

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 649 477**

51 Int. Cl.:

C22B 3/26 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

C22B 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.06.2014 PCT/FI2014/050461**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.12.2014 WO14195586**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.06.2014 E 14739499 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.09.2017 EP 3004405**

54 Título: **Método de recuperación de cobre y metales preciosos**

30 Prioridad:

07.06.2013 FI 20135630

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

12.01.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**VALKAMA, KARI;
SINISALO, PIA;
KARONEN, JANNE y
HIETALA, KARI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 649 477 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

Método de recuperación de cobre y metales preciosos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un método de recuperación de metales de menas y/o concentrados, y en particular para la recuperación de cobre y opcionalmente uno o más metales preciosos de materias primas de sulfuros que contienen cobre.

Antecedentes de la invención

10 La recuperación del cobre de materias primas que contienen cobre oxidico se puede llevar a cabo por lixiviación de las materias primas con ácido sulfúrico a pH de 1 a 2,5, seguido de la recuperación del cobre por extracción electrolítica después de extracción con disolventes. Sin embargo, en especial con minerales de sulfuros primarios, el cobre solo se puede lixiviar con ácido sulfúrico a temperaturas y presiones altas, dando como resultado una solución de lixiviación cargada que contiene una alta concentración de ácido sulfúrico debido al alto nivel de oxidación del azufre elemental. Esto hace que la extracción con disolvente del cobre sea cara ya que hay que neutralizar una cantidad excesiva de ácido en la solución antes de la etapa de extracción con disolvente.

15 Hay varias descripciones en la bibliografía para la recuperación de metales, en particular de cobre, de menas de sulfuros que contienen cobre, donde se ha usado bien ácido clorhídrico o alta concentración de cloruro. Aunque la lixiviación se puede llevar a cabo a presión y temperatura reducida comparada con procedimientos con ácido sulfúrico, una alta concentración de cloruro en la solución de lixiviación cargada disminuye el rendimiento de la extracción de cobre en la extracción con disolvente y hace que el procedimiento sea menos atractivo.

20 El documento WO2004035840, por ejemplo, se refiere a un método para la recuperación de metales, en particular de cobre, a partir de una materia prima que contiene cobre, por el cual el material es lixiviado en una solución que contiene cloruro. La lixiviación de la materia prima se lleva a cabo de forma oxidativa y a un potencial de oxidorreducción suficientemente alto tal que el cobre en la solución de cloruro de cobre de lixiviación es principalmente divalente. La solución de cloruro obtenida, que contiene cobre y potencialmente otros metales valiosos, se alimenta a la extracción de líquido-líquido. En la extracción el cobre primero se transfiere a la fase orgánica con extracción y después a una solución de sulfato en reextracción, que después se alimenta a la extracción electrolítica de cobre.

25 El documento US2010/0031779A1 por otra parte, describe un procedimiento para recuperar cobre de una solución acuosa ácida que contiene cloruros cúpricos y cloruros de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos mediante extracción con disolvente con un agente de extracción de intercambio catiónico, que comprende la etapa de procesar una extracción con disolvente en presencia de iones sulfato.

30 El documento US 2004/0130076 A1 describe un procedimiento para recuperar cobre de material que contiene cobre, que incluye proporcionar una corriente de lixiviación, lixiviar la corriente de alimentación para dar una solución que contiene cobre, acondicionamiento de la solución que contiene cobre a través de etapas de acondicionamiento físico o químico, y extracción electrolítica del cobre directamente de la solución que contiene cobre sin someter la solución a extracción con disolvente.

35 El documento US 8070851 B2 describe un método de lixiviación en pilas para recuperar el cobre de un mineral de sulfuro de cobre primario, en donde el mineral se lixivia en una solución ácida de cloruro/sulfato, en presencia de oxígeno, con el potencial de superficie del mineral por debajo de 600 mV para producir la disolución del sulfuro de cobre.

Breve descripción de la invención

40 Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la recuperación de cobre y opcionalmente uno o más metales preciosos de mena y/o concentrado de sulfuro que contiene cobre. Los objetos de la invención se logran por un método caracterizado por lo que se expone en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención se describen en las reivindicaciones dependientes.

