



31 AGO. 1937

PATENTE DE INVENCION

=====

344646

344646

Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para la recuperación de cobre "

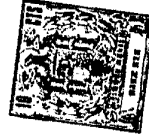
.=.=.=.=.=.=.=..

Solicitante: THE TREADWELL CORPORATION, de nacionalidad norteamericana, domiciliada en 277 Park Avenue Nueva York, Nueva York, EE.UU. de A.

.=.=.=.=.=.=.=..

Este invento se refiere a un procedimiento para recuperar cobre, a partir de soluciones que contengan sales de cobre. El invento no se refiere a la fuente particular de la que provienen la soluciones de sal de cobre. Específicamente, el invento, en su

5.



344646

AGO 1967

modalidad preferente, se refieren a soluciones de sulfato de cobre.

5. Son soluciones típicas con contenido en sulfato de cobre, los líquidos de lixiviación que se pueden obtener, por ejemplo, por lixiviación de minerales de cobre oxidados, que contienen materiales de desecho, con soluciones de ácido sulfúrico. Otras fuentes de procedencia son las aguas mineras, calcinación y lixiviación de concentrados de sulfuro de cobre o lixiviación de chatarra con contenido en cobre.

10. Los métodos comúnmente empleados para extraer el cobre de tales soluciones han consistido en la deposición electrolítica de cobre metálico y precipitación del cobre con hierro. Ambos métodos tienen desventajas y limitaciones.

15. Por medio de la extracción electrolítica se recupera el cobre en forma pura pero no se separa completamente las soluciones de su contenido en cobre. El cobre contenido en la corriente de sangría de una planta de extracción electrolítica se recupera normalmente por otros medios distintos a la deposición electrolítica. Otra desventaja que tiene la extracción electrolítica es que el proceso de extracción se ve perjudicado por la presencia de compuestos solubles de hierro y otras impurezas.

20. La cementación del cobre, v.g., la precipitación de cobre junto con hierro de la solución, se práctica comúnmente para recuperar metal de cobre a partir de soluciones diluídas así como de líquidos
- 25.
- 30.



31 AGO 1947

- 3 -
344646

de extracción electrolítica descargados. El cobre de cementación o cobre en cáscara así recuperado no es puro aunque puede contener de un 40% a un 90% de cobre metálico. Otra desventaja que tiene el procedimiento de cementación es que el consumo de hierro suele ser de 2 a 5 veces la cantidad teórica, aumentando con ello el costo del metal de cobre recuperado.

5. El principal objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la recuperación de cobre a partir de soluciones acuosas de sulfato de cobre u otra sal de cobre y particularmente la recuperación de cobre prácticamente puro a un costo económicamente atractivo comparado con la economía que ofrecen las técnicas de extracción electrolítica y cementación y, en la mayoría de las ocasiones, supone una ventaja económica en comparación con los métodos tradicionales, como son la fundición de minerales y con centrados y afinado electrolítico.

10. A pesar de que en su forma preferente el presente invento se refiere a la recuperación de cobre a partir de soluciones de sulfato de cobre, también es aplicable a otras soluciones cupríferas, como son por ejemplo las soluciones de acetato de cobre. En general, el anión asociado con el cobre no es en particular importante en tanto que el anión ácido empleado y formado en el proceso de elaboración no disuelva o solubilice cianuro cuproso o reaccione notablemente con CuCN o HCN . Por ejemplo son indeseables los aniones fuertemente oxidantes, como son los nitratos.

15. Otra modificación más específica de este

20.

25.

30.

- 4 -
344646



31 AGO. 1946

5. invento consiste en proporcionar un procedimiento para la recuperación de cobre, empleando en una de sus etapas ácido cianhídrico impurificado, v.g., gases de quemador de ácido cianhídrico producidos por el procedimiento de Andrussew (descrito en la Patente de los Estados Unidos 1.934.838) para suministrar el reactivo HCN que reaccione con el sulfato de cobre.

10. Según el invento, se pueden usar soluciones, como son los líquidos de lixiviación, que contengan sales de cobre y particularmente sulfato cúprico, con o sin otros sulfatos metálicos solubles, tales como el sulfato de aluminio, sulfatos férrico o ferroso y algunas veces otros sulfatos metálicos solubles, como es el sulfato de níquel. Esencialmente el procedimiento del presente invento comprende dos etapas, la primera de las cuales puede usarse por si sola en ocasiones cuando el producto o parte del mismo tengan una utilidad independiente. No obstante, de ordinario el procedimiento se empleará con
15. ambas etapas porque normalmente se desea producir cobre sensiblemente puro como producto final.

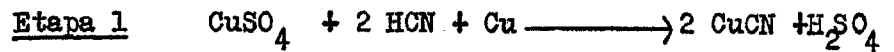
20. La primera etapa comprende la precipitación de cianuro cuproso por reacción de HCN con la sal de cobre en solución ácida, preferiblemente a un
25. pH inicial de 0 a 4, en presencia de cobre metálico suficiente para reducir el cobre presente en la sal a estado cuproso. Normalmente, el cobre metálico se halla presente en la primera etapa en gran exceso.
30. La cantidad exacta del exceso no es un factor parti-

- 5 -
344646

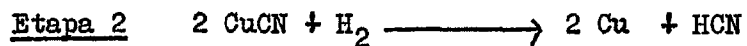


cularmente crítico y en sus aspectos más amplios el invento no queda limitado por ninguna cantidad exacta.

5. El mecanismo de la primera etapa puede representarse por la ecuación siguiente:



10. La segunda etapa comprende la reducción de cianuro cuproso a cobre metálico, empleando hidrógeno como agente reductor, en condiciones que se describirían con más detalle más adelante. El mecanismo de esta segunda etapa se puede representar por la ecuación siguiente:

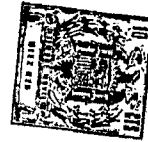


15. El cobre metálico usado en la primera etapa se puede obtener de cualquier fuente de procedencia apropiada, pero es preferible emplear una parte del cobre producido en la segunda etapa. Esto resulta más económico en el proceso de elaboración en general y además, el cobre finamente dividido producido en la segunda etapa es extraordinariamente reactivo y por ello constituye el material preferido para emplear en la primera etapa.

