oxidadas (óxidos y/o sulfatos), y contenidos variables de otros metales, algunos de ellos considerados  
15 como tóxicos, hace conveniente su tratamiento para recuperar el valor metálico principal, en este caso el cobre, y también eliminar o disminuir el problema de su eventual almacenamiento.

Dadas estas características, una posible vía para el beneficio de estos residuos metalúrgicos consiste en un procedimiento hidrometalúrgico de los mismos. En particular empleando disoluciones de hidróxido amónico como agente de lixiviación con una alta selectividad respecto al cobre presente en estos mate-  
20 riales metálicos.

El procedimiento objeto de la presente patente de invención sigue esta vía y consiste en someter a estos residuos metalúrgicos a un tratamiento que incluya varias etapas esenciales. A pesar de que una  
25 parte de estas etapas, consideradas aisladamente, son conocidas, al unirse adecuadamente constituyen un proceso nuevo, permitiendo la separación y recuperación del cobre contenido en estos materiales. La presente invención reivindica, de una forma particular, la utilización de las disoluciones de hidróxido amónico, como medio lixivante del cobre en estos materiales metálicos, por la facilidad con que este agente de lixiviación puede ser regenerado.

30 **Descripción de la invención**

La presente invención describe un procedimiento para la recuperación de cobre a partir de residuos metalúrgicos oxidados, como los polvos de fundición de cobre, mediante una lixiviación con una diso-  
35 lución de hidróxido amónico, que da lugar a la formación de los correspondientes complejos amoniacaes de cobre y separación de este metal de la disolución fértil obtenida mediante una etapa de cementación con hierro o cinc metálicos, mediante una etapa de extracción con disolventes con agentes de extracción de tipo ácido o por una combinación de ambas etapas. En el caso de la extracción con disolventes la acidez generada en el proceso de extracción del cobre, se neutraliza por el amoníaco liberado en la propia  
40 reacción y se regenera la disolución de hidróxido amónico. El cobre que ha pasado a la fase orgánica se reextrae de la misma aprovechando el ácido sulfúrico que se obtiene en la electrólisis del metal.

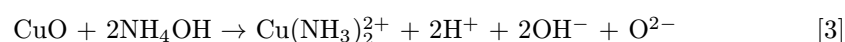
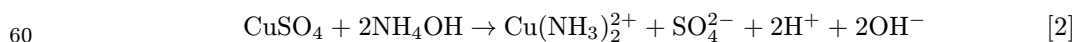
El tratamiento hidrometalúrgico está constituido por un conjunto de etapas que unidas forman un  
45 circuito cerrado. Con el primer bloque se consigue la solubilización del cobre contenido en el residuo metalúrgico, en forma de complejos amoniacaes. En el segundo bloque se realiza el tratamiento de la disolución fértil, recuperándose el cobre disuelto y regenerándose la disolución de lixiviación, por lo que se cierra el circuito.

**Descripción detallada de la invención**

50 En la presente invención se aprovecha, no solo el efecto lixivante del hidróxido amónico, sino también la propiedad del catión amonio de disociarse y dar los protones necesarios para la lixiviación de las especies cupríferas oxidadas, especialmente los óxidos, produciendo a la vez amoníaco, que compleja al cobre:



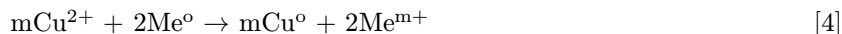
Este hecho hace que al lixiviar el material metálico o residuo metalúrgico a beneficiar tengan lugar una reacciones como:



En las reacciones [2] y [3] y para simplificar el ajuste de la estequiometría se ha escrito la correspondiente reacción como si solo se formara el complejo de diamincobre, cuando en la práctica se pueden formar los complejos de fórmula general  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ , donde n puede tomar el valor de 1 a 6.

5 Una vez solubilizado el cobre del material metálico y después de los tratamientos convencionales de filtración, etc., y alguno específico que se expondrá adelante, el cobre se separa de la disolución fértil mediante cementación, extracción con disolventes o una combinación de ambas operaciones.

