

①9

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 123 410**

②1 Número de solicitud: 009600160

⑤1 Int. Cl.⁶: C22B 15/00

①2

PATENTE DE INVENCION

B1

②2 Fecha de presentación: **24.01.1996**④3 Fecha de publicación de la solicitud: **01.01.1999**Fecha de concesión: **25.06.1999**④5 Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.1999**④5 Fecha de publicación del folleto de patente:
01.12.1999⑦3 Titular/es:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Serrano, 117
28006 Madrid, ES
Universidad Santiago de Chile,
Universidad Politécnica Madrid**⑦2 Inventor/es: **Alguacil Priego, Francisco José;
García, Jesús Alonso;
Magne Ortega, Luis;
Gómez Coedo, Aurora;
Navarro Donoso, Patricio;
Dorado López, María Teresa;
Simpson Alvarez, Jaime y
Enriquez Berciano, José Luis**⑦4 Agente: **No consta**⑤4 Título: **Procedimiento para la recuperación de cobre mediante lixiviación de materiales metálicos oxidados con disoluciones de carbonato de amonio.**

⑤7 Resumen:

Procedimiento para la recuperación de cobre mediante lixiviación de materiales metálicos oxidados con disoluciones de carbonato de amonio.

Procedimiento para la recuperación de cobre a partir de materiales metálicos oxidados mediante una lixiviación con una disolución de carbonato de amonio, que da lugar a la formación de los complejos amoniacales de cobre (II) y separación de este metal de la disolución de lixiviación obtenida mediante cementación (con hierro o cinc), extracción con disolventes (con agentes de extracción de tipo ácido y/o formadores de compuestos tipo quelato) o mediante una combinación de ambas operaciones, la disolución de lixiviación se regenera por la neutralización del ácido producido en la extracción del cobre con el amoníaco que se libera en el proceso de separación del metal.

ES 2 123 410 B1

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

DESCRIPCION

Procedimiento para la recuperación de cobre mediante lixiviación de materiales metálicos oxidados con disoluciones de carbonato de amonio.

5 Sector de la técnica

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

10 Estado de la técnica

Debido a la naturaleza de las operaciones de producción de cobre mediante procedimientos pirometalúrgicos, se obtienen una serie de productos secundarios, que normalmente se consideran residuos, y que como los polvos de fundición se recogen a la salida de los gases de los hornos.

Estos polvos, que están fundamentalmente constituidos por materiales metálicos oxidados (óxidos, sulfatos, etc.), presentan en su composición una serie de elementos metálicos, algunos de ellos considerados como tóxicos, por lo que su almacenamiento o recirculación al proceso de fundición se ve penalizado por las cada vez más restrictivas regulaciones medio ambientales o por el mismo proceso metalúrgico.

Sin embargo, la elevada presencia de cobre en estos polvos de fundición, 20-30% y en algunos casos hasta un 70%, hace interesante su utilización para la recuperación de este metal por un procedimiento hidrometalúrgico. En particular empleando disoluciones de carbonato de amonio como agente de lixiviación con una alta selectividad respecto al cobre presente en estos residuos metalúrgicos.

El procedimiento objeto de la presente patente de invención sigue esta vía, que consiste en someter a estos materiales metalúrgicos de carácter oxidado a un tratamiento que incluya varias etapas esenciales. Algunas de estas etapas, consideradas aisladamente, son conocidas, pero al unirse adecuadamente constituyen un proceso nuevo que permite la separación y recuperación del cobre contenido en estos polvos de fundición. En la presente invención se reivindica, de forma particular, el empleo de disoluciones de carbonato de amonio, como medio para lixiviar el cobre en estos materiales metálicos, por la facilidad con que este agente de lixiviación se puede regenerar.

35 Descripción de la invención

La presente invención describe un procedimiento para la recuperación de cobre y eventualmente de otros metales de interés, a partir de materiales metálicos con base oxidada, como los polvos de fundición de cobre, mediante una lixiviación con una disolución de carbonato de amonio, que solubiliza al cobre por ejemplo mediante la formación de los correspondientes complejos amoniacaes de este metal y separación del mismo de la disolución fértil que se obtiene mediante una etapa de cementación, mediante una etapa de extracción con disolventes o por una combinación de ambas etapas. Como agentes cementantes se pueden emplear, entre otros, hierro o cinc ambos en forma metálica. Como agentes de extracción con disolventes se pueden emplear agentes de extracción de tipo ácido y/o formadores de compuestos tipo quelato, pudiéndose neutralizar la acidez que se genera en el proceso de extracción del metal por el amoniaco generado en la propia reacción de extracción, regenerándose el agente de lixiviación. El cobre extraído en la fase orgánica se reextrae de la misma con electrólito de retorno (ácido sulfúrico) que se obtiene en la electrólisis del metal.