45 La presente invención proporciona un método para la recuperación hidrometalúrgica de cobre donde las condiciones de lixiviación de la mena y/o concentrado de sulfuro que contiene cobre se optimizan de modo que la recuperación del cobre y otros metales preciosos se puede lograr a presión atmosférica o elevada de hasta 300 kPa en condiciones suaves. Además, la recuperación de cobre por extracción con disolvente se puede llevar a cabo sin necesidad de etapas de neutralización adicionales. Debido a la concentración relativamente baja de cloruro, los metales se pueden recuperar con alto rendimiento. Esto permite la recuperación directa del cobre y la lixiviación simultánea del cobre y metales preciosos como plata.

50 La presente invención se refiere a un método de recuperación de cobre de mena o concentrado de sulfuro que contiene cobre, que comprende lixiviar la mena y/o concentrado de sulfuro que contiene cobre en condiciones de

presión atmosférica o elevada de hasta 300 kPa, a una temperatura por debajo del punto de ebullición de la solución de lixiviación, en una solución de ácido sulfúrico en presencia de uno o más haluros de metales alcalinos o metales alcalinotérreos, de modo que la concentración de haluro total es de 30 a 115 g/l, para disolver el cobre y obtener un licor de lixiviación que comprende cobre, sulfatos y haluros en solución. El licor de lixiviación después se somete a una separación de sólido-líquido después de la cual se obtienen una primera solución de lixiviación cargada acuosa y un residuo de lixiviación empobrecido en cobre. El cobre se purifica por extracción con disolvente de la primera solución de lixiviación cargada acuosa para obtener una primera solución orgánica cargada que contiene cobre y un primer refinado acuoso. Una corriente de purga del primer refinado acuoso se somete a una etapa de precipitación de hidroxicloriguro de cobre. Después de separación de sólido-líquido, las impurezas precipitan de la solución empobrecida en cobre. La solución orgánica cargada que contiene cobre se reextrae con una solución de electrolito para obtener una solución orgánica empobrecida en cobre y una solución de electrolito que contiene cobre, y el cobre se recupera de la solución de electrolito que contiene cobre.

Breve descripción de los dibujos

A continuación, la invención se describirá con mayor detalle mediante las realizaciones preferidas, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que

La figura 1 muestra un procedimiento de lixiviación y recuperación de cobre y plata que ilustra un primer ejemplo de la invención.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un método hidrometalúrgico de recuperación de metales a partir de menas y/o concentrados, y en particular a la recuperación de cobre y opcionalmente uno o más de otros metales preciosos a partir de materias primas de sulfuros que contienen cobre.

La presente invención proporciona un método de recuperación de cobre a partir de mena y/o concentrado de sulfuros que contienen cobre, que comprende las etapas de: (a) lixiviación de la mena y/o concentrado que contiene cobre en condiciones de presión atmosférica o ligeramente presurizado, a una temperatura inferior al punto de ebullición de la solución de lixiviación, en una solución de ácido sulfúrico, en presencia de uno o más haluros de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos, de modo que la concentración de haluro total es de 30 a 115 g/l, para disolver el cobre y obtener un licor de lixiviación que comprende cobre, especies de azufre y haluros en solución; (b) separación de sólido-líquido del licor de lixiviación para obtener una primera solución de lixiviación cargada acuosa y un residuo de lixiviación empobrecido en cobre; (c) extracción del cobre por extracción con disolvente de la primera solución de lixiviación cargada acuosa para obtener una primera solución orgánica cargada que contiene cobre y un primer refinado acuoso; (d) reextracción del cobre de la primera solución orgánica cargada que contiene cobre con una solución de electrolito para obtener una solución orgánica empobrecida en cobre y una solución de electrolito que contiene cobre; (e) y recuperación del cobre de la solución de electrolito que contiene cobre.

La presente invención proporciona además un método de recuperación de cobre y uno o más metales preciosos a partir de mena o concentrado de sulfuros que contienen cobre, que comprende además las etapas de: (f) extracción de plata por extracción con disolvente del primer refinado acuoso para obtener una solución orgánica cargada que contiene plata y un segundo refinado acuoso; (g) reextracción de la solución orgánica cargada que contiene plata para obtener una solución acuosa que contiene plata; y (h) recuperación de la plata de la solución acuosa que contiene plata.

