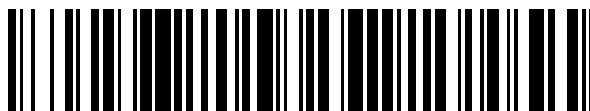


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 428**

51 Int. Cl.:

B22F 9/16 (2006.01)

C25C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.08.2007 PCT/FI2007/000200**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.02.2008 WO08017731**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2007 E 07803690 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2049290**

54 Título: **Método para la producción de polvo de metal**

30 Prioridad:

11.08.2006 FI 20060726

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

18.01.2017

73 Titular/es:

**OUTOTEC OYJ (100.0%)
Rauhalanpuisto 9
02230 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**HEIMALA, SEPPO y
RUONALA, MIKKO**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

ES 2 597 428 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

5 Método para la producción de polvo de metal

CAMPO DE LA INVENCION

10 La invención se refiere a un método para la lixiviación de un material que contiene un metal valioso y el precipitado de dicho metal valioso como un polvo fino cambiando el potencial electromecánico de un metal intermediario en la solución. En el método, una materia prima que contiene un metal valioso es lixiviada y el metal valioso se precipita por medio de soluciones de electrolito, que contiene al menos un metal intermediario o sustancia, cuyo potencial de reducción de la oxidación se explota en la lixiviación y precipitación del metal valioso. En la etapa de lixiviación el metal intermediario de la solución de electrolito se encuentra a alto grado de oxidación con el fin de lixiviar la materia prima. Con el fin de precipitar el metal valioso disuelto, otra solución de electrolito se añade a la solución en la etapa de precipitación, donde el metal intermediario o sustancia está a bajo grado de oxidación. Después de la etapa de precipitación, la solución que contiene el intermediario se lleva a la regeneración electrolítica, en la que parte del metal intermediario se oxida de nuevo en el espacio anódico a un alto valor potencial y parte se reduce en el espacio catódico a un valor bajo. El tamaño y las características del polvo fino que se genera se controlan en particular mediante el ajuste de las condiciones de precipitación

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

25 La producción de metales no ferrosos tales como el cobre y el níquel a partir de concentrado se produce por lo general en la primera etapa por pirometalurgia. El procesamiento de la mata de cobre formado en la primera etapa del tratamiento se continúa generalmente mediante más pirometalurgia hasta que el producto es un ánodo de cobre fundido, con un contenido en Cu del 99,9%, que se lleva a la refinación electrolítica para producir cátodos de cobre puro. La fabricación de productos de cobre se inicia con la fundición de un cátodo, después de lo cual el cobre fundido se puede moldear en la forma deseada, dependiendo el posterior procesamiento de los productos que vayan a ser fabricados. El procesamiento posterior de la mata de níquel generada en tratamiento pirometalúrgico es por lo general un tratamiento hidrometalúrgico. En este caso se muele la mata de níquel, una vez lixiviado, la purificación de la solución se lleva a cabo en la solución y, finalmente, la solución acuosa de níquel se dirige a la recuperación electrolítica con el fin de formar cátodos de níquel puro. Los minerales de cobalto a menudo aparecen en la misma mena como minerales de níquel, en particular los sulfuros, y por tanto su método de producción es básicamente el mismo. El producto final es a menudo cobalto metálico en forma de cátodo.

El producto final de los métodos de producción de metal descritos anteriormente es un metal en forma de cátodo. Sin embargo, a menudo formas que no sean un cátodo en forma de placa resultarían más prácticas para el posterior procesamiento del metal.

Un método de oxidación-reducción para la producción de polvo de cobre se conoce en el estado de la técnica anterior, por ejemplo como se describe en la solicitud de patente JP 2002327289, en la que una solución acuosa de ácido sulfúrico, que contiene titanio, se lleva a un tanque de electrólisis. El ánodo de la electrólisis es de cobre puro y hay un diafragma entre el ánodo y el cátodo. El electrolito se encamina desde el cátodo al interior de la cámara de ánodo con lo cual el titanio trivalente de la solución del cátodo reduce el cobre en la solución en polvo metálico, que precipita en la cámara anódica y se recupera de la solución.

La solicitud de patente US 2005/0023151 (Phelps Dodge) describe un método para la producción de cobre, en el que la explotación de la reacción anódica ferrosa/férrica se combina con la recuperación de cobre electrolítica convencional a partir de una solución de sulfato de cobre. Según el método, la solución que entra en la electrólisis contiene hierro divalente, además de cobre divalente. En este caso, la reacción catódica es la reducción del cobre en el metal y la reacción anódica es la oxidación de hierro divalente a trivalente (ferroso/férrico). El hierro férrico se regenera por medio de SO₂ en hierro ferroso y es enviado de vuelta a la electrólisis. Puesto que en la regeneración se forma ácido sulfúrico, éste debe ser neutralizado de la solución. En el método, se produce cobre como un cátodo convencional, pero un desarrollo adicional del método se describe en la solicitud de patente US 2006/0016684, donde una célula de conductividad se utiliza como célula de electrólisis y el cobre se produce en forma de polvo. Cuando, además de la electrólisis convencional, el potencial redox alcanzado a partir de los diferentes grados de oxidación del hierro se utiliza en los métodos, el consumo de energía es menor que en la electrólisis EW convencional. Además, la formación de niebla de ácido es menor.

