

11 MAR 1964

P- 26.872

Nr. A 4676



302 999

302999

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, establecida en Reuterweg 14, Frankfurt (Main), República Federal Alemana, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA EXTRACCION CONTINUA DE COBRE Y COMPUESTOS DE COBRE CONTENIDOS EN EL PLOMO"

=====

5

La obtención de plomo metálico a partir de minerales de plomo por el procedimiento del horno de cuba, proporciona siempre un plomo de obra, que está impurificado por los metales acompañantes reducidos asimismo al mismo tiempo en el trabajo de reducción, y que son solubles en el plomo líquido a temperaturas elevadas. Estas impurezas metálicas consisten principalmente en los metales Cu, As, Sb, Sn, Bi, Ag, Au, o bien en sus aleaciones con el plomo u otros metales.

10

Como estas impurezas, en los porcentajes en que



se encuentran presentes generalmente en el plomo de obra, influyen de manera desfavorable sobre las propiedades químicas y mecánicas del plomo, es necesario someter el plomo de obra a un tratamiento de afino. En este afino del plomo de obra, hay que extraer primeramente el cobre y ello lo más ampliamente posible, ya que de otro modo se encuentra en estado enriquecido en todos los productos intermedios del afino y de la extracción de la plata, dispersándose de este modo y dificultando y encareciendo el tratamiento ulterior de los productos intermedios. El afino ulterior del plomo de obra con azufre, a efectos de eliminar los últimos restos del cobre, únicamente se consigue de manera satisfactoria, cuando el plomo contiene todavía algo de estaño, por lo que se lleva a cabo siempre con anterioridad a la extracción del estaño, es decir, como fase primera del afino del plomo.

La eliminación del cobre contenido en el plomo de obra, se realiza generalmente por procedimientos de licuación, puesto que el Cu metálico y sus compuestos, tales como, por ejemplo,  $Cu_2S$ ,  $Cu_3As$  y  $Cu_2Sb$ , tan sólo son limitadamente solubles en el plomo fundido, separándose total o casi totalmente de modo cuantitativo al solidificarse el plomo. Esta denominada "descupricación" del plomo de obra, se realiza generalmente en dos fases. En la fase primera, se provoca una amplia separación del cobre mediante licuadores con temperatura decreciente o creciente, es decir, por enfriamiento lento del plomo de obra hasta cerca del punto de fusión del eutéctico de la aleación de plomo y cobre - que

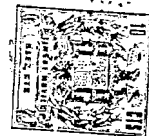
302980



prácticamente coincide con el punto de fusión del plomo -, o bien por calentamiento lento del plomo de obra hasta un poco por encima de esta temperatura. Con ello se posa sobre el baño líquido de plomo el denominado lodo de cobre, en forma pastosa, el cual, eventualmente después de agitado en seco, es decir, después de liberado exteriormente del plomo adherido mecánicamente, es retirado por lo general con cucharas de colada agujereadas. El lodo de cobre contiene aproximadamente 10 a 20 % de Cu, y As, Sb, Fe, S en porcentajes bajos o inferiores a uno por ciento, así como Pb como resto. Estos elementos se hallan presentes como aleaciones entre ellos, compuestos con azufre o como óxidos. En la fase segunda se extrae el contenido restante del cobre en el plomo de obra, que asciende todavía a aproximadamente 0,2 a 0,04%, mediante la adición de azufre, para dejarlo en alrededor de 0,1 a 0,002 %:

Estos procedimientos conocidos adolen principalmente del inconveniente de que su puesta en práctica requiere, tanto un gran lujo de instalaciones, como también de mano de obra, que encarece el afino de manera elevada, y de que el lodo de plomo obtenido requiere nuevamente gastos considerables para la obtención del cobre, dado su escaso contenido de cobre y su elevado contenido de metales acompañantes.

Se conoce también un procedimiento, en el que la primera fase de la extracción del cobre contenido en el plomo de obra, se lleva a cabo de manera continua. En este procedimiento fluye el plomo de obra en un horno de reverbero, que contiene un baño de plomo de 1,3 m



de profundidad de baño. La temperatura en la parte superior del baño de plomo, asciende a 800 a 900°C y disminuye hacia el fondo hasta 400 a 500°C. El cobre que se licua por este gradiente de temperatura, es separado, mediante la adición de materiales que contienen azufre, sobre la superficie del baño de plomo, presentando la forma de un ladrillo de cobre-plomo. El contenido de plomo de este ladrillo puede reducirse mediante la adición de sulfuro sódico. El ladrillo de cobre contiene aproximadamente 40% de cobre y el plomo descobrizado, aproximadamente 0,3 a 0,4 % de cobre.

