



1941

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

152885

152885

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I Ó N

a favor de Don ENRIQUE GARCÍA COTTA, de nacionalidad española, residente en Barcelona, por "UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACIÓN DE PRODUCTOS ANTICRIPTOGÁMICOS DERIVADOS DEL COBRE".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento para la fabricación de productos anticriptogámicos derivados del cobre, especialmente el sulfato cristalizado, que destaca por su gran importancia en horticultura y fruticultura, así como de otros derivados cúpricos de menor consumo, tales como el oxiclорuro, carbonato básico, arsenito, acetoarsenito, "mezcla bordeau" y otros que pueden considerarse, en cuanto a su obtención, como derivados del sulfato de cobre.

10.

No es preciso destacar las grandes cantidades

152885

de estos productos—especialmente del sulfato—que se consumen para combatir las diversas enfermedades criptogámicas de las plantas y árboles, tales como el "mildiu" de la vid, la peronospora de la patata y otras.

5. Estos productos anticriptogámicos vienen obteniéndose hasta el presente partiendo del cobre metálico en sus diversas clases comerciales (lingote, cascarilla de cementación, desperdicios, etc.), lo que se traduce en un elevado coste de los mismos, pues son múltiples las aplicaciones del cobre metálico, siendo como consecuencia de ello relativamente escaso dicho metal, dada esa considerable demanda.



10. Por otra parte, los procedimientos conocidos y practicados hasta el presente en la metalurgia del cobre, por vía húmeda, para la obtención de productos como los que nos ocupan, no pueden considerarse como industriales, ya que sólo se han llegado a obtener soluciones muy impurificadas de vitriolo azul, partiendo de apropiados minerales de cobre, lográndose en general obtener únicamente cobre cementado en cascarillas, que en el mejor de los casos puede usarse como primera materia para la industria del sulfato que nos ocupa.

15. El procedimiento objeto de la presente invención utiliza como materia prima metalífera los subproductos residuales de la industria metalúrgica, abundantes en el mercado de recuperación de chatarra, lo que representa una gran economía para la obtención del sulfato de cobre y derivados, con relación a los procedi-

15.2885

mientos conocidos hasta el presente, que utilizan como materia prima el cobre metálico.

El procedimiento que se describe en la presente memoria permite obtener económicamente y con gran eficacia

5. técnica soluciones sulfáticas cupro-cíncicas puras sobresaturadas, que, al cristalizar, proporcionan cristales triclínicos (rómicos) mixtos de sulfato de cobre y sulfato doble de cobre y cinc de elevada riqueza en cobre metal, comprendida entre 22,9 a 23,2 % (90/95 %  $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$ ), con sólo trazas o exento de hierro, ap-  
10. to por consiguiente para todas sus aplicaciones agrícolas como agente anticriptogámico, en substitución del sulfato de cobre 98/99 %, de precio más elevado en igualdad de riqueza.



15. Partiendo del mencionado sulfato de cobre y cinc de primera cristalización, y por otras sucesivas técnicamente bien realizadas, se consigue fácil y económicamente preparar sulfato de cobre comercialmente puro, exento de hierro con 98/99 % de riqueza, como asimismo  
20. los demás derivados anticriptogámicos ya mencionados, por reacciones de doble descomposición y demás procesos químicos; siguiéndose las normas preparativas preconizadas en química industrial. De tales procesos de preparación resultan aguas madres o soluciones muy enriquecidas en sulfato de cinc que especialmente se prestan para  
25. recuperar este metal en forma de cualquiera de sus derivados (sulfuro, carbonato básico, etc. etc.).

En cuanto a la "mezcla bordeau" para la prepara-

152885

ción del llamado "caldo bordelés", se consigue según la invención a partir del sulfato doble de cobre y cinc por anhidración parcial de éste al grado requerido, según necesidad o conveniencia, molienda y mezcla con hi-

5. dróxido de calcio en las debidas proporciones, para conseguir un artículo de 16/17 % en cobre metal.

El estaño contenido en las escorias, limaduras y demás productos residuales metalúrgicos, materiales primarios empleados para la fabricación de los produc-

10. tos anticriptogámicos mencionados por las normas que se describen en la presente memoria, al experimentar una

gran concentración en los lodos de filtración, puede ser económicamente recuperable; completándose con ello un racional y absoluto aprovechamiento industrial de

15. los elementos metálicos normalmente contenidos en tales materiales residuales, procedentes de la manufactura del cobre y sus aleaciones.

La primera materia básica metalífera utilizada por el procedimiento que se describe en la presente memoria, para la fabricación de los mencionados productos anticriptogámicos derivados del cobre, la constituye, como queda dicho, los subproductos residuales producidos por las industrias metalúrgicas manufactureras de artículos de cobre y de sus diferentes aleaciones, ta-

20. les como bronces, latones y demás; así como las procedentes de recuperación de estos materiales, todos ellos relativamente abundantes en nuestro país, y casi en su totalidad exportados, al no hallar otras aplicaciones
- 25.



15288a

que la elemental, poco racional y no económica desde el punto de vista técnico, que la de recuperarle sólo parte de su riqueza total metálica en forma de lingote, por simples lavados y fundición de los gránulos metálicos contenidos en las escorias, cenizas y demás residuales en cuestión.

- 5.

Las ventajas técnicas y económicas del procedimiento que se describe, ya anteriormente apuntadas, resultan posibles al llevar a la práctica y traducir en

- 10.
- 15.

dispositivos reales ciertas normas de fabricación complementarias de la invención que nos ocupa, que, dada su importancia y que al conocerlas se comprende mejor el procedimiento industrial a que nos referimos y que luego se describirá, interesa previamente hacerlas destacar.

La operación de sulfatización de la granalla metálica obtenida a partir de los materiales cupríferos ya citados, mediante tratamientos mecánicos y físicos especialmente adecuados, se lleva a efecto en cápsulas cubiertas de especial estructura, ejecutadas con materiales anticorrosivos, estando equipadas con los dispositivos necesarios para la agitación de la masa en obra y los indispensables para el debido control del proceso químico que en ellas se realiza.

20.



25.

En virtud de la acción química específica que ejerce el ácido sulfúrico de adecuada concentración, a la temperatura exigida, favorecida en todo caso por la acción aceleradora de sustancias de acción catalítica

152885



BR. 1941

- determinada, sobre las granallas de cobre y de sus soluciones sólidas, los constituyentes integrantes de las mismas son transformados en sulfatos anhidros a la temperatura de ebullición del ácido sulfúrico monohidratado en la que termina precisamente el proceso sulfatizante. Esta importante operación del procedimiento que nos ocupa se considera terminada en cuanto los anhidrosulfatos originados se hallan prácticamente exentos de ácido sulfúrico libre.
- 5.
10. Operándose en las debidas condiciones de concentración del ácido sulfúrico, grosor y necesario exceso de la granalla metálica, elevación gradual y continua de la temperatura de la masa en reacción, el proceso sulfatizante se desarrolla con mucha regularidad y perfección técnica, así como con rapidez y rendimiento satisfactorio. Se inician las reacciones de formación de sulfatos con un débil desprendimiento de dióxido de azufre, por reducción de parte del ácido sulfúrico presente. A medida que la temperatura se eleva y la reacción de sulfatización progresa, la formación de anhídrido sulfuroso se hace más abundante hasta llegar a un máximo, para decrecer paulatinamente después hasta anularse cuando la masa se anhidra y las granallas en exceso se hallan enmascaradas o envueltas por los sulfatos anhidros formados, que impiden el necesario contacto con el ácido, y al continuar elevándose la temperatura hasta alcanzar la de ebullición del ácido sulfúrico, se desprende éste en forma de vapor, para ser después recupe-
- 15.
- 20.
- 25.

