

144088



P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

a favor de

NEW PROCESS RAYON, INC. - domiciliada en G L O U C E S T E R  
(New Jersey, E.U.)

por:

"Procedimiento para la obtención de soluciones de cobre  
exentas de hierro"

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

5      Esta patente se refiere a la purificación de soluciones de cobre y especialmente a la obtención de sales y otras combinaciones de cobre exentas de hierro. Una finalidad del procedimiento objeto de esta patente consiste en la recuperación directa del cobre practicamente exento de hierro y en forma de sulfato básico o de hidroxido a partir de aguas residuales diluidas, especialmente las procedentes de la fabricación de la seda artificial o rayón al cobre.



958

- 2 -

10

Empleando este procedimiento la recuperación puede efectuarse con menos operaciones y de una manera mas económica que con los procedimientos hasta ahora empleados. Por la siguiente descripción resumida de los procedimientos ya conocidos se comprenderán mejor las ventajas del procedimiento de la presente patente.

15

20

25

30

Es ya sabido que el contenido en hierro, de una solución de cobre, puede disminuirse notablemente por precipitación parcial por medio de un álcali como el hidrato sódico, cal, amoníaco etc. siempre que el hierro se encuentre en forma férrica o se oxide a dicha forma, La relativa elevación del contenido en hierro del precipitado, en comparación con la proporción inicial con relación al cobre, es de todos modos menos favorable a medida que aumenta la dilución y disminuye todavía mas por la presencia de otros electrolitos e impurezas. Este procedimiento usual no es apropiado, por tanto, para ser empleado con soluciones diluidas, con 1% o menos de cobre y elevadas proporciones de sulfato amónico, sulfato sódico y de ácido sulfúrico libre y con indicios de sales de aluminio y de magnesio es decir, en las condiciones en las cuales se presenta el tratamiento de los baños residuales de la obtención de la seda artificial o rayón por el procedimiento al cobre y amoníaco y en el cual cantidades de hierro aparentemente despreciables pueden perjudicar el color y demás propiedades de la fibra artificial obtenida.

35

En estos casos se emplean actualmente diversos métodos operatorios. El cobre se separa por sedimentación o cementación con ayuda de desperdicios de hierro y se transforma en óxido de cobre, o bien el cobre y el hierro se precipitan juntos en forma de hidroxidos o de sales básicas. El cobre en bruto sedimentado puede privarse del hierro ya sea por extracción con



40 una cantidad insuficiente de ácido o ya por precipitación parcial de sus soluciones en ácido (en cuyo caso las condiciones para esta reacción son mas ventajosas); sin embargo, se ha comprobado que ninguno de estos procedimientos para la eliminación del hierro es tan eficaz y utilizable como el procedimiento según el cual los residuos brutos de cobre (sulfato básico y óxido de cobre) se disuelven en ácidos diluidos. A estas soluciones se añade una cantidad suficiente de amoniaco de modo que el cobre se disuelva en forma de combinaciones de tetramina mientras que el hierro se precipita y se separa por filtración. El cobre  
45 contenido en el líquido filtrado se recupera finalmente de este por medios ya conocidos, en forma de sales básicas insolubles o en forma de hidróxido de cobre.

De esta descripción de los procedimientos usuales en la práctica, se comprenderá que la disminución de la riqueza en  
55 hierro de las soluciones brutas de cobre, hasta llegar a un minimum como el requerido para la fabricación de la seda artificial implica una serie de tratamientos especiales y gastos importantes en aparatos, trabajo y productos químicos.

Se ha observado que la adición de una pequeña cantidad de ácido fosfórico o (cuando las condiciones lo requieran) de sus sales y la adición ulterior de álcali en exceso sobre la necesaria para la precipitación exclusiva del hierro, en cuyo caso este exceso produce una precipitación parcial del cobre existente en la solución, favorece notablemente la separación del hierro del cobre, de modo que esta separación se consigue prácticamente por completo incluso en presencia de otros  
65 electrolitos y en soluciones muy diluidas.