Este procedimiento adolece principalmente del inconveniente de que el contenido de cobre en el plomo, después de la primera fase de extracción del cobre, es de 0,3 a 0,4%, o sea, relativamente elevado, y de que ya en la primera fase de la extracción del cobre hay que agregar materiales que contengan azufre, así como sulfuro sódico.

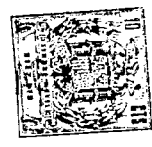
Los procedimientos conocidos del afino de plomo de obra, se emplean también para el afino de los productos intermedios de la obtención del plomo, de plomo viejo, etc., que por si solos, o como adición del plomo de obra, pueden ser trabajados.

El invento permite orillar los inconvenientes citados de los procedimientos conocidos, es decir, llevar a cabo la extracción continua del cobre también en la fase primera, no consiguiéndose tan sólo ya en la primera fase, una extracción del cobre hasta un contenido residual de cobre de 0,1% e inferior, sino, sobre todo, que la fase de cobre separada se obtenga con una concentración mucho



más elevada que en los procedimientos de hasta ahora, a saber, con una concentración de cobre metálico de 80% y superior, después de quitado a presión el plomo adherido mecánicamente. Estas concentraciones elevadas de la fase de cobre separada, facilitan naturalmente de manera sustancial su tratamiento ulterior.

De acuerdo con el invento, se conduce el plomo a descobrizar de manera continua y a una temperatura superior a 800°C, a un recipiente vertical, lleno de una columna de plomo, en el que entra por su parte superior, La distribución de la temperatura de la columna de plomo se regula de tal modo, que a partir de la temperatura en la parte superior, que asciende a 800 a 950°C, preferentemente a 850°C, va disminuyendo hasta una temperatura en el fondo, que se aproxima a la temperatura autéctica de 326°C. El ajuste de la temperatura del fondo se regula manteniendo sobre el fondo del recipiente una costra de material solidificado. De acuerdo con esta curva de temperatura, desciende también la temperatura de un plano de la columna de plomo que discurre perpendicularmente al recipiente, al pasar desde arriba hacia abajo por el recipiente. Al mismo tiempo disminuye la solubilidad del cobre en el plomo de acuerdo con la temperatura descendente, y se segrega cobre de la fusión. El cobre, específicamente más ligero que el Pb, asciende por la columna de plomo y se acumula sobre la superficie de la columna de plomo, cuando se ha sobrepasado el límite de solubilidad del plomo para el cobre a las temperaturas correspondientes. Los compuestos de cobre contenidos o formados en el plomo, se funden en las zonas de la columna



de plomo, en las que reinan las correspondientes temperaturas de fusión, de modo que la parte de cobre de estos compuestos llega a flotar, mientras que el otro componente de la aleación se disuelve en el plomo, puesto

5 que la solubilidad de todas las impurezas del plomo - a excepción de la del cobre - es todavía tan elevada a la temperatura del fondo, que no se producen segregaciones. El plomo, del que se ha extraído el cobre hasta aproximadamente 0,1% de residuo, es evacuado continuamente del

10 fondo del recipiente a través de un tubo ascendente, dispuesto en el centro del recipiente, a saber, en la cantidad proporcional a la de plomo cargado por la parte superior del recipiente. Con ello se vuelve a calentar el plomo, enfriado hasta cerca del punto de solidificación,

15 al ascender a través de la columna de plomo, abandonando la compuerta del cobre a través del tubo de salida, con una temperatura 100 a 200°C inferior a la temperatura del plomo de entrada. Al mismo tiempo es enfriado uniformemente por este sistema el plomo que se dirige al fondo del recipiente, gracias al plomo que sube

20 por el tubo ascendente. Asimismo se forma sobre el fondo del recipiente una costra sólida, cuya temperatura es inferior a la del punto de solidificación del plomo, y esta costra sólida garantiza que la temperatura, a la

25 que el plomo penetra en el tubo ascensional, esté lo más próxima posible al punto de solidificación. Durante el funcionamiento se desplaza la costra sólida hacia arriba y hacia abajo, es decir, que "respira". Esta solidificación y nueva fusión garantiza una temperatura de fondo

30 constante, que corresponde al punto de temperatura eutéct-



tico propiamente dicho. La distancia entre la costra sólida y el extremo inferior del tubo central ascendente, debe ser lo más pequeña posible y depende de la evacuación de calor. Esta distancia puede medirse por medio de un explorador o de una sonda, que se introduce a través del tubo central ascensional, y puede regularse de acuerdo con la evacuación de calor.

