

325517

PATENTE DE INVENCION  
DK 122.



## *Memoria Descriptiva*

*sobre*

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE COBRE LIBRE DE AR-  
SENIO DE SOLUCIONES ARSENIOSAS"

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

-----

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de cobre libre de arsenio de soluciones, que contienen iones de cloro y arsenio, y el cobre por lo menos parcialmente en forma bivalente, mediante reducción y cementación.

5.

325517

- 2 - 14 ABR 1966



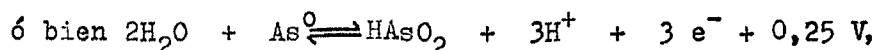
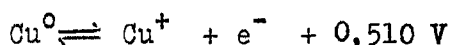
- En la deslixiviación de los residuos de las piritas calcinadas con cloruración, de los concentrados de flotación o de los polvos volantes, en la obtención bajo presión oxidativa o en la volatización con cloruración de minerales complejos o procesos similares, se obtienen unas soluciones que, según la composición de los materiales de partida, contienen cantidades variables de cobre, plata, cinc, plomo, hierro y otros metales. Además, estas soluciones están siempre en mayor o menor escala impurificadas con arsenio que, según el potencial Redox de la solución, se encuentra presente en forma tri- o pentavalente. La elaboración de estas soluciones complejas para la obtención de los productos valiosos contenidos en ellas se efectúa por etapas, efectuándose la separación del cobre junto con los metales nobles, generalmente como primera operación. La separación del cobre se puede efectuar mediante cementación con metales que, con relación al cobre, tengan un potencial normal de electrones más negativos, por ejemplo hierro o cinc. Otro procedimiento consiste en reducir el ion de cobre bivalente de las soluciones que contienen iones de cloro con cobre metálico primeramente a cobre monovalente, con lo que se precipita cloruro de cobre que se separa y según distintos procedimientos se elabora al cobre metálico. El cobre residual que queda en la solución, de acuerdo con la solubilidad del cloruro de cobre, se termina de cementar a continuación y se retorna como medio de reducción a la primera etapa del procedimiento descrito. Un tercer procedimiento conocidos y empleado en la técnica, según la patente alemana
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

3255 17 - 3 -



1 153 907, consiste en un empleo combinado de  $\text{SO}_2$  y cobre metálico para la reducción del cobre bivalente, en el cual asimismo el cobre residual de la solución se termina de cementar.

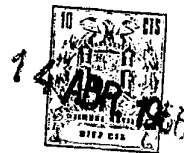
5. En todos los procedimientos mencionados, el arsenio existente en la solución produce considerables dificultades. Estas se basan en que las reacciones Redox que entran en consideración



15. como se aprecia, tienen potenciales de separación electropositivos muy aproximados. En la cementación de soluciones que contienen cobre y arsenio se obtienen, bajo estas circunstancias, siempre cementatos de cobre con contenidos en arsenio, que según la proporción de cobre/arsenio original de la solución, pueden ascender a 0,3 hasta 5% de As y más. Tales elevadas proporciones de arsenio/cobre se presentan también en aquellas forma del procedimiento en las cuales, como arriba descrito, el cementato de cobre arsenioso obtenido no se funden directamente sobre cobre metálico en bruto sino que se emplea para la reducción de soluciones que contienen iones de cobre (II). La razón para ello consiste en que esta reducción no se puede efectuar con cantidades estequiométricas de cobre cementado sino que, para lograr una 20. 25. 30. velocidad de reacción suficientemente elevada y con ello

325517

- 4 -



5. una economía suficiente del procedimiento, exige un exceso considerable de cobre cementado. Este exceso se refleja naturalmente, como indicado en el proceso 2 y 3 arriba descrito, en el cloruro de cobre (I) precipitado. Como el arsenio introducido asimismo con este exceso en el ulterior transcurso de la elaboración del cloruro de cobre (I) no se puede retirar, el cobre en bruto obtenido de esta manera está también impurificado con arsenio en un grado tal que sobrepasa considerablemente el límite de tolerancia usual de 0,3%.