Para conseguir una separación rápida es conveniente distribuir uniformemente el ácido fosfórico en todo el volumen



70 de líquido antes de que se produzca la precipitación, es decir  
que debe añadirse en una forma que no produzca precipitación  
alguna. Procediendo en esta forma en la precipitación, no se  
produce una separación inmediata de ambos metales, aun cuando  
los resultados en este sentido pueden mejorarse por una agitac  
75 ción prolongada. En los ejemplos que se citan mas adelante se  
comprenderá mejor esta dependencia.

Constituye una ventajosa condición previa para la ejecu  
ción del procedimiento de esta patente el que el hierro conte  
nido en la solución de cobre al proceder a la precipitación  
80 parcial se encuentre en forma férrica. Si no fuera este el ca  
so puede emplearse previamente un oxidante para poner al hierro  
en las condiciones requeridas.

La cantidad de ácido fosfórico o de fosfato que debe a  
ñadirse antes de proceder a la precipitación parcial debe ser  
85 mayor que el equivalente químico correspondiente a la cantidad  
de hierro contenido en la solución. La cantidad de álcali emplea  
da para la precipitación parcial debe ser suficiente para neutra  
lizar el líquido y para precipitar todo el hierro y un pequeño  
tanto por ciento del cobre contenidos en él.

90 Al contrario de lo que sucede en la precipitación par  
cial en ausencia de ácido fosfórico, en el procedimiento de esta  
patente, el precipitado se forma y separa rapidamente. Cuando  
se emplea un tanto por ciento elevado de álcali para la precipi  
tación, el precipitado se sedimenta rapidamente y por completo  
de modo que puede recogerse facilmente por filtración o decanta  
95 ción. Por consiguiente, en la práctica, se emplea de preferen  
cia para la precipitación parcial una cantidad de álcali corres  
pondiente del 5 al 7% del cobre contenido en el líquido (además  
de la cantidad necesaria para la neutralización del líquido y  
para la precipitación del hierro) El exceso indicado no es sin



100 embargo absolutamente indispensable pués para la separación  
son ya suficientes cantidades correspondientes aproximadamente  
al 1 %.

105 El cobre que a consecuencia del exceso de álcali en la  
precipitación parcial, precipita junto con el hierro no se pier-  
de. Los precipitados de esta naturaleza una vez recogidos se  
tratan con una cantidad suficiente de ácido de modo que practi-  
camente se recupera todo el cobre reunido quedando en el pre-  
cipitado todo el hierro a consecuencia de la presencia del ra-  
dical del ácido fosfórico.

110 Esta conducta coincide con otra forma de ejecución del  
procedimiento que se funda en el hecho comprobado de que la pre-  
sencia del radical del ácido fosfórico en la separación de los  
metales por extracción parcial o selectiva ejerce la misma ac-  
ción ventajosa que en la precipitación parcial.

115 El procedimiento de la presente patente puede por tan-  
to modificarse haciendo que el precipitado, por lo que se re-  
fiere a las cantidades relativas de ambos metales, contenga  
una cantidad elevada de ambos metales los cuales pueden sepa-  
rarse finalmente por una extracción selectiva con ayuda de á-  
cido fosfórico o fosfatos que se añaden o bien, antes de la  
120 precipitación o al precipitado en suspensión en agua, antes de  
la extracción. En este caso el precipitado en suspensión en agua  
puede obtenerse empleando cantidades de álcali suficientes para  
precipitar practicamente la totalidad del cobre y del hierro  
125 en forma de hidróxidos y de sulfatos básicos o de estos últimos  
unicamente.

El procedimiento objeto de esta patente se practica en  
la industria en la forma siguiente:

Ejemplo 1.



938

130                    250 kr. de sulfato de cobre bruto ( $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) conteniendo 0,2% de hierro (sobre el peso del cobre metálico) y otras impurezas, se encuentran disueltos en 5000 litros de agua.

                  A esta solución en la cual se encuentra el hierro en forma férrica, se añaden 0,275 kg. de ácido fosfórico y después  
135 de una agitación conveniente para distribuirlo uniformemente se añaden 4 kg. de una solución de hidrato sódico a 100% para conseguir una precipitación parcial. Después de agitar durante 20 minutos se deja sedimentar el precipitado que contiene todo el hierro e impurezas.

