



1400

PATENTE DE INVENCION

SECCION DE INVENCIÓN
CLASIFICACION: C
CLASE: C-23
SUBCLASE: C

DK 168.

373524

Memoria Descriptiva

sobre:

Procedimiento para la cementación de cobre
a partir de soluciones complejas acuosas.

Solicitante: DUISBURGER KUPFERHUTTE, entidad alemana, residente
en: Duisburg, ALEMANIA.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la cementación de cobre a partir de soluciones complejas acuosas, es decir, que contienen, -aparte del cobre- todavía uno o varios metales, semi-metales ó no metales, por ejemplo, lejías procedentes

5.



del tratamiento de piritas por tostación clorante y/o sulfatante.

- Se sabe que los procesos de cementación pertenecen a los procedimientos siderúrgicos más antiguos. Bajo cementación se entiende la separación de metales ó semimetales por un metal ó semimetal menos noble en forma elemental. El carácter más o menos noble de un metal o semimetal se define entonces cuantitativamente por el potencial normal del respectivo elemento. Estos procesos son ampliamente conocidos para la obtención de metales nobles, cadmio, mercurio, níquel y otros más. Estos procesos se aplican sobre todo en la separación de cobre a partir de soluciones. La ventaja del procedimiento de cementación consiste en la sencillez de los aparatos, la amplia integridad y la rentabilidad del proceso.
- 5.
- 10.
- 15.

Como medio de cementación se utiliza en la obtención de cobre casi exclusivamente hierro que se aplica preferentemente en forma de desperdicios gruesos, chatarra de chapa, ó materiales similares.

- 20.
- 25.
- La reacción se produce en este procedimiento en fosos llenos de desperdicios de hierro o en tambores de rotación lenta. Estos procedimientos son poco selectivos y en general sólo se los puede aplicar a soluciones que no contienen, aparte del cobre, (así como posiblemente plata y oro), ningún elemento ó sólo elementos en concentración reducida que poseen un potencial normal positivo en comparación con el medio de cementación aplicado.

- 30.
- Sin embargo, precisamente la práctica moderna de procedimientos tiene un interés creciente en tales soluciones complejas, que contienen multitud de metales ó posible-



373524

mente también semimetales.

- Soluciones de sal metálica de este tipo se producen en el decapado de aleaciones metálicas, en el tratamiento de aguas residuales de industrias inorgánicas, en la elución de intercambiadores de iones, etc. Un ejemplo que se destaca en forma especial, son las soluciones producidas en la lixiviación de pirritas tostadas en forma clorante y/o sulfatante. Los medios de cementación de trozos gruesos arriba mencionados, que se componen esencialmente de hierro, son poco apropiados para tratar las soluciones antes citadas para obtener los portadores de valor contenidos en ellas. Por una parte, estos medios no permiten una selectividad elevada del proceso de cementación, por lo que el cobre de cementación precipitado, así como posiblemente la plata y el oro, presenta en la mayoría de las veces una impureza elevada por otros elementos. Debido a la superficie relativamente reducida del medio de cementación se consigue, por otra parte, sólo un rendimiento de poca importancia en lo que se refiere a espacio y tiempo.
- 5.
- 10.
- 15.
20. Por lo tanto no faltaron ensayos destinados al incremento de la economía y selectividad del proceso, lo que puede conseguirse sobre todo por el aumento de la superficie del medio de cementación. Para los fines de cementación se propuso ya la aplicación de virutas del torno, de cepilladoras ó de taladradoras procedentes del tratamiento de metales (DRP 376.088). Según el procedimiento indicado en la patente 3.232.742 de Estados Unidos se obtiene un hierro altamente disperso, apropiado para la cementación, a partir de las escorias de las fusiones de cobre. Sin embargo, el contenido de aproximadamente un 10 % de azufre allí
- 25.
- 30.



anotado es perjudicial para el cobre de cementación obtenido.

5. Varias patentes, por ejemplo, la patente 1.360.666 de Estados Unidos, proponen la aplicación de los llamados pellets de hierro esponjoso reducidos con hidrógeno ó gas natural, cuya utilización casi no entra en consideración para la obtención de cobre por razones de precio.

10. Por otro lado se sabe que existe gran cantidad de desperdicios metálicos, cuya utilización práctica tropieza con dificultades crecientes. Bajo desperdicios deben entenderse aquí virutas, residuos, polvillo de muelas, bebederos de fundición, lobos, levantes y materiales similares. Aparte del hierro metálico, la mayoría de estos desperdicios contienen como elemento principal uno ó varios metales no férreos, tales como cobre, cobalto, níquel, molibdeno, tungsteno, plata y otros en cantidad y composición variadas.
- 15.

