

7 MAY. 1965

312677

P - 29.165

Nr. 4880
"Kupferfalle-Zusatz"



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

CERTIFICADO DE ADICION

en

E S P A Ñ A

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

"MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 302.999", expedida el 25 de Noviembre de 1964, por: "Un procedimiento para la extracción continua de cobre y compuestos de cobre contenidos en el plomo".

En la obtención de plomo metálico a partir de minerales de plomo por el procedimiento de horno de cuba, resulta siempre un plomo de obra que está impurificado por los minerales acompañantes que, en la operación de reducción, son reducidos igualmente y 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.

Como tales impurezas, dados los porcentajes en que se encuentran generalmente en el plomo de obra, influyen desfa-



vorablemente en las propiedades químicas y mecánicas del plomo, es preciso someter el plomo de obra a un tratamiento de afino. En este proceso de afino del plomo de obra, es necesario eliminar primeramente el cobre, y ello en el mayor grado posible, puesto que de otro modo se encuentra en estado enriquecido en todos los productos intermedios de la refinación y del desargentado, con lo que se dispersa, dificultando y encareciendo el tratamiento ulterior de los productos intermedios. El afino posterior del plomo de obra con azufre, a efectos de eliminar los últimos restos del cobre, únicamente se consigue en medida satisfactoria, cuando el plomo contiene todavía algo de estaño, por lo que siempre se lleva a cabo antes de extraer el estaño, es decir, como primera fase del afino del plomo.

La extracción del cobre contenido en el plomo de obra, se realiza generalmente por procedimiento de licuación, puesto que el cobre metálico y sus compuestos, tales como, por ejemplo, Cu_2S , Cu_3As y Cu_2Sb , únicamente son solubles de manera limitada en el plomo fundido, separándose por completo o aproximadamente en forma cuantitativa al solidificarse el plomo. Esta denominada descuprificación del plomo de obra, se realiza generalmente en dos etapas. En la etapa primera se provoca una amplia separación del cobre mediante licuación con temperatura descendente o ascendente, es decir, mediante enfriamiento lento del plomo de obra hasta las proximidades del punto de fusión del eutéctico de la aleación de plomo y cobre - que prácticamente coincide con el punto de fusión del plomo - o bien por medio de calentamiento lento del plomo de obra hasta un poco por encima de dicha temperatura. Con ello se separa sobre el baño líquido de plomo el de-



5 nominado lodo de cobre, en forma pastosa, siendo retirado
generalmente con ayuda de cucharas de colada perforadas,
eventualmente después de removido en seco, es decir, des-
pués de liberarlo exteriormente del plomo adherido por vía
mecánica. El lodo de cobre contiene aproximadamente 10 a
20% de Cu, y As, Sb, Fe y S en porcentajes bajos o inferio-
res al uno por ciento, así como también un resto de Pb. Es-
tos elementos se presentan en forma de aleaciones entre sí,
compuestos de azufre o como óxidos. En la fase segunda se
10 elimina el contenido residual de cobre en el plomo de obra,
que asciende todavía a aproximadamente 0,2 a 0,04 %, median-
te la adición de azufre, quedando reducido este resto hasta
alrededor de 0,1 a 0,002 %.

15 Estos procedimientos conocidos adolecen principalmen-
te de los inconvenientes de que su puesta en práctica requie-
re un gran lujo de aparatos y de mano de obra, que gravan
en alto grado los costes del afino, y de que el lodo de co-
bre obtenido requiere nuevamente gastos considerables para
la obtención del cobre, dado su escaso contenido de cobre y
20 contenido elevado de metales acompañantes.

Se conoce también un procedimiento, en el que la pri-
mera fase de la descuprificación del plomo de obra se lleva
a cabo de manera continua. En este procedimiento fluye el plo-
mo de obra a un horno de reverbero, que contiene un baño de
25 plomo de 1,3 m de profundidad de baño. La temperatura en la
parte superior del baño de plomo asciende a 800 - 900°C, des-
cendiendo hacia el fondo hasta 400 - 500°C. El cobre que se
separa como consecuencia de este gradiente de temperatura,
es separado sobre la superficie del baño de plomo en forma
30 de ladrillo de cobre y plomo, mediante la adición de materia-



les que contienen azufre. El contenido de plomo de este ladrillo, puede ser reducido mediante la adición de sulfuro sódico. El ladrillo de cobre contiene aproximadamente 40% de cobre, y el plomo descuprificado, alrededor de 0,3 a 0,4 %
5 de cobre.