140                    Se separa el líquido que sobrenada y el cobre en él contenido se precipita por cualquier medio conocido, en forma de sulfato básico o de hidróxido. Este precipitado, bien lavado puede emplearse para la obtención de las soluciones de celulosa cuproamoniacal empleadas en la fabricación de la seda artificial o rayón. El cobre contenido en el residuo después de la  
145 precipitación parcial puede recuperarse en la forma que se describirá mas adelante.

Ejemplo 2.

150                    En la práctica del procedimiento al cobre y amoniaco para la fabricación de seda artificial, la solución ácida residual usada se recoge en grandes depósitos. La composición de estos baños ácidos residuales es aproximadamente la siguiente: (por litro)

                  3,6    gr. de hidroxido de cobre en forma de sulfato.  
155                    1,     gr. de ácido sulfúrico.  
                  0,022 gr. de sulfato férrico.  
                  10,    gr. de sulfato sódico.  
                  6,725 gr. de sulfato amónico.  
                  0,02   gr. de otros sulfatos (magnésico y aluminico) y



160 silicatos.

Para recuperar el cobre contenido en estos baños, por cada 10.000 litros, se añaden según este procedimiento 0,8 kg. de fosfatos trisodico y, después de agitar corto tiempo 9,3 kg. de hidrato sodico a 100% (diluidos en solución a 20%). Se agita durante 20 minutos y se deja sedimentar el precipitado. Este contiene la totalidad del hierro y además 4,5% del hidroxido de cobre. Del líquido claro que sobrenada y que se separa se recupera el cobre en la forma ya conocida.

Ejemplo 3.

170 Recuperación del cobre por extracción selectiva del precipitado parcial.

1000 kg. de los residuos obtenidos en la precipitación parcial efectuada según uno de los ejemplos anteriores se suspenden en 10.000 litros de agua. El material, según análisis, contiene en forma de fosfatos, hidróxidos o sulfatos básicos

7,84 kg. de hierro

109, kg. de cobre

(calculado en forma de metal libre)

El precipitado contiene al radical ácido fosfórico en exceso sobre la cantidad equivalente al contenido en hierro.

A esta suspensión se añaden 165 kg. de ácido sulfurico 66° Bé. convenientemente diluidos. Como puede verse esta cantidad es practicamente equivalente a la cantidad de cobre contenida en la solución.

Después de agitar durante unos 20 minutos se deja sedimentar el precipitado. El líquido que sobrenada contiene al cobre exento de hierro. Esta recuperación por extracción selectiva se encuentra extraordinariamente favorecida por la presen-



190 cia del radical del ácido fosfórico ya que este determina una  
energica separación del cobre y del hierro.

Ejemplo 4.

Empleo del fosfato para la extracción selectiva.

195 1000 kg. de una pasta conteniendo 295 kg. de hidroxido  
de cobre y 11 kg. de hidroxido de hierro se suspenden en agua.  
Una pasta de tal naturaleza puede obtenerse por tratamiento  
de sulfato de cobre bruto con un alcali. Se añade hipoclorito  
sódico en cantidad suficiente para oxidar todo el hierro y con-  
vertirlo al estado férrico. A continuación se añade una solu-  
200 ción de 46 kg. de fosfato disodico ( $\text{PO}_4\text{HNa}_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ). Finalmente  
se añaden 295 kg. de ácido sulfurico 66° BÉ. Despues de agitar  
durante algún tiempo se deja sedimentar el precipitado que con-  
tiene la totalidad del hierro y un pequeño tanto por ciento de  
cobre. El líquido que sobrenada, exento de hierro se trata a con-  
205 tinuación en la forma acostumbrada.

Según el ejemplo 1, se trabaja con una solución neutra  
de sal de cobre. En este caso se añade ácido fosforico a fin de  
mantener ácida la solución; la misma acción puede obtenerse aci-  
dulando con ácido sulfúrico y añadiendo luego fosfato sódico.