Hay algunas deficiencias en los métodos descritos anteriormente. Un método descrito en la publicación japonesa 2002327289, en el que el cobre puro se utiliza para producir polvo de Cu, da como resultado factores tradicionales poco prácticos, por ejemplo problemas de chatarra de ánodo, problemas de contacto de electrólisis y el hecho de que el Cu en polvo tiene numerosos puntos de generación, provocando tendencia a defectos de calidad y dificultades de control.

La recuperación electrolítica de cobre mediante la utilización de las reacciones ferroso/férricas del ánodo también da lugar a diversos problemas: a pesar del hecho de que la gran mayoría del polvo de Cu se desprende del cátodo, al menos una pequeña parte permanece unida, con lo cual la sección de cátodo se obstruirá causando graves interrupciones en el proceso. En una escala ligeramente mayor, hay decenas o cientos de puntos de generación de polvo, lo que conlleva costosas inversiones y costes operativos elevados (costes de mantenimiento). Es difícil controlar la calidad del polvo metálico con respecto al tamaño y la morfología del grano, y también hay dificultades en la consecución de una calidad uniforme en diferentes células. El SO₂ utilizado en el proceso es un problema y un factor de riesgo en la higiene de trabajo. A fin de que se genere el polvo, se requiere una relativamente alta densidad de corriente y esto casi siempre conduce a problemas de pureza del polvo metálico. Además, la separación de polvo de Cu de diferentes células es laboriosa.

OBJETO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es eliminar las deficiencias de los métodos descritos anteriormente y divulgar un método más simple que los anteriores, y que permita la producción de un polvo de grano fino.

SUMARIO DE LA INVENCION

La invención reivindicada se divulga en la reivindicación independiente 1.

La invención se refiere a un método para la formación de polvo metálico fino con un método de lixiviación-precipitación sobre un material que contiene un metal valioso. En el método según la invención se lixivia el material que contiene un metal valioso, y el metal valioso se precipita por medio de soluciones de electrolito, que contienen al menos un metal intermediario, utilizándose los diferentes valores de su potencial electroquímico en la lixiviación y precipitación del metal valioso.

La lixiviación y precipitación de la materia prima se basa en el hecho de que la solución utilizada en la lixiviación y precipitación contiene uno o más metales intermediarios, cuyo potencial electroquímico se modifica por medio de la regeneración electrolítica. La solución utilizada en la etapa de lixiviación del material que contiene un metal valioso es el anolito que se trae desde la electrólisis de un metal intermediario en el que el intermediario se encuentra en un alto grado de oxidación, y la precipitación del metal valioso se lleva a cabo con la solución de catolito de electrólisis, en el que el grado de oxidación del metal intermediario es menor que en la etapa de lixiviación.

Después de la etapa de precipitación, la solución que contiene el metal intermediario se lleva a la regeneración electrolítica, en la que se vuelve a oxidar parte del metal intermediario en el espacio de ánodo a un alto valor potencial y otra parte se reduce en el espacio de cátodo a un valor bajo.

El polvo generado en la precipitación se separa de la solución por medio de algún método conocido. El tamaño de grano del polvo puede ser controlado mediante la regulación de las condiciones de precipitación. El método permite la formación de polvos micro y nanocristalinos puros.

LISTA DE DIBUJOS

La Figura 1 presenta un diagrama de flujo de un método según la invención.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Convencionalmente, la recuperación de un metal valioso como un metal se lleva a cabo por electrólisis, en la que el metal valioso se precipita sobre el cátodo. En el método según la presente invención, la solución que contiene un metal valioso no se lleva a la electrólisis sino que, en lugar de esto, la solución de electrolito que contiene uno o más metales intermediarios se procesa en la electrólisis, es decir, en la etapa de regeneración electrolítica. Por consiguiente, el método podría ser denominado electrólisis indirecta. La lixiviación del material que contiene un metal valioso se lleva a cabo con la ayuda del anolito producido en la electrólisis, en el que el grado de oxidación del metal intermediario es alto y por lo tanto se oxida el metal valioso en el material. Si el material de partida que contiene un metal valioso es, por ejemplo, un concentrado, se puede utilizar aire u oxígeno como oxidante además del anolito. El metal valioso se disuelve en forma de sal soluble del ácido que está contenido en el electrolito circulante. El metal valioso disuelto se precipita en forma de un polvo fino por medio del catolito circulante de electrólisis, en el que el grado de oxidación del metal intermediario es bajo y que por lo tanto reduce el metal valioso a metal.