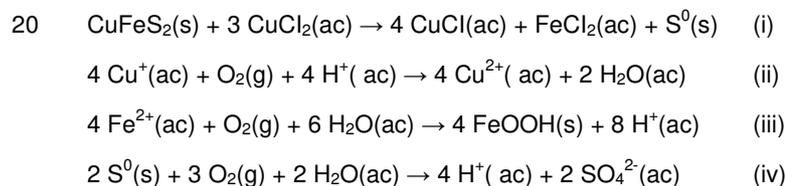
En particular, la presente invención es adecuada para la recuperación de cobre y uno o más metales preciosos a partir de concentrado y/o mena de cobre, donde el mineral principal es la calcopirita (CuFeS_2). Además del cobre y metales preciosos, tales como plata y oro, la mena y/o concentrado puede comprender metales preciosos o nobles adicionales tales como níquel, platino y/o paladio. La mena y/o concentrado también puede comprender, por ejemplo, hierro, arsénico, antimonio y/o calcio.

La figura 1 muestra un ejemplo de un diagrama de producción de un procedimiento de lixiviado y recuperación de cobre y plata. La materia prima que contiene cobre (1) se alimenta a una etapa de lixiviación de cobre y plata (10) en donde la materia prima (1) es lixiviada en condiciones atmosféricas o ligeramente presurizadas. La lixiviación se puede llevar a cabo, en particular, a una presión total de 70 a 300 kPa, ventajosamente a presión atmosférica. La temperatura de la etapa de lixiviación está por debajo del punto de ebullición de la solución ácida, ventajosamente de 80 a 105°C, preferiblemente de 90 a 99°C. La temperatura de la etapa de lixiviación puede aumentar localmente por encima del punto de ebullición de la solución de lixiviación debido a la presión hidrostática. La lixiviación se lleva a cabo con una solución de ácido sulfúrico (3) en presencia de haluros (2). El azufre sale en la solución principalmente como iones sulfato o bisulfato. Su cantidad total depende de la precipitación del hierro, que puede hacer que las especies de azufre coprecipiten, por ejemplo, como jarosita. Preferiblemente, la concentración total de diferentes especies de azufre, en particular de iones sulfato y bisulfato, dado como azufre, es de 2 a 25 g/l. La concentración total de haluro es de 30 a 115 g/l, preferiblemente de 35 a 110 g/l, más preferiblemente de 40 a 95 g/l. Los haluros previenen la pasivación de la calcopirita durante la lixiviación y permiten la solubilización de la plata. La concentración de haluro deseada puede variar basado en el contenido de plata de la alimentación y se ajusta así de

5 forma adecuada de acuerdo con el contenido de plata. La cantidad excesiva de haluros no potenciará la lixiviación del cobre y además puede comprometer la recuperación de cobre y plata por la extracción con disolvente. Los haluros se proporcionan preferiblemente en la etapa de lixiviación en forma de uno o más haluros de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos. El metal alcalino es preferiblemente sodio. El haluro preferiblemente es cloruro para así prevenir la disolución de oro. Ventajosamente se usa NaCl como la fuente de haluro. Preferiblemente, la solución de lixiviación comprende de 30 a 115 g/l de cloruro.

10 El potencial de oxidorreducción de la lixiviación se ajusta al intervalo de 400 a 600, en particular de 500 a 600 mV con Ag/AgCl frente a Pt usando alimentación de un agente de oxidación (4). El agente de oxidación puede ser oxígeno, aire enriquecido con oxígeno, o aire, preferiblemente oxígeno. El pH de la etapa de lixiviación se mantiene preferiblemente de 1,7 a 3, más preferiblemente de 1,7 a 2,6, lo más preferiblemente de 2,0 a 2,4, con el fin de precipitar el hierro, pero prevenir la precipitación de cobre en forma de hidroxicloruro de cobre, en particular atacamita (Cu₂Cl(OH)₃). El hierro puede precipitar en forma de uno o más de hematita, jarosita, goetita y/u otro precipitado de hierro. Las impurezas tales como arsénico o antimonio no lixivian o coprecipitan inmediatamente con el hierro. Puede lixiviar una pequeña cantidad de oro (aproximadamente de 0,1 a 10%). Si se ha disuelto una pequeña cantidad de oro en la etapa de lixiviación, se puede volver a precipitar en el residuo de lixiviación mediante un agente de reducción adecuado, o recuperar por métodos conocidos, tal como el método descrito en el documento WO2011154603.