20.

25. La primera etapa es de una gran eficacia debido a que el cianuro cuproso tiene la extraordinaria propiedad de ser extremadamente soluble en solución de ácido sulfúrico, de forma que la recuperación del cobre en esta forma en la primera etapa se acerca a la cantidad teórica. El cianuro cuproso insoluble se suele precipitar en forma finamente dividida y se recupera a partir de la mezcla de reac

30.



- 6 -
344646

31 AGO. 1957

ción de ácido por filtración u otros medios conocidos de separación. La temperatura a la que se realiza la primera etapa del proceso de elaboración no es un factor particularmente crítico, pero en general, será inferior a 100°C y puede llegar inclusive a ser la del ambiente.

5.

La segunda etapa comprende la reacción del

cianuro cuproso con hidrógeno, que se realiza preferentemente a presión atmosférica, aunque se pueden emplear mayores o menores presiones, no quedando el invento limitado por ninguna presión en particular.

10.

La reacción en la segunda etapa tiene lugar a temperaturas más elevadas de 190°C y 600°C y preferiblemente de 300° a 450°C . En los límites inferiores de

15.

esta escala de temperaturas la reacción es muy lenta y por encima de los 600°C tiene lugar una considerable descomposición del HCN. Entre 300°C y 450°C la reacción se produce con velocidad satisfactoria y sin una descomposición importante, desde el punto de vista económico, de cianuro. El hidrógeno se habrá de emplear en exceso, preferiblemente al menos en un 50% y la reacción produce cobre sensiblemente puro y HCN que se recupera del gas expulsado.

20.

En la segunda etapa del proceso de elaboración es conveniente que el gas de salida procedente de la reducción con hidrógeno contenga de un 5 a un 50% de HCN, preferiblemente de un 10% a un 25%, siendo el resto hidrógeno o mezclas de hidrógeno y otros gases. El cobre producido es sensiblemente puro, 99,8% o más, y los rendimientos son sensiblemente

25.

cuantitativos en esta etapa. El HCN producido es relativamente puro y se separa fácilmente del hidrógeno.

30.

- 7 -
344646



- Resulta totalmente inesperado que ocurra una reacción prácticamente cuantitativa que produzca cobre y HCN sensiblemente puros y se desconoce por qué en las condiciones del presente invento esta reacción tiene lugar en la segunda etapa, por lo que no se pretende limitar el invento a cualquier teoría particular del por qué se producen tales resultados. La reacción es totalmente sorprendente porque otros cianuros metálicos no reaccionan con el hidrógeno para dar metal prácticamente puro y HCN sensiblemente puro con rendimientos razonablemente buenos a velocidades factibles de reacción. Por ejemplo, cuando el cianuro de cinc reacciona con hidrógeno a temperaturas del orden de 310°C y 415°C 510°C durante 5, 5 1/4 y 7 1/2 horas, respectivamente, no produce una mezcla de HCN -hidrógeno sino que da un gas de salida que, cuando se disuelve en agua indica descomposición de HCN. El pH de la solución formada disolviendo en agua el gas de salida producido en la reducción de cianuro cuproso con hidrógeno, según el presente invento, es de 5. La reducción de $\text{Fe}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ azul de Prusia con hidrógeno a temperaturas de 485° y 560° durante 4 1/2 y 7 3/4 horas, respectivamente, da un gas de salida que en solución en agua tiene un pH de 10. La reducción de cianuro sódico con hidrógeno a 540°C durante 5 1/2 horas produce solamente un 2,5% de la cantidad teórica del HCN que se debería haber liberado.
5. tiene lugar en la segunda etapa, por lo que no se pretende limitar el invento a cualquier teoría particular del por qué se producen tales resultados. La reacción es totalmente sorprendente porque otros cianuros metálicos no reaccionan con el hidrógeno para dar metal prácticamente puro y HCN sensiblemente puro con rendimientos razonablemente buenos a velocidades factibles de reacción. Por ejemplo, cuando el cianuro de cinc reacciona con hidrógeno a temperaturas del orden de 310°C y 415°C 510°C durante 5, 5 1/4 y 7 1/2 horas, respectivamente, no produce una mezcla de HCN -hidrógeno sino que da un gas de salida que, cuando se disuelve en agua indica descomposición de HCN. El pH de la solución formada disolviendo en agua el gas de salida producido en la reducción de cianuro cuproso con hidrógeno, según el presente invento, es de 5. La reducción de $\text{Fe}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ azul de Prusia con hidrógeno a temperaturas de 485° y 560° durante 4 1/2 y 7 3/4 horas, respectivamente, da un gas de salida que en solución en agua tiene un pH de 10. La reducción de cianuro sódico con hidrógeno a 540°C durante 5 1/2 horas produce solamente un 2,5% de la cantidad teórica del HCN que se debería haber liberado.
10. prácticamente puro y HCN sensiblemente puro con rendimientos razonablemente buenos a velocidades factibles de reacción. Por ejemplo, cuando el cianuro de cinc reacciona con hidrógeno a temperaturas del orden de 310°C y 415°C 510°C durante 5, 5 1/4 y 7 1/2 horas, respectivamente, no produce una mezcla de HCN -hidrógeno sino que da un gas de salida que, cuando se disuelve en agua indica descomposición de HCN. El pH de la solución formada disolviendo en agua el gas de salida producido en la reducción de cianuro cuproso con hidrógeno, según el presente invento, es de 5. La reducción de $\text{Fe}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ azul de Prusia con hidrógeno a temperaturas de 485° y 560° durante 4 1/2 y 7 3/4 horas, respectivamente, da un gas de salida que en solución en agua tiene un pH de 10. La reducción de cianuro sódico con hidrógeno a 540°C durante 5 1/2 horas produce solamente un 2,5% de la cantidad teórica del HCN que se debería haber liberado.
15. respectivamente, no produce una mezcla de HCN -hidrógeno sino que da un gas de salida que, cuando se disuelve en agua indica descomposición de HCN. El pH de la solución formada disolviendo en agua el gas de salida producido en la reducción de cianuro cuproso con hidrógeno, según el presente invento, es de 5. La reducción de $\text{Fe}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ azul de Prusia con hidrógeno a temperaturas de 485° y 560° durante 4 1/2 y 7 3/4 horas, respectivamente, da un gas de salida que en solución en agua tiene un pH de 10. La reducción de cianuro sódico con hidrógeno a 540°C durante 5 1/2 horas produce solamente un 2,5% de la cantidad teórica del HCN que se debería haber liberado.
20. según el presente invento, es de 5. La reducción de $\text{Fe}_4 \text{Fe}(\text{CN})_6$ azul de Prusia con hidrógeno a temperaturas de 485° y 560° durante 4 1/2 y 7 3/4 horas, respectivamente, da un gas de salida que en solución en agua tiene un pH de 10. La reducción de cianuro sódico con hidrógeno a 540°C durante 5 1/2 horas produce solamente un 2,5% de la cantidad teórica del HCN que se debería haber liberado.
25. solamente un 2,5% de la cantidad teórica del HCN que se debería haber liberado.