El procedimiento hidrometalúrgico está constituido por una serie o conjunto de etapas que unidas forman un circuito cerrado. En el primer bloque de estas etapas se consigue solubilizar al cobre como complejos amoniacaes del metal. Con el segundo bloque se lleva a cabo el tratamiento de la disolución fértil y se recupera el cobre a la vez que se regenera la disolución de lixiviación, de esta forma se cierra el circuito.

55 Descripción detallada de la invención

La presente invención aprovecha junto al alto contenido en cobre de estos materiales metálicos de carácter oxidado (como los polvos de fundición), no solo el efecto lixivante del carbonato de amonio, sino también la característica del ion amonio capaz de disociarse en NH_3 y H^+ , los protones son necesarios para la lixiviación de ciertas especies cupríferas oxidadas, mientras que el amoniaco compleja al cobre.

Un ejemplo de las reacciones que tienen lugar en el proceso de lixiviación del polvo de fundición se

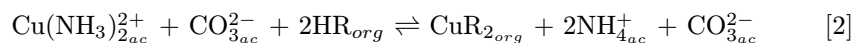
muestra en la ecuación [1]:



En esta ecuación y para simplificar el ajuste de la estequiometría, se ha escrito la reacción como si solo se formara el complejo de diamincobre (II), aunque en la práctica se pueden formar o existir varios complejos de fórmula general $\text{Cu}(\text{NH}_3)_n^{2+}$ donde n puede tomar normalmente el valor de 1 a 4.

Conseguida la solubilización del cobre del material de partida y después de los tratamientos convencionales de filtración, etc., el cobre se separa de la disolución de lixiviación mediante cementación, extracción con disolventes o una combinación de ambas operaciones. En el caso de la utilización de la extracción con disolventes, se emplean agentes de extracción de tipo ácido y/o formadores de compuestos tipo quelato, en este caso esta operación presenta la particularidad de que no se hace necesaria la adición de un neutralizante externo al sistema, ya que esta reacción la lleva a cabo el amoníaco complejoado al metal.

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



Según el procedimiento convencional, la extracción de cobre estaría representada por:



Así, según el procedimiento convencional (ecuación [3]) se hace necesario añadir un agente neutralizante que suministre los iones hidróxilo necesarios para neutralizar los protones producidos en la reacción. En el presente procedimiento el neutralizante es el amoníaco del propio complejo amoniacal del cobre (II), formado por ejemplo según la reacción [1]. El agente de lixiviación se regenera en la reacción [2] para poder ser utilizado de nuevo.

En las ecuaciones [2] y [3] HR representa la molécula del agente de extracción y ac y org las respectivas fases acuosas y orgánicas. Para facilitar el ajuste de la reacción, en la ecuación [2] se ha escrito la misma como si el complejo amoniacal del metal predominante fuera el $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$.

Otra ventaja obtenida con este proceso es que al realizarse la lixiviación con carbonato de amonio, debido a los valores de pH que se pueden alcanzar, se obtienen disoluciones puras en cuanto a la presencia de ciertos elementos, que quedan en el residuo, con lo que se facilita el tratamiento posterior de estas. Para evitar la acumulación excesiva de ion sulfato en el circuito, aunque la presencia del mismo no afecta desfavorablemente a ninguna de la etapas esenciales del proceso, éste se elimina fácilmente mediante el empleo de un agente precipitante (por ejemplo óxido o hidróxido de calcio).

A continuación se describe el procedimiento objeto de la presente invención, haciendo referencia a la figura única, que representa a un diagrama de flujo simplificado del mismo.