Las reacciones que ocurren en la etapa de lixiviación de cobre y plata se pueden describir mediante las siguientes ecuaciones de reacción:



25 Después de la etapa de lixiviación de cobre y plata, se lleva a cabo la separación de líquido/sólidos (no se muestra en la figura 1) por la cual el oro contenido en los sólidos se separa de la solución. La separación se puede llevar a cabo por cualquier técnica de separación de líquido/sólido conocida, incluyendo filtración y espesamiento. Después, el residuo de lixiviación empobrecido en cobre (5) se puede tratar de una forma adecuada para recuperar el oro.

30 Con referencia a la figura 1, la solución de lixiviación cargada (PLS (por sus siglas en inglés *Pregnant Leach Solution*), 6) obtenida de la etapa de separación de sólido/líquido se somete a una etapa de extracción con disolvente del cobre (Cu SX) (20). Típicamente, la PLS comprende metales disueltos que incluyen de 1 a 100 g/l, en particular de 1 a 70 g/l de cobre y de 1 a 100 mg/l, en particular de 1 a 80 mg/l de plata. Antes de la extracción, la PLS se enfría por debajo de 60°C, preferiblemente por debajo de 45°C, más preferiblemente a 40°C. Después el cobre se extrae de la solución acuosa con una solución orgánica que comprende agente de extracción de cobre basado en hidoxi-oxima comercial diluido en un disolvente hidrocarbonado. El agente de extracción de cobre se selecciona preferiblemente de aldoximas, cetoximas y cualquier mezcla de las mismas. La relación en volumen de la primera solución de lixiviación cargada acuosa y la solución orgánica es entre 1:6 y 6:1.

40 El agente de extracción puede comprender además modificadores. Ventajosamente, el agente de extracción de cobre es una mezcla de 5-nonilsalicilaldoxima o 5-dodecilsalicilaldoxima y oxima de la 2-hidroxi-5-nonilacetofenona, en particular 5-nonil-salicilaldoxima y oxima de la 2-hidroxi-5-nonilacetofenona, en una relación 1:1 en v/v (LIX984N). Debido a las condiciones de lixiviación, no es necesaria la neutralización antes y/o durante la extracción. La extracción del cobre preferiblemente se hace sin ninguna neutralización de la fase acuosa antes y/o durante la extracción ya que tendría un impacto negativo en los costes operacionales del procedimiento. Sin embargo, la neutralización aumentaría el rendimiento del cobre en la extracción, pero no compensa los costes, ya que el cobre en el refinado no se pierde sino que se recicla de nuevo a la lixiviación o se recupera por otros medios.

45 El cobre se puede extraer en una o varias etapas. El número de etapas de extracción depende de la concentración de cobre y cloruro de la fase acuosa. La solución orgánica que sale de la etapa de extracción se lleva mediante lavado a la reextracción. Las impurezas y metales coextraídos se pueden separar por lavado de la solución orgánica cargada que contiene cobre con solución de ácido diluido, en particular solución de ácido sulfúrico que contiene sulfato de cobre. Cuando el cobre se recupera en la electrolisis del cobre, es decir, extracción electrolítica, se puede usar solución de electrolito de cobre diluida de la extracción electrolítica de cobre como la solución de ácido sulfúrico diluida que contiene sulfato de cobre. La solución orgánica cargada que contiene cobre se lava en una o varias etapas para asegurar que no entran o entran solo cantidades en trazas de haluros en la etapa de extracción electrolítica de cobre. Las soluciones de lavado se pueden someter a recuperación del cobre residual o devolver a la etapa de extracción en la extracción con disolvente del cobre.

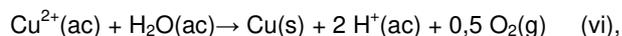
55 La reacción que se produce en la etapa de extracción de cobre (Cu SX) se puede describir mediante la siguiente ecuación de reacción:



en donde R es el agente de extracción de cobre.

Después el cobre se reextrae de la solución orgánica cargada que contiene cobre con una solución de electrolito, en una o varias etapas. La solución de electrolito comprende una cantidad alta de ácido sulfúrico y el cobre es transferido a la fase acuosa. Después la fase orgánica se puede reciclar de nuevo a la etapa de extracción de cobre. La solución de electrolito preferiblemente es una solución acuosa de sulfato, en particular una solución de sulfato de cobre ácida. La solución de electrolito comprende preferiblemente de 150 a 190 g/l de ácido sulfúrico y de 30 a 55 g/l, preferiblemente de 35 a 45 g/l de Cu. Después el cobre se puede recuperar de la solución de electrolito por extracción electrolítica (EW, 21) como un cátodo de cobre (91). Alternativamente, el cobre se puede recuperar, por ejemplo, por cementación química o cristalización. Antes de la recuperación del cobre, la solución de electrolito que contiene cobre se puede someter a purificación por filtración de la solución de electrolito por un filtro de doble medio para separar cualquier residuo orgánico que quede antes de la electrolisis.