10. Antes de la ulterior elaboración del cobre en bruto a cobre electrolítico se ha de retirar este arsenio, lo que sólo es posible mediante una refundición adicional y costosa bajo adición de sosa.

15. Una posibilidad, en principio, para evitar las mencionadas dificultades consistiría en anteconectar a la obtención del cobre adicionalmente una limpieza del arsenio de la solución, que pudiera consistir en oxidar el arsenio al estado pentavalente y precipitar como arseniato férrico. Aparte del consumo adicional de medio de oxidación y de precipitación esta posibilidad presenta también considerables dificultades técnicas de procedimiento debido al carácter coloidal del arseniato férrico precipitado, por lo cual prácticamente no entra en consideración.

20. A continuación se describe ahora un procedimiento que no muestra los inconvenientes descritos y que tiene por objeto la obtención de un cobre ampliamente libre de arsenio. Este se explica con ayuda

25.

30.

3255 17

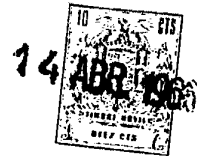
- 5 -



del esquema de procedimiento mostrado en el dibujo.

5. El procedimiento según la presente invención se basa en la observación de que en la cementación fraccionada de soluciones, que contienen cobre y arsenio primeramente se obtienen fracciones de cementato libres de arsenio y según avanza la reacción éstas se vuelven cada vez más ricas en arsenio.

10. Este se caracteriza porque el proceso de reducción, que conduce al cloruro de cobre (I), como también el proceso de cementación, que conduce al cobre cementado metálico, se subdividen en dos etapas de procedimiento consecutivas. En la primera etapa de reducción se emplea aquí el cobre cementado rico en arsenio que se obtiene en la segunda etapa de cementación en una escasez estoquiométrica de manera que en la solución así tratada se encuentren solo contenidos residuales de aproximadamente 2 - 6g/l de  $\text{Cu}^{2+}$ . El cobre cementado introducido se disuelve aquí totalmente junto con su contenido en arsenio. La reducción del cobre bivalente se termina a continuación con el cobre cementado libre de arsenio extraído de la primera etapa de cementación, pudiéndose emplear según la velocidad de reacción exigida, contenido residual en  $\text{Cu}^{2+}$  o cantidad del cobre cementado que está a disposición, excesos arbitrarios.
15. El cobre precipitado en forma de cloruro de cobre (I) está en todos los casos practicamente libre de arsenio y se puede separar en forma conocida de la lejía madre y elaborar a cobre metálico. El cobre que, de acuerdo con la solubilidad del cloruro de cobre (I), queda en la solución se termina de cementar a continuación en dos
- 20.
- 25.
- 30.



325517

- etapas consecutivas empleando en la primera etapa el medio de cementación en escasez estoquiométrica con lo que se precipita cobre cementado libre de arsénio que, como descrito, se retorna a la 2ª etapa de reducción.
5. Si se emplea especialmente hierro como medio de cementación entonces, para lograr velocidades de reducción más elevadas, es posible emplear ya en esta etapa de cementación un exceso en medio de cementación si tan solo mediante tamaño adecuado del reactor o bien velocidades de flujo de la solución se cuida de que el tiempo de contacto entre la solución cuprosa y el hierro de cementación sea tan breve que la solución efluente muestre solo contenidos de cobre residual de por lo menos 3 - 5 g/l. En la segunda etapa de cementación se
10. precipita totalmente el cobre disuelto mediante ulterior adición de medio de cementación, convenientemente en exceso para lograr elevadas velocidades de reacción. Aquí se obtiene una fracción rica en arsénio que, como arriba indicado, se retorna a la 1ª etapa de reacción.
- 15.
20. Como medio de cementación se puede emplear en principio cualquier metal más electro negativo con relación al cobre, por ejemplo hierro o cinc. Por razones de precio entra preferentemente el hierro en consideración, que se puede por ejemplo emplear en forma
25. de virutas de taladros, de tornos o de limaduras, esponjaduras o gránulos. El empleo de hierro ofrece, en comparación con otros medios de cementación, la ulterior ventaja de que las partículas de hierro en exceso y el cobre cementado precipitado en la suspensión efluente
30. se pueden separar cómoda y totalmente entre si mediante

3255 17 - 7 -



5. dispositivos adecuados, por ejemplo separadores de tambor magnético. El hierro separado magnéticamente se retorna a continuación a la etapa de cementación, el cobre cementado rebosante y concentrado mediante dispositivos adecuados, por ejemplo hidrociclones, artesas de sedimentación, espesadores o similares, a las correspondientes etapas de reducción.