152885

rado en los aparatos de separación. La masa reaccionante, muy flúida al principio del proceso, se va espesando poco a poco a medida que las reacciones avanzan, llegando a hacerse plástica y a continuación granulándose para afectar finalmente la condición pulveriforme a la máxima temperatura final del proceso químico de ataque.

5.

Los gases sulfurosos producidos, así como los vapores de agua y ácido sulfúrico, acompañados de gotículas del producto en reacción arrastradas mecánicamente, solicitados por aspiración, son obligados a pasar a través de una serie de aparatos en los que se verifica la condensación de vapores y separación del ácido sulfúrico, para su ulterior aprovechamiento, reteniéndose los materiales sólidos arrastrados por salpicaduras o rebasamiento eventual del contenido de la cápsula de sulfatización. El gas sulfuroso remanente sale frío y puro por la torre de cola, conduciéndosele finalmente a los aparatos de fijación con los álcalis carbonatados u otras eventuales aplicaciones.

10.

Análogo tratamiento químico a que se somete la granalla metálica experimentan los materiales pulveriformes obtenidos en los tamices de separación y clasificación de los materiales previamente desintegrados en los molinos a bolas, previo enriquecimiento o concentración, según necesidad o conveniencia, por métodos apropiados, para elevar su porcentaje en cobre a un mínimo que haga económicamente practicable su beneficio.

15.

El ataque y disgregación de estos materiales en

20.

El ataque y disgregación de estos materiales en

25.

El ataque y disgregación de estos materiales en

El ataque y disgregación de estos materiales en



152885

- polvo de finura conveniente, especialmente ricos en combinaciones oxídicas y silicatadas de los metales constituyentes de las aleaciones cupríferas y de todas las impurezas eventualmente aportadas en el transcurso de fundición, colada y moldeo, donde tienen su origen, se ayuda y facilita con el auxilio de agentes disgregantes, tales como los bisulfatos alcalinos u otros apropiados adicionados en las debidas proporciones, en las cápsulas de sulfatización. En cuanto al producto de anhídrosulfatos obtenido en el ataque de la granalla metalífera, constituido por los sulfatos de los metales que normalmente forman las aleaciones industriales del cobre (latones, bronces comunes y especiales, etc., etc.) impurificados con arena, sílice y otras impurezas, se les somete en aparatos de lixiviación a un racional tratamiento de lejiación en caliente con aguas madres y flacas primero y aguas flacas y de fuente después. Por efecto de esta lejiación se obtienen soluciones sulfáticas crudas sobresaturadas en caliente, y aguas flacas o soluciones diluidas que serán concentradas a sobresaturación en caliente en posteriores lixivitaciones. Como residuo de estas lixivitaciones resta en el aparato lixivador el exceso de la granalla existente en el anhídrosulfato, exenta prácticamente de compuestos solubles y ligeramente recubierta de cobre metal cementado, por efecto de fenómenos de desplazamiento entre el cinc constituyente de las soluciones sólidas y los cupriones de la solución sulfática. Esta granalla, previa deseca-
5.  
10.  
15.  
20.  
25.



MALAS REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

152885

ción, se mezcla con otra nueva y entra otra vez en el ciclo fabril.

El producto de la lixiviación lo constituye una solución cruda sobresaturada a temperatura de 80 a 100°

5. C., de pronunciada turbidez, que contiene en disolución los sulfatos de cobre, cinc, hierro, manganeso y otros, y en suspensión compuestos insolubles varios (sílice, arena, silicatos no disgregados, sulfato de plomo y sales más o menos basificadas de estaño y aluminio, entre

10. otras eventualmente posibles).

En cuanto al producto de la sulfatización del residual pulverulento de tamización, puede practicarse en aparatos apropiados y en condiciones análogas a los acabados de relatar para la lejiación de los anhidosulfatos procedentes del tratamiento sulfatizante de la granalla metálica.

15.



A la operación de lixiviación sigue luego un proceso depurante de las lejiás crudas sobresaturadas en caliente, producto de la lixiviación de los sulfatos anhidos preparados a partir de la granalla metálica.

20.

Trasegadas estas lejiás al aparato de purificación, experimentan primero un tratamiento basificante con los carbonatos o hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, seguido o precedido, según necesidad o conveniencia, de

25.

una oxidación de los iones ferrosos presentes. Operándose a la temperatura debida y en agitación la masa líquida en obra, se crean así las condiciones óptimas para la purificación de la solución por precipitación de com-

152885

puestos básicos de hierro férrico, estaño tetravalente, aluminio, plomo y silicatos, acompañados de pequeñas cantidades de sales básicas de cobre y cinc y otras impurezas eventualmente posibles aportadas por los materiales primarios. Todos estos cuerpos insolubles unidos a los ya citados, existentes en los caldos crudos de lejiación, constituyen lo que después llamaremos lodos de filtración.

Llegada a punto la purificación de la solución sulfática en trabajo, puesta al grado de concentración y temperatura exigida por el control de fabricación, se la somete a una filtración en filtro prensa u otro sistema, en la que quedan retenidos los lodos en forma de bogazas o turtós, generalmente ricos en combinaciones de estaño, que pueden ser recuperado cuando ello se considera técnicamente remunerador.

A la operación de filtrado sigue la fase de cristalización, practicada en cristalizadores apropiados, a fin de conseguir el tipo de cristal deseado. Dispuestas en los cristalizadores las lejías sulfáticas básicas filtradas, se las neutraliza o acidula a un grado de acidez o potencial de hidrógeno determinado, con miras a conseguir el máximo rendimiento y perfección. Los cristales triclinicos mixtos de los sulfatos de cobre y cupro-cíncico de mayor tamaño, formados en racimos suspendidos y paredes laterales de los cristalizadores estáticos, después de su escurrido se apilan en silos y los más pequeños se centrifugan y después de oreados se



1941

152885



BR. 1941

envasan y almacenan.

- La lejiación en caliente del producto proveniente de la sulfatización del material residual pulverizado, originado en la tamización del material primario desintegrado en los molinos a bolas, se lleva a efecto en lixiviador apropiado, obteniéndose caldos, que previa purificación y filtrado, por su baja riqueza y composición no son siempre aptos para ser sometidos a cristalización, y se destinan a la preparación de oxiclورو cúprico u otros compuestos insolubles por procesos de precipitación; o bien hallan su empleo en la obtención de cobre cementado mediante desplazamiento del ión cúprico por el cinc metal o el hierro, según sea conveniente, o por deposición electrolítica. El cemento de cobre, purgado de impurezas por reiterados lavados en las debidas condiciones con agua acidulada con sulfúrico y subsiguiente desecación, se sulfatiza en mezcla con la granalla o se lanza al mercado en forma de cascarrilla o de lingote. El cinc contenido en las lejías cementadas exentas de cobre por separación de éste por procesos electrolíticos o cementación por el cinc elemental, se reingresa en forma de combinaciones insolubles.
- 5.
  - 10.
  - 15.
  - 20.