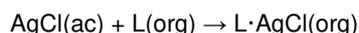
La reacción que tiene lugar en la extracción electrolítica de cobre (Cu EW) se puede describir mediante la siguiente ecuación de reacción:



Más de 50% del ácido (3) requerido en la etapa de lixiviación de cobre y plata se puede regenerar en la extracción electrolítica del cobre y transferir a la etapa de lixiviación a través del refinado de extracción de cobre. El resto se puede cubrir por reposición de ácido clorhídrico o sulfúrico, sin embargo, se prefiere el ácido sulfúrico.

El refinado acuoso empobrecido en cobre (7), es decir, el primer refinado acuoso obtenido de la extracción de cobre, después se somete a extracción con disolvente de la plata (Ag SX, 30). La plata se extrae del primer refinado acuoso (7) con una solución orgánica inmisible con el agua de un sulfuro de fosfina terciario, tal como sulfuro de triisobutilfosfina (TIBPS, Cyanex 471x). La solución de agente de extracción de plata puede comprender además un modificador como ácido organofosfórico, ácido organofosfónico, ácido organofosfínico y/o ácido carboxílico. Ventajosamente, se usa ácido organofosfórico, tal como ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA), o ácido carboxílico terciario, tal como ácido neodecanoico (Verastic 10), como un modificador para aumentar la solubilidad del complejo de plata-sulfuro en la fase orgánica. Preferiblemente, el agente de extracción de plata comprende TIBPS y D2EHPA al 5% en volumen o Versatic 10 de 1 a 15% en volumen. Debido a las condiciones del procedimiento de extracción, no es necesario el ajuste o neutralización del pH durante la extracción. Por lo tanto, el ácido en el refinado de extracción con disolvente del cobre no se pierde y se puede volver a usar en la lixiviación.

La reacción que ocurre en la etapa de la Ag SX (30) se puede describir mediante la siguiente ecuación de reacción:



en donde L es el agente de extracción de plata.

La plata se puede extraer en una o varias etapas. La solución orgánica que sale de la etapa de extracción se lleva a través de lavado a la reextracción. Las impurezas y metales coextraídos se pueden separar por lavado de la fase orgánica cargada que contiene plata con una solución ácida que contiene cloruros de 0 a 4 M y ácido sulfúrico o clorhídrico de 1 a 4 M.

La plata después se puede reextraer con una solución de tiosulfato. La solución de tiosulfato preferiblemente comprende sulfito sódico para prevenir la oxidación del tiosulfato. La plata se reextrae en una o varias etapas y después la fase orgánica se puede reciclar de nuevo a la etapa de extracción con disolvente de la plata. La plata se puede recuperar de la solución de reextracción, por ejemplo, por precipitación o cementación química (31), por ejemplo, cementación con Cu en polvo (14) y separación por filtración para obtener plata cementada (13). Alternativamente, la plata se puede recuperar por extracción electrolítica.

La mayor parte del refinado que contiene ácido y empobrecido en cobre y plata (8) de las etapas de extracción con disolvente del cobre y la plata (20, 30) se recicla de vuelta a la etapa de lixiviación de cobre (10). Una corriente de purga de entre 1 y 50% del refinado se somete a una etapa de separación del cobre (40) donde preferiblemente el cobre precipita como hidroxloruro de cobre por adición de base, en particular de CaCO_3 y/o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (15), a la solución. La atacamita $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ es el precipitado de hidroxloruro de cobre preferido. La precipitación del hidroxloruro de cobre del primer refinado acuoso y/o el segundo refinado acuoso se puede llevar a cabo a pH de 2,6 a 7, preferiblemente de 2,6 a 5,5, más preferiblemente de 3 a 5,5. Después de la separación de líquido/sólidos, el precipitado obtenido a continuación se lixivia (41) con solución acuosa de ácido sulfúrico (18), a temperatura de 20 a 60°C y concentración de ácido sulfúrico de 20 a 150 g/l, y la suspensión se recicla de nuevo a la lixiviación (10) donde se usa exceso de ácido. Alternativamente, la suspensión se puede someter a separación de líquido/sólidos y el líquido obtenido se recicla de nuevo a la lixiviación (10). La solución de la etapa de separación del cobre entra en la precipitación de impurezas donde los metales impurezas son separados por precipitación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ejemplos

Ejemplo 1

5 Lixiviación de cobre y plata: Se alimenta concentrado de calcopirita a una etapa de lixiviación atmosférica de cobre a 95°C. El concentrado se lixivia con ácido sulfúrico y refinado ácido de la extracción con disolvente en presencia de cloruro sódico. La concentración de sulfato es aproximadamente 50 g/l y la concentración de cloruro es 80 g/l. Se usa oxígeno gaseoso como un agente oxidante. El pH se mantiene a 2,2 por adición de ácido sulfúrico. Los rendimientos de la lixiviación del cobre y la plata con tiempo de permanencia de 12 h son aproximadamente 94% y 95%, respectivamente.

10 Recuperación de cobre y plata: La solución de lixiviación cargada tiene un pH de 2 a 2,4 y contiene 40 g/l de cobre. Se enfría a 40°C. El cobre se extrae con una mezcla al 40% en volumen de 5-nonilsalicilaldoxima y oxima de la 2-hidroxi-2-nonilacetofenona 1:1 en volumen, en un diluyente hidrocarbonado de punto de inflamabilidad alto (LIX984N) en tres etapas. El refinado contiene 10 g/l de Cu y aproximadamente 55 g/l de H₂SO₄ y se somete a extracción de plata. Las impurezas de la fase orgánica que contiene cobre se lavan en una etapa de lavado con solución de electrolito diluida de la extracción electrolítica de cobre. El cobre se reextrae con electrolito en dos etapas. La fase orgánica se recicla de nuevo a la extracción de cobre.

15 La plata se extrae con 26 g/l de solución de sulfuro de triisobutilfosfina (Cyanex 471x) con el modificador ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) al 5% en vol. La temperatura es 40°C. El rendimiento de plata en la extracción es 98% en dos etapas. La mayor parte del refinado que contiene ácido se recicla de nuevo a la etapa de lixiviación de cobre. Los metales coextraídos se lavan con HCl 2 M. La plata se reextrae con una solución de tiosulfato sódico de 108 g/l que contiene sulfito sódico 15 g/l. La plata se reextrae en dos etapas y la fase orgánica se recicla de nuevo a la extracción de plata. La solución de reextracción de plata contiene de 0,5 a 2 g/l de plata. La plata se cementa con cobre en polvo. La plata cementada se separa con un filtro. La solución de tiosulfato se recicla de nuevo a la reextracción.

20 La mayor parte del refinado que procede de la extracción con disolvente del cobre y la plata va a la etapa de lixiviación de cobre y plata. Se bombea una corriente de purga del refinado a la etapa de precipitación de cobre donde precipita atacamita, Cu₂(OH)₃Cl a pH 3,8 por adición de hidróxido de calcio. Después de la separación de sólido-líquido el precipitado se lixivia con ácido sulfúrico y después la suspensión se devuelve a la lixiviación de cobre y plata. La solución de la precipitación de cobre va a la precipitación de impurezas donde las impurezas precipitan a pH 10.

30 Ejemplo 2

Un concentrado de cobre que contenía 29,2% en peso de cobre principalmente en forma de calcopirita y 235 g/l de plata se lixivió en un reactor revestido de titanio de 5 litros a presión atmosférica. El reactor se equipó con 4 deflectores. El reactor se cargó con una solución que contenía 10 g/l de cobre y 80 g/l de cloruro. Se añadieron 620 g de concentrado al reactor y la suspensión se calentó a 95°C. La alimentación de oxígeno era 400 ml/min y empezó después de 1 h de empezar el experimento. El oxígeno se alimentó por debajo del mezclador. El pH se mantuvo entre 2 y 2,3 por adición de ácido sulfúrico concentrado. Se añadió ácido mediante bombeo y la bomba se controló automáticamente mediante el pH medido. Después de 15 horas, el residuo de lixiviación contenía 1,6% de cobre y 10 g/t de plata.

Ejemplo 3

40 La extracción con disolvente del cobre se midió con 2-hidroxi-5-nonilsalicilaldoxima al 40% en volumen (Acorga M5640) en solución de nafteno y parafina C11-C14 (queroseno Shellsol D70) que contenía 4,3 g/l de cobre antes del ensayo. Una fase acuosa contenía 41,1 g/l de cobre, 78,8 g/l de cloruro y 19 g/l de zinc. Se hizo un ensayo de agitación en un embudo de separación a temperatura ambiente sin control de pH. Tanto el tiempo de agitación como el de sedimentación eran 15 minutos. El volumen de fase orgánica en el ensayo era 60 ml y el volumen de fase acuosa era 30 ml. Después de extracción la fase acuosa contenía 19 g/l de cobre.

Ejemplo 4

50 La lixiviación de concentrado de cobre y extracción con disolvente se llevaron a cabo de modo continuo a escala de laboratorio y una parte pequeña del refinado acuoso de la extracción con disolvente se recogió para el ensayo de la etapa de separación del cobre. La separación del cobre consistía en dos reactores de 2 litros donde el tiempo de permanencia era 2,6 h. La temperatura en los reactores se mantuvo a 40°C. Las concentraciones de alimentación estaban en el intervalo de Cu 11,3-12,3 g/l, Zn 10-10,4 g/l, Fe 0,136-0,228 g/l, S 11,1-13,7 g/l, Ca 0,761-0,834 g/l, Cl 85-90 g/l. Se alimentó suspensión de hidróxido de calcio a una concentración de sólidos de 250 g/l al primer reactor para controlar el pH. Las mediciones de pH y análisis de muestras de la solución y la fase sólida se muestran en las tablas 1 y 2, respectivamente. Los resultados muestran cómo el cobre precipita en forma de precipitado de cloruro con una relación molar de cobre:cloruro de 1,82-1,94. El cobre también precipitaba antes que la mayoría de los precipitados de zinc. El precipitado también contiene yeso puesto que el exceso de sulfatos precipita.

Tabla 1. Análisis de la solución del ensayo de separación de cobre

pH	Cu	Zn	Fe	S	Ca
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
3,51	7700	8750	6,4	1580	2920
3,62	1610	8390	2,1	864	5080
4,34	169	7450	<1	645	6400
4,52	229	7400	0,9	724	5660
4,53	78	7060	1,1	642	6110
5,01	27,4	6200	<1	715	5530
5,24	25,9	6800	<1	593	6430
5,64	33	6490	1,3	568	6440

Tabla 2. Análisis de sólidos del ensayo de separación de cobre

pH	Cu	Cl	Ca	Fe	Zn	S
	%	%	%	%	%	%
3,51	1,06	N/E	22,4	0,059	0,031	18,1
3,62	10,2	N/E	18,9	0,372	0,61	13,2
4,34	9,58	N/E	18,1	0,288	1,85	13,3
4,52	26,8	7,68	10,5	0,447	3,4	7,4
4,53	3,92	N/E	20,9	0,083	0,766	16,2
5,01	16,2	4,8	15,6	0,482	2,61	11,5
5,24	16,5	4,99	14,5	0,51	3,25	11,7
5,64	33,6	10,3	5,92	0,697	7,26	4,1

- 5 Será evidente para un experto en la técnica que, con el avance de la tecnología, el concepto de la invención se puede implementar de diferentes formas. La invención y sus realizaciones no se limitan a los ejemplos descritos antes, sino que pueden variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método de recuperación de cobre a partir de mena y/o concentrado de sulfuros que contienen cobre, que comprende las etapas de:
- 5 (a) lixiviación de mena y/o concentrado que contienen cobre a presión atmosférica o elevada de hasta 300 kPa, a una temperatura inferior al punto de ebullición de la solución de lixiviación, en una solución de ácido sulfúrico, en presencia de uno o más haluros de metales alcalinos y/o metales alcalinotérreos, de modo que la concentración total de haluros es de 30 a 115 g/l, para disolver el cobre y obtener un licor de lixiviación que comprende cobre, especies de azufre y haluros en solución;
- 10 (b) separación de sólido-líquido del licor de lixiviación para obtener una primera solución de lixiviación cargada acuosa y un residuo de lixiviación empobrecido en cobre;
- (c) extracción del cobre por extracción con disolvente de la primera solución de lixiviación cargada acuosa para obtener una primera solución orgánica cargada que contiene cobre y un primer refinado acuoso; someter una corriente de purga del primer refinado acuoso a una etapa de precipitación de hidroxocloruro de cobre; y después de separación de sólido-líquido precipitar las impurezas de la solución empobrecida en cobre;
- 15 (d) reextracción de cobre de la primera solución orgánica cargada que contiene cobre con una solución de electrolito para obtener una solución orgánica empobrecida en cobre y una solución de electrolito que contiene cobre; y
- (e) recuperación del cobre de la solución de electrolito que contiene cobre.
- 2.- El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el cobre se recupera de la solución de electrolito que contiene cobre por extracción electrolítica para obtener cobre metálico y una solución de electrolito empobrecida en cobre.
- 20 3.- El método según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el método comprende reciclar la mayor parte del primer refinado acuoso a la etapa de lixiviación de cobre (a).
- 4.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el método comprende además las etapas de:
- 25 (f) extracción de plata por extracción con disolvente del primer refinado acuoso para obtener una solución orgánica cargada que contiene plata y un segundo refinado acuoso;
- (g) reextracción de la solución orgánica cargada que contiene plata para obtener una solución acuosa que contiene plata; y
- (h) recuperación de la plata de la solución acuosa que contiene plata.
- 30 5.- El método según la reivindicación 4, caracterizado porque la plata se recupera de la solución acuosa que contiene plata por precipitación, cementación o extracción electrolítica.
- 6.- El método según la reivindicación 4 o 5, caracterizado porque el método comprende reciclar la mayor parte del segundo refinado acuoso a la etapa de lixiviación de cobre (a).
- 35 7.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el cobre se extrae de la primera solución de lixiviación cargada acuosa por extracción con disolvente, usando una solución orgánica que comprende agente de extracción de cobre basado en hidroxí-oxima diluido en un disolvente hidrocarbonado como el agente de extracción de cobre.
- 8.- El método según la reivindicación 7, caracterizado porque el agente de extracción de cobre basado en hidroxí-oxima se selecciona de aldoximas, cetoximas, y cualquier mezcla de las mismas.
- 40 9.- El método según la reivindicación 7 u 8, caracterizado porque la relación en volumen de la primera solución de lixiviación cargada acuosa y la solución orgánica está entre 1:6 y 6:1.
- 10.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la primera solución orgánica cargada que contiene cobre se lava con una solución de ácido diluido para separar impurezas, preferiblemente con un electrolito de cobre diluido de la extracción electrolítica de cobre, antes de la etapa de reextracción (d).
- 45 11.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 10, caracterizado porque la plata se extrae del primer refinado acuoso con una solución orgánica de un sulfuro de fosfina terciario diluido en un diluyente hidrocarbonado que comprende opcionalmente el modificador ácido organofosfórico, ácido organofosfónico, ácido organofosfínico y/o ácido carboxílico.
- 50 12.- El método según la reivindicación 11, caracterizado porque el sulfuro de fosfina terciario es sulfuro de triisobutilfosfina.

- 13.- El método según la reivindicación 11 o 12, caracterizado porque el modificador es el ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) o ácido carboxílico terciario tal como ácido neodecanoico (Versatic 10).
- 5 14.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque una solución orgánica cargada que contiene plata se lava con una solución de ácido diluido para separar impurezas, preferiblemente con una solución que contiene cloruros de 0 a 4 M y ácido sulfúrico o ácido clorhídrico de 1 a 3 M, antes de la etapa de reextracción (g).
- 15.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque el método comprende someter una corriente de purga del segundo refinado acuoso a una precipitación de hidroxiclورو de cobre; y después de separación de sólido-líquido precipitar impurezas de la solución empobrecida en cobre.
- 10 16.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque en la precipitación del hidroxiclورو de cobre del primer refinado acuoso y/o el segundo refinado acuoso el pH es de 2,6 a 7, preferiblemente de 2,6 a 5,5, más preferiblemente de 3 a 5,5.
- 15 17.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde la lixiviación de metales en la etapa (a) se lleva a cabo en un potencial de oxidorreducción de 400 a 600 mV con Ag/AgCl frente a Pt; y pH de 1,7 a 3, preferiblemente de 1,7 a 2,6.
- 18.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, caracterizado porque se usa oxígeno, aire enriquecido en oxígeno o aire en la lixiviación de metales en la etapa (a); y se lleva a cabo a una presión total de 87 a 300 kPa.
- 20 19.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, caracterizado porque la primera solución de lixiviación cargada acuosa contiene de 1 a 100 g/l de cobre.

FIG 1.