El material que contiene un metal valioso a suministrar a la lixiviación es normalmente el producto de un proceso pirometalúrgico o hidrometalúrgico o material de desecho similar, pero también un concentrado, por ejemplo, es adecuado como materia prima para lixiviación. Un material de partida adecuado para el método es el producto intermedio producido por la conversión, por ejemplo, Me_xS. La fabricación de un producto intermedio por conversión se describe, por ejemplo, en la publicación WO 2005 007905, 2005 007902 y 2005 007901. Una parte significativa de las impurezas se elimina durante la conversión y, por ejemplo metales preciosos se han enriquecido en los Me_xS. Cuando el metal valioso es el cobre, la materia prima puede ser mineral de Cu, concentrado de Cu, un producto Cu_xS que contiene un metal precioso producido por conversión, cobre blister, chatarra de Cu, etc. En el caso de

otros metales, se requiere que la materia prima sea soluble en el anolito. La medición directa y continua de los potenciales y estructuras electroquímicos intervinientes es crucial para el uso del método en las diferentes etapas del proceso, por ejemplo de acuerdo con la patente US 5,108,495.

- 5 De acuerdo con el método, el metal a ser precipitado se recupera en el tamaño de partícula deseado, que puede variar de la escala de milímetros a la escala de nanómetros.

10 La oxidación del metal intermediario se lleva a cabo en una célula de electrólisis, que está equipada con un diafragma posicionado entre el ánodo y el cátodo. El equipo de electrólisis requerido es bastante compacto, ya que los sólidos no se disuelven en el ánodo ni son sólidos precipitados en el cátodo. En la electrólisis, que se realiza en la solución de circulación que contiene el intermediario, el voltaje de la célula se mantiene bastante bajo, ya que la intención no es producir oxígeno, cloro u otro gas equivalente en el ánodo ni hidrógeno en el cátodo. El voltaje de la célula es típicamente bastante bajo, por debajo de 2.0 V, dependiendo de la calidad de los electrodos, la distancia, el electrolito, la densidad de corriente, la temperatura, etc. A modo de ejemplo de la utilización de un diafragma, se puede afirmar que aumenta el voltaje de la célula, por ejemplo, en alrededor 50 - 100 mV en la electrólisis de níquel. El voltaje de la célula se mantiene bajo porque el espacio entre el ánodo y el cátodo es pequeño, ya que sólo fluye electrolito circulante en la célula, que forma anolito oxidante y catolito reductor a medida que se regenera.

20 En relación con esto, intermediario o metal intermediario significa uno o más metales, de los cuales al menos uno de sus grados de oxidación en la etapa de lixiviación del material que contiene metal valioso es alto con el fin de lixiviar el metal valioso y al menos un grado de oxidación del intermediario en la etapa de precipitación del metal valioso disuelto es bajo con el fin de precipitar el metal valioso como polvo metálico. En algunos casos el intermediario también puede ser una sustancia que posee propiedades redox correspondientes.

25 El electrolito en sí mismo, es decir, la solución circulante utilizada en la lixiviación y la precipitación, en principio puede ser cualquier electrolito basado en agua, orgánico o de sal fundida. Cuando el metal valioso es el cobre, níquel, cobalto o estaño, la solución circulante es preferiblemente o bien una solución acuosa a base de sulfato o bien a base de cloruro. El electrolito también puede ser por ejemplo un borofluoruro o fluoruro de silicio. En particular, cuando se trata de la producción de metales relativamente básicos en forma de polvo, algún tipo de electrolito que no sea a base de agua es más práctico. Hay una gama suficientemente amplia de funcionamiento en electrolitos de sales fundidas a baja temperatura para reacciones de ánodo y cátodo. El punto de fusión de la sal fundida es preferiblemente de entre 0-800 °C. También se pueden utilizar líquidos iónicos de baja temperatura en la adaptación del método.

35 Cuando la solución deseada que contiene un metal valioso se produce a partir del material de partida por lixiviación del mismo por medio del anolito, se somete a cementación y, si es necesario, a alguna otra purificación de la solución. Cuando el polvo de metal valioso formado es polvo de cobre, metales suficientemente menos nobles que el cobre, tales como zinc, hierro y manganeso pueden estar presentes en la solución circulante, pero las sustancias que son más nobles que el cobre, sustancias que cementan con el cobre se eliminan antes de la precipitación del polvo de cobre. Las sustancias que deben eliminarse son, por ejemplo, oro, plata, selenio y compuestos que contienen telurio, antimonio y bismuto. La purificación de la solución se lleva a cabo utilizando ya sea uno o varios métodos de purificación en solución convencionales, tales como cementación de impurezas, por ejemplo, utilizando polvo de cobre, intercambio de iones o extracción líquido-líquido. Además, se pueden utilizar procesos de coprecipitación, procesos de adsorción y pre-electrólisis o de cristalización. Para mantener un nivel razonable de impurezas en la solución, algunas de las impurezas se pueden eliminar tomando parte del electrolito en una corriente lateral, donde se lleva a cabo un proceso de la técnica anterior, tal como electrólisis de pequeña escala, por ejemplo, para eliminar zinc, níquel, hierro y cobalto. La corriente lateral normalmente se puede tomar del catolito de metal intermediario por ejemplo.