10. El procedimiento según la presente invención conduce a la obtención de cobre con contenidos en arsénico que se encuentran muy por debajo de los límites de tolerancia arriba mencionados de menos de 0,1%, también cuando las soluciones de partida son ricas en arsénico. Mediante el empleo de un exceso de medio de cementación, solo posible de esta manera, se recupera el valioso contenido en cobre prácticamente en su totalidad, es decir, hasta contenidos residuales de menos de 0,02 g de Cu/l. Al emplear hierro como medio de cementación se logra, mediante la separación magnética descrita, además que la solución se impurifique solo con la cantidad estequiométrica del medio de cementación, lo que es deseable para la ulterior elaboración de la solución.

25. Finalmente está dada la posibilidad de efectuar el procedimiento en forma continua y automatizarle de manera que se mida el potencial de cobre de la solución efluyente y con este dato, mediante medidas técnicas de regulación, gobernar la adición del medio de cementación.

325517 - 8 -



N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.
5. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente presentada en Alemania, con fecha 22 de Mayo de 1.965 n<sup>o</sup> D 47340 VIa/40a, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España, sobre: "Procedimiento para la obtención de cobre libre de arsénio de soluciones arseniosas", caracterizándose por lo siguiente:
- 10.
- 15.

- 1<sup>a</sup>.- Procedimiento para la obtención de cobre libre de arsénio de soluciones arseniosas y que contienen iones de cloro y arsénio, y el cobre por lo menos parcialmente en forma bivalente, mediante reducción y cementación, caracterizado porque cada vez dos procesos de reducción y de cementación consecutivos se combinan entre sí de manera que en la 1<sup>a</sup> etapa de reducción solo se reduzca una parte del cobre bivalente con el cobre cementado arsenioso, que se obtiene en la segunda etapa de cementación, presentándose una disolución total del material introducido, en la 2<sup>a</sup> etapa de reducción se termina la reducción del cobre bivalente con el cobre cementado libre de arsénio, que se obtiene en la 1<sup>a</sup> etapa de cementación, con lo que se obtiene cloruro de cobre
- 20.
- 25.
- 30.

325517

- 9 -



5. (I) libre de arsenio, que se separa y en forma usual se elabora a cobre metálico, en la siguiente 1ª etapa de cementación se emplea, para la precipitación del cobre residual disuelto, el medio de cementación, preferentemente hierro metálico, en una cantidad de escasez estequiométrica, de manera que el cobre terminado de cementar y retornado a la segunda etapa de reducción no contenga aún arsenio y finalmente en la 2ª etapa de cementación, mediante ulterior adición del medio de cementación hasta la precipitación total del cobre, se obtiene una fracción de cobre arseniosa que se retorna a la 1ª etapa de reducción del procedimiento.

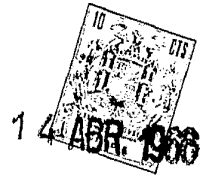
15. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, al emplear hierro como medio de cementación, en ambas etapas de cementación el hierro se emplea en un exceso que se retiene magnéticamente mediante dispositivos adecuados en la solución efluyente, que contiene simultáneamente cobre metálico y hierro, y se retorna a la correspondiente etapa de cementación.

25. 3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se efectúa en forma continua, regulándose la adición del medio de cementación en la 2ª etapa de cementación mediante el potencial de cobre de la lejía residual efluyente terminada de cementar.

30. 4ª.- "Procedimiento para la obtención de cobre libre de arsenio de soluciones arseniosas", tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

325517

- 10 -



Esta memoria consta de diez hojas  
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

14 ABR. 1966

DÜISBURGER KÜPPERHÜTTE

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI

p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz