

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 751 598**

51 Int. Cl.:

C22B 3/06 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2015 PCT/FI2015/050366**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015 WO15181446**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2015 E 15730210 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2019 EP 3149214**

54 Título: **Tratamiento hidrometalúrgico de los lodos anódicos**

30 Prioridad:

28.05.2014 FI 20145484

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

01.04.2020

73 Titular/es:

OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)

Rauhalanpuisto 9

02230 Espoo, FI

72 Inventor/es:

VIRTANEN, HENRI y

SCHMACHTEL, SÖNKE

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 751 598 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

Tratamiento hidrometalúrgico de los lodos anódicos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al tratamiento hidrometalúrgico de los lodos anódicos, y más particularmente a un método de separación de los metales preciosos de los lodos anódicos obtenidos a partir de la electrolisis del cobre.

10 Antecedentes de la invención

Los métodos hidrometalúrgicos conocidos para la separación de los metales preciosos de los lodos anódicos se basan en el uso de ácido nítrico, debido a que la solubilidad de la plata en forma de nitrato es alta. Sin embargo, los procesos hidrometalúrgicos basados en el uso de nitratos para el tratamiento de los lodos anódicos no son compatibles con el resto del proceso electrolítico debido a que el refinado electrolítico del cobre se lleva a cabo en una solución de sulfato. Además, el lodo portador del nitrato debe ser molido mecánicamente más fino, con objeto de permitir que tenga éxito la lixiviación.

20 A partir de la publicación WO2005028686 se conoce un método para el procesamiento de los lodos anódicos obtenidos a partir de la electrolisis del cobre. Dicho método incluye al menos una etapa de lixiviación atmosférica, así como una etapa de lixiviación en una solución acuosa neutra. El residuo de la lixiviación obtenido a partir de la lixiviación acuosa puede ser lixiviado opcionalmente adicionalmente con ácido sulfúrico, y el residuo así obtenido puede ser lixiviado posteriormente con ácido clorhídrico.

25 A partir de la publicación Hoffman et al. Proceedings Copper 95, International Conference Vol. III, 1995, páginas 41-57, se conoce un método para el procesamiento de los lodos anódicos obtenidos a partir de la electrolisis del cobre. En dicho método, el cobre y el telurio de los lodos se lixivian en primer lugar en un autoclave a alta presión y temperatura. Después de la lixiviación a presión, los lodos se lixivian adicionalmente con ácido clorhídrico mediante el uso de cloruro gaseoso o de peróxido de hidrógeno como oxidante. El oro se separa mediante una extracción a partir de la solución obtenida. Después de la separación del oro, el selenio contenido en la solución se reduce con SO₂ gaseoso. En esta etapa del proceso también se alean residuos de oro y de platino metálicos. El selenio es destilado a partir del precipitado obtenido portador de los metales preciosos, y el residuo de la destilación se devuelve al proceso o se procesa fuera de la planta. El residuo de lixiviación de la cloración húmeda es procesado adicionalmente para la recuperación del plomo y de la plata contenidos en el mismo. Después de la separación del plomo, el cloruro de plata del precipitado se lixivia en una solución de amoníaco, se vuelve a precipitar en forma de cloruro puro y finalmente se reduce a plata metálica.

40 En la publicación Hoffman et al. Hydrometallurgy 94, 1994, páginas 69-107, se introduce un método para el procesamiento de los lodos anódicos obtenidos a partir de la electrolisis del cobre. Según dicho método, el cobre y el níquel se separan de los lodos anódicos en un autoclave, a alta presión y temperatura. Entonces se calcina el selenio y los metales se sulfatan en un horno de calcinación. El sulfato de plata obtenido se convierte en nitrato en un molino de bolas por medio de nitrato de calcio. Finalmente, la plata se separa por vía electrolítica.

45 Uno de los inconvenientes relacionados con la configuración anterior es que algunas de las etapas del proceso son bastante complicadas y su control es difícil.

