



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N T R O D U C C I Ó N
en
E S P A Ñ A
por DIEZ años

a nombre de la Sociedad NEW PROCESS RAYON INC., entidad de nacionalidad Norte Americana, establecida en Gloucester, New Jersey, Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE
DISOLUCIONES CÚPRICAS EXENTAS DE HIERRO"

=====

El presente invento se refiere a la purificación de disoluciones de cobre y concierne primeramente a las preparaciones de sales cúpricas exentas de hierro y de otras aleaciones de cobre. Un objeto del invento es la recuperación directa práctica de cobre exento de hierro en forma de sulfato básico o de hidróxido cúprico de lechías de residuo diluidas, particularmente de las que se segregan en la fabricación de seda artificial cúprica. Según el invento, esta recuperación puede efectuarse en menos operaciones y más económicamente que con los métodos

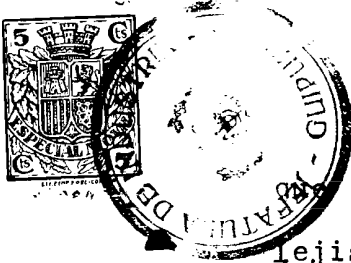


trabajo aplicados hasta el presente. Mediante una corta descripción del procedimiento conocido, se presentan claramente las ventajas del procedimiento según el invento.

15 Ya se sabe que el contenido de hierro en una disolución de cobre puede reducirse sensiblemente mediante segregación parcial con un alcali como hidroxido de sodio, cal, amoniaco, etc... en tanto que el hierro se presenta en forma férrica ó está oxidado de esta forma. La elevación proporcional del contenido de hierro de la segregación superior a la proporción de cobre que existe primitivamente en la segregación, se hace menos favorable con dilución progresiva, siendo disminuida todavía mas por la presencia de otros electrolitos e impurezas. Por consiguiente, el método indicado más arriba no es apropiado para disoluciones diluidas con 1% ó menos de cobre y porcentajes mas elevados de sulfato amoniacal, sulfato de sodio y ácido sulfúrico libre, y vestigios de sales de aluminio y de magnesia, es decir en condiciones en las cuales se debe contar por ejemplo para el tratamiento de lechias de residuo de la fabricación de seda artificial, según el tratamiento de cobre amoniacal, y donde porcentajes de hierro aparentemente descuidados perjudican al color y a las otras calidades de las fibras formadas artificialmente.

35 Se emplean ahora en tales casos diferentes métodos de trabajo. El cobre es segregado por cementación con desperdicios de hierro, siendo convertido en oxido cúprico, donde cobre y hierro son segregados en común como hidróxidos o sales básicas. La masa cruda de cobre

40



se forma puede librarse del hierro ya sea mediante
lejiación con una cantidad insuficiente de ácido o me-
diante segregación parcial de sus disoluciones en áci-
do (en cuyo caso las condiciones para dicha reacción
45 son mas favorables); pero se ha comprobado que ninguno
de estos dos tratamientos para expulsar el hierro es
tan eficaz y util como el procedimiento según el cual
los desperdicios en bruto del cobre (sulfato básico u
óxido cúprico) son diluidos en ácidos flojos. Se añade
50 a estas disoluciones de cobre el amoniaco suficiente pa-
ra que el cobre sea diluido en forma de aleaciones te-
traminas (aleación en la cual existen cuatro grupos de
compuestos químicos), mientras que el hierro se agrega,
filtrándose. El cobre contenido se obtiene finalmente
55 de la filtración mediante procedimientos conocidos, en
forma de sales básicas insolubles o como hidróxido cú-
prico.

Resulta de la descripción anterior del proce-
dimiento ordinariamente realizado, que la rebaja del con-
tenido de hierro de disoluciones en bruto de cobre, has-
60 ta la mínima, exigida en la industria de la seda artifi-
cial, motiva una serie de tratamientos especiales y gas-
tos considerables, de aparatos, trabajo y productos quí-
micos.

65 Por consiguiente, se ha podido comprobar que la
introducción de una pequeña cantidad de ácido fosfórico
o - si las condiciones lo exigen - de sus sales y adi-
ción inmediata de alcali como excedente sobre la canti-
dad exigida únicamente para la segregación del hierro,
70 en donde el excedente motiva una segregación parcial del



que existe en la solución, sostiene esencialmente la separación del cobre de hierro, con objeto de que esta separación se haga prácticamente de manera completa, aún cuando en disoluciones muy diluidas y en presencia de otros electrolitos.