La operación de lixiviación (etapa A) del polvo de fundición (S1) se realiza en una etapa a temperaturas comprendidas entre 15 y 100°C, preferentemente presión atmosférica o una presión inferior a cinco atmósferas, preferentemente presión atmosférica y con un tiempo de residencia comprendido entre 30 minutos y cuatro horas, preferentemente una hora. La lixiviación se lleva a cabo con una disolución de carbonato de amonio (L1) que contenga preferentemente una concentración de éste comprendida entre 65 y 260 gramos por 1000 cm³ de disolución.

Si se emplea exclusivamente la extracción con disolventes para la separación del cobre, la relación de pulpa o la concentración del agente de lixiviación en la disolución de carbonato de amonio debe ser la adecuada para asegurar la formación de al menos el complejo de diamincobre (II), y así no tener defecto de amoníaco para neutralizar los protones que se producen en la reacción de extracción del metal. Esta situación también se puede evitar si se precipitan los sulfatos antes de la etapa de extracción ya que esta precipitación da lugar también a la formación de los complejos amoniacales de cobre (II). Como resultado de la operación de lixiviación se obtiene una disolución (L2), que fundamentalmente contiene cobre, y un residuo (S2) en el que junto al hierro se encuentran una serie de los elementos contenidos en el material

ES 2 123 410 B1

de partida. Estos se pueden recuperar, según sus respectivas leyes, de este residuo.

Después de 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 lixiviación que puede ser utilizada en una nueva etapa de lixiviación del material metálico.

Al llevar a cabo la lixiviación con disoluciones de carbonato de amonio, debido a la naturaleza de las mismas, se obtienen disoluciones muy puras en cuanto al cobre (metal más importante a recuperar). Esta pureza se refiere a elementos como el hierro, cuya solubilización no es deseable ya que su presencia puede dificultar el posterior tratamiento de la disolución fértil. Dada la presencia importante de este y otros elementos en estos residuos metalúrgicos, esta característica del procedimiento presenta una gran ventaja.

El hierro, que suele ser la impureza más importante, al ser atacado precipita y queda en el residuo sólido. Si está presente como Fe(II), se disuelve muy parcialmente para formar los complejos amoniacaes $\text{Fe}(\text{NH}_3)_n^{2+}$, aunque estos rápidamente se suelen descomponerse para formar un precipitado de hierro (III) y pasar al residuo sólido.

El tratamiento de la disolución fértil para la separación y recuperación del cobre, la eliminación de las impurezas y la regeneración de la disolución de carbonato de amonio, se lleva a cabo mediante una serie de etapas sucesivas, en estas etapas se emplean operaciones convencionales de extracción con disolventes, cementación, etc.

El orden y empleo de estas etapas no es esencial y se pueden variar tanto uno como otro, adaptándose en cada caso a la naturaleza, composición y leyes del residuo cuprífero a tratar. El presente procedimiento de invención se caracteriza porque utiliza amoníaco en alguna de estas etapas, con lo que se facilita la separación del cobre y otras impurezas al neutralizar el ácido que eventualmente se genera en alguna de estas etapas. En el diagrama de flujo que se muestra en la figura única, las etapas B, C, D y E representan una de las posibles secuencias para la separación y recuperación del cobre, la eliminación de las impurezas y la regeneración de la disolución de lixiviación. La secuencia que se presenta corresponde a una de las variantes preferidas para el tipo de material de partida considerado en esta descripción ilustrada del procedimiento.

Si la disolución fértil obtenida contiene más de 3 g/l de cobre (L2A), esta pasa a una etapa de cementación (etapa B) con cinc metálico por ejemplo. 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. Una vez separado mediante filtración el cemento de cobre (S4), se lava y seca quedando preparado para su eventual beneficio posterior. La disolución (L4) resultante de esta operación de cementación se trataría mediante una etapa (etapa E), que constaría de una serie de operaciones convencionales para separar y obtener el resto de los metales u otras especies no metálicas (S5) contenidas en la misma y acondicionar la disolución de carbonato de amonio (L1) antes de su recirculación a otra etapa de lixiviación. El número y secuencia de estas etapas no es esencial y se adaptaría a la composición de la disolución.

Si la disolución de lixiviación (L2B) contiene menos de 3 g/l de cobre, o bien la cementación de este metal no es completa y da lugar a una disolución (L3) en la que el cobre está presente en estos valores de concentración, la separación y recuperación de este metal se lleva a cabo mediante un circuito de extracción con disolventes que emplea agentes de extracción de tipo ácido y/o formadores de compuestos tipo quelato. En la reacción de extracción del metal se genera una concentración de ácido que es equivalente a la del cobre extraído, este ácido se neutraliza por el amoníaco del complejo metálico, esta neutralización desplaza completamente al equilibrio de extracción con lo que se favorece la reacción.