Breve descripción de la invención

50 Un objeto de la presente invención es por lo tanto proporcionar un método para superar los problemas anteriores. Los objetos de la invención se consiguen mediante un método y una configuración que se caracterizan por lo que se establece en las reivindicaciones independientes. Las realizaciones preferidas de la invención se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

55 La invención se basa en la idea de un procesamiento hidrometalúrgico directo de los lodos anódicos donde no es necesaria ninguna calcinación del selenio ni una fundición de los limos.

60 Una característica ventajosa del método y de la configuración de la presente invención es que el nuevo método hace uso de productos químicos tales como, por ejemplo, ácido sulfúrico, que se usan normalmente en una refinería de cobre electrolítica. Esto permite la recirculación de las soluciones a la electrolisis o a la purificación del electrolito. Se consigue una reducción notable con respecto a las emisiones al medio ambiente debido a que se evitan las perjudiciales emisiones del gas liberado de la calcinación del selenio y de la fundición de los limos. También se acorta la duración total del proceso.

65 Breve descripción de los dibujos

A continuación se describirá con más detalle la invención por medio de las realizaciones preferidas con referencia a

los dibujos, en los que la Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una primera realización del método de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención proporciona un método para la separación de metales preciosos de los lodos anódicos obtenidos a partir de la electrolisis del cobre.

10 Según la presente invención, el método para la separación de metales preciosos obtenidos a partir de los lodos anódicos obtenidos a partir de la electrolisis del cobre comprende

- (a) lixiviar los lodos anódicos en una solución acuosa de ácido sulfúrico para retirar los cloruros lixiviables y para obtener un primer residuo de lixiviación empobrecido en cloruros;
- 15 (b) lixiviar a presión el primer residuo de lixiviación para disolver Ag y Se y para obtener un primer filtrado que comprende Ag y Se y un segundo residuo de lixiviación empobrecido en Ag y Se;
- (c) lixiviar el segundo residuo de lixiviación en una solución acuosa de ácido clorhídrico para disolver Au y PGM para obtener un segundo filtrado que comprende Au y PGM y un residuo de lixiviación final.

20 Normalmente el método comprende adicionalmente, antes de la etapa (c),

- (d) lixiviar el segundo residuo de lixiviación obtenido a partir de la etapa (b) en una solución acuosa de ácido sulfúrico para disolver el bismuto y opcionalmente el resto de la plata, el selenio y/o el telurio para obtener un tercer filtrado que comprende Bi y opcionalmente Ag, Se y/o Te y un segundo residuo de lixiviación tratado adicionalmente empobrecido adicionalmente en al menos Bi; y/o
- 25 (e) lixiviar el segundo residuo de lixiviación obtenido a partir de la etapa (b) o (d) en una solución acuosa de ácido clorhídrico para disolver el plomo y opcionalmente el resto del selenio y/o del telurio para obtener un cuarto filtrado que comprende Pb, y opcionalmente Se y/o Te y un segundo residuo de lixiviación tratado más adicionalmente empobrecido adicionalmente en al menos plomo.

30 La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una primera realización de la separación de metales preciosos de los lodos anódicos obtenidos a partir de la electrolisis del cobre. Haciendo referencia a la Figura 1 y según la invención, los lodos anódicos 1 obtenidos a partir del refinado electrolítico del cobre se introducen en una primera etapa de lixiviación (a) 101, en la que se retiran los cloruros lixiviables de los lodos anódicos.

35 Según la presente invención, los lodos anódicos son una mezcla de diferentes compuestos que comprende cobre, selenio, metales preciosos y, en forma de impurezas, otros metales y elementos, tales como plomo. Los lodos anódicos se obtienen a partir del refinado electrolítico del cobre, y la composición de dicho material de partida puede variar. El contenido de cobre de los lodos en bruto puede ser mayor del 30 %. El contenido de plata y de selenio de dichos lodos es normalmente de aproximadamente el 5 al 10 %, y su contenido en impurezas (As, Sb, Bi, Pb, Te, Ni) es normalmente del orden del 1 al 5 %.