50 El anolito producido electrolíticamente, que se utiliza como material de partida para la lixiviación, se debe seleccionar de manera que lixivie el metal valioso deseado, pero sin embargo no lixivie significativamente las impurezas. De esta manera, por ejemplo, el cobre del material de alimentación se disuelve, pero en principio las impurezas permanecen sin disolver. Al mismo tiempo, en la etapa de precipitación, la base de solución del catolito y su metal intermediario deben seleccionarse sobre la base de una potencia de reducción adecuada, de modo que sólo el metal valioso deseado se reduce a metal. Así, el polvo obtenido como producto se puede separar en forma pura.

Una aplicación particularmente ventajosa para el método es la producción de polvo de cobre. Otros metales valiosos adecuados son el níquel y el cobalto, por ejemplo.

60 En la descripción del método, el ejemplo utilizado es el de la fabricación de polvo de cobre, pero la invención no se limita simplemente al cobre.

65 El intermediario utilizado para la lixiviación del material de inicio cobre y la precipitación del polvo de cobre puede ser cualquier par de oxidación-reducción adecuado, que permita la lixiviación y precipitación requerida. Los tipos de intermediarios o pares redox que se pueden utilizar en soluciones acuosas son, por ejemplo, vanadio, cromo y titanio aislados o conjuntamente, o junto con otro par redox como el hierro. Además de éstos, por ejemplo, manganeso, cobalto, zinc, samario, europio, iterbio, uranio, metales alcalinos y alcalinotérreos se pueden utilizar como

intermediarios, ya sea por separado o en conjunto. El aumento en el grado de oxidación de uno o más intermediarios en la solución en la electrólisis tiene éxito cuando se utiliza un diafragma adecuado entre el ánodo y el cátodo.

5 Los metales intermediarios formados en la electrólisis que oxidan el material de cobre se utilizan en la lixiviación de un material que contiene cobre. Por lo tanto el intermediario en una solución de anolito es normalmente al menos uno de los siguientes: V^{4+} , V^{5+} , Fe^{3+} , Cr^{4+} , Cr^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} y Mn^{7+} . En la precipitación del cobre disuelto se utilizan los metales intermediarios reductores de cobre formados en el cátodo, por lo que hay al menos uno de los siguientes en la solución de catolito: V^{2+} , Cr^{2+} and Ti^{3+} . El metal que actúa como intermediario puede estar activo sólo en ya sea el anolito o en el catolito o en ambos.

10 Los aspectos relacionados con la densidad y la inmutabilidad del diafragma son cruciales para el funcionamiento del proceso. Soluciones de diafragma pre-fabricadas son conocidas en el estado de la técnica., en las que el diafragma es en su mayoría un aislante mecánico o puede poseer propiedades selectivas de iones de diversos grados. Los numerosos métodos de diafragma de sellado que ofrece la solución del proceso también pueden ser utilizados en el método, de modo que la solución del proceso puede contener compuestos que lleven Ti-, Si-, C-, Sb- o Sn-. En su forma más simple, el diafragma puede ser por ejemplo la tela de terileno utilizada en células de electrólisis de níquel y cobalto, que ha demostrado ser factible.

15 En las pruebas realizadas se encontró que la potencia de lixiviación del anolito y la cinética de disolución del material de cobre dependen de la composición del anolito, tanto de su concentración de ácido como del contenido de elementos de traza de la solución, tales como, por ejemplo, las concentraciones de oxígeno, cloruro y antimonio. Es ventajoso para el método que las etapas del proceso sean controladas y guiadas por medio de métodos electroquímicos basados en el uso de electrodos de minerales, que se describen, por ejemplo, en la patente US 5,108,495. Los métodos electroquímicos incluyen preferentemente las mediciones de concentración, los niveles redox específicos de solución y material y las estructuras superficiales como se especifica por medio de espectroscopia de impedancia (EIS) de los métodos AC sensibles a la fase.