En el caso de emplear la cementación, se utilizan como agentes cementantes hierro o cinc metálicos, 10 la reacción general que tiene lugar es:

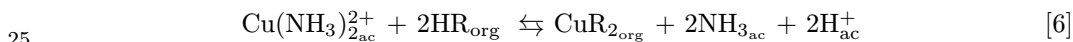


Si se utiliza la extracción con disolventes, se emplean como agentes de extracción reactivos de tipo 15 ácido, presentando en este caso la particularidad de que esta operación no necesita de la adicción de un agente neutralizante externo al sistema, ya que esta operación la lleva a cabo el amoníaco unido al metal.

En el método convencional de extracción, la reacción de extracción de cobre sería:

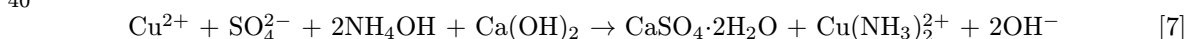


en el método propuesto en esta patente de invención la reacción sería:



Mientras que con el procedimiento convencional se hace necesario añadir un neutralizante que suministre los iones  $\text{OH}^-$  necesarios para neutralizar los protones producidos en la reacción, en este proceso el neutralizante es el amoníaco del propio complejo amoniacal de cobre, formado según las reacciones 30 [2] y [3]. El agente de lixiviación se regenera en la reacción de extracción [6] para poder ser utilizado nuevamente. En las reacciones [5] y [6], HR representa el agente de extracción ácido, asimismo en la reacción [6] y para facilitar el ajuste de la misma se ha escrito la reacción como si el complejo amoniacal de cobre predominante fuera el  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ .

35 Otra ventaja obtenido con este proceso es que debido al pH neutro-alcálico de la disolución, el hierro y la mayor parte de los metales contenidos en el material de partida quedan en el residuo insoluble. El ión sulfato que no afecta desfavorablemente ni a la lixiviación ni a la cementación ni a la extracción con disolventes, debe eliminarse en alguna etapa del proceso para evitar su acumulación, esta eliminación se consigue fácilmente mediante el empleo de óxido o hidróxido de calcio:



Se describe a continuación el procedimiento objeto de la presente invención, haciendo referencia a la 45 figura única, que es un diagrama de flujo simplificado del mismo.

La etapa de lixiviación (etapa I) del residuo metalúrgico (S1) puede realizarse en una sola etapa a temperaturas comprendidas entre 15 y 100°C, preferentemente 25°C, presión atmosférica o una presión inferior a 5 atmósferas, preferentemente presión atmosférica, y con un tiempo de residencia comprendido entre media hora y cuatro horas, preferiblemente una hora. La lixiviación se lleva a cabo con una disolución de hidróxido amónico (D1) que contenga preferentemente una concentración entre 1 y 250 gramos 50 de  $\text{NH}_3$  por 1000  $\text{cm}^3$  de disolución.

En el caso de emplear exclusivamente la extracción con disolventes para la separación del cobre, la relación de pulga o la concentración del agente de lixiviación en la disolución de hidróxido amónico debe ser la adecuada para asegurar la formación de al menos el complejo de diamincobre (II) y así no tener deficit de amoníaco para neutralizar los protones producidos en el proceso de extracción del metal. Por otro lado esta situación se puede también obviar si se precipitan los sulfatos antes de la operación de extracción, puesto que esta precipitación produce amoníaco según se muestra en la reacción [7].

60 Como resultado de esta operación de lixiviación se obtiene una disolución (D2), que fundamentalmente contiene cobre, y un residuo (S2). Tras una separación sólido-líquido, la disolución de lixiviación cargada pasa a una serie de etapas donde se recupera el cobre y a la vez se regenera la disolución de

ataque, que queda en condiciones de ser empleada en otra operación de lixiviación.