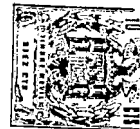
El tiempo de permanencia del plomo en el recipiente, depende de la derivación del calor y asciende, en instalaciones a escala técnica, a aproximadamente 6 a 24 horas. El equilibrio térmico y el gradiente de temperatura pueden ajustarse automáticamente, o bien regularse mediante calentamiento o refrigeración adicionales.

Mediante el empleo de recipientes de afino con forma abombada, es posible reducir el tiempo de permanencia del plomo en el recipiente, necesario para una extracción satisfactoria del cobre.

En recipientes de afino de diámetro grande, se pueden prever también varios tubos ascendentes. El cobre metálico, que se obtiene en forma finamente distribuida en la parte superior de la columna de plomo, se rodea convenientemente con un gas protector, para protegerlo contra oxidación. La fase de cobre separada, puede ser extraída de manera continua o discontinua.

La descobrización fina del plomo de obra, se realiza convenientemente, tal como es conocido, mediante la adición de azufre. El lodo de cobre que con ello se obtiene puede, en contraposición a los procedimientos conocidos, ser, por ejemplo, cargado de nuevo en el horno de cuba para el plomo, sin que represente un aumento de

302999



los costes del afinado.

5 El procedimiento de acuerdo con el invento, hace posible extraer el contenido de cobre disuelto en el plomo hasta un contenido residual de aproximadamente 0,1% de Cu y menor, por medio de licuación y obteniéndose al mismo tiempo una fase sólida de cobre, que contiene 80% de cobre como mínimo. Además permite el procedimiento según el invento, realizar de manera continua la extracción del cobre contenido en el plomo. Los dispositivos  
10 necesarios son relativamente pequeños, ocupan poca superficie de suelo y, en comparación con los dispositivos de los procedimientos conocidos, requieren pequeñas inversiones. Otra ventaja estriba en los gastos de explotación, sustancialmente menores.

15 El procedimiento de acuerdo con el invento será explicado a continuación más detalladamente y a manera de ejemplo, a base de un esquema y de ejemplos de realización a escala de laboratorio.

20 El recipiente de afino 1 consistió en un tubo de acero de 680 mm de altura y 90 mm de diámetro, cerrado por su lado inferior mediante soldadura. El extremo abierto fué recubierto por la caperuza 2. En el extremo superior del recipiente de afino 1, se dispuso la conducción 3 para la alimentación del plomo. El tubo ascendente 4 conducía a la salida 5 para el plomo. A través  
25 de un tubo de prolongación 6 del tubo ascendente 4, se introdujo una sonda 7. En la caperuza 2 se habían dispuesto una conducción de alimentación 8 y una conducción de salida 9 para el gas inerte.

30 El plomo a descobrizar, fué alimentado a través

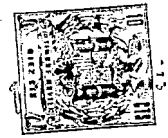


del conducto de alimentación 3 para el plomo al recipiente de afino 1, en una cantidad de 15 kg/hora y a una temperatura de 1050°C. El plomo de obra contenía 2,95 % de Cu, 0,3% de As y 1,1% de Sb. Como en este modelo de laboratorio, la superficie del recipiente de afino era relativamente grande en proporción con el volumen de la columna de plomo y, por consiguiente, se producían también grandes pérdidas de calor, se suministró al recipiente de afino calor adicional mediante dos resistencias calefactoras independientes. La curva de temperatura, vista a partir del fondo, tuvo el curso siguiente: A 80 mm de altura: 340°C; a 220 mm de altura: 550°C; a 380 mm de altura: 885°C y a 560 mm de altura (por encima de la salida para el plomo): 920°C.

El plomo alimentado a través del tubo de entrada 3, avanzó por la columna de plomo 10 hasta el fondo del recipiente de afino 1, recubierto con una costra sólida 11, enfriándose de acuerdo con el curso de la temperatura en la columna de plomo 10 y segregándose el contenido de cobre, para después ascender por el tubo ascendente 4, con lo que nuevamente se caldeó, abandonando el recipiente de afino a través de la salida 5. El plomo descobrizado 0,11 % de Cu, 0,26 % de As y 0,89 % de Sb.

El cobre segregado se acumuló sobre la superficie de la columna de plomo, formando una fase de cobre 12.