20 El tamaño y la calidad del polvo metálico pueden modificarse por el uso de núcleos y/o aditivos de semillas en la precipitación. Anteriormente se describe un método para la producción de un polvo de metal puro, por lo que el mismo polvo se recircula como un núcleo de semilla. Sin embargo, si se desea producir un polvo que incluye otros materiales, esto se puede lograr mediante el uso del material en cuestión como núcleo de precipitación. Así, carburos, óxidos, nitruros, boruros, plásticos u otros materiales se pueden introducir en la etapa de precipitación, en función de los cuales se precipitará el polvo de metal. Otra alternativa es el tratamiento superficial del polvo de producto que se genera. En particular, cuando el cobre u otra sustancia fácilmente oxidable están involucrados, se debe recordar, sin embargo, que después de la etapa de precipitación, el procesamiento debe tener lugar en un entorno de liberación libre de oxígeno o de no liberación de oxígeno a fin de evitar la oxidación del polvo.

25 El método se describe en el esquema gráfico de la Figura 1 en relación con la producción de polvo de cobre. La materia prima para la producción de polvo de cobre fino puede ser por ejemplo el cobre del ánodo, cobre blister, chatarra de cobre, sulfuros de cobre, o bien concentrados de cobre o también parcialmente óxidos de cobre. Si el propósito principal es el de obtener un polvo fino a partir de cobre sólido por medio del método, el material de partida también puede ser el cobre cátodo.

30 Un material que contiene cobre 1 se lleva normalmente en forma granular a la etapa de lixiviación 2, que se lleva a cabo, por ejemplo, como lixiviación a base de sulfato por medio del anolito 4 que sale de la regeneración electrolítica 3. La lixiviación también puede ser a base de cloruro. El anolito incluye el metal elegido como intermediario en su alto grado de oxidación, de modo que el cobre se disuelve. El anolito que contiene vanadio y, posiblemente hierro, se puede utilizar ventajosamente como intermediario oxidante. El vanadio contenido en el anolito está en este caso en grado de oxidación V^{5+} y/o V^{4+} y se reduce en las reacciones al valor de V^{3+} . El compuesto de ácido 5 se puede introducir en la etapa de lixiviación para regular las condiciones. La lixiviación se realiza en una o varias etapas y la etapa comprende uno o más reactores de agitación. En aras de la simplicidad sólo se muestra una etapa en la figura. Las condiciones están reguladas para que sean tales que los metales y los compuestos metálicos más nobles que el cobre no se disuelvan, de modo que formen un sedimento que se separe de la solución en la etapa final de precipitación 6. La lixiviación de los metales preciosos también es posible, por lo que son eliminados selectivamente de la solución. La solución puede además ser sometida a una purificación ordinaria de disolución para eliminar, por ejemplo níquel, cobalto y zinc disueltos (no se muestra en detalle).

35 La solución de sulfato de cobre 7 purificada de metales preciosos se dirige a la etapa de reducción 8, donde la reducción se lleva a cabo por medio del catolito 9 traído a la solución. El catolito incluye el metal seleccionado como intermediario en su grado de oxidación bajo, por lo que precipita el cobre reducido como polvo metálico. El vanadio contenido en el catolito está en grado de oxidación V^{2+} y se oxida a un valor de V^{3+} . La precipitación también se lleva a cabo en una o varias etapas, en uno o varios reactores de agitación, y se retira el polvo precipitado en su sección inferior.

40 El polvo se dirige a un proceso de separación 10, donde es tratado en un entorno inerte o gas protector, lo que se evita la oxidación del polvo. La forma del proceso de separación depende del tamaño de partícula del polvo producido. Con un polvo de tamaño de partícula más grueso la separación puede tener lugar mecánicamente

utilizando al menos uno de los métodos de separación: filtración, centrifugación, cribado o separación magnética. Cuando se trata de polvo de clase nano, la extracción con una solución orgánica poco soluble de electrolito o el uso de un centrifugador es más rentable que la filtración. La solución de extracción se separa del polvo por evaporación. El uso de un centrifugador para la separación de polvo y posterior tratamiento, tal como lavado, es ventajoso al ser fácil de combinar con la protección catódica y el tratamiento de purificación.

El tamaño de partícula y la forma del polvo que ha de ser precipitado pueden ser regulados mediante el ajuste de las variables de proceso tales como la concentración, la temperatura, los niveles de redox y las condiciones de mezclado. Además, la nucleación y aditivos pueden ser utilizados.

La solución de electrolito 11 que sale de la etapa de precipitación, en la que el vanadio que actúa como intermediario está en el valor V^{3+} , y que consiste tanto del anolito suministrado en la etapa de lixiviación y del catolito suministrado a la precipitación, se lleva a la regeneración electrolítica 3, parte en el espacio del ánodo y parte en el espacio del cátodo. Durante la regeneración, parte del vanadio trivalente en la solución se oxida en el ánodo a cuatro y/o cinco valencias y parte se reduce en el cátodo a divalente. Es muy importante en la regeneración electrolítica que los rendimientos de corriente de las reacciones anódica y catódica estén en equilibrio. En la práctica esto significa que el nivel de oxidación y/o el poder de oxidación del anolito puedan si es necesario ser elevados mediante el suministro al sistema de un gas que contiene oxígeno, y que el poder de reducción del catolito se pueda incrementar mediante la realización de una reducción adicional en relación con la purificación de la solución o por separado. Como se ha indicado anteriormente, la solución de electrolito también puede incluir varios metales intermedios, que o bien funcionan como oxidantes o reductores o sólo están activos en la otra fase del método.