Al llevar a cabo la lixiviación con disoluciones de hidróxido amónico, debido a la naturaleza de éstas, se obtienen disoluciones muy puras. Esta pureza se refiere a elementos como el hierro, cuya solubilización no es deseable ya que su presencia puede complicar el tratamiento posterior de la disolución de lixiviación. Dada la presencia importante de este y otros elementos en los residuos metalúrgicos que se desean tratar, esta característica del procedimiento presenta una gran ventaja.

El hierro, que suele ser la impureza más importante, al ser atacado pasa inmediatamente al residuo sólido. Si está presente como hierro (II), se disuelve muy parcialmente para formar los complejos amoniacales  $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ , aunque rápidamente estos se descomponen formando hidróxido de hierro (III) y pasando este al residuo sólido.

El tratamiento de la disolución de lixiviación para la separación y recuperación del cobre, eliminación de las impurezas y regeneración de la disolución de hidróxido amónico, se lleva a cabo en una serie de etapas sucesivas, en las que se emplean técnicas convencionales de cementación, extracción con disolventes, etc. El orden y empleo de estas etapas no es esencial y se puede variar tanto uno como otro, adaptándose en cada caso a la naturaleza, composición y leyes del material a tratar. El presente procedimiento de invención se caracteriza porque utiliza amoníaco en alguna de estas etapas, facilitándose la separación de cobre y de otras impurezas al neutralizar el ácido que se genera en alguna de estas etapas. En el diagrama de flujo que se da en la figura única, las etapas, II, III, IV, V y VI representan una de las posibles secuencias de separación y recuperación del cobre, eliminación de impurezas y regeneración de la disolución de ataque. Esta secuencia corresponde a una de las variantes preferidas para el tipo de material de partida considerado en esta descripción ilustrada del procedimiento.

La disolución obtenida, si contiene más de 2 g/l de cobre (D2A), pasa a una etapa de cementación (etapa II) con hierro o cinc metálicos. El agente de cementación (S3) se adiciona a la disolución de lixiviación, que se mantiene a una temperatura comprendida entre 15 y 50°C, manteniendo la reacción entre 15 minutos y una hora. Aunque el tamaño de partícula del agente de cementación no es fundamental en la etapa, cuanto mayor sea éste mayor será el tiempo de residencia en esta etapa.

El producto sólido (S4) de la operación se filtra, lava y seca, dando lugar a un cemento constituido mayoritariamente por cobre. El filtrado (D3) obtenido de la operación de cementación se trata para eliminar el sulfato del mismo, eliminar otras posibles impurezas y regenerar la disolución de lixiviación, o bien después de eliminar los sulfatos pasar a una operación de extracción con disolventes para recuperar el cobre residual.

La etapa de eliminación de los sulfatos (etapa III), se hace por precipitación de estos como  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (S6), mediante adición de óxido de calcio (II), hidróxido de calcio (II) u otro agente precipitante (S5) de este anión. Esta etapa permite compensar además el déficit de amoníaco que pudiera existir en el proceso y regenerar la disolución de lixiviación. De esta etapa se obtendría o una disolución acuosa (D4A) que se llevaría a una operación de extracción con disolventes, o una disolución (D4B) que se llevaría a una etapa (etapa VI) donde se eliminarían las posibles impurezas (S7) y se regeneraría la disolución de ataque (D1) del residuo metalúrgico.

La disolución (D4A) resultante de la etapa anterior (etapa III), o bien la disolución (D2B), resultante de la operación de lixiviación, si contiene menos de 2 g/l de cobre, pasa a ser tratada en un circuito de extracción con disolventes empleando agentes de extracción de tipo ácido. En la reacción de extracción se genera una concentración de ácido equivalente a la del metal extraído, la neutralización de este ácido por el amoníaco del complejo metálico desplaza completamente el equilibrio de extracción con lo que se favorece la reacción.

