

20012.1951
263451

P - 26.450

Ser. N° 51499



263451

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHNEIDANSTALT VORFALS
ROESSLER, entidad alemana, establecida en Weissfrauenstrasse 9,
Frankfurt (Main), República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA SEPARAR COBRE DESDE SOLUCIO-
NES ACUOSAS".

El invento se refiere a la extracción de iones de cobre desde soluciones acuosas, especialmente a la extracción de cobre desde baños que lo contengan, tales como los que se obtienen al disolver cobre con soluciones acuosas de persulfato.

5 Existe un gran número de procedimientos industriales en los que se emplea cobre en forma disuelta, o en los que se producen soluciones que contienen cobre. Entre estos procedimientos cuentan, por ejemplo, el cobreado, extrayéndose el cobre parcialmente de la solución así como todos los procedimientos en los



263451

que el cobre metálico es disuelto por agentes de ataque, acumulándose paulatinamente en la solución. Por tales procedimientos se fabrican por ejemplo circuitos impresos y placas de impresión. Un método especialmente eficaz para la disolución del cobre se sirve del persulfato amónico o de otros persulfatos.

Las lejías residuales de cobre industriales, que generalmente contienen grandes cantidades de agua, tienen que ser vertidas en los ríos, a través de canalizaciones. Es importante, a causa de la acción tóxica del cobre, extraerlo de las lejías de desecho lo más totalmente posible y con el menor gasto posible, especialmente debido a que las ordenanzas para la purificación de las aguas residuales se hacen cada vez más severas.

Las ventajas del procedimiento de acuerdo con el invento estriban en que se emplean productos químicos baratos y fácilmente obtenibles, en que no se introducen materias tóxicas en la solución, y en que el cobre se recupera en forma utilizable.

Se ha descubierto que, mediante la acción de aluminio metálico sobre soluciones acuosas que contengan cobre, en presencia de un halogenuro como activador y a una temperatura de 25° C hasta el punto de ebullición de las soluciones, preferentemente de 35 a 85° C, los iones de cobre son sustituidos total y rápidamente por el aluminio. Los iones de halogenuro, que se agregan a la solución en forma de una sal hidrosoluble cualquiera o de un ácido que contenga iones de halogenuro, hacen que la reacción transcurra a una velocidad suficiente para fines prácticos. La concentración de iones de halogenuro debe ascender convenientemente al menos a 0,1 g/l.

El procedimiento puede realizarse fácilmente y en una

263451



instalación sencilla. Permite la extracción económica de cobre desde soluciones, tales como las que se obtienen, por ejemplo, al atacar el cobre con persulfatos. El tratamiento proporciona una solución que contiene iones de aluminio que, como es sabido, no son tóxicos, por lo que, sin reparos, pueden ser dejados escapar por la canalización. El cobre recuperado precipita en forma de esponja y puede ser utilizado de nuevo.

En el procedimiento de acuerdo con el invento se emplea la cantidad teórica simple hasta doble de aluminio. El metal puede agregarse de cualquier forma, pero el polvo con una granulación superior a alrededor de 1.600 mallas/ cm^2 y las láminas de menos de aproximadamente 0,4 mm de grueso, tienen superficies de reacción demasiado grandes, de modo que la reacción resulta muy violenta, recalentándose la solución, sobre todo cuando se trabaja con los activadores citados. Por lo tanto es recomendable agregar el aluminio en forma de cintas, recortes o virutas, por ejemplo, residuos de estampación. Puede emplearse, tanto metal puro como también aleaciones que contengan aluminio.

Es una característica sustancial del presente invento, el que la reacción de sustitución se acelera considerablemente por medio de iones de halógeno. Para ello bastan, por lo general, 0,1 g/l. No obstante, se pueden emplear también tantos iones de halógeno como permita la solubilidad del halógeno empleado; ahora bien, más de 10 g/l provocan una aceleración excesiva de la reacción y un recalentamiento de la solución.

Como activador se prefieren los cloruros, debido a su manejo sencillo y por motivos económicos. Es verdad que se ha descubierto que los bromuros y yoduros provocan también una aceleración considerable de la reacción, pero tienden a desarrollar vapores molestos. También los fluoruros aceleran la

263451



reacción, pero no en la misma medida que los otros halogenuros citados; además, en algunos casos el cobre precipitó tan solo de manera incompleta.

5 El activador de halogenuro puede ser agregado en forma de sal hidrosoluble o de ácido que deje en libertad iones de halogenuro.

10 La reacción transcurre entre aproximadamente 25° y el punto de ebullición de la solución. Preferiblemente se trabaja entre 35 y 85° C. Por debajo de 25° C se depositan sales de cobre sobre el aluminio, de modo que éste ya no puede reaccionar. Si la temperatura se eleva notablemente por encima de 85° C, debido al calor de la reacción, entonces la reacción se hace difícilmente controlable.

15 La reacción transcurre muy rápidamente, quedando terminada, generalmente, al cabo de aproximadamente 10 minutos a una hora. Son precisos tiempos más largos, si se agregó poco aluminio o si se trabaja en el límite inferior de la gama de temperatura.

20 El procedimiento de acuerdo con el invento puede ser puesto en práctica en cualquier instalación que no sea atacada por los reactivos empleados, por ejemplo, en recipientes revestidos con polietileno o cloruro de polivinilo, en aparatos de vidrio o en instalaciones de acero inoxidable. En el reactor debe agitarse vigorosamente, pues con ello se fomentan el curso
25 uniforme de la reacción, así como la distribución del calor. A causa de la naturaleza exotérmica de la reacción, son recomendables permutadores térmicos, por ejemplo serpentines refrigeradores, en el reactor. Para la separación de la esponja de cobre, de color anaranjado a pardo rojizo, de la solución, se
30 han acreditado los filtros-prensas y las bombas.



263451

Soluciones acuosas de cobre típicas, que pueden ser tratadas por el procedimiento de acuerdo con el invento, se obtienen después de atacar o disolver cobre en baños de persulfato amónico. Tales soluciones contienen por ejemplo, 0,3 a 60 g/l de iones de cobre, 0,01 a 50 g/l de iones de persulfato, 140 a 200 g/l de iones de sulfato y 20 a 40 g/l de iones de amonio. El valor pH de las soluciones no es decisivo. La "solución de persulfato y cobre" es por lo general ácida y tiene un pH de aproximadamente 1. El procedimiento, no obstante, ha sido utilizado también con éxito en soluciones acuosas alcalinas de cobre.

El procedimiento de acuerdo con el invento no se limita en su aplicabilidad a las soluciones de persulfato.

Una lejía cáustica de persulfato de desecho, tal como la que se obtiene después de la cementación del cobre, está prácticamente exenta de cobre y tiene un pH de entre 4 y el punto neutro. Puede rin riesgo ser evacuada directamente por la canalización, puesto que el aluminio de la solución no es tóxico.

Los ejemplos siguientes servirán para seguir explicando el presente invento:

Ejemplo 1: Sin activador

200 ml de agua y 1,5 de desperdicios de aluminio se agitaron en una copa de vidrio alta de 1 litro. Mientras se agitaba, se agregaron 100 ml de una solución cáustica de cobre con alrededor de 30 g/l de iones de cobre, 140 g/l de iones de sulfato, 32 g/l de iones de amonio y 1,2 g/l de iones de persulfato. La temperatura de la solución ascendió a alrededor de 35° C, el pH fué de aproximadamente 1,4. El final de la reacción se alcanzó al cabo de 72 horas (decoloración de la solución). El cobre se había separado en forma de precipitado

263451



esponjoso de color naranja, quedando la solución acuosa clara como el agua. La concentración de iones de cobre de esta solución clara, ascendió a alrededor de 5 mg/l.

5 Ejemplo 2: Activador de ácido clorhídrico

10 El ensayo de acuerdo con el ejemplo 1 fué repetido con la diferencia de que se agregaron al aluminio 0,3 g/l de iones de cloruro en forma de ácido clorhídrico. La reacción estuvo terminada al cabo de aproximadamente una hora (desaparición del color azul). La totalidad del cobre, a excepción de 0,6 mg/l, que permanecieron en la solución, fué recuperada en forma de metal.