La extracción del cobre (etapa C) se puede llevar a cabo empleando agentes de extracción tales como derivados de la oxima (por ejemplo los productos comerciales LIX 984, Acorga PT5050 y MOC-45), derivados de la oxina (por ejemplo el producto comercial Kelex 100), β -dicetonas (por ejemplo el producto comercial LIX 54), ácidos alquilsulfónicos (por ejemplo el producto comercial DP-8R), ácidos alquilsulfónicos (por ejemplo el producto comercial PC-88A), ácidos alquilsulfónicos (por ejemplo el producto comercial Cyanex272), ácidos ditioalquilsulfónicos (como el producto comercial Cyanex: 301), ácidos monotioalquilsulfónicos (como el producto comercial Cyanex 302), etc.; LIX es una marca registrada por Henkel Corporation, Acorga es una marca registrada por ICI, MOC es una marca registrada por Allied Signal, 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.

ES 2 123 410 B1

La extracción de cobre con estos agentes de extracción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 15 y 50°C, un tiempo de residencia comprendido entre 5 y 1-0 minutos y disolviendo el agente de extracción en un diluyente orgánico aromático y/o alifático, por ejemplo queroseno. La fase orgánica cargada con cobre (L7) pasaría a una etapa de reextracción (etapa D) donde se recuperaría el cobre empleando una disolución ácida (L8), preferentemente electrolito de retorno, aunque se podría aplicar otra técnica de reextracción. De esta etapa de reextracción se obtendría una fase orgánica regenerada (L5) que se recircularía a otra etapa de extracción del cobre y una fase acuosa cargada (L9) de la que se obtendría el metal por un procedimiento electrolítico (electroobtención).

El refinado (L6) que se obtiene en la etapa de extracción, prácticamente sin cobre, se llevaría a una etapa (etapa E), que constaría de una serie de operaciones convencionales para separar y obtener los metales valiosos o las impurezas (S5) y se regeneraría la disolución de lixiviación (L1). El número de estas etapas y la secuencia de las mismas no es esencial y se adaptaría a la composición de esta disolución acuosa.

Ejemplo n° 1

Se partió de un polvo de fundición de cobre que presentaba la composición, en cuanto a los elementos metálicos más significativos, que se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

Elemento	Cu	Fe	Zn	Mo	Pb	As
%	24,5	14,0	0,15	0,45	0,08	0,90

10 gramos de este material metálico se lixiviaron con 1000 cm³ de una disolución acuosa que contenía 65 g/l de carbonato amónico. La pulpa se agitó en un reactor a 20°C y presión atmosférica durante una hora. Se separó por filtración un residuo y una disolución de pH 8,7 y cuya composición se muestra en la Tabla 2 en relación a los elementos más significativos.

TABLA 2

Elemento	Cu	Fe	Zn	Mo	Pb	As
g/l	1,98	0,04	0,008	0,03	-	0,03

Ejemplo n° 2

De la disolución obtenida en el ejemplo n° 1 y cuya composición se muestra en la Tabla 2, se tomaron 40 cm³ y se llevaron a un reactor termostatzado a 20°C, poniéndose en contacto con 40 cm³ de una fase orgánica de LIX 54 al 10% v/v en queroseno. La mezcla se agitó durante diez minutos, dejando a continuación que se separasen las fases. Como consecuencia de esta operación se obtuvo un refinado que contenía, entre otros metales, 0,02 g/l de cobre y pH 8,6 y una fase orgánica cargada con 1,96 g/l de cobre.

30 cm³ de esta fase orgánica cargada con cobre se llevaron a un reactor termostatzado a 20°C y se añadieron 30 cm³ de una disolución acuosa que contenía 170 g/l de ácido sulfúrico, la mezcla se agitó durante diez minutos, dejando separar las fases. Como consecuencia de esta operación se obtuvieron dos fases cuya composición se muestra en la Tabla 3.