40 La lixiviación en la etapa (a) se lleva a cabo en una solución acuosa de ácido sulfúrico 10. La solución contiene preferentemente de 50 a 150 g/l de H₂SO₄. La etapa de lixiviación (a) se lleva a cabo a una temperatura elevada, normalmente de 60 a 95 °C, preferentemente de 80 a 90 °C. La densidad de la suspensión normalmente es menor de 500 g/l, preferentemente de 200 a 300 g/l. La lixiviación en la etapa (a) se lleva a cabo ventajosamente a presión atmosférica. Ventajosamente, la lixiviación en la etapa (a) se lleva a cabo en unas condiciones oxidantes (11) para la oxidación del cobre presente en los lodos anódicos, pero también puede llevarse a cabo sin ninguna oxidación. La lixiviación de los lodos anódicos en una solución acuosa de ácido sulfúrico en la etapa (a) se lleva a cabo para retirar los cloruros lixiviables de los lodos anódicos. La eliminación de los cloruros lixiviables en la etapa (a) reduce la precipitación del cloruro de plata en las etapas adicionales del proceso, y por lo tanto aumenta el rendimiento en la recuperación de la plata. Normalmente en esta etapa también se lixivian parte del cobre y del arsénico comprendidos en los lodos anódicos. Después de la filtración se obtiene un filtrado que contiene un cloruro 19 y un primer residuo de lixiviación 2 empobrecido en cloruros lixiviables. El primer residuo de lixiviación 2 se introduce después en una etapa de lixiviación a presión (b) 102.

55 El primer residuo de lixiviación 2 obtenido a partir de la etapa (a) y que entra en la etapa de lixiviación a presión (b) 102 normalmente se diluye hasta una densidad de la suspensión de menos de 300 g/l, preferentemente de 100 a 200 g/l, dependiendo de la concentración de plata de los lodos. La lixiviación en la etapa (b) se lleva a cabo en una solución acuosa de ácido sulfúrico 12. La solución de lixiviación contiene preferentemente de 200 a 500 g/l de H₂SO₄. La etapa de lixiviación a presión (b) se lleva a cabo a una temperatura elevada, normalmente de más de 140 °C, preferentemente de 160 a 170 °C. La lixiviación se lleva a cabo ventajosamente a una presión elevada de 5 a 9 bar. En esta etapa se solubilizan la plata y el selenio, y algunas impurezas tales como telurio, arsénico, cobre y níquel pueden ser eliminadas con la lixiviación.

65 Se usa un agente oxidante 13 en la etapa de lixiviación a presión (b) 102 para mejorar la disolución de la plata y del selenio. En un aspecto preferido de la presente invención, el agente oxidante 13 es oxígeno o peróxido de hidrógeno,

preferentemente oxígeno.

Si fuera necesario, la etapa de lixiviación a presión (b) puede repetirse una o más veces, preferentemente una vez, para asegurar la disolución de la plata y del selenio.

Después de la filtración se obtiene un primer filtrado 20 que comprende plata y selenio, y un segundo residuo de lixiviación 3 en su mayor parte empobrecido en plata y selenio. El primer filtrado 20 normalmente comprende también telurio. El segundo residuo de lixiviación obtenido 3 se introduce después bien directamente en la etapa de lixiviación (c) 105 o bien preferentemente en una etapa de lixiviación opcional (d) 103 y/o en una etapa de lixiviación opcional (e) 104.

Cuando se desea la recuperación de la plata y/o del selenio, el método de la presente invención comprende adicionalmente la recuperación de la plata, y opcionalmente del selenio, a partir del primer filtrado 20. La solución filtrada obtenida a partir de la etapa (a) 20, y opcionalmente también la solución filtrada obtenida a partir de la recuperación del bismuto 31, según se analiza a continuación, se introducen en una etapa de recuperación de la plata y del selenio 112. Preferiblemente, la recuperación de la plata y del selenio se lleva a cabo mediante una precipitación con cloruro y una cementación con dióxido de azufre. En primer lugar, se precipita la plata mediante la adición de una cantidad estequiométrica de ácido clorhídrico. La plata metálica puede ser producida a partir del cloruro de plata mediante métodos conocidos, por ejemplo, la precipitación del óxido de plata seguido de una reducción de la plata. Después de la precipitación de la plata, el selenio puede ser precipitado en forma de selenio elemental mediante una reducción con dióxido de azufre (70). Cuando hay telurio presente en el filtrado, prácticamente no se reduce nada de telurio y es precipitado mediante la cementación con dióxido de azufre. El filtrado 21 de la recuperación de la plata y del selenio 112 puede ser tratado adicionalmente para recuperar el telurio a partir del filtrado en una recuperación de telurio 122. El telurio se recupera preferentemente a partir del filtrado mediante una cementación con cobre 71 en Cu_2Te 61. El resto de la solución 22 puede tratarse adicionalmente en la purificación electrolítica de la electrolisis del cobre. Alternativamente, la recuperación de la plata y del selenio puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante una cementación del cobre con, por ejemplo, polvo de cobre o limaduras de cobre, o una precipitación en forma de seleniuro de plata mediante el uso de dióxido de azufre.

Si se desea, el segundo residuo de lixiviación 3 puede ser sometido a una etapa de lixiviación opcional (d) y/o a una etapa de lixiviación opcional (e).

La lixiviación en la etapa (d) se lleva a cabo en una solución acuosa de ácido sulfúrico 14. La solución de lixiviación contiene preferentemente de 400 a 900 g/l de H_2SO_4 . Normalmente, la densidad de la suspensión en la etapa (d) es menor de 400 g/l, preferentemente de 200 a 300 g/l. La etapa de lixiviación (d) se lleva a cabo a una temperatura elevada, normalmente de 80 a 120 °C, preferentemente de 90 a 110 °C. La lixiviación en la etapa (d) se lleva a cabo ventajosamente a presión atmosférica. La etapa de lixiviación (d) proporciona fundamentalmente la disolución del bismuto (113) a partir del segundo residuo de lixiviación. Sin embargo, se lixiviará cualquier resto de plata, de selenio y/o de telurio.

Después de la filtración, se obtiene un tercer filtrado 30 y un segundo residuo de lixiviación tratado adicionalmente 4 empobrecido en Bi. El segundo residuo de lixiviación tratado adicionalmente 4 se introduce después bien directamente en una etapa de lixiviación (c) 105 o bien preferentemente en una segunda etapa de lixiviación opcional (e) 104.

La etapa de lixiviación opcional (e) 104 proporciona la eliminación del resto de las impurezas antes de la separación de la plata y los PGM en la etapa (c) 105. La lixiviación en la etapa (e) se lleva a cabo en una solución acuosa de ácido clorhídrico para obtener un cuarto filtrado 40 que comprende Pb, y opcionalmente Se y Te, y un segundo residuo de lixiviación tratado más adicionalmente 5 empobrecido adicionalmente en plomo y cualquier resto de Se y de Te.

La lixiviación en la etapa (e) se lleva a cabo en ausencia de un oxidante para asegurar que no se solubiliza ni el oro ni los PGM. La lixiviación no oxidante en una solución acuosa de ácido clorhídrico 15 se utiliza fundamentalmente para disolver el plomo. Sin embargo, también se disuelve una cantidad significativa de cualquier resto de selenio. También se disolverá cualquier resto de telurio presente en el segundo residuo de lixiviación 3 o en el segundo residuo de lixiviación tratado empobrecido adicionalmente 4. El resto del selenio se disuelve en la etapa de lixiviación oxidante con ácido clorhídrico (c) en la que el objetivo principal es lixiviar el oro y los PGM.

Después de la filtración se obtiene un cuarto filtrado 40 y un segundo residuo de lixiviación tratado más adicionalmente 5 empobrecido en plomo. El segundo residuo de lixiviación tratado más adicionalmente 5 se introduce después en una etapa de lixiviación (c) 105.

Cuando se desea la recuperación de plomo, el método de la presente invención comprende adicionalmente la recuperación del plomo a partir del cuarto filtrado 40. Consecuentemente, la solución filtrada 40 que se obtiene a partir de la etapa (e) se introduce en una etapa de recuperación del plomo 114. El cloruro de plomo 63 puede ser cristalizado mediante una disminución en la temperatura.

Cuando hay presentes selenio y/o telurio en el cuarto filtrado 40, pueden ser recuperados a partir de la solución filtrada

obtenida a partir de la recuperación del plomo. Consecuentemente, la solución filtrada 41 es introducida en una etapa de recuperación del selenio y/o del telurio 124. El selenio y/o el telurio pueden ser recuperados, por ejemplo, mediante una reducción con dióxido de azufre 72 según se ha analizado más arriba. La solución filtrada 42 obtenida a partir de la recuperación del selenio y/o del telurio 64 en la etapa 124 puede ser sometida adicionalmente a una etapa de neutralización 125.

En la etapa de lixiviación (c) el segundo residuo de lixiviación tratado 3, el segundo residuo de lixiviación tratado adicionalmente 4, o el segundo residuo de lixiviación tratado más adicionalmente 5, es lixiviado en una solución acuosa de ácido clorhídrico 16 para disolver el oro y los metales del grupo del platino (PGM) y para obtener un segundo filtrado 50 que comprende Au y PGM y un residuo de lixiviación final 6. La solución contiene preferentemente de 150 a 250 g/l de HCl. Normalmente, la densidad de la suspensión en la etapa (c) es menor de 500 g/l, preferentemente de 200 a 400 g/l. La etapa de lixiviación (c) se lleva a cabo normalmente a una temperatura elevada, normalmente de 70 a 90 °C, preferentemente de 75 a 85 °C. La lixiviación en la etapa (c) se lleva a cabo ventajosamente a presión atmosférica.

Se usa un agente oxidante 17 en la etapa de lixiviación (c) para mejorar la disolución del oro y de los PGM. En un aspecto preferido de la presente invención, el agente oxidante 17 es peróxido de hidrógeno o cloro, preferentemente peróxido de hidrógeno.

Después de la filtración, se obtiene un segundo filtrado 50 y un residuo de lixiviación final 6.

Cuando se desea la recuperación del oro y de los metales del grupo del platino (PGM), el método de la presente invención comprende adicionalmente la recuperación de Au, y opcionalmente de los PGM, a partir del segundo filtrado 50. La solución filtrada 50 obtenida en la etapa (c) es introducida en la etapa de recuperación del oro y de los PGM 115. Preferiblemente, la recuperación del oro se lleva a cabo mediante una reducción del oro, por ejemplo, con dióxido de azufre o cloruro ferroso. El oro se reduce ventajosamente mediante el tratamiento del filtrado 50 con SO₂ gaseoso, de forma que el oro precipita (65) en dos etapas. En la primera etapa se precipita oro puro. El oro impuro obtenido a partir de la segunda etapa puede ser reciclado de nuevo a la etapa de lixiviación (c). Alternativamente, el oro puede ser recuperado mediante una extracción con disolvente usando, por ejemplo, dibutil carbitol como extractor. A partir de la solución de extracción, el oro puede ser reducido directamente a polvo de oro. Se prefiere la precipitación del oro con SO₂ ya que es el método más económico y simple para la recuperación del oro.

Después de la recuperación del oro, pueden recuperarse los PGM (65). Preferiblemente, la recuperación de los metales del grupo de platino se lleva a cabo mediante una cementación de los PGM. Los PGM pueden ser cementados con hierro para obtener una mezcla que contiene los metales del grupo del platino. El filtrado 51 obtenido a partir de la recuperación de Ag y de los PGM se somete después normalmente a una etapa de neutralización 125, opcionalmente junto con el filtrado 42 obtenido a partir de la recuperación de selenio y/o de telurio en la etapa 124.

Ejemplos

Ejemplo 1

En este experimento, los lodos anódicos se trataron mediante el método de la presente invención para lixiviar y recuperar la plata y el selenio. En primer lugar se lixiviaron los lodos que contienen un 7,9 % de Ag, un 7,9 % de Se, un 1,9 % de Te, un 23,1 % de Cu, un 4,8 % de As y un 0,47 % de Cl en una solución de ácido sulfúrico que contiene 100 g de H₂SO₄/l a una temperatura de 90 °C en un reactor de cuatro litros. La concentración de los sólidos al inicio de la lixiviación era de 250 g/l y la duración de la lixiviación fue de 2 horas. Después, el residuo de lixiviación se filtró, se lavó y se analizó junto con el filtrado. Las concentraciones en la torta del residuo eran de un 9,1 % de Ag, un 8,8 % de Se, un 1,8 % de Te, un 13,2 % de Cu, 2,5 de As y un 0,07 % de Cl. El filtrado contenía 36,5 g de Cu/l, 6,8 g de As/l, 1,2 g de Cl/l, 0,6 g de Te/l y 0,1 g de Se/l, y la recuperación del cloruro era de aproximadamente el 80 %. Prácticamente no se encontró nada de plata en la solución.

La torta de la lixiviación atmosférica se lixivió en la siguiente fase a una temperatura elevada en un autoclave. La concentración de ácido sulfúrico al inicio era de 250 g/l, la temperatura durante la lixiviación a presión era de 160 °C y la presión total era de 7 bares. Debido a las limitaciones en la solubilidad del sulfato de plata en estas circunstancias, la concentración de sólidos era de 200 g/l. Se usó oxígeno como oxidante y la duración de la lixiviación fue de 10 horas.

El seguimiento del progreso de la lixiviación se realizó tomando muestras de la suspensión cada dos horas. Únicamente se analizó el filtrado. Finalmente, el residuo de la lixiviación se filtró desde la suspensión caliente, y la torta del filtro se lavó en una solución caliente de ácido sulfúrico, y finalmente con agua caliente. El residuo de la torta contenía un 1,1 % de Ag, un 1,3 % de Se, un 0,9 % de Te, un 0,06 % de Cu y un 2,2 % de As, y el filtrado 19,7 g de Ag/l, 20,3 g de Se/l, 4,0 g de Te/l, 30,9 g de Cu/l y 2,5 g de As/l. Las recuperaciones calculadas para la lixiviación eran de un 93 % para la plata, de un 92 % para el selenio, de un 80 % para el telurio, de un 99,9 % para el cobre y de un 47 % para el arsénico.

La plata del filtrado se precipitó en forma de cloruro de plata mediante la adición estequiométrica de ácido clorhídrico. Después de la precipitación del cloruro de plata, se precipitó el selenio a una temperatura elevada con dióxido de azufre, y finalmente se cementó el teluro mediante el uso de polvo de cobre.

