

311205

PATENTE DE INVENCIO<sup>80</sup>

DK 115.



*Memoria Descriptiva*  
*sobre*

" PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE POLVO DE COBRE EN PARTICULAS FINAS "

=====

*Solicitante:* DUISBURGER KUPFERHUTTE, entidad alemana, residente en Duisburg, Alemania.

=====

La invención se refiere a un procedimiento de varias etapas para la obtención de polvo de cobre en partículas finas, muy puro, partiendo de soluciones cuprosas.

5. Ya se conocen numerosos procedimientos



- que tienen por finalidad la obtención de polvo de cobre partiendo de compuestos cuprosos mediante reducción empleando los más distintos materiales de partida, medios de reducción y condiciones de trabajo. Así se conoce por ejemplo, el separar el polvo de cobre de soluciones acuosas mediante reducción catódica con elevadas intensidades de corriente. Se conocen también procedimientos en los cuales el polvo de
5. cobre se separa de soluciones que contienen también otros metales tales como por ejemplo cobalto o níquel, mediante medios de reducción gaseosos bajo presión y a temperatura más elevada. Según otro procedimiento se obtiene polvo de cobre
10. por vía seca mediante reducción de óxidos de cobre con medios de reducción adecuados sólidos y/o gaseosos, orgánicos o inorgánicos. Ultimamente se ha propuesto también para la obtención de
15. polvo de cobre por vía húmeda un procedimiento puramente químico, en el que una solución de sulfato tetramín cúprico amoniacal se reduce con dióxido sulfúrico y la doble sal de cobre -(I)-sulfato-amónico formada, y separada a continuación, se reacciona con ácido sulfúrico a polvo de
20. cobre metálico y sulfato cúprico. El procedimiento evita desde luego los elevados costes de capital y de servicio ligados con la aplicación del procedimiento de electrolisis o de reducción a presión, pero se limita desventajosamente
25. sin embargo a soluciones cúpricas neutras o
- 30.

- 3 - 311205



5. como máximo ligeramente ácidas, ya que en las soluciones fuertemente ácidas no sólo se han de aplicar la cantidad de amoniaco necesaria para la formación del complejo tetramínico de cobre, sino también la cantidad necesaria adicional para la neutralización del ácido. Además, el procedimiento no se puede aplicar para soluciones complejas, es decir, que además del cobre contengan otros metales pesados, tal y como se presentan por ejemplo en la deslixiviación de piritas calcinadas cloruradas.

10. La presente invención se refiere a un procedimiento de varias etapas para la obtención de polvo de cobre muy puro, de partícula fina, que no está sometido a las limitaciones mencionadas, y en la que especialmente la solución de partida cuprosa puede contener cantidades arbitrarias en ácido libre y, además de cobre, cantidades arbitrarias de otros metales.
15. El procedimiento se caracteriza por la combinación adecuada de varias etapas del procedimiento, reduciéndose las soluciones que contienen iones de cobre y de cloro, en una primera etapa del procedimiento, a cobre monovalente, se precipita el cloruro de cobre -(I) y se separa,
20. en la segunda etapa se reacciona el cloruro de cobre-(I) en suspensión acuosa con alcali a óxido de cobre-(I), en la tercera etapa del óxido de cobre-(I) separado se reacciona con ácido sulfúrico bajo desproporcionalización al polvo de
- 25.
- 30.



- cobre deseado y sulfato de cobre, y en la cuarta etapa del procedimiento la solución de sulfato de cobre separada del polvo cúprico se trata bajo adición de medios cededores de iones de cloro, por ejemplo, sal común, con dióxido sulfúrico, se separa el cloruro de cobre-(I) que aquí se precipita y se retorna a la segunda etapa del procedimiento. El procedimiento se explica por el siguiente esquema de flujos.
- 5.
- 10 .                    La reducción de la solución de partida que contiene iones de cobre y de cloro se efectúa según la ecuación
- $$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cu}^{+} \quad (1a)$$
- La reducción se puede realizar en principio con medios de reducción arbitrarios, por ejemplo, hidracina, dióxido sulfúrico, etc. Especialmente ventajoso y económico es emplear para ello una parte del polvo de cobre metálico obtenido en la tercera etapa del procedimiento de la presente invención. Este polvo de cobre garantiza, debido a su elevada finura, una reacción rápida y, contrario a los otros medios de reducción, es ampliamente independiente del pH de la solución. Si la solución de partida cuprosa no contuviera ya desde su fabricación una concentración de iones de cloro suficiente o en exceso, en detalle a tomar como dada, tal y como es el caso por ejemplo, en las lejías de las pi-
- 15.
- 20.
- 25.