- La "mezcla bordeau" se prepara a partir del producto cristalizado en cristales menudos "nieve" o el de mala presentación comercial y el de lotes de baja riqueza. La preparación de este artículo se reduce en someter a una anhidración parcial el sulfato de cobre y cinc, al objeto de elevar su porcentaje en cobre elemen-
- 25.

152885

tal a un mínimo necesario, mezclándolo después de molido, si ello precisa, en las debidas proporciones con hidróxido de calcio; todo ello realizado con los aparatos y demás dispositivos del caso. Resulta un producto anti-

5. criptogámico de buena calidad comercial y con riqueza en cobre de 16/17 % exigida por el mercado.



A partir de las soluciones depuradas y filtradas preparadas al lixiviar los polvos de tamización previamente sulfatizados o de las aguas madres superenriquecidas en sulfato de cinc, de las que después se hablará, se preparan los productos cúpricos originados por precipitación, el oxiduro de cobre por ejemplo, siguiendo para tales preparaciones las normas conocidas y practicadas en química industrial, para la consecución

10. de tales fines.
- 15.

Ocasionado por los diferentes coeficientes de solubilidad de los sulfatos de cinc y cobre, y unido esto a la marcada tendencia que existe en los precipitados cristalinos de las soluciones sobresaturadas en la

20. formación de los ya citados cristales mixtos de alto porcentaje en sulfato cúprico pentahidratado, en las aguas madres por sucesivas cristalizaciones, aumenta constantemente la concentración en sulfato de cinc y en impurezas varias. De ahí que se haga preciso retirarlas

25. periódicamente del ciclo de fabricación, siguiéndose las normas trazadas por el control fabril. De esta manera se establece un perfecto equilibrio en los cristalizadores, que da por resultado conseguir constantemente

152885

un producto químico de la riqueza deseada en cobre metal, correspondiente a 85/95 % de sulfato cúprico pentahidratado ( $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$ ).

5. Las aguas madres eliminadas del ciclo de fabricación cuando su riqueza en sulfato de cinc es la máxima permitida en marcha normal, por el control técnico, hallan su inmediato empleo, como ha quedado dicho, en la preparación de oxiclورو de cobre u otros derivados obtenidos a partir de las mismas por reacciones de precipitación.
- 10.

Los líquidos resultantes en estas preparaciones, así como los que se obtienen en los procesos de cementación o electrolisis ya señalados, por el cinc metálico, de las soluciones procedentes de la lejiación del producto de sulfatización de los residuales en polvo procedentes de la separación de granalla de los materiales cupríferos desintegrados, se aprovechan para la obtención de derivados cáncicos (sulfuro, carbonato básico u otros), siguiéndose para ello las normas preparativas conocidas y practicadas en la tecnología química.

15.

20.

25. Si el sulfato doble cuprocíncico de 85/95 % de riqueza en sulfato cúprico pentahidratado, obtenido en fabricación corriente por las normas descritas, se le somete a recristalizaciones bien conducidas, se consigue preparar a costos ventajosos un sulfato de cobre comercial de buena calidad y riqueza de 98/99 %.

Enumeradas que han sido las normas y características esenciales de este procedimiento, pasamos a des-



152885

cribir un conjunto general de la fabricación según este procedimiento, remitiéndonos, para mayor claridad, al esquema general de fábrica que, a título de ejemplo, está grafiado en el adjunto dibujo.

5. La sección de preparaciones mecánicas previas de los materiales cupríferos primarios puede estar constituida de los elementos siguientes: Criba clasificadora -2-, quebrantador -3-, molino a bolas -4-, tamiz separador y clasificador -5-, separador magnético -6-, lavadero de granalla -7-, concentrador de polvos residuales de tamización -8-, secadero -9-, horno de crisol -10-, fosa de enfriamiento y granulación -11-.

Las materias cupríferas necesarias para esta fabricación por el procedimiento que nos ocupa son, como se ha expuesto, los subproductos residuales metalúrgi-

15.



20. 1941

cos del cobre y sus aleaciones (escorias, cenizas, tierras y demás), indicados con el número -1-. Estos materiales, después de cribados en -2-, las porciones de mayor tamaño pasan al quebrantador -3- y reducido todo al tamaño debido pasan a sendos molinos a bolas -4-, para ser totalmente desintegrados, pasando después al tamiz -5- para el cernido y clasificación de los gránulos metálicos y separación de los residuales pulveriformes.

20.

La granalla resultante, previa deferración en el separador magnético -6-, se clasifica en dos clases: gruesa o

25.

de fundición, y fina o de sulfatización. La granalla a sulfatizar, si se considera conveniente, sufre un lavado en el aparato -7-, y de aquí se lleva al secadero -9-,

MALE REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

152885

- calentado con los humos perdidos del horno de sulfatización, para privarlas así de impurezas adheridas o mezcladas con ellas, y exentas de humedad se hallan listas para pasar a sulfatización. Tanto esta granalla como la
5. procedente del tamiz que no precisa de ningún lavado, mezcladas en las debidas proporciones para conseguir lotes homogéneos, a la ley cuprífera mínima exigida por el control técnico, pasan por -12- a las cápsulas de sulfatización -13- instaladas en el horno -14-, equipado con
10. dos de ellas. En cuanto a la granalla de grosor excesivo, se la lleva por -15- al horno de crisol -10-, donde funden y granulan en la fosa de enfriamiento rápido -11- y después por -16- pasan al secadero -9- y de aquí, por -17-, se dirigen al tamiz clasificador, de donde por
15. -12- entran en las cápsulas -13- para ser sulfatizadas. Eventualmente puede interesar no granular todo el metal fundido y sí hacer su colada y moldeo en lingote para dirigirse por -18- a los almacenes. Las escorias y cenizas producidas en el horno de fusión -10- se dirigen
20. por -19- a los silos -1- de materias primas cupríferas.
- El polvo originado en el molino -4- al grado de finura prefijado en cada caso particular por el control de fabricación, cuando por su riqueza en metales recuperables hacen aconsejable su aprovechamiento, se les somete a un tratamiento de concentración por métodos adecuados, pasando por -20- al aparato de concentración -8- y ya con la riqueza mínima necesaria se dirigen por -21- y -12- a las calderas o cápsulas de sulfatización -13-.
- 25.



102885



BR 1941

El polvo agotado en el concentrador -8- se dirige por -22- a los vaciaderos.

Para conseguir el régimen más racional y remunerador en el proceso manufacturero fabril, la composición

5. química de la granalla de ataque ha de mantenerse prácticamente constante en relación a los elementos básicos constituyentes cobre y cinc. La consecución de este importante objetivo se alcanza clasificándolas en lotes de composición semejante y mezclándolas después en las
10. debidas proporciones. Así la granalla que entra en cada carga del aparato sulfatizador obedece sensiblemente a un porcentaje constante en cobre metal, detalle éste de suma importancia para conseguir el fin previsto.