Puesto que las soluciones de sulfato de cobre contendrán normalmente al cobre como sulfato cúprico, el resto de esta memoria descriptiva se referi-

30.



344646

31 AGO. 1967.

- rá a las características del invento con relación a esta forma, debiendo entender que en sus aspectos más amplios el invento no se limita a que el anión en la solución de sal de cobre sea SO_4 . También se incluyen
5. las sales de cobre con otros aniones que no sean sensiblemente reactivos y que no solubilicen $CuCN$. Un ejemplo típico de tales sales es el acetato de cobre y un ejemplo de anión reactivo sería el nitrato de cobre, que no es satisfactorio.
10. Los líquidos de lixiviación de cobre constituyen probablemente la fuente más importante de sulfato de cobre para su empleo en este invento, aun cuando éste no queda limitado a esta fuente en particular. Los líquidos de lixiviación contienen preferentemente de 1 a
15. 50 gramos de cobre por litro. La cantidad de cianuro de hidrógeno empleada es de por lo menos un 60% de la cantidad estequiométrica necesaria para la reacción, pudiéndose emplear de un 60% a un 800% o más.
20. Hemos descubierto que pese a la presencia de otras sales metálicas distintas al sulfato de cobre, la reacción se produce fácilmente en las condiciones expuestas anteriormente precipitándose de un 65% a un 100% del cobre en solución en forma de cianuro cuproso; se obtiene cianuro cuproso prescindiendo de que el cobre se halle presente en la solución como sulfato cúprico
25. o cuproso.
30. El cianuro cuproso se separa de la mezcla de la reacción, por ejemplo, por filtración, separación centrífuga o empleando otras técnicas conocidas de separación. Este cianuro cuproso es prácticamente puro;

344646



31 AGO 1971

5. resulta sorprendentemente libre de hierro aún cuando se produzca en presencia de sales solubles de hierro. Se puede usar el cianuro cuproso como tal, pero tiene un mercado muy limitado. Así, este invento proporciona un nuevo procedimiento para producir cianuro cuproso prácticamente puro a partir de líquidos de lixiviación que contienen sulfato cúprico o impurezas, como pueden ser otras sales metálicas solubles, particularmente sales de hierro.
10. El invento se describirá con mayor detalle con relación al dibujo que es un esquema de un proceso de elaboración continuo para producir cobre puro usando HCN y cobre metálico reciclado en la primera etapa de la elaboración. El invento se describirá
15. también en varios ejemplos específicos, en los que las partes se dan en peso a menos que se especifique lo contrario.
20. El dibujo es un esquema simplificado del proceso de elaboración. Se verá que la precipitación de CuCN se representa en (1). En esta etapa se alimenta la solución de sulfato de cobre, HCN, reciclado y una parte de cobre metálico producido a partir de la etapa de reducción, que se recicla. Las cantidades están de acuerdo con las indicadas anteriormente, siendo el dibujo un esquema del proceso, solamente
25. de la secuencia de las etapas de elaboración. En la etapa 1 el cobre procedente de la solución de sulfato de cobre se precipita en forma de cianuro cuproso finalmente dividido con exceso de cobre metálico que se
30. usa como agente reductor, según se describirá en los



344646

31 AGO. 1967

5. ejemplos siguientes la reacción puede tener lugar a diversas temperaturas, siendo condiciones típicas de la reacción las presiones atmosféricas, temperaturas inferiores a 90°C y pH por debajo de 7, por ejemplo de 0 a 4.

10. La lechada de cianuro cuproso que contiene un exceso de metal de cobre pasa entonces a la zona 2, en el que los sólidos, incluyendo el cianuro cuproso, se separan del líquido empleando medios tradicionales. Entonces se reducen a cobre metálico los sólidos separados en la etapa de reducción 3, usando hidrógeno como agente reductor, según se ha indicado. Las temperaturas y presiones son las indicadas anteriormente. El líquido separado en la zona 2 se hace pasar a una zona de separación 4 de HCN donde se extrae el HCN, por ejemplo mediante vapor, y se recicla a la etapa de precipitación de cianuro cuproso, según se ilustra. El líquido separado, que se acidifica fuertemente con ácido sulfúrico, se puede usar de la forma descrita, que puede ser, por ejemplo, para la lixiviación de material portador de cobre para formar solución adicional de sulfato de cobre.

15. En la etapa de reducción del cianuro cuproso (3) el hidrógeno caliente, que lleva consigo el HCN formado, se hace pasar a la zona de separación de H_2 - HCN (5). En esta zona se puede absorber en agua el HCN o bien se puede emplear cualquier otro procedimiento conocido de separación de los dos materiales. Entonces el HCN se recicla a la etapa de precipitación del cianuro cuproso (1), según se ilustra en el

20.