- 5 Los lodos contenían, después de la lixiviación a presión, un 5,3 % de bismuto. Para la disolución del bismuto, los lodos se lixiviaron en una solución de ácido sulfúrico que tiene 800 g de H_2SO_4/l y una concentración de sólidos de 250 g/l. La temperatura durante la lixiviación se mantuvo ligeramente por encima de 100 °C. Después de un periodo de lixiviación de dos horas, la suspensión se filtró en caliente para evitar los problemas debidos a la cristalización del sulfato de bismuto (62) durante la filtración. La concentración final de bismuto en el filtrado a la temperatura de la
- 10 lixiviación era de 6,4 g/l. También se lixiviaron algo de plata, de selenio, de teluro y de arsénico en esta fase, y el residuo lavado contenía un 0,8 % de Ag, un 0,4 % de Se, un 0,6 % de Te, un 2,2 % de As y un 2,1 % Bi. La concentración de bismuto conseguida en el filtrado indica que al reducir la concentración de sólidos al inicio puede lixivarse incluso más bismuto.
- 15 Las recuperaciones a lo largo de las tres fases de la lixiviación fueron de un 96,2 % para la plata, de un 98,1 % para el selenio, de un 89,1 % para el teluro, de un 82,9 % para el arsénico y de un 70,9 % para el bismuto sobre la base de los análisis, los pesos y los volúmenes de los residuos y de los filtrados.

Ejemplo 2

- 20 En este experimento se lixiviaron en primer lugar los lodos anódicos con ácido sulfúrico para retirar los cloruros solubles, y después se lixiviaron a presión para recuperar la plata, el selenio, el cobre y el níquel según el Ejemplo 1.

- 25 El residuo de la lixiviación a presión, que contiene un 1,1 % de Ag, un 0,3 % de Se, un 0,6 % de Te, un 0,5 % de As, un 2,9 % de Sb, un 1,9 % de Bi y un 4,8 % de Pb, se lixivió en primer lugar en una solución de ácido clorhídrico que contiene 100 g de HCl/l a una temperatura de 85 °C. El objetivo de este experimento era lixiviar el plomo, y la concentración de sólidos era de 100 g/l debido a la limitada solubilidad del cloruro de plomo. La duración de la lixiviación fue de tres horas y no se usó oxidante. Después, la suspensión de la lixiviación se filtró, la torta se lavó y se analizó junto con el filtrado. La torta del residuo contenía un 1,2 % de Ag, un 0,14 % de Se, un 0,5 % de Te, un 0,5 %
- 30 de As, un 2,5 % de Sb, un 1,4 % de Bi y un 0,4 % de Pb. La concentración de plomo en el filtrado era de 4,2 g/l, y las concentraciones de selenio y de teluro, de 0,12 y de 0,14 g/l. La concentración analizada del oro era de 30 mg/l. El selenio, el teluro y el oro se precipitaron a partir del filtrado con dióxido de azufre antes del enfriamiento de la solución y de la cristalización del cloruro de plomo.

- 35 En la siguiente fase, el objetivo principal era lixiviar el oro a partir del residuo, y la lixiviación se llevó a cabo usando peróxido de hidrógeno como oxidante. Debido a que la cantidad de residuo era pequeña y a que se deseaba que el volumen de suspensión fuera moderado (500 ml), la concentración de sólidos era únicamente de 150 g/l. La concentración de ácido clorhídrico en la lixiviación era de 200 g/l, la temperatura de la solución de 80 °C y el periodo de lixiviación de 3 horas. Se suministraron 80 ml de peróxido de hidrógeno a la suspensión durante las primeras dos
- 40 horas. Después de la lixiviación, la suspensión se filtró en caliente, la torta se lavó y se analizó junto con el filtrado. La torta contenía 0,7 ppm de Au, un 0,07 % de Pb, un 0,12 % de Bi y un 0,18 % de Sb. Esta torta final era principalmente sulfato de bario que contiene una pequeña cantidad de, por ejemplo, plata. Las concentraciones en el filtrado eran de 1,2 g de Au/l, 1,3 g de Pb/l, 2,7 g de Bi/l y 4,7 g de Sb/l. También se encontró algo de selenio, de teluro y de arsénico. La recuperación calculada del oro fue de aproximadamente el 100 %. Debido a la baja concentración de PGM en los
- 45 lodos, éstos no fueron analizados en este experimento, pero como se demostró en la práctica, su recuperación también es alta en la lixiviación oxidante con ácido clorhídrico.