75

Con objeto de obtener una separación rápida, el ácido fosfórico se reparte con preferencia en la cantidad total de líquido, antes de producirse una segregación, respectiva adicionándolo en una forma que no motiva segregación alguna.

80

Con otro procedimiento no resulta en la segregación ninguna separación inmediata rápida de los dos metales, aunque los resultados en este sentido pueden ser mejorados mediante agitaciones prolongadas. Los ejemplos hacen mas comprensibles la coherencia aquí aludida.

85

El hecho de que el contenido de hierro de la disolución de cobre existe en la segregación parcial en forma férrica, presenta una suposición ventajosa para la realización del invento; si este no es el caso, puede emplearse previamente un medio apropiado de oxidación para llevar el hierro al estado deseado.

90

La cantidad de ácido fosfórico o fosfato a adicionar antes de la segregación parcial debe ser mayor que la cantidad químicamente equivalente al contenido de hierro del líquido. La cantidad alcalina, empleada para la segregación parcial, debe ser suficiente para la neutralización del líquido y para la segregación de todo su contenido de hierro y de una pequeña proporción de su contenido de cobre.

95

Al contrario, de una segregación parcial, sin

100



105 presencia de ácido fosfórico, la segregación se forma rápidamente y precipitada en forma de copos, Empleando una proporción mas elevada de alcali para segregar, el precipitado se deposita de manera particularmente rápida y completa, pudiendo fácilmente separarlo mediante filtración o decantación. Por eso, se emplea, en la práctica, para la segregación parcial una cantidad de alcali correspondiente a 5-7% del contenido de cobre del líquido (después de haber tenido en cuenta la cantidad necesaria para neutralizar la disolución y para segregar el hierro). Sin embargo, el excedente mencionado no es necesario en absoluto; cantidades en orden de una proporción de 1% son mas que suficientes para el objeto de la separación.

115 El cobre que se segrega, debido al excedente de alcali, con la segregación parcial, junto con el hierro, no se pierde. Precipitados concentrados de esta índole se tratan con una cantidad suficiente de ácido, de modo que en substancia el cobre recogido es recuperado, mientras que - debido a la presencia del radical de ácido fosfórico en el precipitado - todo el hierro queda atrás.

125 Este proceso concuerda con otra forma de realización del presente invento, que se basa en el factor de que la presencia del radical de ácido fosfórico ejerce sobre la separación de los metales, mediante lejificación parcial o selectiva, el mismo efecto favorable que con la segregación parcial.

130 Según el invento el procedimiento puede cambiarse en el sentido de convertir el precipitado, con respec-



135 to las cantidades relativas de ambos metales, de tal
que contienen una gran cantidad de ambos metales
que finalmente son separados por lejiación selectiva me-
diante ácido fosfórico, respectivamente fosfatos adicio-
nados sea antes de la segregación, sea al realizarse el
precipitado, suspendido en agua antes de la lejiación.
En este caso, el precipitado puede hacerse - suspendido
en agua - mediante el empleo de una cantidad de alcali
prácticamente suficiente para la segregación de todo el
140 cobre y hierro en forma de hidroxidos y/o sulfatos bási-
cos.

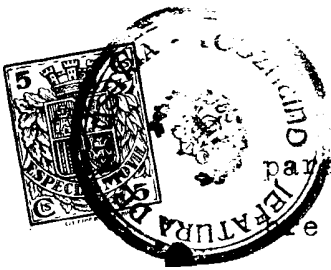
El procedimiento, según el invento, se realiza
en la práctica, del modo siguiente:

Ejemplo 1:

145 250 Kgs. de un sulfato cúprico en bruto (CuSO_4 ,
 $5\text{H}_2\text{O}$) conteniendo 0,2% de hierro (calculado sobre la ba-
se de cobre metálico) y otras impurezas, se diluyen en
5.000 litros de agua.

150 Se adiciona a la disolución, en la cual el hie-
rro se presenta en forma férrica, 0,275 Kgs. de ácido fos-
fórico y después de algunas revueltas - para un reparto
completo, - se adiciona, para la obtención de una segrega-
ción parcial, una disolución que contenga 4 Kgs. de hidró-
xido de sodio de 100%. Después de agitar durante 20 minu-
155 tos, se deja depositar la segregación que contiene todo
el hierro y todas las impurezas.