311205

- 5 -



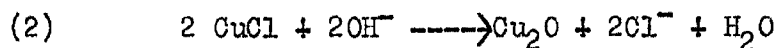
- ritas de tostación cloruradas, se deben agregar iones de cloro para realizar el procedimiento de la presente invención. Esto se puede efectuar por ejemplo, en forma de sal común o, al disponerse de soluciones libres de iones de sulfato, con cloruro de calcio. La concentración en iones de cloro se ajusta convenientemente de manera que, en la reducción con cobre metálico, en la solución se encuentre el doble del equivalente estequiométrico, referido al cobre, -
5. por el contrario el equivalente sencillo estequiométrico cuando se emplea cualquier otro medio de reducción. Si la cantidad de los iones de cloro es inferior a lo que corresponde a las
10. proporciones indicadas, entonces la precipitación del cobre monovalente reducido como cloruro de cobre-(I) es incompleta. Si sobrepasa por el contrario la cantidad de iones de cloro las -
15. proporciones indicadas queda una parte del -
20. cloruro de cobre-(I) disuelto como complejo biclórico ( $\text{CuCl}_2$ ).
- El cobre monovalente formado según la ecuación (1a) se precipita en solución que contiene iones de cloro debido a la solubilidad más reducida del cloruro del cobre-(I)
25. de la solución





- La precipitación y la lejía madre se separan entre si al igual como en las etapas del procedimiento descritas a continuación, en forma conocida, por ejemplo, a través de espesadores, filtros giratorios o de bandas, centrífugas o similares. La lejía madre se puede emplear, según su composición, nuevamente para lixiviar, para elaborar los restantes metales contenidos en ella o bien desecharse. Con contenidos de cloro muy elevados contiene la lejía aún grandes cantidades de cobre que se separan mediante una ulterior cementación con chatarra de hierro o de zinc y, por ejemplo, se pueden emplear<sup>en/</sup> la primera etapa del procedimiento de la presente invención.
- 5.
- 10.
- 15.

- El cloruro de cobre-(I) separado se reacciona en la segunda etapa del procedimiento con materiales suministradores de iones de hidroxilo, por ejemplo, hidróxidos o carbonatos alcalinos, hidróxidos o carbonatos alcalino terreos, preferentemente de calcio, según la ecuación
- 20.



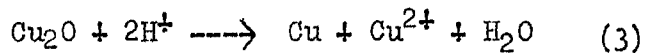
- a óxido de cobre-(I). Esta reacción transcurre con valores pH 6 - 8 prácticamente en forma cuantitativa. Después de la separación del material sólido del líquido queda, al emplearse calcio, una lejía madre sin valor, que contiene
- 25.



1965

cloruro de calcio, que se puede desechar o introducir como suministrador de iones de cloro, en parte, en la primera y/o cuarta etapa del procedimiento.

5. En la tercera etapa del procedimiento de la presente invención se descompone el óxido de cobre-(I) separado con un oxiácido por ejemplo, ácido fosfórico, ácido perclórico, preferentemente ácido sulfúrico, según la ecuación
10. ción



- efectuándose bajo desproporcionalización del cobre monovalente la separación del polvo de cobre deseado. La reacción según la ecuación (3) se efectua con valores  $\text{pH} < 3$  muy rápidamente y prácticamente en forma cuantitativa. Como a la
15. reacción de descomposición según la ecuación (3) ya le han precedido dos operaciones de precipitación del cobre en forma del compuesto de cloruro de cobre-(I) y de óxido de cobre-(I),
20. el polvo de cobre obtenido es de elevada pureza y después de separar y lavar la lejía madre excelentemente adecuado para finalidades metalúrgicas de polvo, analíticas o de reducción. Según la finalidad de empleo se puede, mediante
25. la aplicación de una temperatura más elevada o más baja, así como una concentración más elevada o más baja de la suspensión de óxido de cobre-



- (I), a descomponer según la ecuación (3), variar el tamaño del granulado del polvo del cobre deseado dentro de ciertos límites. La concentración del oxíácido empleado para la desproporcionalización
5. del óxido de cobre-(1) se puede seleccionar arbitrariamente. En el sentido del circuito cerrado técnico del procedimiento es por lo tanto especialmente ventajoso si en la cuarta etapa del procedimiento, descrita a continuación se emplean para
10. la descomposición del óxido de cobre-(1) la lejía madre que contiene ácido sulfúrico, formada por la reducción del cobre bivalente con bióxido sulfúrico, que queda después de la separación del cloruro de cobre-(1) precipitado. De esta manera
15. se puede realizar el procedimiento sin la adimentación de ácido sulfúrico. La lejía madre que queda después de la separación del polvo de cobre contiene cobre bivalente y se reduce en la cuarta etapa del procedimiento según la presente
20. invención con medios de reducción, por ejemplo dióxido sulfúrico gaseoso. Con  $\text{SO}_2$  como medio de reducción transcurre la reacción según la ecuación
- $$2\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_2 + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CuCl} + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ \quad (4)$$
25. El cloruro de cobre-(1) formado se precipita de la solución debido a su difícil solubilidad, se separa y se retorna a la segunda etapa del procedimiento.