La etapa de extracción de cobre (etapa IV) se puede realizar empleando preferentemente agentes de extracción ácidos tales como oximas (por ejemplo los productos comerciales LIX 860 y Acorga PT5050), oxinas (por ejemplo el producto comercial Kelex 100), ácidos alquilfosfóricos (por ejemplo el producto comercial DP-8R), ácidos alquilfosfónicos (por ejemplo el producto comercial PC-88A), ácidos alquilfosfínicos (por ejemplo el producto comercial Cyanex 272), ácidos mono y ditioalquilfosfínicos (como los productos Cyanex 302 y Cyanex 301), etc. LIX es una marca registrada por Henkel Corp., Acorga es una marca registrada por ICI, Kelex es una marca registrada por Sherex, Cyanex es una marca registrada por American Cyanamid, y DP-8R y PC-88A son productos comerciales registrados por Daihachi Chemical.

La extracción de cobre con estos agentes de extracción se lleva a cabo a una temperatura comprendida

## ES 2 114 444 B1

entre 15 y 45°C, un tiempo de residencia comprendido entre 5 y 20 minutos y disolviendo el agente de extracción en un diluyente orgánico alifático y/o aromático, por ejemplo el n-decano. La fase orgánica cargada con cobre pasaría a la etapa de reextracción (etapa V) donde se recuperaría el cobre empleando una disolución ácida, preferentemente electrólito de retorno, aunque se podría aplicar otra técnica de reextracción. En el diagrama de flujo de la figura única, la fase orgánica regenerada corresponde a (D5), la fase orgánica cargada con cobre a (D6), la disolución ácida de reextracción a (D7) y la disolución acuosa cargada que va a la recuperación del metal por electrólisis a (D8).

El refinado (D9A) obtenido de la operación de extracción, prácticamente exento de cobre, se llevaría a una etapa de eliminación de sulfatos como se ha descrito anteriormente, y/o se llevaría (D9B) a continuación a una etapa (etapa VI) donde se eliminarían las impurezas (S7) y se regeneraría la disolución de lixiviación (D1). El número de estas etapas y la secuencia de las mismas no es esencial y se adaptaría a la composición de la disolución.

Ejemplo n° 1

Se partió de un residuo metalúrgico (polvo de fundición de cobre) que presentaba la composición, en cuanto a los elementos más representativos, que se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Elemento	Cu	Fe	Mo	Pb
%	24,5	14,0	0,45	0,08

10 gramos de este material se lixiviaron con 1000 cm<sup>3</sup> de una disolución de hidróxido amónico (244 g/l de NH<sub>3</sub>). La pulpa formada se agitó en un reactor a 25°C y presión atmosférica durante dos horas. Se separó por filtración un residuo y una disolución cuya composición se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2

Elemento	Cu	Fe	Pb	Zn	Mo	As	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
g/l	1,98	-	-	0,01	0,019	0,046	3,0	12,6

De la disolución obtenida se tomaron 50 cm<sup>3</sup> y se llevaron a un reactor termostatzado a 20°C, al que se le añadieron 50 cm<sup>3</sup> de una disolución orgánica de LIX 860 al 10% v/v en n-decano. Esta mezcla se agitó durante diez minutos, dejando a continuación separar las dos fases. En la Tabla 3 se dan las composiciones de las fases acuosas y orgánicas obtenidas.

TABLA 3

Elemento	Cu	Fe	Pb	Zn	Mo	As	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
F. Acuosa g/l	0,0005	-	-	0,003	0,003	0,039	3,1	11,9
F. Orgánica g/l	1,97	-	-	0,007	0,016	0,005	-	

40 cm<sup>3</sup> de la fase orgánica cargada con cobre se llevaron a un reactor termostatzado a 20°C y se añadieron 40 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa que contenía 190 g/l de ácido sulfúrico. La mezcla se agitó durante cinco minutos, dejando separar las fases. La composición de estas fases se muestra en la Tabla 4.

# ES 2 114 444 B1

TABLA 4

Elemento	Cu	Zn
F. Acuosa, g/l	1,6	0,007
F. Orgánica, g/l	0,37	-

5

10 Ejemplo n° 2

Se partió del residuo metalúrgico cuya composición se muestra en la Tabla 1. 100 gramos del mismo se lixiviaron con 1000 cm<sup>3</sup> de una disolución de hidróxido amónico que contenía 1,04 g/l de NH<sub>3</sub>. La pulpa formada se agitó en un reactor a 25°C a presión atmosférica durante treinta minutos. De esta operación se obtuvo un residuo y una disolución cuya composición se muestra en la Tabla 5.

15

TABLA 5

Elemento	Cu	Fe	Pb	Zn	Mo	As	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
g/l	19,1	1,0	-	0,10	-	0,040	38,0	3,9

20

700 cm<sup>3</sup> de la disolución obtenida se llevaron a un reactor añadiéndose 12 gramos de polvo de hierro, manteniéndose una agitación suave a 30°C durante quince minutos. Se separó, a continuación, por filtración un cemento que lavado y seco presentaba la composición que se muestra en la Tabla 6, asimismo se obtuvo una disolución cuya composición se muestra en esta misma Tabla.

25

TABLA 6

Elemento	Cu	Fe	Pb	Zn	Mo	As	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
Cemento %	81,0	13,1	-	0,04	-	1,1	-	
Disolución g/l	6,0	14,5	-	0,09	-	0,035	37,4	3,7

30

35

500 cm<sup>3</sup> de la disolución obtenida anteriormente se trataron, para precipitar los sulfatos contenidos en la misma, con una lechada de cal que contenía 20 gramos de CaO y 0,1 gramos de ácido cítrico. Tras separar por filtración el precipitado formado se obtuvo una disolución cuya composición se muestra en la Tabla 7.

40

TABLA 7

Elemento	Cu	Fe	Pb	Zn	Mo	As	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	pH
g/l	0,002	0,003	-	0,002	-	0,03	3,0	10,6

45

50

Se observa que ha precipitado una parte importante de los sulfatos contenidos en la disolución.

55

60

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación de cobre de residuos metalúrgicos oxidados, **caracterizado** por la lixiviación de éstos con disoluciones que contienen hidróxido amónico que permite  
5 formar los correspondientes complejos amoniacales de cobre (II). De la disolución se separa y recupera el cobre por procedimientos convencionales, esencialmente cementación (con hierro o cinc) o extracción con disolventes (con agentes de extracción de tipo ácido), en este último caso se neutraliza con amoníaco el ácido producido en la extracción de cobre, y regenerando la disolución de lixiviación.

10 2. Procedimiento según la reivindicación 1 que se **caracteriza** porque el material a tratar puede ser una mezcla de óxidos-sulfatos-sulfuros de cobre, aunque se encuentren impurificados por otros elementos metálicos o no metálicos.

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 **caracterizado** porque la lixiviación se realiza entre 15 y 100°C, presión inferior a 5 atmósferas y empleando como agente de lixiviación una disolución de hidróxido amónico, siendo la concentración de amoníaco en la misma superior a 1,0 g/l.

20 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3 **caracterizado** porque la separación y recuperación de cobre de la disolución de lixiviación se lleva a cabo mediante cementación (con hierro o cinc), con extracción con disolventes (empleando agentes de extracción de tipo ácido) o mediante una combinación de ambas.

25 5. Procedimiento según 1, 2, 3 y 4 **caracterizado** porque en el tratamiento de la disolución obtenida en la lixiviación para la separación y recuperación del cobre disuelto se emplea amoníaco para neutralizar el ácido que se genera en estas separaciones.

30 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5 que se **caracteriza** porque permite la inclusión de etapas adicionales y/o intermedias, encaminadas a la recuperación del cobre, a la recuperación de otras especies metálicas presentes en el material de partida y a la regeneración de la disolución de lixiviación.