El líquido sobresaliente se extrae y su conteni-
do de cobre es segregado mediante procedimientos conocidos,
sea en forma de sulfato cúprico básico, sea de hidróxido
160 cúprico. Esta segregación, después de lavada, es apropiada



para la preparación de disoluciones de celulosa de co-
le amoniacal para la fabricación de seda artificial.

Ejemplo 2:

165 La disolución ácida agotada, segregada en e-
jecución del procedimiento cupro-amoniacal para la fa-
170 bricación de seda artificial, se recoge en un depósito
grande. La composición de esta lejía ácida de residuo
es aproximadamente la siguiente (contenido en litros) :

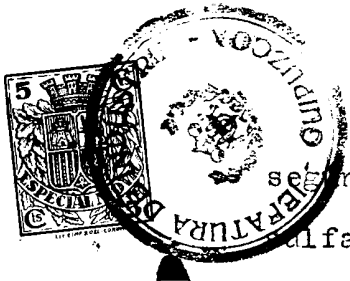
	3,6	grs. hidróxido cúprico como sulfato
170	1,00	" ácido sulfúrico
	0,022	" sulfato férrico
	10,00	" sulfato de sodio
	6,725	" sulfato amoniacal
	0,02	" otros sulfatos (del magnesio y aluminio) y silicatos.

175 Para la recuperación del cobre de esta disolu-
ción, según el invento, se adicionan para cada 10,000 li-
tros 0,8 Kgs. de fosfato trisódico y, después de una mez-
cla de poca duración 9,3 Kgs. de hidróxido de sodio de
100% (en forma de una solución de 20%). Después de agita-
180 ción durante 20 minutos, se deja fijar el precipitado.
Este último contiene todo el hierro, y además aproxima-
damente 4,5% del hidróxido cúprico. Se recoge de manera
conocida del líquido limpio sobrante, exento de hierro,
que se extrae, el cobre como hidróxido cúprico.

185 Ejemplo 3:

Recuperación del cobre mediante lejiación se-
lectiva del precipitado parcial.

190 1000 Kgs. de los residuos recogidos, obtenidos
de la precipitación parcial según los ejemplos anterio-
res, se suspenden en 10.000 litros de agua. La materia,



según análisis, contiene como fosfatos o hidróxidos o sulfatos básicos:

7,84 Kgs. de hierro

109,00 " de cobre (calculado eventualmente como metal libre)

195 El precipitado contiene el radical de ácido fosfórico en excedente contra la cantidad equivalente del contenido de hierro.

200 Se adiciona a esta suspensión 165 Kgs. de ácido sulfúrico (66º Bé) en dilución apropiada. Se observará que esta cantidad es esencialmente el equivalente químico del cobre contenido en la disolución.

205 Después de agitar continuamente cerca de 20 minutos, se deja fijar el precipitado. El líquido sobrante obtenido contiene después cobre exento de hierro. Esta recuperación, mediante lejiación selectiva, es fuertemente favorecida por la presencia del radical de ácido fosfórico, que produce una separación más aguda entre el cobre y el hierro.

Ejemplo 4:

210 Empleo de fosfato para la lejiación selectiva.

1000 Kgs. de una pasta que contiene 295 Kgs. de hidróxido cúprico y 11 Kgs. de hidróxido ferroso se suspenden en agua. Se puede obtener dicha pasta mediante tratamiento de sulfato cúprico en bruto con alcali.
215 Se adiciona hipocloruro sódico en cantidad suficiente para oxidación del hierro total en forma férrica. Después se mezcla una solución de 46 Kgs. de fosfato disódico ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$). Finalmente, se adiciona 295 Kgs. de ácido sulfúrico de 66º Bé. Después de agitar durante algún tiempo, se deja fijar el precipitado que contiene el

220



hierro total y un pequeño porcentaje de cobre. El líquido sobrante, exento de hierro, se prepara de la manera ya conocida.

225

Según el ejemplo 1, se prepara una solución neutral de una sal cúprica. En este caso se adiciona ácido fosfórico para mantenerla ácida; sin embargo se obtiene el mismo efecto acidificando con ácido sulfúrico y acto seguido agregando fosfato sódico.