Al cabo de 20 horas y de haber pasado 280 kg de plomo por el recipiente, se retiró la caperuza 2 y se extrajeron 2,6 kg de fase sólida de cobre que, en estado caliente, se prensó para formar un pan de cobre de 1,1 kg de peso, que aparte de 88 % de cobre metálico, estaba constituido



por plomo metálico. El resto del cobre permaneció en la columna de plomo, enfriada bruscamente y que se cerró para sacar muestras para análisis.

5 A través del tubo de entrada 8, se introdujo en la caperuza 2 un litro de nitrógeno a la hora, evacuándose a través del tubo de salida 9. El tiempo de permanencia del plomo ascendió a 2½ horas. La costra del fondo se disolvió raras veces.

10 Para un tiempo de permanencia del plomo de 2 horas, ascendió el contenido medio de cobre en el plomo saliente a 0,14%, y para un tiempo de permanencia de 3 horas, a 0,10%.

15 A base de la tabla siguiente, presentaremos la distribución del contenido de cobre en la columna de plomo para los ejemplos de realización más arriba descritos. Las muestras para los análisis fueron cortadas con cincel de la columna de plomo, enfriada rápidamente, una vez terminados los ensayos y a alturas distintas. La posición de altura de las muestras designadas con T1 a T8, 20 así como la temperatura media durante el ensayo en los lugares correspondientes, han sido representadas en la fig. 2.

25 Además de los elementos indicados en la tabla, se determinaron también las siguientes impurezas en el plomo: 0,005% de Zn; 0,0005% de Tl; 0,0037% de Bi; 0,0005% de Cd y 0,001% de Ni. Como la distribución de estos elementos no varió prácticamente, no han sido registrados en la tabla.

Ejemplo de realización 1 2 3

Tiempo de permanencia 2 horas 2,5 horas 3 horas

	Cu	Sb	As	Sn	Fe	Ag	Cu	Sb	As	Cu	Sb	As
--	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

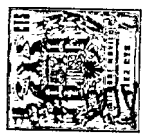
Análisis de la carga 3,85 0,44 0,17 0,0005 Sp. 0,108 2,95 1,10 0,293 2,63 0,50 0,029

Temperatura de la carga 1050 - 1150°C 1050 - 1150°C 1050 - 1150°C

Muestra	Π 8	9,85	0,49	0,11	0,0005	0,20	0,105	44,5	1,01	0,29	49,5	0,50	0,10
"	Π 7	15,39	0,64	0,06	0,0005	0,14	0,096	12,6	0,80	0,09	14,6	0,41	0,01
"	Π 6	2,55	0,24	0,006	0,0005	0,40	0,116	3,5	0,35	0,06	3,2	0,31	0,01
"	Π 5	28,84	0,90	0,22	0,0005	0,12	0,088	30,16	1,18	0,06	31,0	1,90	0,001
"	Π 4	27,52	0,79	0,61	0,0005	Sp.	0,093	25,01	1,00	1,20	24,01	1,76	0,56
"	Π 3	10,18	0,57	0,22	0,0005	0,22	0,108	11,10	0,90	1,25	12,01	1,30	0,31
"	Π 2	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	5,06	0,90	0,78	8,07	0,61	0,11
"	Π 1	0,42	0,34	0,002	0,0005	0,13	0,121	0,39	0,70	0,30	0,40	0,52	0,10

Análisis del Plomo saliente 0,14 0,51 0,013 0,0005 Sp. 0,116 0,14 0,89 0,26 0,10 0,43 0,030

Comportamiento de la muestra sobre el fondo del recipiente. Se disolvió frecuentemente Se disolvió raras veces existió durante todo el ensayo.





En la figura 2, la zona designada con A representa la zona en la que tiene lugar la formación de lodo. Esta zona se extiende desde el punto de solidificación, hasta una temperatura de aproximadamente 750°C. En esta gama trabajan en esta zona en forma de compuestos intermetálicos con As, Sb y, probablemente también con otros elementos, y no puede ser obtenido en forma de cobre metálico. El contenido de cobre combinado, asciende hasta aproximadamente 30%. Asimismo se eleva el contenido de As y Sb como consecuencia de la formación de compuestos intermetálicos.