35

40

45

50

55

60

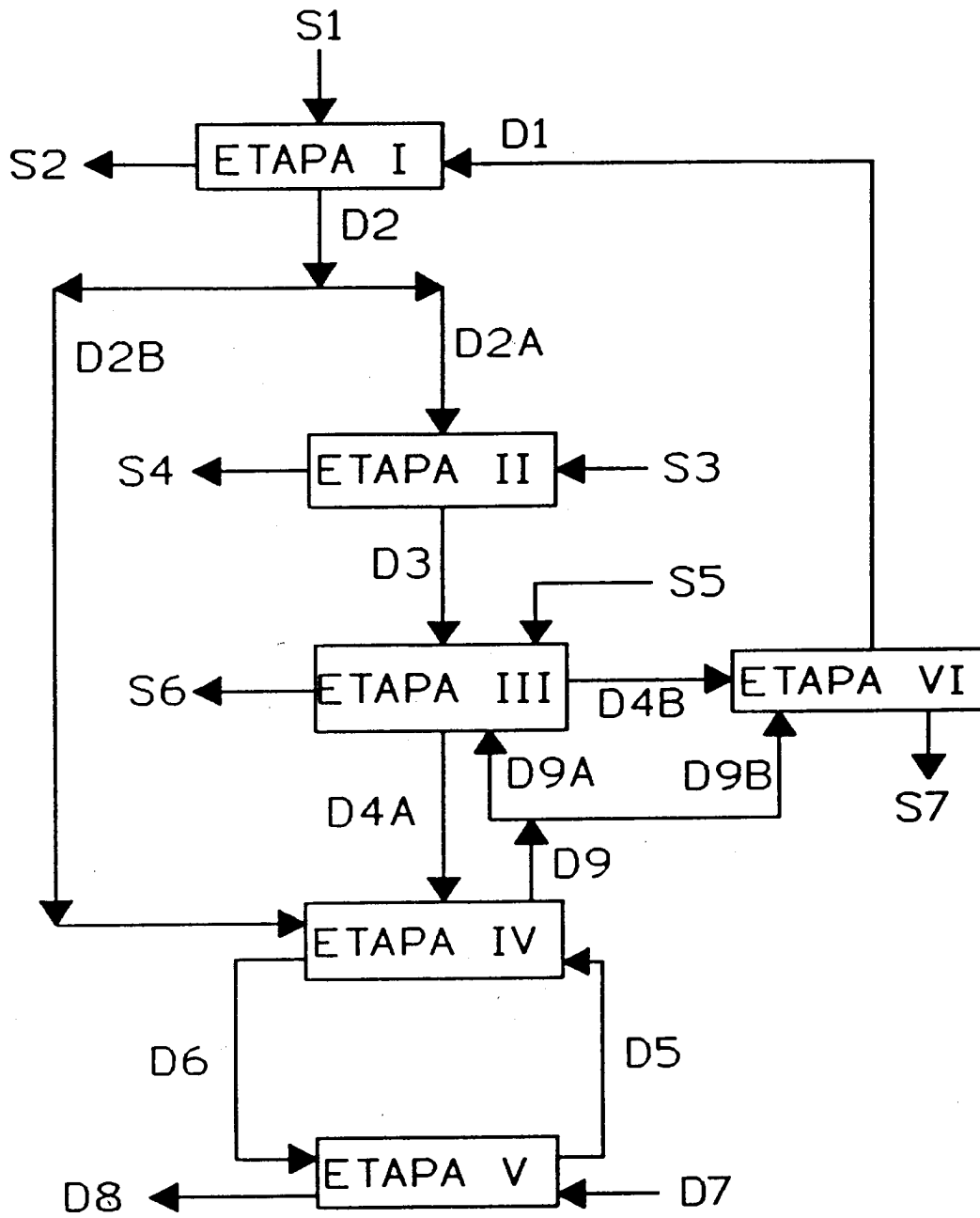


FIGURA UNICA





INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.<sup>6</sup>: C22B 7/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US-3574541-A (D.O. HINES) 13.04.1971 * Todo el documento *	1-6
A	EP-564401-A (DOWA IRON POWDER Co.) 06.10.1993 * Resumen *	1-6
A	US-4322390-A (TOLLEY et al.) 30.03.1982 * Reivindicaciones *	1-6
A	US-3929598-A (STERN et al.) 30.12.1975 * Resumen *	1-6
A	WO-9100931-A (CSIC) 24.01.1991 * Todo el documento *	1-6

**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**

31.03.98

**Examinador**

J. García-Cernuda Gallardo

**Página**

1/1