311205

30



- 9 -

- Para la realización de la reacción según la ecuación (4) es necesaria la presencia de iones de cloro en la solución que, como ya se ha indicado para la primera etapa del procedimiento, se pueden agregar en forma de sal común sólida o a la deslixiviación de cloruro cálcico que se obtiene en la segunda etapa del procedimiento. El yeso que se obtiene en el segundo de los casos se separa y se desecha. La cantidad de los iones de cloro a agregar depende de la concentración del cobre que se encuentra en la solución y debiera emplearse en proporción estequiométrica de acuerdo con la ecuación (4) o en ligero exceso. Se debe evitar un exceso superior si la solución sulfúrica que queda después de la separación del cloruro de cobre-(1), como arriba quedó propuesto, se retorna para la descomposición de ulterior óxido de cobre-(1) según la ecuación (3) en la tercera etapa del procedimiento. En este caso retiraría la cantidad de iones de cloro en exceso una cantidad equivalente de cobre monovalente a la desproporcionalización y reduciría el rendimiento del polvo de cobre deseado.
- Si los iones de cloro necesarios para la reacción según la ecuación (4) se introducen en la solución en forma de sal común y la solución sulfúrica se retorna después de la reducción como quedó descrito, de nuevo a la tercera etapa del procedimiento, entonces se enriquece esta solución de circuito en sulfato sódico. Es-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



ta sal se puede separar en un lugar adecuado del circuito fácilmente de la solución mediante enfriamiento y representa un producto secundario deseado del procedimiento.

5. Naturalmente también es posible alimentar la solución que contiene ácido sulfúrico y sulfato sódico, a la lejía residual que queda después de la ejecución de la primera etapa del procedimiento descrito y seguirla elaborando junto con ésta. Así mismo, puede ser, en caso dado, conveniente emplear la solución para una finalidad que se encuentre fuera del procedimiento de la presente invención, por ejemplo para la lixiviación de piritas calcinadas cloruradas. En las ecuaciones dadas a continuación y en la ecuación bruto del proceso total derivadas de ellas se resume nuevamente en forma de fórmulas el procedimiento de la presente invención. Las ecuaciones están formuladas para el caso no limitador del procedimiento, en el que se emplea cobre metálico como medio de reducción, sal común como fuentes de los iones de cloro y cal como alcali, así como la ulterior condición previa del retorno descrito de la lejía final sulfúrica de la cuarta etapa del procedimiento a la tercera :
- I.  $\text{CuCl}_2 + \text{Cu} \longrightarrow 2\text{CuCl}$  (5)
- II.  $4\text{CuCl} + 2\text{CaO} \longrightarrow 2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{CaCl}_2$  (6)
- III.  $2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{Cu} + 2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (7)
- IV.  $2\text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{CuCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  (8)



1965

311205  
311205

Sumando las ecuaciones (5) - (8)