Este procedimiento tiene principalmente el inconveniente de que el contenido de cobre en el plomo, después de la primera fase de descuprificación, con 0,3 a 0,4%, es todavía relativamente elevado, debiendo ya en dicha primera fase tener lugar una adición de materiales que contengan azufre, así
10 como de sulfuro sódico.

El método de trabajo conforme a la patente principal nº 302.999, permite vencer los inconvenientes citados de los procedimientos conocidos, es decir, llevar a cabo la descuprificación también de manera continua en la fase primera,
15 no consiguiéndose ya tan sólo en esta fase una descuprificación de hasta 0,1 % de cobre residual e inferior, sino también, y principalmente, el que la fase de cobre separada se obtenga en una concentración mucho más elevada que en los procedimientos de hasta ahora, a saber, con una concentración de
20 cobre metálico de 80% y más, después de separado a presión del plomo adherido por vía mecánica. Estas elevadas concentraciones de cobre en la fase de cobre separada, facilitan naturalmente de manera sustancial su tratamiento ulterior.

Conforme a este procedimiento, el plomo a descuprificar es alimentado de manera continua, con una temperatura superior a los 800°C, a un recipiente vertical lleno con una columna de plomo, en el que penetra por la parte superior. La distribución de la temperatura en la columna de plomo se ajusta
25 de tal modo, que vaya descendiendo desde una temperatura en
30



la parte superior de 800 a 950°C, preferentemente de 850°C, hasta una temperatura en el fondo que se aproxime a la temperatura eutéctica de 326°C. La regulación de la temperatura en el fondo se consigue, manteniendo en 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 perpendicular al recipiente, a su paso a través de éste, desde arriba hacia abajo. Al mismo tiempo se rebaja la solubilidad del cobre en el plomo conforme a la temperatura descendente, separándose cobre de la fusión. El cobre, específicamente más ligero con relación al Pb, flota sobre la columna de plomo acumulándose sobre la superficie de ésta, en el momento en que 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 sube hacia arriba y flota, mientras los otros componentes de la aleación se disuelven en el plomo, puesto que la solubilidad de todas las impurezas del plomo - a excepción del cobre - es todavía tan elevada a la temperatura del fondo, que no se producen separaciones. El plomo descuprificado hasta aproximadamente 0,1% de cobre, es evacuado de manera continua del fondo del recipiente, a través de un tubo vertical dispuesto en el centro del recipiente, a saber, de acuerdo con la cantidad de plomo cargado por la parte superior del mismo. Con ello resulta que el plomo, que se ha enfriado hasta las proximidades del punto de solidificación, es calentado de nuevo al ascender a través de

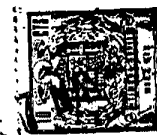


la columna de plomo, abandonando el recipiente a través del tubo de salida con una temperatura que es inferior en 100 a 200°C a la temperatura del plomo entrante. Al mismo tiempo es enfriado uniformemente por este sistema el plomo que trata de llegar al fondo, gracias al plomo que asciende por el tubo vertical. Asimismo se forma sobre el fondo del recipiente una costra sólida, cuya temperatura es inferior al punto de solidificación del plomo, asegurando esta costra sólida que la temperatura a la que penetra el plomo en el tubo vertical, sea lo más aproximada posible al punto de solidificación.

Durante el funcionamiento, se mueve la costra sólida hacia arriba y hacia abajo, es decir, que "respira". Esta solidificación y refusión, garantizan una temperatura constante en el fondo, que corresponde al punto eutéctico de temperatura propiamente dicho. La distancia entre la costra sólida y el extremo inferior del tubo vertical central, debe ser lo más pequeña posible y depende de la extracción de calor. Esta distancia puede ser medida con ayuda de un palpador o de una sonda, que se introduce a través del tubo vertical central, ajustándose la extracción de calor de manera correspondiente.

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

Mediante el empleo de recipientes de afino de forma panzuda, es posible reducir el tiempo de permanencia del plo-



mo en el recipiente, que es necesario para conseguir una descuprificación satisfactoria.