25.

30.

344646



dibujo, y después se recicla el hidrógeno, según se ilustra, a la etapa de reducción del cianuro cuproso (3), calentandose lo suficiente el hidrógeno, como es lógico, cuando se desee introducir parte del calor o todo él en la etapa de esa manera. Entonces se recupera el cobre metálico producido en la etapa (3) que constituye el producto final del proceso de elaboración. Una parte del cobre metálico se recicla según se indica.

10. Según se ha indicado anteriormente, el HCN empleado en el cianuro cuproso no necesita ser HCN puro y pueden ser gases de horno procedentes de un proceso de Andrussew. Un gas de este tipo arroja el siguiente análisis:

15.	HCN	-	500	moles
	N ₂	-	3870	"
	NH ₃	-	183	"
	H ₂ O	-	1525	"
	CO ₂	-	91	"
20.	CO	-	346	"
	H ₂	-	957	"

resulta evidente que el HCN, introducido en forma diluída e impura como son los gases de horno de pirita, se recupera finalmente en la etapa de reducción de cianuro cuproso como HCN más o menos puro y no todo se recicla en la etapa de precipitación del cianuro cuproso. Naturalmente, el amoníaco de los gases de horno de pirita reacciona con el ácido sulfurico en la etapa 1 y una cierta cantidad de sulfato de

30.

344646



amonio aparece en el líquido sometido a extracción por vapor en la zona 4. Este puede separarse empleando medios tradicionales.

- Aunque el proceso de elaboración es preferentemente la producción general de cobre metálico puro a partir de una solución de sal cuprífera en un procedimiento que comprende las etapas 1 y 2, la mayoría de los ejemplos específicos describirán cada etapa por separado. No obstante, algunos de los ejemplos muestran los ventajosos resultados obtenidos en la primera etapa cuando se usa cobre metálico finamente dividido procedente de la segunda etapa. Los ejemplos que se exponen a continuación se refieren a un proceso de elaboración discontinua, en zonas individuales, con el fin de permitir la determinación de rendimientos cuantitativos. En la práctica, como es lógico, el procedimiento del invento se realiza esencialmente como un proceso de elaboración continua, según se indica en el esquema del dibujo, aun cuando el invento no se limite unicamente a dicho proceso de elaboración ilustrado.
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.

EJEMPLO 1

- Se añadieron 95 gramos de polvo de cobre finamente dividido a una solución de sulfato de cobre que contenía 50 gms de cobre con una concentración de 25 gms/litro de cobre, 30,9 gms/litro de H_2SO_4 gms/litro, 5 mg/litro de Fe como sulfato ferroso y 5 gms/litro de Ni como sulfato de níquel aproximadamente. Este cobre se produjo mediante reducción de $CuCN$ en briquetas con hidrógeno y se tri
- 25.
- 30.

3446¹46

31 AGO. 1967

- turó en almirez. La mezcla de la reacción se saturó con HCN mantenido a una presión total de 1 atmósfera. La temperatura era de 90°C y se mantuvo la mezcla en completa y continua agitación. Con el fin de determinar la velocidad a la que se produjo la reacción se sacaron diversas muestras en diversos momentos. Se mantuvo la atmósfera de HCN añadiendo HCN periódicamente según era necesario para mantener la presión. EL HCN se puede derivar de la reducción de cianuro cuproso con hidrógeno a 350°C. Los análisis de las distintas muestras se indican en la tabla siguiente:

Horas	Cu residual (gms/litro)	% de producción de Cu (Basado en el análisis de la solución)
0,00	26,144	0,00
0,33	24,170	7,50
0,50	17,370	33,50
1,00	0,033	99,87
1,50	0,011	99,95

- Se verá que al cabo de 1 1/2 horas la precipitación de cianuro cuproso fué casi cuantitativa, hallándose el cobre restante en la solución a una concentración de tan solo 0,01 gm/litro aproximadamente. El CuCn era esencialmente puro.

EJEMPLO 2

- Se repitió el procedimiento del ejemplo I pero se mantuvo la temperatura a 50°C y los tiempos de muestreo fueron ligeramente distintos. Es evidente, que puesto que la atmósfera de HCN era la

344646



misma, hubo una concentración algo mayor de HCN en la mezcla real de la reacción. Como resultado, las velocidades de la reacción fueron ligeramente superiores que en el ejemplo precedente, indicando

5. que a esas temperaturas la concentración de HCN producía un efecto algo mayor que la temperatura. Los resultados de los muestreos se indican en la tabla siguiente:

10.	Horas	Cu residual (gms/litro)	% de producción de Cu (basado en el análisis de la solución)
	0,00	25,37	0,00
	0,167	19,91	21,20
	0,33	9,13	64,00
	0,50	4,70	81,40
15.	1,00	0,011	99,95

EJEMPLO III

En este ejemplo se repitió el procedimiento de los dos ejemplos precedentes, pero a 40°C. Los resultados del muestreo aparecen en la tabla siguiente:

20.	Horas	Cu residual (gms/litro)	% de producción de Cu (basado en el análisis de la solución)
	0,00	26,38	0,00
	0,167	23,32	11,30
25.	0,33	12,23	53,40
	0,50	4,62	82,50
	1,00	0,03	99,89
	1,25	0,003	99,99

30.

EJEMPLO IV



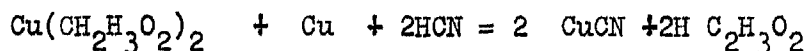
Se repitió el procedimiento de los ejemplos anteriores a una temperatura de 30°C. Los resultados aparecen en la tabla siguiente:

	Cu residual (gms/litro)	% de producción de Cu (basado en el análisis de la solución)
5.	Horas	
	0,00	0,00
	0,167	31,20
	0,33	48,80
	0,50	83,00
10.	1,00	99,91
	1,25	99,99

Por los ejemplos anteriores se hace evidente que la precipitación de cianuro cuproso tiene lugar dentro de una escala muy amplia de temperaturas con una eficacia comparable. Esto tiene una gran importancia en la práctica.

EJEMPLO V

Este ejemplo ilustra la producción de cianuro cuproso a partir de una sal de cobre diferente, o sea acetato de cobre. La reacción es la siguiente:



Se disolvió en agua el acetato de cobre con 1 mol de agua de cristalización para formar una solución de 5 gm/litro y se añadió ácido acético en una cantidad de gm/litro. Entonces se añadió el polvo de cobre en una cantidad de 3 moles por mol de acetato de cobre y se calentó la mezcla de la reacción hasta 90°C y se hizo el vacío en el matraz. Entonces se añadió HCN hasta que la solución se tornó incolora,

344646



siendo la cantidad de HCN de 1,3 veces la estequiometrica. Se emplearon unos 4 minutos en esta operación que dió por resultado la precipitación del cobre en forma de cianuro cuproso.

5.

EJEMPLO VI

Este ejemplo, junto con los Ejemplos VII y VIII siguientes, ilustra las condiciones de elaboración típicas deseables para la segunda etapa de elaboración o sea, la reducción del cianuro cuproso, producido en la primera etapa a cobre metálico y HCN, empleando hidrógeno a temperaturas elevadas.

10.

15.

20.

25.

30.

Se colocaron en dos recipientes de alundón de incineración de 127 mm de largo por 19 mm de ancho, cada uno, 18,75 gramos (0,209 moles) de cianuro cuproso. Estos dos recipientes de incineración se colocaron en un tubo de silicato de circonio de 25,4 mm de diámetro interior y éste se colocó en un horno que caldeó los recipientes de incineración a una temperatura de 400°C. Se pasaron 144 litros de hidrógeno por hora a través del tubo sobre el cianuro cuproso y el gas de salida que contenía hidrógeno y HCN se pasó a través de dos borboteadores. El primer borboteador contenía 51,0 gramos (0,30 moles) de nitrato de plata en 1250 cc de agua destilada. El segundo borboteador contenía 10,0 gramos (0,246 moles) de hidróxido sódico en 500 cc de agua destilada. El gas efluyente del segundo borboteador se pasó por un medidor científico de precisión para pruebas de humedad y se incineró el gas saliente del medidor. Se emplearon dos borboteadores que contenían respectivamente nitrato de



- plata e hidróxido sódico, porque éste es un procedimiento normal para separar cianuro de hidrógeno (HCN) y cianógeno (C₂N₂) según se describe en "Cyanogen Compounds", escrito por H.E. Williams, 2ª edición, 1948, página 343. El cianuro de hidrógeno reacciona con el nitrato de plata para formar cianuro de plata. El cianógeno no reaccionará con nitrato de plata pero se hidroliza mediante hidróxido sódico de acuerdo con la reacción:
5.
$$2\text{NaOH} + (\text{CN})_2 = \text{NaCN} + \text{NaCNO} + \text{H}_2\text{O}$$
10. Así, analizando las soluciones de los dos borboteadores se puede hacer una determinación del contenido en cianógeno y HCN del gas de salida procedente de la etapa de reducción del cianuro cuproso.
15. En este ejemplo el análisis de las soluciones de los dos borboteadores mostró un rendimiento del 98,5% de HCN puro.
- EJEMPLO VII
20. Se depositaron 50 gramos de cianuro cuproso (0,558 moles) en un tubo Vycor de 25 mm de diámetro interior entre lana de vidrio colocada en lados opuestos del cianuro cuproso para contenerlo en el tubo. Se hizo pasar un chorro de hidrógeno de una forma continua a través del cianuro cuproso en el tubo. El tubo se calentó a una temperatura de 300°C y se mantuvo a esa temperatura durante 1 hora durante el paso del hidrógeno a través suyo. Se hizo pasar hidrógeno por el tubo durante dicho periodo de 1 hora a las velocidades de flujo que se indican a continuación. El gas de salida del tubo se pasó en
- 25.
- 30.

344646



5. serie por los dos borboteadores, de los que el primero contenía 102 gramos (0,6 moles) de nitrato de plata disueltos en un litro de agua destilada que contenía 1 cc de ácido nítrico concentrado y el segundo contenía 500 cc de hidróxido sódico 1,0 normal. El efluente del segundo borboteador se pasó por un medidor científico de precisión para pruebas de humedad.

Se analizó el contenido de los borboteadores. Los resultados se indican en la tabla siguiente:

10.

T A B L A

<u>Velocidad de Flujo del Hidrogeno litros/hr</u>	<u>% de producción de HCN</u>	<u>% de H₂ en volumen en el efluente de H₂-HCN</u>
6,2	70,6	33,0
15. 17,3	90,6	47,4
28,3	95,0	64,0

20.

El Ejemplo VII demuestra la notable y sorprendente mejora en el rendimiento obtenida cuando la velocidad de flujo del hidrógeno es tal que al menos un 50% en volumen de hidrógeno se halla presente en el efluente de hidrógeno-HCN que sale del reductor de cianuro cuproso. Se verá que cuando el volumen de hidrógeno en esta corriente de salida es del 33,0%, el rendimiento de HCN es del 70,6%;

25.

cuando el volumen de H₂ en esta corriente de salida es del 47,4% v.g., aproximadamente un 50% o más el rendimiento de HCN supera al 90%. El rendimiento de cobre es prácticamente del 100%.

EJEMPLO VIII

30.

Este ejemplo describe el empleo de tempera-

-18-
344646

31 AGO. 1957

- turas algo menores en la etapa de reducción de CuCN y un tipo de aparato de lecho fluido. El reductor consistía en un tubo de acero inoxidable de 3,04 metros de largo por 101,6 mm de diámetro. El tubo se
5. montó verticalmente y se envolvió hilo térmico de cromo (aleación consistente en un 80% de níquel y un 20% de cromo). Se dispusieron reguladores separados de temperatura por cada 305 mm de tubo y entonces se cubrió la capa de calefacción con 50,8 mm de aislamiento
10. envuelto alrededor del exterior de los dos hilos, con una delgada envoltura de papel de amianto entre el hilo térmico y el tubo, para evitar cortocircuitos. Se colocaron diez termopares, uno por cada 305 mm, situados en el centro del tubo y diez termopares externos soldados a la pared exterior del tubo. El CuCN
15. descansaba sobre una tela metálica de acero inoxidable de malla 400.

- Se pasó hidrógeno por un precalentador y después por el fondo del tubo, ascendiendo a través
20. del lecho de CuCN para salir a una botella vacía y después a un matraz. Durante los periodos en los que se tomaron muestras de gas para análisis el gas de salida pasó a través de una botella vacía, después por un borboteador de ácido sulfúrico para recoger aminas, luego por un borboteador de nitrato de plata
25. para recoger HCN y por último a través de un borboteador que contenía una solución alcalina cáustica acuosa para recoger cianógeno. Finalmente los gases expulsados pasaron a través de un medidor de flujo
30. para medir la velocidad de flujo del hidrógeno.

344646



La profundidad del lecho de CuCN fué de 1,42 metros. Solamente se formaron cantidades muy pequeñas de aminas y la composición media del gas de salida era del 9,84% de HCN y del 90,16% de H₂. El CuCN era seco y pesaba 9,03 kgs. La velocidad del hidrógeno desde el comienzo de la reducción durante las primeras 2,5 horas fué de 0,21 metros/segundo y después de las 2,5 horas a las 4,5 horas la velocidad del hidrógeno aumentó a 0,272/segundo. La temperatura del hidrógeno al comienzo fué de 215°C, a las 2,5 horas 260°C y se mantuvo esta temperatura hasta el final. El calentamiento preliminar del lecho a 215°C se realizó con nitrógeno seco caliente, La reducción completa del CuCN necesitó 4,5 horas y en el periodo cumbre calculado de la reacción el gas de salida mostraba ligeros rastros de aminas y cianógeno, 14,76% de HCN y 85,24% de H₂.

Se verá que a temperaturas más bajas la reducción se completa aunque a una velocidad ligeramente inferior. No se realizó una descomposición sensible del HCN porque las aminas y el cianógeno se produjeron solamente en cantidades insignificantes.

EJEMPLO IX

Este ejemplo y el Ejemplo X ilustran el efecto de los distintos polvos de cobre en la eficacia de la primera etapa de elaboración y dan también una información más detallada de la eficacia del proceso general de elaboración. En este ejemplo se siguieron, en general, las condiciones del Ejemplo I en dos etapas.

344646 34



Etapa A

- Se disolvió en agua sulfato de cobre y se añadió el ácido sulfúrico. Se depositaron 500 cc. de esta solución en un matraz de tres cuellos de 1 litro de capacidad equipado con condensador de reflujo, bureta de adición de HCN y un tubo para introducir N₂. La cabeza del condensador de reflujo se conectó a un manómetro de mercurio y a un agujero de ventilación. Se añadieron 23,8 gramos de polvo de cobre producido por reducción de cianuro cuproso con hidrógeno a 350°C a la solución, que se calentó hasta los 90°C. Se tapó el orificio de ventilación y se añadieron lentamente 17,8 gramos de HCN a la solución, manteniéndose una presión positiva no superior a 50 mm de Hg (0,069 kgs/cm³). Se mantuvo la temperatura de la solución a 90°C por espacio de 1 hora, después se introdujo en el sistema por el tubo de admisión y efluente que salía por la cabeza del condensador de reflujo se pasó primero por un borboteador que contenía 136,0 gms de AgNO₃ (y dos gotas de HNO₃) y después por un borboteador que contenía KOH. Se hizo hervir la solución y se mantuvo en ebullición durante 3 horas. Se analizó el contenido en HCN de cada borboteador. Se filtró la solución y se lavó el precipitado en el filtro, se secó y se peso.

Etapa 2

- Se hicieron briquetas con el precipitado seco, se pesaron, después se redujeron con H₂ a 300°C. El gas efluente del horno de reducción se pasó



344646 31 AGO. 1967

primero por un borboteador que contenía 85,0 gramos de AgNO_3 , (y dos gotas de HNO_3) y después por un borboteador que contenía KOH. Se analizó el contenido en HCN de cada borboteador y se pesó el cobre reducido.

5.

RESULTADOS: A Precipitación:

Borboteador No. 1 HCN =6,9 gramos - 0,254 moles

Borboteador No. 2 HCN =0,01 gms, despreciable

10.

Nota: Este borboteador indicó existencia de cianógeno

Peso del precipitado seco = 49,9 gramos

15.

Notas: (1) Hubo una pequeña fuga por espacio de unos 30 segundos cuando se inyectó N_2 . No obstante se considera que esta pérdida es pequeña.

20.

(2) Exactitud de pesada \pm 0,1 gramo

B Reducción:

Peso del precipitado reducido =49,5 gramos

25.

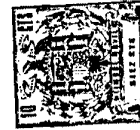
Peso de Cu después de la reducción = 39,7 gramos

Borboteador No. 1 HCN = 9,9 gramos - 0,366 moles

Borboteador No. 2 HCN = 0,03 gms. Despreciable

30.

(Nota: Este borboteador indicó existencia de cianógeno)



344646

31 AGO. 1967

5. La pérdida de peso del precipitado durante la reducción coincidía con el HCN recogido. Esto era indicativo de que prácticamente todo el HCN perdido se perdió durante la etapa de precipitación, probablemente por fugas no detectadas o purga incompleta.

Cianógeno total formado, según indicó el peso del HCN en el borboteador:

	Precipitación	0,1 gm.
	Reducción	<u>0,3 gms</u>
10.	Total hallado	0,04 gramos

Esto equivale a la mitad de la pérdida real de HCN como $(CN)_2$, v.g., 0,08 gramos, o menos del 0,5% del HCN empleado.

Balance de HCN:

15.	(1) HCN añadido	17,8 gramos = 0,659 moles
	(2) HCN recuperado:	
	(a) Precipitación	6,9 gramos = 0,254 moles
	(b) Reducción ^x	<u>9,9 gramos = 0,369 moles</u>
	Total	16,8 gramos 0,623 moles

20. ^xCorregido por los 49,9 gramos de precipitado formado y solamente 49,5 gramos reducidos.

% de HCN recuperado = 94,5%

gramos de HCN perdidos/gm de Cu precipitado = 0,08

25. Es evidente que la descomposición de HCN a cianógeno fué insignificante y que todas las pérdidas tuvieron lugar en la etapa de precipitación. Como la operación se realizó a escala de laboratorio, debemos hacer notar que la pérdida de HCN representa un máximo y que en operaciones a escala industrial,

30.

344646



en las que las fugas y purgas no son importantes, se obtendrían por lo menos iguales resultados en la recuperación de HCN.

EJEMPLO X

5. Se realizó una serie de nueve ejemplos para comparar la eficacia de diferentes formas de cobre metálico como agente reductor. La solución de sulfato de cobre en cada una de las nueve modalidades tenía una concentración de 45 gms/litro de cobre con 1 gm/litro de ácido sulfúrico adicional. Las diferencias estaban relacionadas con la naturaleza y cantidades del polvo de cobre empleado. En todos los casos la temperatura fué de 40°C, consistiendo el procedimiento general en disolver el sulfato de cobre en agua, añadir el ácido sulfúrico adicional y el polvo de cobre, calentar la mezcla a 40°C, hacer el vacío en el matraz y añadir aproximadamente 1,25 veces la cantidad estequiométrica de HCN, realizándose esta adición en 35 minutos aproximadamente. Denominamos a las nueve variantes con letras de la A a la I.
- 10.
- 15.
20. A. Se obtuvo un polvo de cobre reduciendo briquetas de cianuro cuproso, que contenían Cu, con hidrógeno y moliéndolas después en mortero. La cantidad de polvo de cobre añadido fué de 3 moles por mol de CuSO_4 .
25. A medida que se añadió el HCN la solución se fué volviendo de un color azul más claro y después de añadir el HCN la solución era incolora, habiéndose precipitado todo el cobre. Se deberá observar que a medida que se obtenía el polvo de cobre de la reducción de una mezcla de CuCN y un exceso de Cu, de las etapas precedentes de
- 30.

344646



31 AGO. 1957

precipitación, se había reciclado varias veces una parte del cobre.

5. B. Se repitió el procedimiento de A con dos moles de cobre por mol de sulfato de cobre. La reacción fué incompleta.
- C. El procedimiento fué igual al de B pero el polvo de cobre se obtuvo a partir de la reducción con hidrógeno de CuCN puro que no contenía Cu reciclado. La precipitación fué completa al cabo de 35 minutos.
10. D. El procedimiento fué igual que en C, pero se empleó una cantidad más pequeña de polvo de cobre, 1,75 moles por mol de sulfato de cobre. La precipitación del cianuro cuproso se completo al cabo de 65 minutos.
15. E. El procedimiento fué igual que en C y D, pero se redujo aún más la cantidad de polvo de cobre a 1,5 moles por mol de sulfato de cobre. La precipitación era aún incompleta al cabo de varias horas.
20. F. En esta prueba se empleó la misma cantidad de polvo de cobre que en la prueba E pero el polvo de cobre se había reducido a partir de cianuro cuproso en forma de polvo, sin haberse formado briquetas con el cianuro cuproso. La precipitación era completa al cabo de 35 minutos.
25. G. El polvo de cobre en esta prueba se obtuvo por reducción del CuCN en polvo como en la prueba F. No obstante, el CuCN no era puro pero contenía cobre metálico de la precipitación anterior. Al cabo de dos horas la precipitación era aún incompleta. No obstante, añadiendo $1/4$ más de mol de polvo de cobre la precipita-
- 30.



34464631 ABO. 1267

ción se completó en 10 minutos más.

5. H. Esta prueba era similar a la prueba D, pero el polvo de cobre se obtuvo de la U.S. Bronze Powder Company y era polvo de cobre dendrítico electrolítico con un 99,4 a un 99,8% de Cu, densidad 0,9 a 1,1 gms/cc y con el siguiente análisis de tamiz:

- Malla 100	100%
- Malla 200	80-90%
- Malla 325	50-75%

10. Al cabo de 95 minutos la precipitación no era aún completa, pero al añadir 1 mol más de cobre por mol de sulfato de cobre se consiguió que la precipitación terminara al cabo de 215 minutos.

15. I. Se empleó el mismo polvo de cobre que en H pero en mayor cantidad, 3 moles por mol de sulfato de cobre. La reacción culminó al cabo de 35 minutos.

20. Las pruebas F e I demuestran que el polvo de cobre obtenido por la reducción de cianuro cuproso, particularmente cuando la reducción tuvo lugar en forma de polvo, es considerablemente más reactivo que el polvo de cobre ordinario que se puede obtener comercialmente.

25. El invento se ha descrito con relación a la obtención de cobre sensiblemente puro a partir de líquidos de lixiviación, que es su aspecto más importante en los tiempos actuales. No obstante, se puede emplear un procedimiento para el afino de cobre impuro, como es el cobre negro, chatarra con contenido de cobre y otros materiales similares. Asimismo, se ha descrito el sulfato de cobre como la forma preferida particularmente de sal
30. de cobre en la primera etapa.

344646



- Una de las ventajas que ofrece el presente invento es que la velocidad a la que se emplee el hidrógeno en la etapa de reducción de cianuro cuproso a cobre metálico no es un factor crítico. En algunos de los
5. ejemplos se han descrito las velocidades usuales. La única limitación radica en el hecho de que el hidrógeno deberá hallarse presente en exceso y fluir a una velocidad razonable para que no se produzcan cantidades sustanciales de cianógeno u otros productos. No son un factor
10. crítico ni la velocidad de introducción del hidrógeno ni la cantidad exacta del exceso y dependerán en cierto modo de la temperatura y tamaño de partículas del cianuro cuproso. En general, como se recicla el hidrógeno no
15. usado, es conveniente proporcionar un exceso suficiente y una velocidad lo suficientemente rápida para asegurarse de que no se realicen reacciones secundarias de importancia, puesto que el costo de reciclo del exceso de hidrógeno es comparativamente bajo.