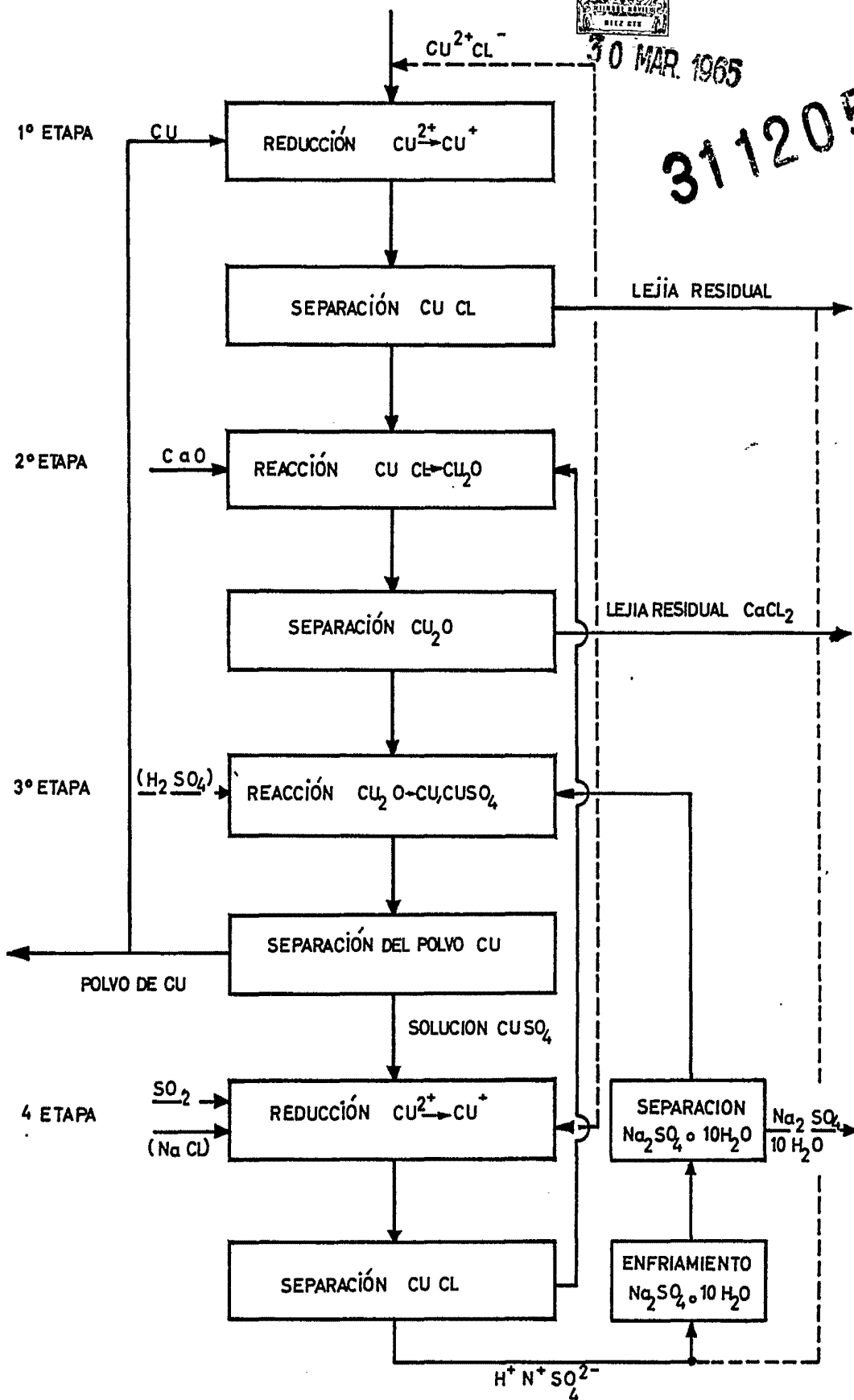
se obtiene como ecuación bruto del proceso total :





30 MAR. 1965

311205





311205

311205

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que
5. las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento se refiere a una
10. Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con el número : D 45177 VIa/40a , de fecha 12 de agosto de 1.964, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la
15. esencia del referido invento, y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre : " PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE POLVO DE COBRE EN PARTICULAS FINAS "; caracterizándose por lo siguiente :
20. 1ª.- Procedimiento para la obtención de polvo de cobre en partículas finas, muy puro, de soluciones que contienen iones de cobre y cloro mediante la combinación de varias etapas de procedimiento, caracterizado, porque
25. la solución, en una primera etapa, se reduce con lo que se precipita cloruro de cobre (I) y éste se separa, en la segunda etapa el cloruro de cobre (I) reacciona en suspensión acuosa a óxido de cobre (I), en la tercera etapa el
30. óxido de cobre (I) separado se descompone con



MAR. 1965

311205

- ácido sulfúrico bajo desproporcionalización a polvo de cobre y sulfato de cobre y en la cuarta etapa la solución de sulfato de cobre separada del polvo de cobre se trata bajo adición de medios cededores de iones de cloro, por ejemplo, sal común, con medios de reducción, por ejemplo, dióxido sulfúrico, y el cloruro de cobre que aquí se obtiene se separa y se retorna a la segunda etapa del procedimiento.
- 5.
10.                   2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque la reducción de la primera etapa se efectúa con una parte del cobre metálico que se obtiene en la tercera etapa.
15.                   3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque, al emplearse  $SO_2$  en la cuarta etapa del procedimiento, la reacción del óxido de cobre (I) a polvo de cobre y sulfato de cobre se efectúa con la lejía madre que
20.                   contiene ácido sulfúrico, formada en esta etapa por la reducción del sulfato de cobre con dióxido de sulfuro, y que queda después de la separación del cloruro de cobre (I) precipitado.
25.                   4ª.- " Procedimiento para la obtención de polvo de cobre en partículas finas" ; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de quince hojas



1965

311205

escritas a máquina por una sola cara.

MADRID,

MAR. 1965

DUISBURGER KUPFERHUTTE.

GOMEZ ACEBO Y MOSES