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

10 La descuprificación a fondo del plomo de obra, se realiza convenientemente, como es sabido, mediante la adición de azufre. El lodo de cobre que con ello se produce, puede, en contraposición con los procedimientos conocidos, ser vuelto a cargar en el horno de cuba para el plomo, para su afino, sin que origine un aumento de gastos.

15 Este procedimiento hace posible extraer mediante licuación el contenido de Cu disuelto en el plomo, hasta dejarlo en un contenido residual de aproximadamente 0,1 % de Cu y menos, y al mismo tiempo obtener una fase de cobre sólida, que
20 contiene por lo menos 80 % de cobre. Además permite este procedimiento, llevar a cabo la descuprificación del plomo de manera continua. Los dispositivos necesarios son relativamente pequeños, precisan tan sólo una superficie de instalación pequeña y ocasionan pocos gastos de inversión en comparación con
25 los dispositivos usados en los procedimientos conocidos. Otra ventaja estriba en los gastos de explotación sustancialmente menores.

30 Como otra mejora de este procedimiento de licuación continua, se ha descubierto ahora, conforme al invento, que es asimismo posible retirar la fase de cobre en estado líquido



del recipiente, y, a pesar de ello, mantener el contenido de cobre disuelto en el plomo saliente en aproximadamente 0,1 % y menos.

5 Para este fin se aumenta la temperatura de la columna de plomo existente en el recipiente, en su parte superior, hasta aproximadamente 1070 a 1250°C, preferentemente hasta 1100 a 1170°C. Ello se consigue convenientemente por medio de un revestimiento de la parte superior del recipiente y alimentando calor a la cámara formada entre el revestimiento y la pared exterior del recipiente, por ejemplo, mediante la combustión de gases o con ayuda de una calefacción de resistencia eléctrica montada dentro del recipiente, sirviendo la capa líquida, rica en cobre, como material de resistencia. Además se provee el recipiente, a la altura de la fase de cobre que se separa, con un tubo de salida, que asimismo se calienta adicionalmente, de modo que se evita la solidificación de la fase de cobre en este tubo de salida. El tubo de salida se dota convenientemente con una ligera inflexión, que sirve como cierre frente al aire del exterior, impidiendo la penetración de atmósfera oxidante.

15 El plomo de obra se introduce preferentemente en la zona del recipiente, en la que reina una temperatura de aproximadamente 850 a 950°C, ya que la zona de por encima, con una temperatura de unos 950 a 990°C, sirve como una especie de membrana líquida, que deja ascender el cobre sólido, mientras que detiene al plomo líquido, por lo que se debe evitar un movimiento de corriente a través del plomo entrante en esta zona.

25 La extracción de la fase de cobre líquida puede realizarse, según la cantidad obtenida, de manera continua o dis-



continua. La fase de cobre retirada se libera, preferente-
mente después de un proceso de enfriamiento, del plomo lí-
quido adherido, con lo que se aumenta todavía más su conte-
nido de cobre, sometiéndola para ello a un proceso de pren-
sado.

5

El procedimiento de acuerdo con el invento será expli-
cado con más detalle y a manera de ejemplo, a base de un di-
bujo y de ejemplos de realización a escala de laboratorio.

El recipiente de afino 1 consistió en un tubo de ace-
ro de 680 mm de altura y 90 mm de diámetro, que estaba ce-
rrado mediante soldadura por su parte inferior. El extremo
abierto fué cubierto por la caperuza 2. En el extremo su-
perior del recipiente de afino 1, estaba dispuesta la en-
trada 3 para el plomo. El tubo vertical 4 conducía a la sa-
lida 5 para el plomo. A través de un tubo de prolongación
6 del tubo vertical 4, se introdujo una sonda 7. En la ca-
peruza 2 estaban dispuestas una conducción de alimentación
8 y una conducción de evacuación 9 para el gas inerte.

15

La parte superior del recipiente 1 estaba rodeada por
un revestimiento 13. En la cámara formada entre el revesti-
miento 13 y el recipiente 1, se quemó gas de calefacción.
A la altura de la fase líquida de cobre 12 que se formó, se
montó un tubo de salida 14, dotado de una ligera inflexión.