15 Ejemplo 3: Activadores diversos

20 Se repitió el Ejemplo 2, agregándose en cada caso 1 g/l de ácido bromhídrico, ácido yodhídrico y ácido fluorhídrico, en calidad de activador. La reacción quedó finalmente con ácido bromhídrico al cabo de 1,5 horas, con ácido yodhídrico, al cabo de 2 horas. En estas reacciones se observaron vapores de bromo o de yodo. Después del ensayo con ácido yodhídrico, la solución no era clara como el agua, sino que ofrecía un color pardo. La solución que contenía ácido fluorhídrico terminó de reaccionar al cabo de aproximadamente 36 horas; permaneció visible una débil coloración azulada.

25 Ejemplo 4: Otros iones en solución

30 El ejemplo 2 se repitió con las sales y los ácidos de la Tabla 1, en lugar del ácido clorhídrico. Ninguno de estos iones aumentó la velocidad de la reacción:



Tabla 1

263451

Adición	Ion	Concentración de iones	Observaciones
H ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	0,30 g/l	Ninguna reacción al cabo de 2 horas
5 NaOH	OH ⁻	1,00 "	"
H ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	2,36 "	"
H ₂ SO ₄	SO ₄ ⁼	3,00 "	"
KHCO ₃	HCO ₃ ⁻	3,00 "	"
Citrato sódico	Citrato ⁻	2,60 "	"
10 Acido crómico	CR ₆ ⁼	3,00 "	"
HNO ₃	NO ₃ ⁻	1,70 "	"

Ejemplo 5: Solución alcalina

15 De acuerdo con el Ejemplo 2, fué tratada con metal aluminio una solución de pirofosfato de cobre, que poseía un pH de 10,4 y que contenía 7,5 g/l de cobre. En este caso se agregó a la solución la cantidad de cloruro sódico correspondiente a 0,3 g/l de iones cloruro. La reacción finalizó al cabo de ocho horas.

20 Ejemplo 6: Otros halogenuros

El procedimiento según el ejemplo 2, se llevó a cabo con los halogenuros indicados en la Tabla II, para demostrar que pueden ser utilizados diversos cationes:

25



Tabla II

263451

Compuesto	Concentración de Cl^-	Temperatura de la reacción	Tiempo hasta la terminación de la reacción
NH_4Cl	10,0 g/l	35° - 95° C	40 min.
AlCl_3	1,0 "	35° - 90° C	70 "
BaCl_2	10,0 "	35° - 60° C	50 " (precipitado de BaSO_4)
HCl	0,3	35° - 95° C	40 min
NaCl	1,0	35° - 95° C	35 "

Ejemplo 7: Influencia de la concentración del activador.

El procedimiento según el Ejemplo 2 se llevó a cabo con cantidades variantes de cloruro sódico. La Tabla III demuestra que en el presente procedimiento son ya eficaces, como activador, 0,1 g/l de iones de halogenuro.

Tabla III

Concentración de Cl^- (NaCl)	Gama de temperatura	95° C se alcanzan en:	La reacción termina al cabo de:
6,0 g/l de Cl^-	40° - 95° C	1 min.	20 min.
0,6 "	40° - 95° C	4 "	24 "
0,1 "	40° - 95° C	11 "	35 "

De los ejemplos se desprende que los diversos halogenuros aceleran la cementación del cobre mediante aluminio metálico en soluciones acuosas.

El Ejemplo 2 demuestra que la reacción en presencia de halogenuros queda finalizada en una hora, frente a 72 horas si no se agrega ningún activador.

263451



La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de America el dia 24 de Agosto de 1960, bajo el núm. 51.499, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º. - Un procedimiento para separar cobre desde soluciones acuosas, especialmente aquellas que contienen iones persulfato, caracterizado porque a las soluciones se les añaden aluminio metálico para la cementación del cobre e iones halogenuro, como activador, y porque el cobre precipitado se separa en forma conocida.

20 2º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque a las soluciones acuosas se les añade aproximadamente 0,1 a 10 grs./litro de iones halogenuro.

25 3º. - Un procedimiento según el punto 2º, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a temperaturas de 25º hasta la temperatura de ebullición de la solución, preferentemente entre 35 y 85º.

4º. - Un procedimiento según el punto 1º, caracterizado porque como activador se emplean iones cloruro.

5º. - Un procedimiento para separar cobre desde soluciones acuosas.



263451

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede
y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de nueve hojas y la presente,
escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid,

P. A.

Almora