230

En el ejemplo 2, la solución contiene ácido libre. En consecuencia, se adiciona fosfato trisódico que neutraliza una parte del ácido libre. Después, se trata con álcali para neutralizar el ácido libre y obtener la segregación parcial. Aplicando el fosfato trisódico, se neutraliza ya parcialmente el ácido libre, con el fin de economizar álcali libre. Con el procedimiento se puede emplear, también, en lugar de ácido fosfórico, productos equivalentes, como, por ejemplo, ácido piro-fosfórico y/o ácido arsénico y/o sales de estos ácidos. También otros ácidos, resp. sales, pueden formar sales de hierro de la misma insolubilidad relativa en disoluciones de la acidez que se considera en el presente procedimiento. Podemos decir que una característica saliente de tales reacciones se halla en la insolubilidad relativa de las sales de hierro que se forman cuando funcionan, de la manera descrita, en la disolución, tratada según el invento, en comparación con la solubilidad de las sales cúpricas formadas igualmente por las mismas reacciones. En consecuencia, la idea general del invento comprende igualmente la aplicación de los medios que obran en este sentido.

235

240

245

250



El invento se ha descrito únicamente con objeto de explicarlo detalladamente, basándose sobre diferentes ejemplos. Naturalmente son posibles varios cambios en el procedimiento dentro del alcance del invento, - con aplicación de equivalentes diferentes de las reacciones indicadas particularmente.

255

=====

===== TITULO =====

=====

Los puntos de invención propia, no nueva, pero no establecida, practicada, ni divulgada en España, que se presenta para que sea objeto de esta patente de Introducción, son los siguientes:

260

1º) - Un procedimiento para producir una disolución cúprica exenta de hierro, de una mezcla acuosa que contiene cobre y hierro en el estado férrico, caracterizado por el uso de un compuesto soluble (por ejemplo, fósforico, nitrofósforico o ácido arsénico, o sus sales) que contienen un radical ácido, el cual forma con el hierro una sal férrica mucho más insoluble en el ácido diluido, que el sulfato férrico básico, pero que forma con el cobre una sal, no menos soluble, sustancialmente, en el ácido diluido, que el sulfato de cobre básico, estando presente este radical ácido en cantidad suficiente para combinarse con todo el hierro y llevando el valor de pH hasta un punto en el que todo el hierro se obtiene en la forma de un precipitado y la mayor parte del cobre, se obtiene en una forma soluble.

265

270

275

2º) - Un procedimiento según lo reivindicado



380 punto 1º, caracterizado por que el valor de pH
se lleva al punto debido, por la adición de una can-
tidad suficiente de álcali o por la adición de una can-
tidad suficiente de ácido, dependiendo éste, de si el
material original que se está tratando es ácido o alcali-
385 lino respectivamente.

39) - Un método según lo reivindicado en los
puntos 1º o 2º, en el que, si el hierro no está ya en
el estado férrico, se le convierte a este estado por la
agregación de un agente oxidante.

390 4º) - Un método según lo reivindicado en los
puntos 1º o 2º, caracterizado por que, después de que
se ha retirado el hierro precipitado, se agrega álcali
a la solución de cobre restante para obtener el cobre
en la forma de sulfato de cobre básico.

395 5º) - Un procedimiento según lo reivindicado
en los puntos 1º o 2º, caracterizado por que primera-
mente se lleva a cabo sobre una solución de cobre que
contiene hierro (por ejemplo de solución residual ob-
tenida en la regeneración de la celulosa de sus solu-
300 ciones cupro-amónicas) y por que el precipitado parcial
obtenido tratando la tal solución con álcali, se tra-
ta luego con ácido para recuperar del mismo el cobre,
por una digestión selectiva, estando presente en el
precipitado el radical ácido deseado, como resultado
305 del primer tratamiento.

6º) - Un procedimiento para la preparación
de disoluciones cúpricas exentas de hierro.

=====

=====



-10-

tal y como se ha descrito en la Memoria que
y con los fines que se han especificado.

310

Esta Memoria consta de once hojas y la pre-
sente escritas por una sola cara.

San Sebastián a

III AÑO TRIUNFAL.

P. A.

ALBERTO DE ELZABURO
Agente de la Propiedad Industrial

P. P. J. P. M. Alvar