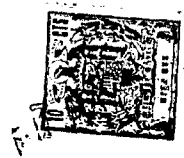
20

El plomo a descuprificar fué alimentado al recipiente
de afino 1, a través de la entrada 3 para el plomo y en una
cantidad de 15 kg/hora y a una temperatura de 1000°C. El plo-
mo de obra contenía 2,8% de Cu, 0,027 % de As, 0,45 % de Sb,
0,0005 % de Sn, 0,108 % de Ag, 0,005 % de Zn, 0,004 % de Bi,
0,0005 % de Cd., 0,001 % de Ni, y vestigios de Fe y Tl.

25

La temperatura del fondo se ajustó a 315 - 320°C, y la

30



de la parte superior, a aproximadamente 1170°C. La temperatura del plomo saliente ascendió a alrededor de 1000°C. El tiempo de permanencia del plomo de obra cargado, fué de 2 horas.

5 El plomo alimentado a través del tubo de entrada 3, avanzó en la columna de plomo 10 hasta el fondo del recipiente de afino 1, recubierto con una costra sólida 11, enfriándose conforme al curso de la temperatura en la columna de plomo 10 y precipitando el contenido de cobre, después
10 de lo cual ascendió por el tubo vertical 4, con lo que nuevamente se calentó, y abandonó el recipiente de afino a través de la salida 5. El plomo descuprificado, contuvo 0,11 % de Cu, 0,26 % de As y 0,89 % de Sb.

15 El cobre separado, se acumuló sobre la superficie de la columna de plomo, en forma de fase de cobre 12.

Al cabo de 20 horas y de una carga de plomo de 280 kg. se cerró el tubo de salida 5 para el plomo, y por el tubo de salida 12 se extrajo una fase líquida de cobre, que se vertió en un recipiente de latón de forma cónica. Después de
20 enfriado, se serró el bloque en cuatro probetas, que se sometieron a un prensado en caliente a 500°C y con una presión de a lo máximo 500 kg/cm². Los cuerpos prensados tenían el contenido de cobre siguiente (el cuerpo prensado I es la probeta extrema superior, y el cuerpo prensado IV, la probeta
25 extrema inferior):

Cuerpo prensado	I	89,2 %
Cuerpo prensado	II	82,4 %
Cuerpo prensado	III	81,3 %
Cuerpo prensado	IV	79,8 %

312677



A través del tubo de insuflación 8, se introdujo en la caperuza 2 l litro de nitrógeno a la hora, evacuándose a través del tubo de salida 9.

5 En lugar de la atmósfera de gas protector por encima de la columna de plomo, se puede disponer también un vacío. Esto resulta especialmente ventajoso, cuando se desea un desgasificado o la eliminación de componentes volátiles.

10 Esta solicitud, que corresponde a la presentada en la República Federal Alemana el 1 de Abril de 1965, bajo el nº M 64734, VIa/40 a, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

15

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición en España, son los siguientes:

20 1º. - Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 302.999, expedida el 25 de Noviembre de 1964, por "Un procedimiento para la extracción continua de cobre y compuestos de cobre contenidos en el plomo", mediante la licuación en un baño de plomo, en el que existe una caída de temperatura desde arriba hacia abajo, caracterizadas porque
25 el proceso de licuación tiene lugar en una columna de plomo vertical, a la que se alimenta el plomo impurificado por la parte de arriba, ajustándose la caída de temperatura en la columna a una temperatura en la parte superior de aproximadamente 1070 a 1250°C, preferentemente de alrededor de 1100 a
30 1170°C, y a una temperatura en el fondo aproximadamente igual



a la temperatura eutéctica, y extrayéndose el cobre descu-
purificado por la parte inferior de la columna de plomo,
mientras que la fase líquida rica en cobre es retirada de
la superficie de la columna de plomo.

5 2º. - Mejoras de acuerdo con la reivindicación 1, ca-
racterizadas porque la superficie de la columna de plomo se
mantiene bajo un gas protector o bajo vacío.

10 3º. - Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 y
2, caracterizadas porque la fase de cobre extraída, es libe-
rada, en estado caliente y mediante prensado, del plomo me-
tálico adherido, prensándose para obtener una torta que con-
tiene más de 80 % de cobre metálico.

15 4º. - Mejoras de acuerdo con las reivindicaciones 1 a
3, caracterizadas porque el plomo impurificado se introduce
en una zona de la columna de plomo, que se encuentra a una
temperatura de aproximadamente 850 a 950°C.