20. Estos desperdicios son, ó los productos finales que se presentan forzosamente en forma de levantes ó lobos en los procesos pirometalúrgicos para la obtención de cobre, cinc, plomo y otros, o que, se presentan como productos secundarios en la fusión y elaboración de aleaciones sobre la base de hierro y/o cobalto y/o níquel. Al incrementarse la utilización de aleaciones altamente especializadas en la técnica de reactores, la construcción de aviones, la técnica de herramientas, etc., los citados desperdicios se presentan también en cantidades, variabilidad y composición siempre crecientes. La siguiente tabla, sin pretender que esté completa, facilita una orientación sobre el tipo, lugar de producción ó aplicación, así como un análisis aproximado de tales desperdicios (en %).
- 25.

373524

1410



- | | | | |
|---|--|---|---|
| { | Chatarra de cobalto-
-níquel, por ejemplo
Hastelloy, | { | (Por ejemplo en 30-50 Ni, 0-20 Cr,
la técnica de 5-25 Mo, resto Fe
reactores. |
|---|--|---|---|

- | | | | |
|----|---------|---|--|
| 5. | Nimonic | { | (Si, Nb) |
| | | { | (Por ejemplo en 40 Co, 20 Ni, 20 C:
la construcción W, Ta, Nb
de turbinas, me-
tales de corte |

- | | | | |
|-----|-------|---|--|
| 10. | Lobos | { | (Procedentes de 80 Fe, 8 Cu, 2 Ni,
la obtención de 2 Co, Mo, Re
Cu |
|-----|-------|---|--|

- | | | | |
|-----|-------------------------------|---|--------------------------------|
| 15. | { Aceros de construc-
ción | { | (hasta 4 Ni, 2 Co,
resto Fe |
|-----|-------------------------------|---|--------------------------------|

- | | | | |
|-----|-----------------------------|---|--|
| 20. | Isopérmico | { | Por ejemplo tele- 40 Ni, 10 Cu, res-
comunicación to Fe. |
| | Metales monel | { | Por ejemplo con- 65 Ni, 25 Cu, res-
densadores to Fe, Si |
| | Escorias de lamina-
ción | { | Procedentes de la 30 Fe, 2 Cu, Ag,
obtención de Zn Pb, SiO ₂ |

- 25. Siempre que estos desperdicios sean puros ó cuando se les pueda purificar con poco coste, su nueva fusión es el camino más económico para utilizarlos de nuevo. Sin embargo, estos desperdicios presentan frecuentemente impurezas por ma-
terias no metálicas ú orgánicas, tales como silicatos, corin-
dón, aceites de taladrar y de lubricar, residuos de mordien-

- 30.

373524 14 NOV. 1969



tes y otras en tal cantidad, que su reutilización no vale la pena. En muchos casos no se encontró todavía ningún camino económico para tratar muchos productos finales siderúrgicos.

- Para la cementación de cobre a partir de soluciones complejas acuosas que contienen metales no férreos, por ejemplo, lejías procedentes del tratamiento de piritas por tostación clorante y/o sulfatante, se emplean ahora, según la invención, principalmente aquellas aleaciones metálicas, materias previas, residuos, desperdicios ó productos siderúrgicos de desperdicio, como por ejemplo, desperdicios que contienen metal, residuos de fusión ó de fundición, lobos ó similares, que contienen, además de hierro, valiosos metales no férreos, tales como Cu, Co, Ni, Mo, Ag, Au y otros en cualquier concentración y condición, preferentemente aquellos que se presentan ya en la solución a cementar, diluyéndose en la separación del cobre entonces los metales menos nobles en comparación con el cobre y quedándose en el cemento de cobre los metales más nobles.
5. nes complejas acuosas que contienen metales no férreos, por ejemplo, lejías procedentes del tratamiento de piritas por tostación clorante y/o sulfatante, se emplean ahora, según la invención, principalmente aquellas aleaciones metálicas, materias previas, residuos, desperdicios ó productos siderúrgicos de desperdicio, como por ejemplo, desperdicios que contienen metal, residuos de fusión ó de fundición, lobos ó similares, que contienen, además de hierro, valiosos metales no férreos, tales como Cu, Co, Ni, Mo, Ag, Au y otros en cualquier concentración y condición, preferentemente aquellos que se presentan ya en la solución a cementar, diluyéndose en la separación del cobre entonces los metales menos nobles en comparación con el cobre y quedándose en el cemento de cobre los metales más nobles.
10. desperdicios de desperdicio, como por ejemplo, desperdicios que contienen metal, residuos de fusión ó de fundición, lobos ó similares, que contienen, además de hierro, valiosos metales no férreos, tales como Cu, Co, Ni, Mo, Ag, Au y otros en cualquier concentración y condición, preferentemente aquellos que se presentan ya en la solución a cementar, diluyéndose en la separación del cobre entonces los metales menos nobles en comparación con el cobre y quedándose en el cemento de cobre los metales más nobles.
15. llos que se presentan ya en la solución a cementar, diluyéndose en la separación del cobre entonces los metales menos nobles en comparación con el cobre y quedándose en el cemento de cobre los metales más nobles.