N O T A

20. 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. También
25. se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente presentada en Norteamérica con el nº 577.502 de 6 de Septiembre de 1966, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia
30. del referido invento y por lo que se solicita Patente de



344.646

344646

Invención por 20 años en España sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE COBRE", caracterizándose por lo siguiente:

5. 1.- Procedimiento para la recuperación de cobre, esencialmente puro, a partir de una solución acuosa de una sal cuprífera que posea un anión prácticamente no reactivo y que no solubilice prácticamente CuCN , caracterizado porque, en una primera etapa, se hace reaccionar dicha solución, en condiciones ácidas, con ácido cianhídrico y cobre metálico siendo la cantidad
10. de cobre al menos suficiente para reducir cualesquiera sales cúpricas a sales cuprosas; en una segunda etapa se recupera el precipitado de cianuro cuproso resultante y, en una tercera y última etapa se reduce el cianuro cuproso con hidrógeno, a temperaturas del orden de 190 a 600°C
15. para formar cobre metálico y ácido cianhídrico, siendo la cantidad y velocidad del hidrógeno introducido suficientes para evitar prácticamente la descomposición del ácido cianhídrico producido.
20. 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la reducción del cianuro cuproso con hidrógeno se realiza a temperaturas del orden de 300 a 450°C .
25. 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal de cobre es sulfato de cobre.
30. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque, el ácido cianhídrico se añade en un exceso sustancial.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, ca



344.646

344646

racterizado porque parte del cobre producido por la reducción con hidrógeno del cianuro cuproso se recicla como agente reductor en la precipitación del cianuro cuproso.

5. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el sulfato de cobre se produce mediante lixiviación con ácido sulfúrico de materiales que contengan cobre.

10. 7.- Procedimiento para la recuperación de cobre, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y en el dibujo adjunto.

Esta Memoria consta de veintiocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

THE TREADWELL CORPORATION.

J. GOMEZ ACOSTA Y PRODA
p. p. Elmadad F. Hernández Ruiz

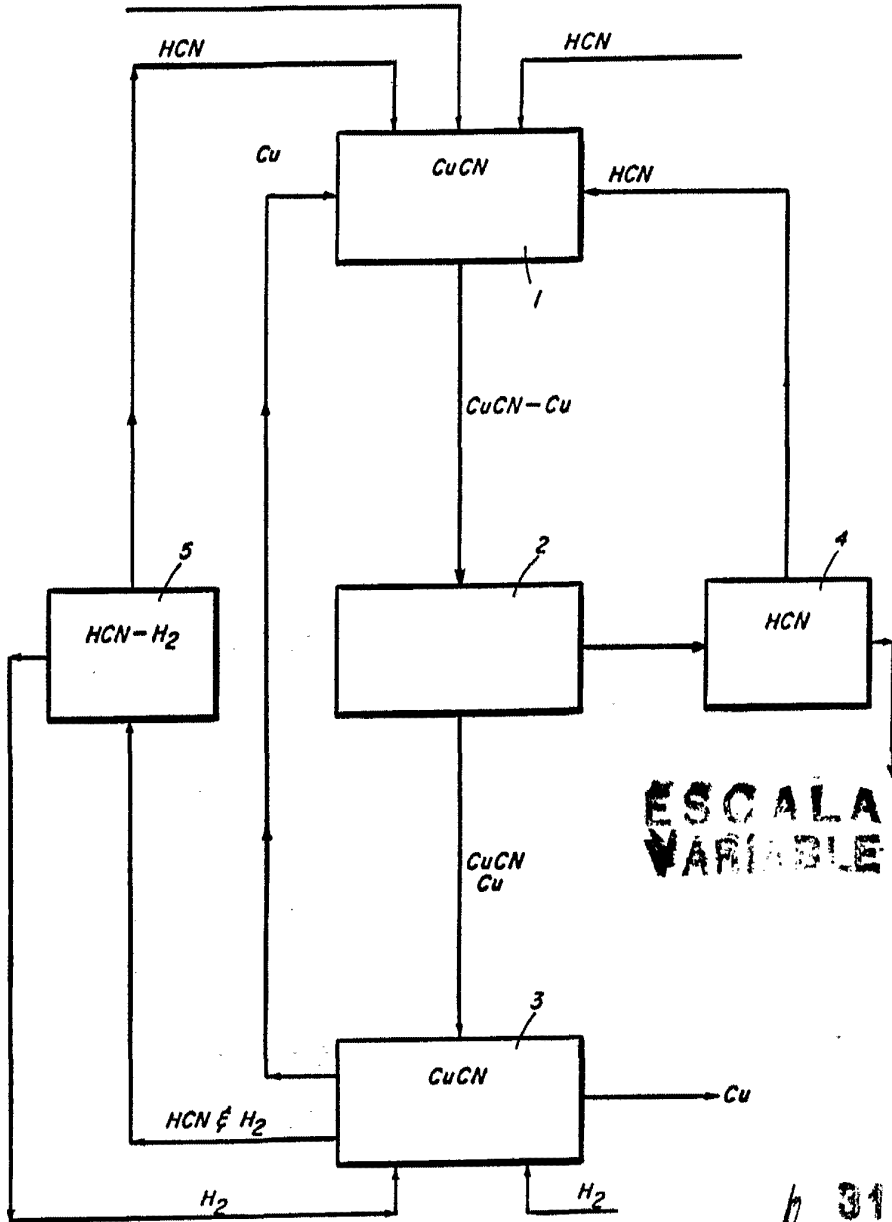
31 AGO. 1951

344.646

344646



31 AGO. 1961



ESCALA VARIABLE

31 AGO. 1961

Madrid
 S. GÓMEZ TORO Y MODESTO
 S. B. FERRAZ A. GARCIA BRAYO