El equilibrio del rendimiento de corriente catódica implica que una cantidad suficiente de iones reductores se genere en el cátodo. El rendimiento de corriente de ánodo afecta principalmente al voltaje de la célula y no tanto a las posibilidades de lixiviación de la materia prima, ya que, además de los productos de ánodo, el aire u oxígeno, etc. también puede ser explotados en lixiviación en los casos en que no sean sustancias valiosas las sustancias que deban ser oxidadas a partir del material de origen. Este tipo de caso es relevante cuando la materia prima es, por ejemplo un concentrado, tal como concentrado $CuFeS_2$ o concentrado $(Ni, Fe, CO)_9S_8$.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

El material de origen utilizado en las pruebas realizadas fue cobre crudo granulado fabricado por el método blister directo, y el análisis de los componentes de la mezcla fue el siguiente:

Ni	1120 ppm
As	1030 ppm
Bi	115 ppm
Sb	195 ppm
Pb	282 ppm
Ag	314 ppm
Au	35 ppm
Se	278 ppm
Te	94 ppm
Pt	2.1 ppm
Pd	3.4 ppm
S	0.89 %
Fe	0.05 %
Zn	0.15 %

Gránulo de Cu-blister y desechos de Cu (en una proporción de 82:18) se lixiviaron a una temperatura de 85 °C en dos etapas en un anolito a base de sulfato. El anolito era la solución de circulación desde el espacio de ánodo de la electrólisis de metal intermediario, en la que había 150 g/l H_2SO_4 , 15 g/l V^{4+} y 10 g/l V^{5+} , 3,2 g/l de Ni^{2+} , 1,7 g/l de Fe^{3+} y 1,1 g/l de Zn^{2+} . Los elementos más nobles que el cobre se cementaron a partir de la solución obtenida a un nivel por debajo de 1 mg / l mediante el control electroquímico usando polvo de cobre y otros reactivos conocidos. As, Sb, Bi y Sn fueron también coprecipitados con métodos conocidos a concentraciones por debajo de 1 mg / l. Polvo de Cu se precipitó de la solución obtenida de $Cu^{2+}V^{3+}Fe^{2+}Ni^{2+}Zn^{2+}$ y H_2SO_4 con un catolito, es decir, V^{2+} -solución de sulfato. Polvo fino de cobre se usó como núcleo en la precipitación, de manera que se obtuvo como resultado polvo de cobre esencialmente esférico con un tamaño de grano de 0,8-1,5 micras. El nivel redox de reducción fue de -460-- 410 mV, Cu vs. $AgCl/Ag$.

El polvo de cobre obtenido se separó con una centrifugadora y un poco de polvo fino de cobre se devolvió como un núcleo de precipitación. El producto real se lavó con protección catódica en un gas protector utilizando una centrifugadora. Con respecto a la pureza, el producto en polvo de cobre, seco y completamente libre de oxígeno fue

del tipo de producto cátodo generado en la purificación electrolítica convencional. El producto en polvo de cobre tiene propiedades súper plásticas y por lo tanto se puede utilizar directamente para la conformación.

5 Después de la separación del Cu en polvo, la solución de libre de Cu fue dirigida a la regeneración electrolítica en una célula de electrólisis equipada con un diafragma, a una temperatura operativa de 60 °C. En el espacio de ánodo V^{3+} fue oxidado a V^{4+} y V^{5+} y en el espacio de cátodo V^{3+} se redujo a V^{2+} cuando el voltaje de la célula estaba en un valor de 1,85 V y la densidad de corriente en un valor de 750 A/m². El lodo del ánodo generado en la lixiviación de gránulo era esencialmente de la misma clase que en la electrólisis de refinado convencional y fue procesado en productos de la manera convencional.

10

Ejemplo 2

15

En la prueba realizada el material de origen era un concentrado Cu_xS conteniendo metales preciosos ($x \sim 1.85$) proveniente de lixiviación y flotación y producido por la conversión con un contenido de Cu de 68,4%. Los otros componentes en el concentrado Cu_xS eran silicatos SiO_2 3.7%, siendo el resto FeS_2 y otros minerales típicos en concentrados de cobre.

El concentrado Cu_xS fue lixiviado a una temperatura de aproximadamente 95 °C en un anolito, que era una solución de sulfato de $Fe^{3+}-Cr^{3+}-NH_4^+$. La solución $Fe^{2+}-Cu^{2+}-Cr^{3+}$ formada en la lixiviación, con un pH en el rango de 1,6 a 2,0, se purificó de la misma manera que en el ejemplo 1 usando la cementación y coprecipitación.