20 5º. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente
principal nº 302.999, expedida el 25 de Noviembre de 1964,
por: "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 con los fines
que se han especificado.

Esta Memo-

312677



ria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola
de sus caras.

Madrid,

17 MAY. 1965

P. A.

Alberto de Ezabua
Por Poder

312677

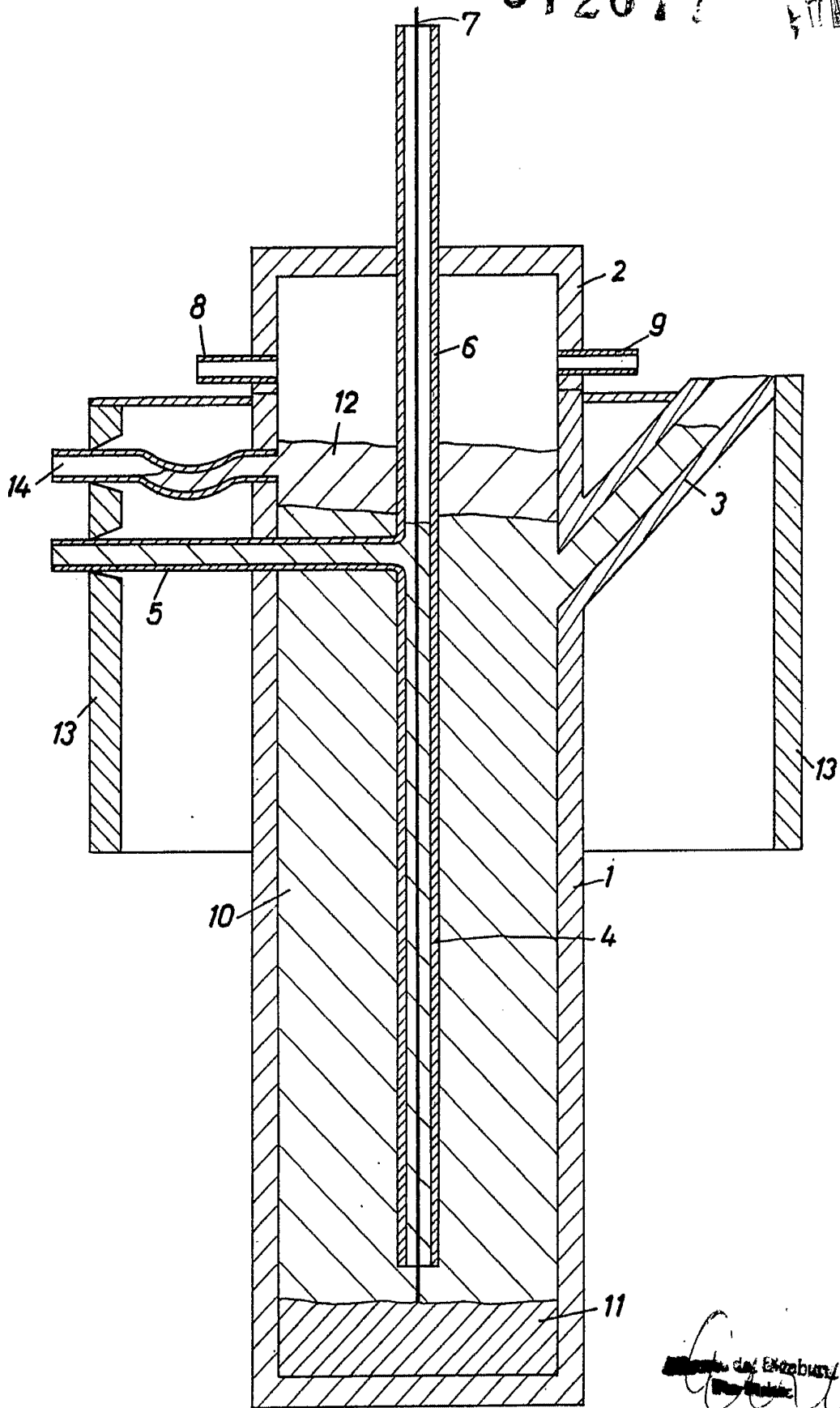
DG/

- 13 -

M. C.

ESCALA VARIABLE

312677



Handwritten signature
Escritura del Excmo. Sr. D. ...