15. El conjunto de la sección de sulfatización comprende: depósitos de ácido sulfúrico comercial -23- y recuperado -24-, horno de sulfatización -14- equipado con dos calderas de ataque -13-, los aparatos de seguridad y separación -25-, refrescante del dióxido de azufre resultante de la reacción de sulfatización -26- y
20. torrecilla rectificadora -27- y ventilador de cola, no representado en el esquema, de donde los gases sulfurados puros pasan por -28- a la sección de derivados sulfúricos, o para dárseles otras aplicaciones.

25. Las calderas de ataque -13- la forman la cápsula propiamente dicha y la cubierta o tapamento. Ejecutadas con materiales anticorrosivos especiales de máxima resistencia para la misión que han de cumplir. Están equipadas con amplias aberturas o bocas de trabajo para

2885

la carga de los materiales cupríferos a sulfatizar y descarga de los sulfatos anhidros producidos; agitador especial de rodamiento a bolas, órganos de transmisión de movimiento, tubuluras de admisión de ácido sulfúrico y

5. evacuación de los gases y vapores engendrados en las reacciones sulfatizantes. Van provistas además de los dispositivos de control de temperatura y de inspección interior del aparato.



La estructura de la fábrica del horno esté proyectada con vista a las necesidades de trabajo en régimen de caldeo continuo, a fin de conseguir el máximo aprovechamiento de calorías y rendimiento de las calderas sulfatizadoras. Siendo conveniente un régimen continuo del trabajo en esta fase de sulfatización, la cápsula que se halla en período de terminación y que por

10. ello exige la máxima intensidad de caldeo, recibe directamente los fuegos del hogar y, mediante conductos y registros apropiados, los gases calientes se dirigen a la cámara de caldeo de la otra caldera de ataque que se encuentra ahora en período de iniciación de las reacciones sulfatizantes del material en obra; y terminadas las reacciones en la primera cápsula, los gases de la combustión, mediante el mando de registros apropiados, se obligan a dirigirse por los conductos a la segunda caldera que se hallará en período avanzado de transformación; y mientras en la primera cápsula considerada durante las manipulaciones de descarga de los anhidrosulfatos y nueva carga de materias primas, los gases proce-

15. 20.

- 25.

-

15 2885

5. dentes de la segunda pasan directamente al túnel de tiro en el que se halla instalado el secadero de granalla que utiliza las calorías perdidas en los humos residuales, sucediéndose así un racional régimen de trabajo en el horno de sulfatización.

10. El dispositivo de agitación, puertas de trabajo, tubuluras de alimentación y evacuación de gases, la estructura de los cierres para evitar escapes, el ajuste de las uniones entre los distintos elementos y, en general, todos los detalles constructivos y naturaleza de los materiales están orientados y resueltos para lograr la máxima eficiencia de la operación.

15. Cada caldera de ataque se halla en comunicación con un aparato de seguridad y de separación -25-, enlazados por tuberías -29-. Estos separadores están especialmente organizados para que realicen el doble oficio de preenfriamiento de los gases y condensación de vapores que, solicitados por aspiración del ventilador de cola, afluyen a ellos procedentes de la correspondiente cápsula de sulfatización, y de retención de las gotículas o salpicaduras de las sustancias en reacción arrastradas mecánicamente por los gases y vapores.

20. Puede ocurrir que en períodos álgidos de la reacción sulfatizante se forme espuma en abundancia y vomite o rebose por la tubulura de evacuación, en cuyo caso será retenida en correspondiente separador, sin pérdidas de materiales. Los separadores en cuestión están intensamente refrigerados por una doble envolvente interior y exterior,

25.



102885

por la que circula en contra corriente a la de la masa gasiforme el agua de refrigeración por -30-, procedente de la del escape -31- del aparato de refrigeración -26-. A su salida por los separadores el agua de refrigeración escapa por

5. -32- a las cañerías de desagüe.

A consecuencia de la pérdida de energía que experimentan los gases y vapores por los efectos combinados de enfriamiento, expansiones y demás trabajos físicos, los vapores de agua y ácido sulfúrico se condensan y quedan retenidos y separados en el aparato y el gas sulfuroso se dirige

10.

por -33- al refrescante -26-, en donde termina su enfriamiento, para marchar después por -34- a la torre de rectificación -27-, y de ésta al ventilador de cola que los dirige por -28- a la sección de derivados sulfúricos, o para su

aprovechamiento en otras de sus diversas aplicaciones. El dióxido de azufre así preparado, de muy buena calidad técnica, es especialmente apto, por hallarse exento de arsénico, para la fabricación de un excelente metabisulfito de potasio enológico, y otras especiales aplicaciones técnicas diversas.

15.

20.

En los condensadores se obtienen por separado, el agua aportada por el ácido sulfúrico de las cargas de ataque y la originada en las reacciones químicas que se cumplen en las calderas de sulfatización, en forma de ácido diluido débil que evacúa por -35-, al que se puede dar diferentes aplicaciones en el régimen fabril; así como ácido sulfúrico de suficiente graduación que saliendo por -36- halla inmediato empleo en nuevas cargas de ataque, recuperándose; con lo que

25.



152885

se consiguen rendimientos satisfactorios con respecto al ácido sulfúrico puesto en reacción. Este ácido sulfúrico recuperado pasa por -37- a los depósitos de almacenamiento -21- y por -38- se dirige a las calderas de ataque o cápsulas de sulfatización -13-.

5.

Los gases sulfurosos que atraviesan el aparato refrescante -26- salen del mismo a la temperatura próxima a la del agua de refrigeración que lo recorre en sentido contrario al de la marcha del gas; pasando como se ha dicho a la torre de rectificación -27- aspirados por el ventilador de cola. El agua de refrigeración de este aparato, a la salida del mismo se conduce y aprovecha en la refrigeración de los separadores.

10.

En los aparatos de sulfatización -13- se inician las operaciones disponiendo en las cápsulas las cantidades debidas de ácido sulfúrico de concentración adecuada y de grana-lla metálica en gran exceso y de composición media determinada y fijada por el control técnico, conseguida por mezcla de lotes de porcentajes diferentes y determinados en cobre metal.

15.

20.

Puesto en marcha el agitador y ventilador y a punto los demás servicios de la instalación de la sección, se inicia el calentamiento de la caldera de ataque con los humos del hogar que proceden de la otra caldera que se halla en fase más avanzada del proceso. El ataque se desarrolla con suma regularidad, controlándose su evolución con auxilio de los aparatos de control (termómetro, anemómetro diferencial y otros). Los gases y vapores solicitados por el aspirador de cola recorren los aparatos de separación, enfriamiento,

25.



15 2885



ructificación o torre de lavado y del ventilador se conducen a la sección que los aprovecha o utiliza en forma conveniente y remuneradora.