20

Las sustancias valiosas del residuo de lixiviación y la cementación se recuperaron mediante métodos conocidos. La solución de Cu^{2+} , purificada de sustancias más nobles que el cobre y de las sustancias que se han tratado de reducir junto con el cobre, fue llevada junto con el catolito que se alimentará desde la electrólisis, con lo cual el Cu^{2+} se redujo en la presencia del núcleo. La reducción de cobre se produjo como resultado de la reacción $Cu^{2+} + 2Cr^{2+} \rightarrow Cu + Cr^{3+}$ en polvo metálico y fue separada del electrolito como en el ejemplo 1.

25

Después de la precipitación, el electrolito se regeneró en la electrólisis en una solución de sulfato de $Fe^{3+}-Cr^{3+}-NH_4^+$ que contiene H_2SO_4 (anolito) y un catolito que contiene Cr^{2+} a una temperatura de 55 °C. En la regeneración, el pH de la solución intermedia estaba en el rango de 2.25 - 2.5, el voltaje de la célula 2,5 V y el $Cr^{3+} + e = Cr^{2+}$ rendimiento de corriente 92,5%. El anolito se llevó a la lixiviación electroquímicamente controlada de la materia prima Cu_xS que contiene un metal noble y el catolito se llevó a la precipitación de cobre del electrolito Cu electroquímicamente controlado y purificado.

30

Ejemplo 3

35

Un ejemplo de la materia prima utilizada en el ensayo fue un concentrado de Cu, analizado del siguiente modo:

40

Cu	27.5%
Fe	28.4%
S	33.4%
Zn	11.0%
Ni	0.04%
Co	0.01%
Pb	0.08%
As	0.07%
45	
Sb	0.01%
Bi	0.025%
SiO_2	3.7%
Au	9.5 ppm

50

El cobre en el concentrado estaba presente principalmente como $CuFeS_2$.

55

Una solución alcalino-térrica de hierro-cromo haluro alcalina fue seleccionada como electrolito circulación, en la que el metal intermediario que actuó como oxidante era Fe^{3+} regenerado en la sección de ánodo de electrólisis y el metal intermediario utilizado para actuar como reductor fue Cr^{2+} , el cual se formó electrolíticamente en el cátodo. La lixiviación del concentrado de cobre se produjo en contracorriente a una temperatura de 95-105 °C en condiciones atmosféricas. El tiempo de retención de los sólidos fue de 10,5 horas y el rendimiento de lixiviación del cobre fue 99,3% y para el oro 87.8%. Dado que el producto ánodo Fe^{3+} no era suficiente para oxidar la totalidad del concentrado de Cu, se usó gas de oxígeno en la lixiviación como una ayuda que utiliza el Cu^{2+}/Cu^+ par redox. La parte final de la lixiviación fue una etapa de reducción de $Cu^{2+} + Me_xS \rightarrow Cu^+$, que se llevó a cabo principalmente por medio del mineral $CuFeS_2$ y aproximadamente el 10% se realizó con Cu_xS producido por conversión. Puesto que el electrolito fue una solución de haluro fuerte, la solubilidad del Cu^+ resultó conocida por ser alta. La purificación de la disolución de las impurezas que precipitaron con el polvo de cobre se realizó elevando el pH ligeramente, por cementación, coprecipitación y una pre-electrólisis corta (<0,2% de equivalente de Cu).

60

ES 2 597 428 T3

Después de purificación de la disolución, la reducción de cobre a polvo de cobre metálico se llevó a cabo por medio de Cr^{2+} . El polvo de cobre producido era más puro que el del cátodo de cobre ordinario. El tratamiento posterior del polvo se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1.

- 5 La regeneración del electrolito por electrólisis, produciendo Fe^{3+} y Cr^{2+} se llevó a cabo a un voltaje de célula de 1,34 V.