La zona designada con B representa la región de descomposición del lodo, que se extiende desde aproximadamente 650 hasta 900°C, solapando parcialmente a la zona A. En esta zona se descomponen los compuestos intermetálicos del cobre, ascendiendo el cobre metálico segregado por la columna de plomo mientras que los otros componentes se disuelven en el plomo. Los contenidos de cobre, antimonio y arsénico, disminuyen fuertemente en esta zona debido a esta separación.

La zona designada con C representa la región del enriquecimiento metálico del cobre, extendiéndose desde aproximadamente 900°C hasta la temperatura de fusión del cobre. El contenido de cobre aumenta fuertemente en esta región, mientras que los contenidos de arsénico y de antimonio aumentan ligeramente como consecuencia de las escalas de laboratorio.

En recipientes de afino mayores y mayores cantidades de paso, existe la posibilidad de que el enriquecimiento del cobre metálico en la fase rica en cobre

302889



5 de la parte superior de la columna de plomo, sobrepase  
ampliamente el conseguido a escala de laboratorio, de  
modo que ya únicamente sea necesario un ligero prensa-  
do ulterior de la fase rica en cobre, para alcanzar un  
contenido de cobre metálico superior a 80%.

10 La presente solicitud que corresponde a la presen-  
tada en Australia con fecha 12 de Agosto de 1963, bajo  
el número 34.082/63 provisional, se acoge a los benefi-  
cios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propie-  
dad Industrial.

N O T A

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

20 1.- Un procedimiento para la extracción continua  
de cobre y compuestos de cobre contenidos en el plomo,  
mediante licuación en un baño de plomo en el que exis-  
te una caída de temperatura desde arriba hacia abajo, ca-  
racterizado por que el proceso de licuación tiene lu-  
gar en una columna de plomo vertical, en la que el plo-  
mo impurificado es hecho entrar por su parte superior,  
25 ajustandose la caída de temperatura en la columna a una  
temperatura en la parte superior de 800 a 950º, con pre-  
ferencia de 830 a 860ºC, y una temperatura en el fondo  
de aproximadamente la temperatura eutéctica, y por que  
el plomo descubrizado se retira por abajo, mientras que  
30 una fase rica en cobre es extraída de la superficie de  
la columna de plomo.

302999



2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la superficie de la columna de plomo se mantiene bajo un gas protector.

5 3.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado por que la fase de cobre extraída, en estado caliente, se libera ampliamente mediante prensado del plomo metálico adherido, y se prensa para formar un pan que contiene más de 80% de cobre metálico.

10 4.- Un procedimiento para la extracción continua de cobre y compuestos de cobre contenidos en el plomo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y para los fines que se han especificado.

15 La presente Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

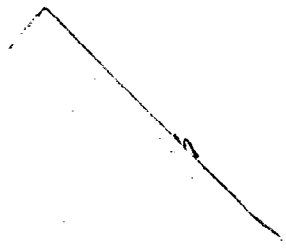
Madrid,

P.A.

11 AGO 1934  
Alcalde de Madrid  
P. A. Ferrer

302999

DBF.