- A medida que la reacción transcurre y avanza se va intensificando el caldeo y aumento consiguiente de la temperatura. La masa en obra pierde fluidez, se espesa de más en más, y finalmente se solidifica y granula por el trabajo de malaxación ejecutado por el especial movimiento que imprimen a la masa las palas del agitador; terminando por adquirir estado pulveriforme cuando llegar a ser total su anhidración, dándose por terminada la operación cuando dejan de desprenderse vapores blancos y densos de ácido sulfúrico; hecho que puede comprobarse por el descenso de temperatura en el termómetro de control del aparato situado en la tubulura de salida de los productos gasiformes. Al espesarse y anhidrarse los productos de la reacción, la granalla en exceso se va cubriendo o enmascarando con los sulfatos anhidros formados, pierde el necesario contacto con el ácido sulfúrico presente aún, que por su parte al llegar al estado de monohidrato se ~~halla poco~~ ~~a nada~~ ionizado, y cesan de producirse las reacciones sulfatizantes. Este ácido excedente es el que ha de desprenderse a su temperatura de ebullición, necesariamente. La formación y desprendimiento de anhídrido sulfuroso y vapor de agua se inician con las reacciones de ataque del material metalífero, y su velocidad de formación es dependiente del avance del proceso sulfatizante de que se trata, y llega a adquirir un valor máximo, para disminuir después y anularse al cesar las reacciones de formación de sulfatos metáli-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

152885

cos, por las causas apuntadas, aunque exista presente exceso de granalla recubierta de anhidosulfatos, frente al ácido monohidrato sobrante.

En virtud de las reacciones que necesariamente se

5. cumplen en las condiciones y circunstancias operantes, ya señaladas, los elementos constituyentes de materiales cupríferos en obra son profundamente atacados y transformados en sulfatos, y la sílice de la arena y silicatos disgregados restan prácticamente en la condición de insolubles. Bien con-



10. ducido el trabajo en el tren de aparatos que forman el equipo sulfatizador, el proceso de ataque descrito se desarrolla y cumple con normalidad, perfección y rendimiento máximo previsto, con una marcada economía de mano de obra y combustible; quedando los anhidosulfatos crudos, ya preparados, aptos para su ulterior tratamiento de lixiviación, purificación, filtración y cristalización.

15.

La sección de lixiviación, depuración y acabado puede estar formada por un aparato lixivador -39-, la cuba de purificación -40-, bomba de membrana u otro sistema -41-,

20. filtro prensa -42-, batería de cristalizadores -43-, centrifugadora -44- y depósito para las aguas madres y flacas -45- y -46-, compresor de aire y generador de vapor, no representados en el esquema.

El aparato lixivador, de falso fondo perforado, para retener la granalla residual agotada, puede estar construido de madera u obra emplomada, yendo provisto de boca de descarga de la granalla agotada, sifón de vaciado y agujero para la limpieza de fondos; provisto además de los dispositi-

25.

15 2885

- vos para los servicios de calefacción por vapor, de agua de fuente, aire comprimido para la agitación de las lejías por borboteamiento, tuberías para el suministro de aguas madres y soluciones diluídas sulfáticas. Para el fácil trasiego a
5. la cuba de purificación puede ir situado a un nivel superior a ésta.

- El proceso de la lixiviación sistemática racional de los anhídrosulfatos es operación sencilla. Se carga el lejia-
10. dor por -49- con los sulfatos anhídros crudos, sobre el doble fondo perforado, y así dispuesto se llena el lixivador con la cantidad necesaria de una mezcla en debidas proporciones de aguas madres y flacas procedentes de los depósitos -45- y -46-, por -48- y -50-. Se agita el conjunto insuflando aire a presión por -51- procedente del compresor, y con vapor de
15. agua conducido por -52- procedente del generador se elevan las lejías sobresaturadas a la temperatura requerida. Debido a la manifiesta solubilidad que presenta la masa anhidra de sulfatos metálicos y al gran desarrollo de calor que acompaña al fenómeno de hidratación y disolución, rápida y fácilmente se alcanza la terminación de la operación de lixiviado
20. que se describe. Cuando la solución cruda preparada llega a marcar la densidad o grado areométrico y la temperatura exigidos por el control técnico, la operación de lejiación se da por terminada, trasegando los caldos sobresaturados por
25. -59- al aparato de purificación. Luego se procede a efectuar el agotamiento o limpieza de la granalla residual con aguas flacas o débiles que por agitación y calentamiento se remontan o concentran, terminándose la limpieza de la misma con



1941

885

agua de fuente conducida por -53-, originándose así lejías débiles, que por -54- son tomadas por la bomba de presión -41- y se filtran en el filtro prensa -42- y transportándose por -55- al correspondiente depósito -46-. La granalla limpia pasa por -56- al secadero -9- para entrar de nuevo en el ciclo de fabricación.

5.

Las soluciones sobresaturadas crudas originadas por lixiviación presentan generalmente una pronunciada turbidez por llevar en suspensión, entre otras, las siguientes impurezas: silicatos no disgregados, arena, sílice insolubilizada, originada por disgregación de combinaciones silicatadas, sulfato de plomo y compuestos básicos de estaño, aluminio y otros eventualmente posibles.

10.

El aparato de purificación -40- que puede estar constituido por una cuba de madera emplomada, de la capacidad necesaria, está provisto de los dispositivos siguientes: agitador, serpentín de plomo para el calentamiento por vapor conducido por -52-, y tuberías -59- por las que afluyen los caldos crudos a depurar, aire a presión por -58-, tuberías de suministro de aguas madres -48-, flacas -50-, y de fuente -60- con grifos de prueba y descarga.

15.

La operación depurante principia por la neutralización del ácido sulfúrico que haya podido quedar libre en el proceso de sulfatización, con el auxilio de los carbonatos o hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, según necesidad o conveniencia, procedentes de -57-, manteniendo los líquidos en agitación y adecuada temperatura. Se rebasa la neutralidad si se hace necesario a un punto de ligera basificación

20.

25.



REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

02885

frente a los reactivos indicadores, y se expulsa el dióxido de carbono, si se considera el caso, por insuflación de aire a presión, procedente del compresor, por -58-.

5. En este punto se oxida el hierro ferroso presente, mediante el agente químico elegido, procedente de -57-, dándose por concluida la operación cuando los ensayos de control sobre las muestras tomadas indican que se ha llegado a conseguir el resultado perseguido.

10. Por efecto de la elevación de la temperatura, oxidación de los iones ferrosos y la ausencia de hidrogeniones en la solución sobresaturada en obra, se provocan fenómenos de hidrólisis, que determinan la precipitación de combinaciones más o menos básicas de aluminio, estaño, hierro y demás impurezas eventuales posibles. Resultan de tales tratamientos lejías sobresaturadas depuradas y propias por consiguiente para obtener un producto acabado de la calidad deseada, comercialmente puro.
- 15.

20. Sigue luego la operación de filtración de los caldos sobresaturados a la temperatura y densidad debidas. Esta filtración se realiza en el filtro prensa -42-. Las soluciones purificadas a filtrar, conducidas por -61- y tomadas por la bomba de presión -41-, son obligadas a pasar a través de los marcos filtrantes, y, ya filtradas por -62- se dirigen a la batería de cristalizadores -43-, del tipo adecuado elegido.
25. Terminada la filtración, se procede al lavado sistemático de los lodos, primeramente con aguas flacas procedentes del depósito -46-, que por -63- son tomadas por la bomba -41- a su salida del filtro, y una vez remontadas y según su grado de





concentración, se las vierte en los depósitos -45- o -46- por las conducciones -64- o -55-; terminándose el lavado de las hogazas de los lodos en cuestión, hasta su total agotamiento, con agua de fuente que tomada por la bomba de presión por -65-

5. salen del filtro en forma de soluciones débiles o flacas, que son llevadas por -55- a su correspondiente depósito -46-.