Reivindicaciones

1. Método para la formación de polvo fino de metal valioso mediante un método de lixiviación-precipitación de un material que contiene un metal valioso, **caracterizado porque** el material que contiene un metal valioso es lixiviado y el metal valioso se precipita por medio de un anolito direccionado desde regeneración electrolítica, que contiene al menos un metal intermediario a un grado de oxidación alto, y la precipitación del metal valioso como polvo metálico se lleva a cabo con la solución de catolito de la misma electrólisis, en el que el grado de oxidación de al menos un metal intermediario es menor que en la etapa de lixiviación, utilizando así los diferentes valores del potencial electroquímico en la lixiviación y la precipitación del metal valioso, por lo que el potencial electroquímico del metal intermediario se cambia por medio de la regeneración electrolítica.
2. Método según la reivindicación 1 **caracterizado porque** después de la etapa de precipitación, una solución que contiene uno o más metales intermediarios es llevada a la regeneración electrolítica, en la que una parte de la solución que contiene un metal o metales intermediarios se oxida en el espacio de ánodo de nuevo con un valor potencial alto y la otra parte se reduce en el espacio catódico a un valor de potencial bajo.
3. Método según la reivindicación 2, **caracterizado porque** se utiliza un diafragma en la regeneración electrolítica entre el ánodo y el cátodo.
4. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución que contiene un metal valioso se purifica antes de la etapa de precipitación por cementación de los metales más nobles que los metales valiosos y la realización de purificación de la disolución.
5. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el metal valioso es el cobre.
6. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el metal valioso es uno de entre níquel, cobalto o estaño.
7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, **caracterizado porque** el metal intermediario es uno de los siguientes: vanadio, titanio, cromo o hierro.
8. Método según las reivindicaciones 1-2, **caracterizado porque** el metal intermediario es uno o más de los siguientes: manganeso, cobalto (excepto cuando el cobalto es el metal valioso), zinc, samario, europio, iterbio, uranio, un metal alcalino o alcalino térreo.
9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 2, **caracterizado porque** en una solución que contiene varios metales intermediarios un intermediario está activo en el anolito y otro metal intermediario está activo en el catolito.
10. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material que contiene un metal valioso es un producto de un proceso pirometalúrgico.
11. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material que contiene el metal valioso es un producto de una técnica de enriquecimiento o de un proceso hidrometalúrgico o un producto intermedio fabricado por conversión.
12. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el material que contiene el metal valioso es del tipo chatarra.

13. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el metal valioso se disuelve como una sal soluble del ácido contenido en la solución de electrolito.
- 5 14. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución de electrolito es una solución acuosa a base de sulfato o cloruro.
- 15 15. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la solución de electrolito es una solución de sales fundidas, cuyo punto de fusión es 0- 800 °C o un ion-líquido o un electrolito orgánico.
- 10 16. Método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los núcleos se utilizan en la precipitación del metal valioso.
- 15 17. Método según la reivindicación 16, **caracterizado porque** los núcleos son el polvo metálico del metal valioso.
- 15 18. Método según la reivindicación 16, **caracterizado porque** los núcleos son al menos uno de los siguientes grupos: carburos, óxidos, nitruros, boruros, plástico o algún otro material orgánico, en los que se precipita el polvo de metal valioso.
- 20 19. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** se forma un recubrimiento en la parte superior del polvo de metal valioso.
- 25 20. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polvo de metal valioso precipitado se procesa en un medio ambiente libre de oxígeno o no liberador de oxígeno y en la separación se utiliza el potencial de protección catódica.
- 30 21. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polvo fino de metal valioso se separa de la solución de electrolito usando mecánicamente al menos uno de los siguientes métodos: filtración, centrifugación, cribado o separación magnética.
- 35 22. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el polvo fino de metal valioso se separa de la solución de electrolito por medio de una solución de extracción poco soluble en el electrolito, separándose del polvo la solución de extracción por evaporación.
- 35 23. Método según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los métodos de medición y de control electroquímicos se utilizan para el control de las diversas etapas del método.

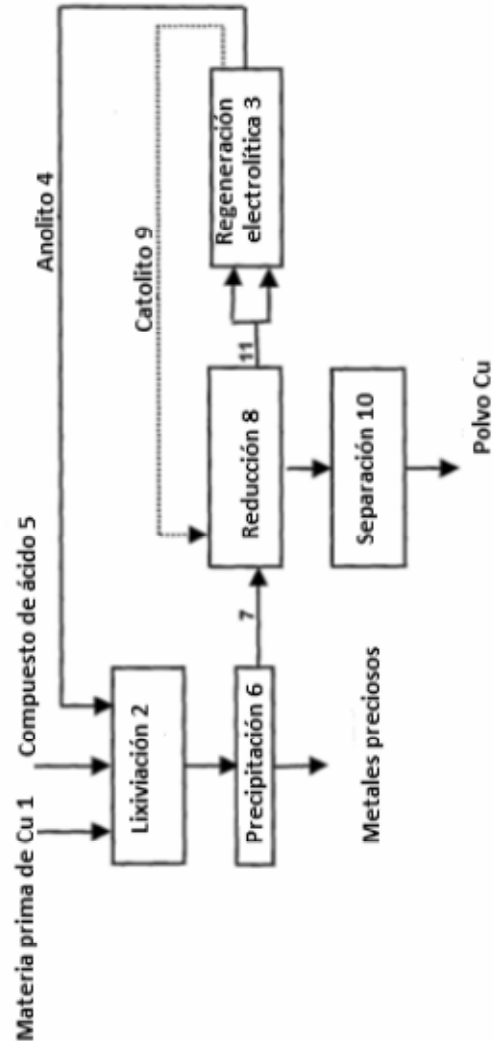


Figura 1