210 En el ejemplo 2, la solución contiene ácido libre. Se  
añade por consiguiente fosfato trisodico que neutraliza una  
parte del ácido libre. A continuación se trata con alcali para  
neutralizar el ácido libre y obtener la precipitación parcial.  
Empleando fosfato trisodico se neutraliza ya en parte el ácido  
215 libre de modo que se economiza en álcali libre.

En la práctica de este procedimiento, en lugar del á-  
cido fosfórico pueden tambien emplearse productos equivalentes  
como el ácido pirofosforico, ácido arsénico y sales de estos  
ácidos o mezclas de estos productos. También otros ácidos y sa-



938

220 les pueden formar sales de hierro de igual insolubilidad rela-  
tiva, en soluciones de acidez igual a la que entra en considera-  
ción para este procedimiento. Puede decirse que una caracteris-  
tica esencial de estos reactivos consiste en la relativa insolu-  
bilidad de las sales de hierro que los mismos forman, al actuar  
125 en la forma indicada sobre la solución que se trata según este  
procedimiento en comparación con la solubilidad de las sales  
de cobre producidas al mismo tiempo por los mismos reactivos.  
La idea general de esta patente comprende por tanto el empleo  
de los productos que actúan en este sentido.

130 El procedimiento objeto de esta patente se ha descrito  
a base de algunos ejemplos unicamente con objeto de proceder  
a una descripción detallada, siendo comprensible que son posi-  
bles numerosas variaciones en el procedimiento empleando diver-  
sos equivalentes de los reactivos citados, sin apartarse de la  
135 idea primordial del mismo.

## N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente:

1) Procedimiento para la obtención de una solución de  
cobre exenta de hierro partiendo de una solución de cobre que  
140 contiene hierro, tal como los baños residuales de la regenera-  
ción de la celulosa de sus soluciones cuproamoniacales, caracte-  
rizado por la adición de ácido fosfórico o de una de sus sales  
a la solución, en cantidad practicamente quimico-equivalente a  
la cantidad de hierro contenida en la solución y por la adición  
145 de alcali en cantidad tal que, no solo es suficiente para pro-  
ducir la combinación del hierro con el ácido fosforico en forma  
de fosfato de hierro, sino también para provocar con un peque-  
ño tanto por ciento del cobre contenido en la solución, la for-  
mación de un precipitado voluminoso de sulfato básico de cobre



1958

150 de modo que junto con el hierro completamente precipitado, se precipita también un pequeño tanto por ciento de cobre.

2) Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido fosfórico o una de sus sales se distribuye uniformemente en la solución total.

155 3) Procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque antes de la adición de álcali a la solución, se añade un oxidante en cantidad tal que todo el hierro se transforma en sales férricas.

160 4) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el álcali se añade en la cantidad necesaria para la precipitación de todo el hierro contenido en la solución y de una pequeña parte del cobre.

165 5) Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado por añadir a la solución ácido fosfórico o una de sus sales en cantidad suficiente para que pueda formarse una combinación con el hierro contenido en la solución.

170 6) Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque después de la adición del ácido fosfórico o de un fosfato a la solución se regula la acidez de la misma de tal manera que todo el hierro se obtiene en forma de precipitado y la mayor parte del cobre se obtiene en forma soluble.

175 7) Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque después de la adición de ácido fosfórico o de un fosfato y de álcali a la solución se separa del precipitado la solución de sal de cobre exenta de hierro que queda y se añade luego a la solución una cantidad suficiente de alcali para obtener el cobre en forma de sulfato básico.

8) Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el sulfato básico de cobre se trata con lalcali pa-



38

180

para transformarlo en hidróxido de cobre.

9) Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la solución de sal de cobre exenta de hierro se separa del precipitado parcial y éste precipitado se somete a una extracción selectiva con ácido a fin de recuperar el cobre.

185

10) Procedimiento para la obtención de soluciones de cobre exentas de hierro.

Barcelona 11 marzo 1938

P.A.

A handwritten signature in dark ink, written in a cursive style, positioned below the typed initials "P.A.". The signature is written over a horizontal line.