Los lodos agotados salen por -66-. Estos residuales de filtración, generalmente estanníferos, cuando su riqueza en estaño hace posible y remuneradora su recuperación, se benefician, preparándose con ellos algunos de sus derivados, por los procedimientos más indicados al caso.

10.

Los lodos pobres o los prácticamente exentos de estaño, u otro elemento recuperable, se envían por -67- al vaciadero de fábrica.

15.

El modelo o tipo de cristalizadores más indicado para conseguir cristales de gran tamaño y bien definidos comercialmente apreciados, es el estático que se representa esquemáticamente en el propio dibujo, pudiendo ser construídos en cemento armado o madera emplomada y con fondos en pendiente para favorecer el escurrido de la masa cristalina. De pretenderse obtener cristalizaciones tipo "nieve", puede recurrirse a cristalizadores mecánicos, turbo cristalizador, por ejemplo.

20.

Llenos los cristalizadores con las aguas sobresaturadas filtradas procedentes por -62- del filtro prensa -42-, se acidulan al grado prefijado por el control de fabricación en evitación de que se formen precipitados básicos durante el enfriamiento y conseguir buenos rendimientos y la mejor conservación y presentación del artículo químico acabado.

25.

885

Transcurrido el tiempo necesario para obtener un buen rendimiento, se vacían los depósitos cristalizadores mediante sifonamiento o por orificio inferior de desagüe. Las aguas madres marchan por -64- al depósito correspondiente -45-. El

5. sulfato cristalizado bien escurrido y de mayor tamaño se lleva por -68- a su apilamiento en los silos. Los más pequeños o menudos y por consiguiente de escurrido espontáneo dificultoso, se los manda por -69- al hidro extractor -44- y después de centrifugados pasan por -70- a su envasado y almace-

10. namiento, o bien a granel a la sección de derivados, por -71-. Las aguas madres de centrifugación por -72- marchan al correspondiente depósito -45-.

Cuando las aguas madres llegan a adquirir un porcentaje máximo en sulfato de cinc, siendo por ello impropias para

15. entrar nuevamente en ciclo de fabricación, se las retira por -73-, llevándolas a la sección de derivados de cobre y cinc. Así, por estas periódicas eliminaciones de cinc, el control técnico fabril puede conseguir y consigue siempre mantener el equilibrio necesario en la composición de las

20. aguas sobresaturadas a cristalizar y alcanzar holgadamente el grado mínimo garantizado en la manufactura química.

Siendo un hecho comprobado que la composición química de los cristales triclónicos mixtos constituidos por las especies químicas sulfato de cobre normal y sulfato de cobre y

25. cinc, principalmente depende de las respectivas relaciones de concentración en que se hallan en las soluciones sobresaturadas de los sulfatos de cobre y cinc que los engendran, es evidente que toda variación provocada en esas relaciones, en igualdad



1941

885

de las demás circunstancias, ocasionarán aumentos o disminuciones en los porcentajes de cobre en los precipitados cristalinicos; de ahí nace la necesidad de ir sustrayendo periódicamente el sulfato de cinc del ciclo de fabricación, a medida que se van enriqueciendo del mismo las soluciones de aguas madres.

5.

Apoyándose en lo expuesto se consigue, por simples re-cristalizaciones racionalmente conducidas, del producto de fabricación corriente, de riqueza media de 90 % de sulfato de cobre pentahidratado ( $\text{Cu SO}_4 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$ ) preparar un sulfato de cobre comercial de 98/99 % de riqueza, y las aguas madres ricas en sulfato de cinc pasan nuevamente al ciclo de fabricación del sulfato de cobre y cinc de normal fabricación.

10.



En cuanto a lo que atañe a la obtención de la "mezcla bordeau" corrientemente llamada "caldo bordelés", se obtiene a partir del sulfato doble de fabricación corriente parcialmente anhidrado, para elevar convenientemente su porcentaje de cobre,

15.

y una vez conseguido esto, se le somete a procesos de molienda y cernido si no se parte de cristalizaciones tipo "nieve" en que tal molienda se haga innecesaria, mezclándose finalmente

20.

en las debidas proporciones con hidróxido de calcio pulveriforme. Resulta de todo ello un producto de excelente calidad y comportamiento anticriptogámico y con una riqueza de 16/18 % de cobre metal.

25.

La obtención industrial del oxiclорuro de cobre, producto de tanta importancia comercial por sus propiedades anticriptogámicas y su fácil aplicación en pulverizaciones y espolvoreos, la consigue el recurrente a partir de las soluciones depuradas de los sulfatos de cobre y cinc, fabricadas por el

15. 885

procedimiento objeto de esta invención, sea cualquiera su riqueza en cobre metal, siguiéndose para conseguir este objeto las normas preparativas adecuadas, conocidas y practicadas en la industria química. El cinc contenido en los líquidos residuales de la precipitación del cobre al estado de oxiclорuro se recupera en forma de precipitado de carbonato básico, hidróxido o sulfuro de cinc de tanto valor este último como pigmento colorante mineral blanco.

10. Por especiales procedimientos de mezclas íntimas y homogénea del oxiclорuro de cobre con otros compuestos inertes o coadyuvantes de propiedades específicas anticriptogámicas e insecticidas determinadas (yeso, caolín, azufre, arseniatos de cal y plomo y otros), se preparan diferentes productos comerciales de conjunta y específica acción anticriptogámica e insecticida. A partir de las dichas soluciones de sulfatos de cobre y cinc, por reacciones de precipitación, al igual que el oxiclорuro, se pueden conseguir el arsenito, acetoarsenito, borato, carbonato básico y otros compuestos del cobre, todos ellos de aplicaciones más o menos importantes en técnica industrial y agrícola.

15. Serán absolutamente variables a los efectos de esta patente todos los detalles constructivos de cada uno de los aparatos que a título de ejemplo hemos descrito y de los que se han señalado las características más notorias. En el mismo aspecto lo serán las distribuciones y estructura de todas las conducciones y redes de los diferentes flúidos auxiliares precisos para la realización del procedimiento, así como su peculiar naturaleza y, en general, serán variables a tales efectos

20. Serán absolutamente variables a los efectos de esta patente todos los detalles constructivos de cada uno de los aparatos que a título de ejemplo hemos descrito y de los que se han señalado las características más notorias. En el mismo aspecto lo serán las distribuciones y estructura de todas las conducciones y redes de los diferentes flúidos auxiliares precisos para la realización del procedimiento, así como su peculiar naturaleza y, en general, serán variables a tales efectos



todas las circunstancias y detalles que no alteren, modifiquen o afecten a los fundamentos esenciales del procedimiento descrito.

N O T A

Se reivindica como objeto de esta patente de invención:

5. 1. Un procedimiento para la fabricación de productos anticriptogámicos derivados del cobre, caracterizado por el hecho de emplear como materia prima cuprífera, de manera conjunta o por separado, las escorias, cenizas, tierras, limaduras y demás subproductos residuales metalúrgicos del cobre y sus aleaciones.

10. 2. El propio procedimiento, caracterizado por el hecho de preparar las granallas metálicas a partir de los materiales cupríferos que se indican en la reivindicación anterior, por proccesis de desintegración mecánica de los materiales cupríferos citados que lo precisen, clasificación por tamices de la granalla obtenida al tamaño y grosor requerido, fundiéndose y granulándose al tamaño preciso las de grosor excesivo y sometiéndolas después de clasificadas a la separación magnética de los materiales ferrosos que accidentalmente contengan, terminando su preparación por un lavado y desecación si ello se considera necesario.

15. 3. El propio procedimiento, caracterizado por el hecho de someter, si se considera conveniente, a un proceso de con-





APR. 1941

centración por procedimientos adecuados, los materiales residuales pulveriformes conseguidos por el cernido en los tamices de los materiales molidos, para obtener y seleccionar la granalla metálica para así poder aprovechar su contenido en cobre, cinc y otros.

5.

4. El propio procedimiento, caracterizado por el hecho de someter la granalla cuprífera obtenida a un proceso químico sulfatizante en las cápsulas de ataque descritas en el cuerpo de esta memoria, con las cantidades necesarias de ácido sulfúrico a la necesaria concentración y a la temperatura conveniente para lograr la sulfatización de todos los elementos metálicos constituyentes de las soluciones sólidas en obra, llegándose a obtener como producto del referido ataque ácido una masa anhidra de los sulfatos de cobre y cinc y demás elementos

10.

químicos constituyentes de los materiales cupríferos atacados, prácticamente exentos de ácido sulfúrico libre, facilitándose las reacciones de sulfatización con el auxilio de agentes de disgregación o de catalisis según necesidad o conveniencia.

15.

5. El propio procedimiento definido en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de someter los materiales pulveriformes residuales de tamización, previamente concentrados, a que se contrae la reivindicación 3, sin o con previa concentración en aquellas clases de un mínimo de riqueza cuprífera determinado por el control técnico, al mismo proceso sulfatizante que la granalla metálica relatado en la reivindicación 4.

20.

6. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que los anhídros sulfatizantes se someten a un proceso de concentración por procedimientos adecuados, los materiales residuales pulveriformes conseguidos por el cernido en los tamices de los materiales molidos, para obtener y seleccionar la granalla metálica para así poder aprovechar su contenido en cobre, cinc y otros.

25.

6. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que los anhídros sulfatizantes se someten a un proceso de concentración por procedimientos adecuados, los materiales residuales pulveriformes conseguidos por el cernido en los tamices de los materiales molidos, para obtener y seleccionar la granalla metálica para así poder aprovechar su contenido en cobre, cinc y otros.

fatos originados por la combinación de las operaciones indicadas en las expresadas reivindicaciones, se disuelven por lixiviación, obteniéndose soluciones crudas sobresaturadas en caliente de los sulfatos de cobre y cinc, e impurificadas por

5. las materias extrañas presentes en los materiales primos; retornándose a nueva sulfatización la granalla residual en exceso existente en el material lixiviado.



7. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de someter al mismo proceso de lixiviación indicado en la reivindicación 6 los anhídrosulfatos crudos conseguidos a partir de los materiales en polvo fino residuales de tamización a que se refiere la reivindicación 5, para conseguir soluciones impuras apropiadas para recuperar el cobre en ellas contenido, bien sea por métodos especiales de desplazamiento o cementación por el cinc metal o

10. electrolisis o bien en forma de combinaciones insolubles por procesos de precipitación.

15. 8. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de someter las soluciones crudas sobresaturadas en caliente, originadas por el proceso de lixiviación indicado en la reivindicación 6, a un tratamiento químico depurante por neutralización y basificación de los líquidos en obra, precedida o seguida tal basificación por una oxidación total de los iones ferrosos presentes, utilizándose

20. para la consecución de tales fines los agentes químicos más indicados, según necesidad o conveniencia.

25. 9. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que las soluciones so-

bresaturadas en caliente y purificadas por el procedimiento a que se refiere la anterior reivindicación, se someten a una filtración para obtener soluciones sobresaturadas purificadas y limpias ligeramente básicas, propias para su ulterior cristalización, quedando retenidos en los marcos del filtro prensa los residuos insolubles en suspensión o lodos de filtración, generalmente estanníferos y de posible recuperación.

5.

10. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que las soluciones básicas depuradas y filtradas resultantes de la operación de filtración indicada en la reivindicación anterior, se neutralizan o acidulan al grado potencial de hidrógeno señalado en cada caso por el control de fabricación, dejándolas cristalizar en cristalizadores estáticos u otro sistema según necesidad o conveniencia, para obtener cristalizado el sulfato cuprocíncico en forma de cristales mixtos triclinicos de 90/95 % de riqueza, que separados de sus aguas madres por escurrimiento o centrifugación, se almacenan en los silos para su ulterior en-

10.

15.

11. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que los anhídrosulfatos crudos obtenidos por sulfatización de los polvos residuales de tamización a que se refiere la reivindicación 5ª, se someten a las operaciones de purificación y filtración análogas a las que se indican en las reivindicaciones 8ª y 9ª, para obtener soluciones más o menos concentradas de los sulfatos de cinc y cobre propias para la fabricación de derivados insolubles y lodos de filtración generalmente estanníferos, por pro-

20.

25.



1941

152885

cedimientos adecuados.

5. 12. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que los lodos estanníferos de filtración a que se refieren las reivindicaciones 9ª y 11ª se someten a tratamientos adecuados para recuperar el estafío en ellos contenidos en cualquiera de sus formas de combinación, cuando tal recuperación se considera remuneradora.

10. 13. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de poderse fabricar sulfato de cobre comercialmente puro, exento de hierro y de 98/99 % de riqueza, al someter a un proceso racional de recristalización el sulfato doble de cobre y cinc de 90/95 % de riqueza, a que se refiere la reivindicación 10ª, entrando en ciclo de fabricación corriente del referido sulfato cuprocíncico 90/95 %, las aguas madres de esas recristalizaciones.

20. 14. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de preparar el "caldo bordelés" o "mezcla bordeau" a partir del sulfato doble de cobre y cinc fabricado por el procedimiento a que se refieren las anteriores reivindicaciones, previa anhidración al grado conveniente y a la temperatura requerida, a partir indistintamente del tipo cristalizado "nieve" o de cristales de tamaño corriente, previamente molidos por mezcla íntima y homogénea, con las debidas dosis de hidróxido de calcio, para llegar a conseguir un producto comercial anticriptogámico de 16/17 % de cobre metal.

25. 15. El propio procedimiento a que se refieren las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de obtenerse por reacciones de precipitación oxiclórico de cobre a



5  
5 CENTAVOS  
1941

MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

- 35 -

885

partir indistintamente de las soluciones depuradas de las reivindicaciones 4, 6 y 9 o de las aguas madres eliminadas del ciclo de fabricación por hallarse concentradas en sulfato de cinc, e impropias por tal causa para la preparación del sulfato doble cuprocíncico de 90/95 % de riqueza en sulfato de cobre pentahidratado; o partiendo también para tal precipitación del oxiclорuro cúprico de las aguas sulfáticas depuradas o filtradas a que se refiere la reivindicación 11ª.

5. 16. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de poderse preparar otros derivados insolubles del cobre, tales como el arsenito, acetoarsenito, carbonato básico y otros por reacciones de precipitación en adecuadas y debidas circunstancias, a partir de los propios materiales que se relacionan en la reivindicación 15.

15. 17. En propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que a partir del oxiclорuro de cobre obtenido según el procedimiento indicado en la reivindicación 15, se prepara el "caldo de oxiclорuro de cobre" comercial de 16/18 % de cobre metal, por adición y mezcla

20. homogénea e íntima en dispositivos apropiados, de productos inertes o coadyuvantes para su rebaje al título comercial garantizado; pudiéndose preparar a partir del oxiclорuro cúprico por idénticos procedimientos los "caldos arsenocúpricos", "sulfocúpricos" y otros en las necesarias proporciones del elemento cúprico básico, y los específicos correspondientes a cada uno de ellas.

25. 18. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de preparar compuestos de

152885

cinc por aprovechamiento del contenido en disolución de los líquidos residuales resultantes de las precipitaciones de los compuestos insolubles del cobre a que se refieren las reivindicaciones 15 y 16.

5. 19. El propio procedimiento de las reivindicaciones an-



teriores, caracterizado por el hecho de que se utilicen para verificar la operación de sulfatización indicada en la reivindicación 4ª, un horno de estructura y ejecución especial equipado con calderas o cápsulas cubiertas de ataque, de material anticorrosivo, provistas de agitadores y dispositivos de trabajo y control, y los demás aparatos de separación, refrigeración y depuración del anhídrido sulfuroso originado en el proceso de ataque de la granalla, que se recupera en forma de

10. cualquiera de sus combinaciones con los carbonatos o hidróxidos alcalino o alcalinotérreo y demás.

15.

20. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que para la lixiviación de los anhidosulfatos crudos se utiliza lejiadora de madera o cemento armado plumado u otros materiales, provista de falso fondo perforado para retención de la granalla en exceso, provista de bocas de descarga de granallas y dispositivo de calefacción y agitación por viento a presión u otro sistema.

20. 21. El propio procedimiento de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se combinen y utilicen para las ejecuciones practicadas todas o cada una de las características definidas en las anteriores reivindicaciones.

25.

22. El propio procedimiento, caracterizado por el hecho de que se combinen todas o alguna sola e indistintamente

885

las características definidas en cada una de ellas con procesos industriales para la obtención de productos anticriptogámicos cupríferos total o parcialmente distinto del aquí definido.

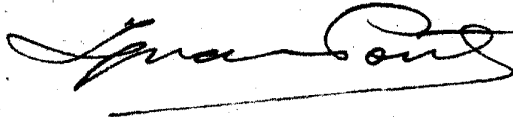
5. 23. Un procedimiento para la fabricación de productos anticriptogámicos derivados del cobre.

La presente memoria consta de treinta y siete hojas foliadas, escritas por una sola cara.

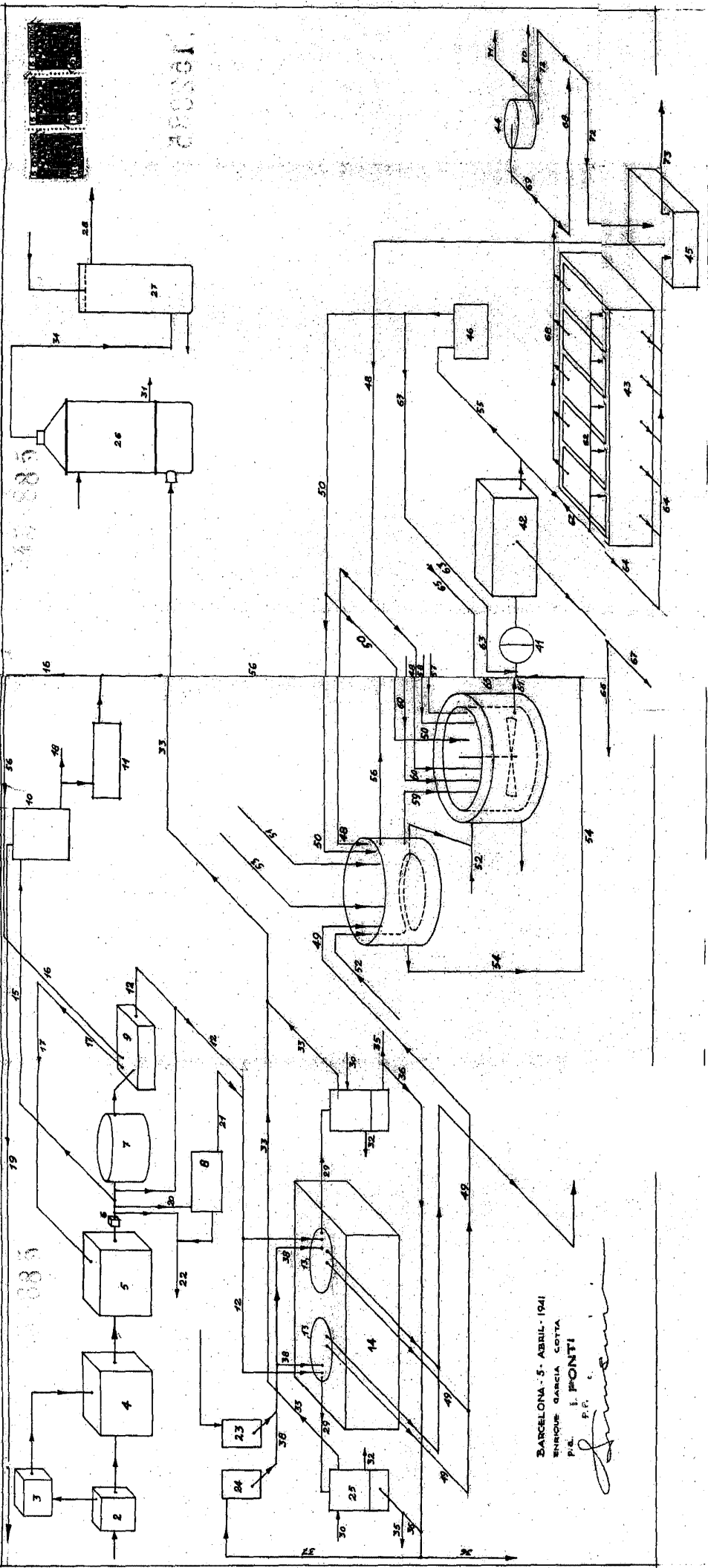
Barcelona, a 5 de abril de 1941.

Enrique GARCIA COTTA

p.a.



D. ENRIQUE GARCIA COTTA



BARCELONA - 5 - ABRIL - 1941  
 ENRIQUE GARCIA COTTA  
 P.º L. I. PONTI  
 P.º C.