302999

Yenda

Fig.1

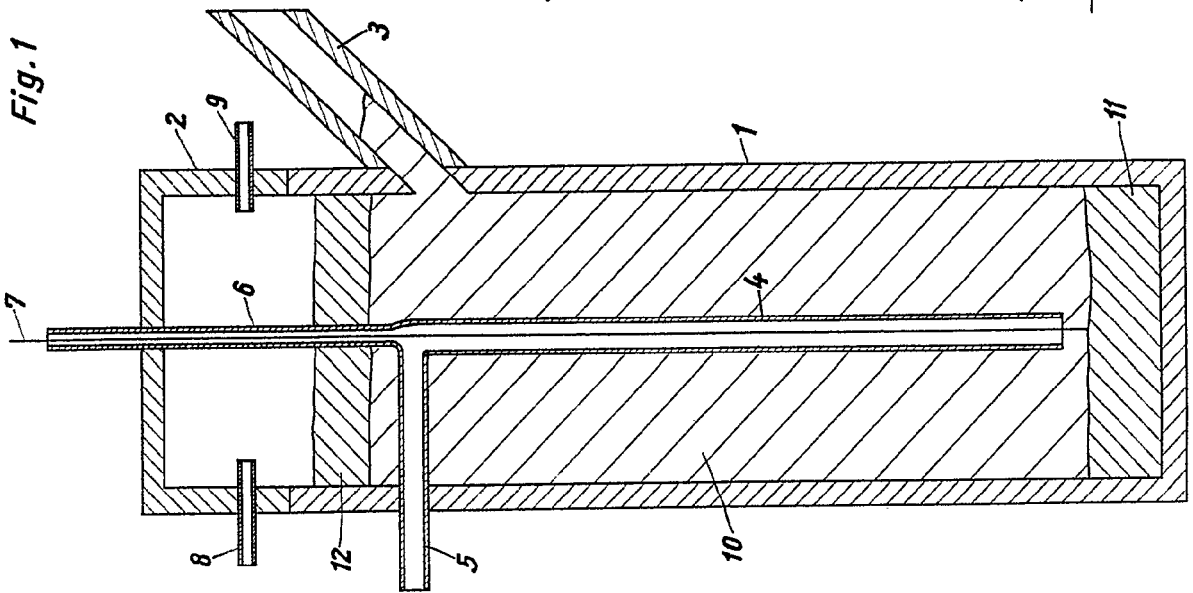
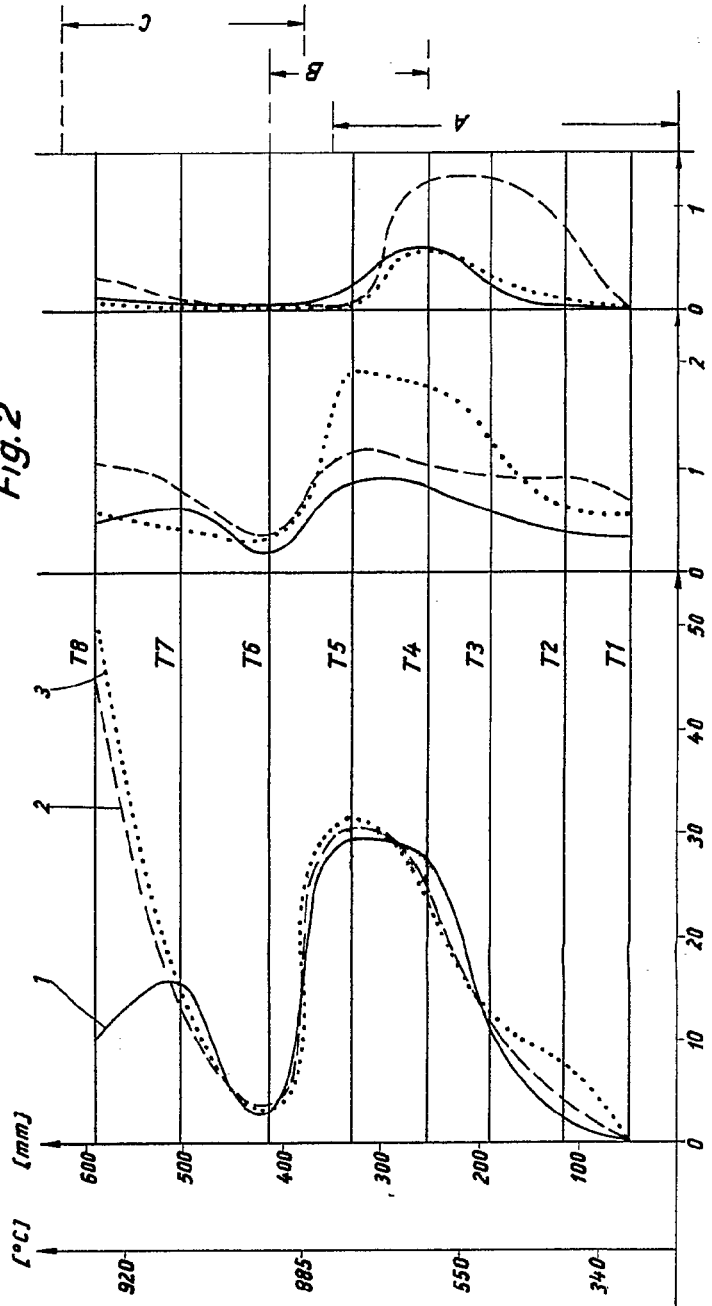
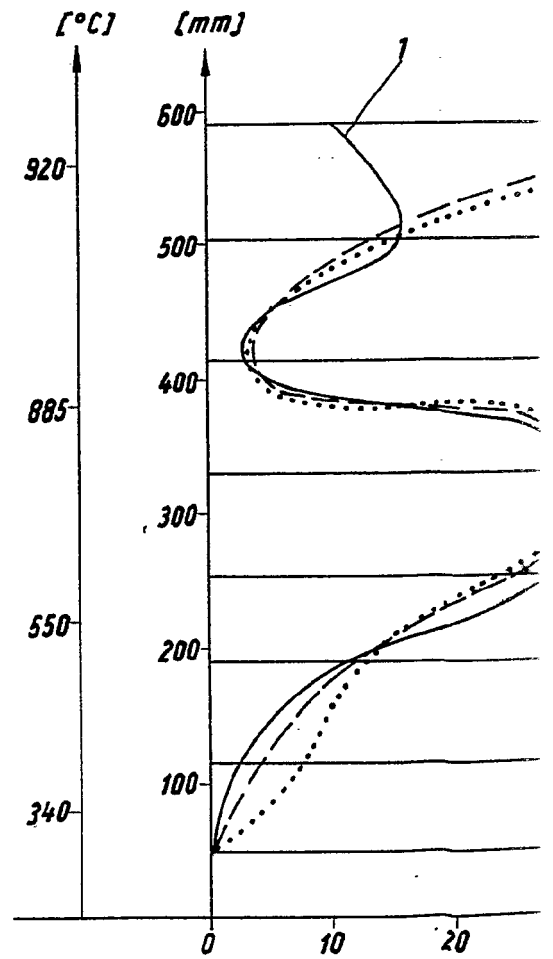
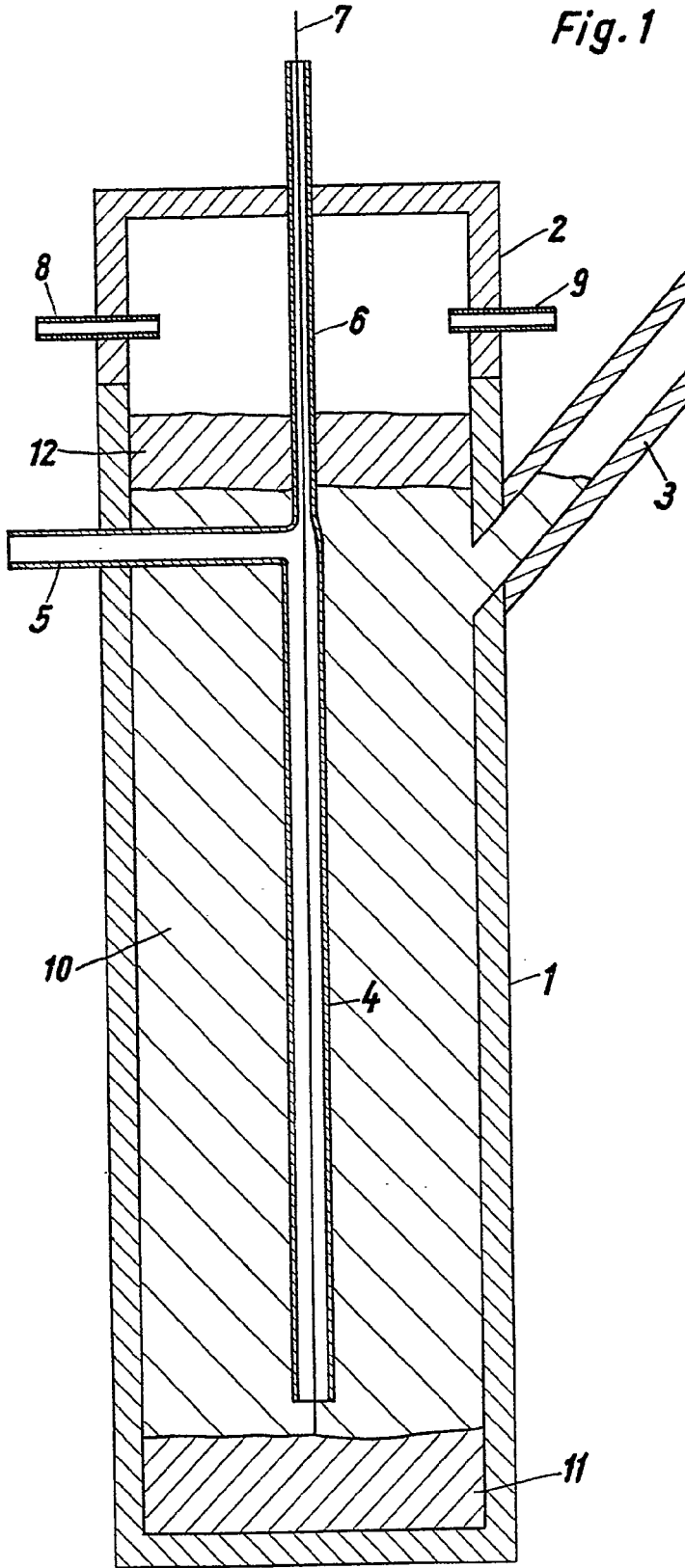