ES 2 123 410 B1

TABLA 3

Elemento	Cu
Fase acuosa, g/l	1,92
Fase orgánica, g/l	-

5

10

Ejemplo n° 3

15 10 gramos del residuo metalúrgico cuya composición se muestra en la Tabla 1 se llevaron a un reactor termostatzado a 20°C y presión atmosférica y que contenía 1000 cm³ de una disolución de 260 g/l de carbonato amónico. La pulpa formada se agitó durante dos horas. Se separó por filtración un residuo y una disolución de pH 8,5 y cuya composición se muestra en la Tabla 4.

TABLA 4

Elemento	Cu	Fe	Zn	Mo	Pb	As
g/l	1,96	0,07	0,008	0,02	0,006	0,02

20

25

A 200 cm³ de la disolución de lixiviación obtenida en la etapa anterior se le adicionaron 4 gramos de polvo de cinc, el reactor se mantuvo con una agitación suave a 20°C durante una hora. Se separó, a continuación, por filtración un cemento que lavado y seco presentaba la composición que se muestra en la Tabla 5.

30

TABLA 5

Elemento	Cu	Zn	Otros
%	79,9	10,6	9,5

35

40

Ejemplo n° 4

45 Se partió del polvo de fundición cuya composición se muestra en la Tabla 1. 100 gramos de éste se lixiviaron con 1000 cm³ de una disolución acuosa que contenía 260 g/l de carbonato amónico. La pulpa resultante se agitó a 20°C en un reactor a presión atmosférica durante cuatro horas. De esta operación se obtuvo un residuo y una disolución de pH 8,5 cuya composición se muestra en la Tabla 6.

TABLA 6

Elemento	Cu	Fe	Zn	Mo	Pb	As
g/l	19,5	0,80	0,05	0,30	0,02	0,25

50

55

60

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de cobre mediante lixiviación de materiales metálicos oxidados con disoluciones de carbonato de amonio, **caracterizado** por la lixiviación de los mismos con disoluciones
5 que contienen carbonato de amonio que permite la formación de los correspondientes complejos amonia-
cales de cobre (II), de forma que este metal se separa y recupera de la disolución mediante procedimientos
convencionales, como cementación (con hierro o cine) o extracción con disolventes (empleando agentes
de extracción de tipo ácido y/o formadores de compuestos tipo quelato), regenerando la disolución de
lixiviación.

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

15 3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2 que se **caracteriza** porque la concentración de
carbonato amónico en la disolución de lixiviación del material metálico está comprendida entre 65 y 260
g/l.

20 4. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2 y 3 que se **caracteriza** porque la lixiviación se realiza
entre 15 y 100°C presión inferior a 5 atmósferas y un tiempo de reacción comprendido entre 30 minutos
y cuatro horas.

25 5. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, y 4 **caracterizado** porque la separación y recu-
peración del cobre de la disolución fértil se lleva a cabo mediante cementación, mediante extracción con
disolventes o mediante una combinación de ambas operaciones.

30 6. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4 y 5 que se **caracteriza** porque en el tratamiento
de la disolución obtenida en la etapa de lixiviación para la separación y recuperación del cobre disuelto,
se neutraliza el ácido que se genera en estas separaciones mediante el amoníaco que se libera en el propio
proceso de separación del metal.

35 7. Procedimiento según las reivindicaciones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 **caracterizado** porque permite la in-
clusión de etapas intermedias y/o adicionales, encaminadas a, la separación y recuperación del cobre y de
otras especies metálicas y no metálicas que estén presentes en el material de partida y a la regeneración
de la disolución de lixiviación.

40

45

50

55

60

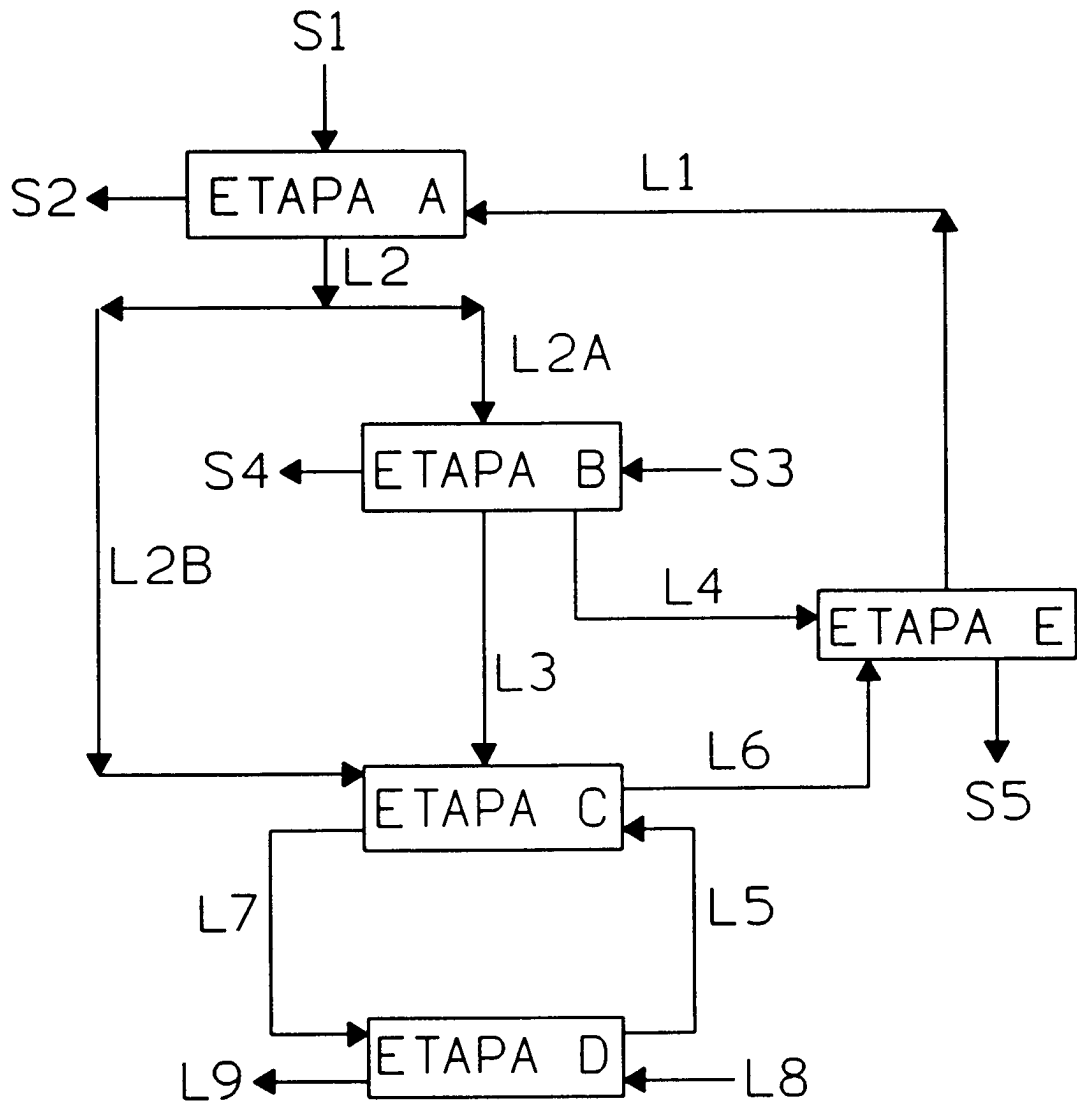


FIGURA UNICA



INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.⁶: C22B 15/00

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B: PROCESS METALLURGY AND D MATERIALS PROCESSING SCIENCE. Vol. 14b, nº 1, 01.03.1983, MATERIALS INFORMATION SOCIETY, US. Páginas 33-40, XP002015486 OUDENNE y FERRON: "Leaching kinetics of malachite in ammonium carbonate solutions". Página 34; página 37, columna izquierda y página 38.	1,3,4
X	METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS B: PROCESS METALLURGY AND D MATERIALS PROCESSING SCIENCE. Vol. 16b, nº 2, 01.03.1985, MATERIALS INFORMATION SOCIETY, US. Páginas 441-448, XP002015487, MENA y OLSON: "Leaching of chrysocolla with ammonia-ammonium carbonate solutions". Página 441, columna derecha; página 442, columna izquierda; página 445.	1,3,4
A	WO 9215713 A (ENVIRONCHIP TECHNOLOGIES LTD) 17.09.1992	
A	EP 434831 A (CSIC) 03.07.1991	

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 nº:

Fecha de realización del informe

01.12.98

Examinador

J. García-Cernuda Gallardo

Página

1/1