- 50 Para una persona experta en la materia será obvio que, según avance la tecnología, el concepto inventivo puede ser implementado de diversas formas. La invención y sus realizaciones no están limitadas a los ejemplos descritos más arriba, sino que pueden variar en el ámbito de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la separación de metales preciosos de los lodos anódicos obtenidos a partir de la electrolisis del cobre, que comprende
- 5 (a) lixiviar los lodos anódicos en una solución acuosa de ácido sulfúrico para retirar los cloruros lixiviables y obtener un primer residuo de lixiviación empobrecido en cloruros;
- 10 (b) lixiviar a presión el primer residuo de lixiviación para disolver Ag y Se y obtener un primer filtrado que comprende Ag y Se y un segundo residuo de lixiviación empobrecido en Ag y Se
- 10 (c) lixiviar el segundo residuo de lixiviación en una solución acuosa de ácido clorhídrico para disolver Au y PGM para obtener un segundo filtrado que comprende Au y PGM y un residuo de lixiviación final.
2. El método según la reivindicación 1, en el que, antes de la etapa (c), el método comprende
- 15 (d) lixiviar el segundo residuo de lixiviación obtenido a partir de la etapa (b) en una solución acuosa de ácido sulfúrico para disolver el bismuto y opcionalmente el resto de la plata, el selenio y/o el telurio para obtener un tercer filtrado que comprende Bi y opcionalmente Ag, Se y/o Te y un segundo residuo de lixiviación tratado adicionalmente empobrecido adicionalmente en al menos Bi; y/o
- 20 (e) lixiviar el segundo residuo de lixiviación obtenido a partir de la etapa (b) o (d) en una solución acuosa de ácido clorhídrico para disolver el plomo y opcionalmente el resto del selenio y/o del telurio para obtener un cuarto filtrado que comprende Pb, y opcionalmente Se y/o Te y un segundo residuo de lixiviación tratado más adicionalmente empobrecido adicionalmente en al menos plomo.
- 25 3. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que la lixiviación de la etapa (a) se lleva a cabo en unas condiciones oxidantes para la oxidación del cobre presente en los lodos anódicos.
4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende adicionalmente la recuperación de Ag y Se a partir del primer filtrado.
- 30 5. El método según la reivindicación 4, en el que la recuperación de Ag y Se se lleva a cabo mediante una cementación con dióxido de azufre.
6. El método según la reivindicación 4, en el que la recuperación de Ag se lleva a cabo mediante una precipitación del cloruro de plata.
- 35 7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente la recuperación de Au y PGM a partir del segundo filtrado.
- 40 8. El método según la reivindicación 7, en el que la recuperación de Au se lleva a cabo mediante una reducción del oro.
9. El método según la reivindicación 7 u 8, en el que la recuperación de PGM se lleva a cabo mediante una cementación de los PGM.
- 45 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la etapa de lixiviación (a) se lleva a cabo a una temperatura elevada, normalmente de 60 a 95 °C, preferentemente de 80 a 90 °C y a presión atmosférica.
- 50 11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la etapa de lixiviación (b) se lleva a cabo a una temperatura elevada, normalmente mayor de 140 °C, preferentemente de 160 a 170 °C y a una presión elevada de 5 a 9 bar.
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la etapa de lixiviación (c) se lleva a cabo a una temperatura elevada, normalmente de 70 a 90 °C, preferentemente de 75 a 85 °C y a presión atmosférica.
- 55 13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que se usa un agente oxidante, preferentemente oxígeno o peróxido de hidrógeno, más preferentemente oxígeno, en la etapa de lixiviación a presión (b).
- 60 14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la lixiviación en la etapa (b) se lleva a cabo en una solución acuosa de ácido sulfúrico que contiene preferentemente de 200 a 500 g/l de H₂SO₄.
- 65 15. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que se usa un agente oxidante, preferentemente peróxido de hidrógeno o cloro, más preferentemente peróxido de hidrógeno, en la etapa de lixiviación (c).

Figura 1