Fig.2



3 02999

Fig. 1



3 02999

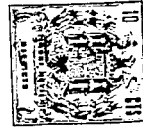
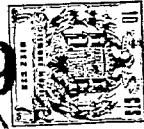
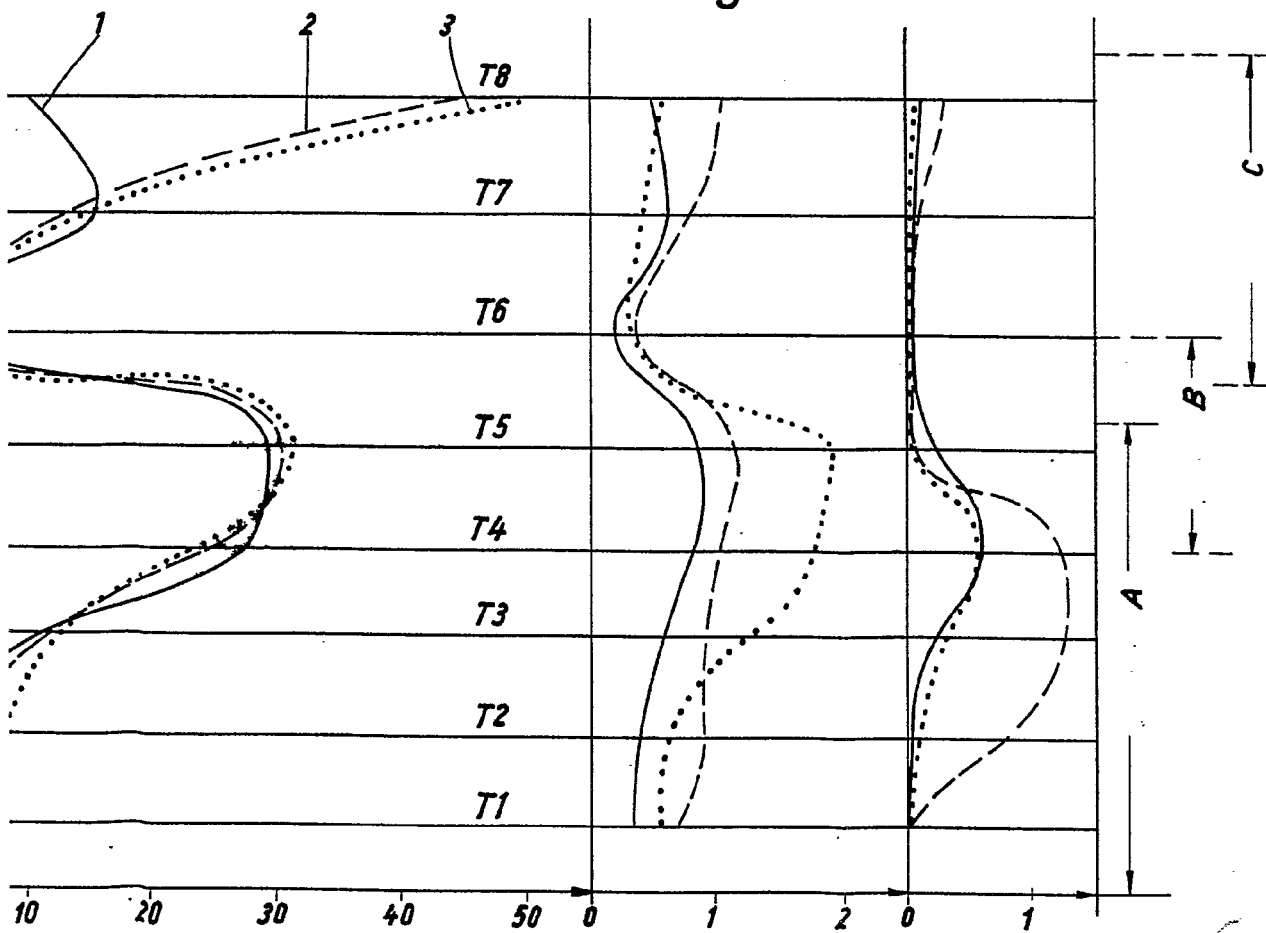


Fig. 2



*Handwritten signature or initials.*