- Aquí demostró ser conveniente aplicar los desperdicios metálicos en forma finamente distribuida, preferentemente como granulados. Estos granulados pueden obtenerse por fusión efectuando a continuación una granulación en húmedo. Por fusión conjunta de desperdicios de distinta composición, por aplicación de métodos conocidos de trabajo, como afinado y trabajos de escoria, así como por un ajuste adecuado de la presión del agua de granulación, pueden eliminarse impurezas en el material de lavado, pudiéndose producir un granulado óptimo, según su composición, para la ulterior cementación. Sorprendentemente se ha encontrado que un granulado lo más fino posible no produce, de ninguna
20. desperdicios metálicos en forma finamente distribuida, preferentemente como granulados. Estos granulados pueden obtenerse por fusión efectuando a continuación una granulación en húmedo. Por fusión conjunta de desperdicios de distinta composición, por aplicación de métodos conocidos de trabajo, como afinado y trabajos de escoria, así como por un ajuste adecuado de la presión del agua de granulación, pueden eliminarse impurezas en el material de lavado, pudiéndose producir un granulado óptimo, según su composición, para la ulterior cementación. Sorprendentemente se ha encontrado que un granulado lo más fino posible no produce, de ninguna
25. como afinado y trabajos de escoria, así como por un ajuste adecuado de la presión del agua de granulación, pueden eliminarse impurezas en el material de lavado, pudiéndose producir un granulado óptimo, según su composición, para la ulterior cementación. Sorprendentemente se ha encontrado que un granulado lo más fino posible no produce, de ninguna
30. que un granulado lo más fino posible no produce, de ninguna

- 37352414



- manera, los mejores resultados de cementación, sino que el tamaño de granulado más adecuado para la cementación es una función de la composición analítica del medio de cementación. Aunque la velocidad de reacción y los contenidos finales en cobre prácticamente obtenibles se aumentan siempre con la superficie creciente, es decir, con el diámetro medio decreciente de tamaño de granulado del medio de cementación, la selectividad, como tercera magnitud que caracteriza un proceso de cementación, pasa, sin embargo, con el diámetro medio decreciente de tamaño del granulado por un máximo, volviendo a disminuir al crecer su finura. Bajo selectividad entiéndase aquí la precisión de separación del proceso deseado, en este caso el proceso de cementación de cobre, frente a reacciones competitivas, como desintegración de ácidos o cementación de otros elementos como arsénico o plomo. El máximo de selectividad observado se comprende haciéndose presente que con un diámetro medio muy pequeño de tamaño del granulado la velocidad de reacción alcanza finalmente valores tan elevados que, a pesar de una agitación muy intensa, no se llega ya a las velocidades de transporte necesarias para el cobre a cementar, produciéndose entonces las citadas reacciones secundarias.
5. Aunque la velocidad de reacción y los contenidos finales en cobre prácticamente obtenibles se aumentan siempre con la superficie creciente, es decir, con el diámetro medio decreciente de tamaño de granulado del medio de cementación, la selectividad, como tercera magnitud que caracteriza un proceso de cementación, pasa, sin embargo, con el diámetro medio decreciente de tamaño del granulado por un máximo, volviendo a disminuir al crecer su finura. Bajo selectividad entiéndase aquí la precisión de separación del proceso deseado, en este caso el proceso de cementación de cobre, frente a reacciones competitivas, como desintegración de ácidos o cementación de otros elementos como arsénico o plomo. El máximo de selectividad observado se comprende haciéndose presente que con un diámetro medio muy pequeño de tamaño del granulado la velocidad de reacción alcanza finalmente valores tan elevados que, a pesar de una agitación muy intensa, no se llega ya a las velocidades de transporte necesarias para el cobre a cementar, produciéndose entonces las citadas reacciones secundarias.
10. Aunque la velocidad de reacción y los contenidos finales en cobre prácticamente obtenibles se aumentan siempre con la superficie creciente, es decir, con el diámetro medio decreciente de tamaño de granulado del medio de cementación, la selectividad, como tercera magnitud que caracteriza un proceso de cementación, pasa, sin embargo, con el diámetro medio decreciente de tamaño del granulado por un máximo, volviendo a disminuir al crecer su finura. Bajo selectividad entiéndase aquí la precisión de separación del proceso deseado, en este caso el proceso de cementación de cobre, frente a reacciones competitivas, como desintegración de ácidos o cementación de otros elementos como arsénico o plomo. El máximo de selectividad observado se comprende haciéndose presente que con un diámetro medio muy pequeño de tamaño del granulado la velocidad de reacción alcanza finalmente valores tan elevados que, a pesar de una agitación muy intensa, no se llega ya a las velocidades de transporte necesarias para el cobre a cementar, produciéndose entonces las citadas reacciones secundarias.
15. Aunque la velocidad de reacción y los contenidos finales en cobre prácticamente obtenibles se aumentan siempre con la superficie creciente, es decir, con el diámetro medio decreciente de tamaño de granulado del medio de cementación, la selectividad, como tercera magnitud que caracteriza un proceso de cementación, pasa, sin embargo, con el diámetro medio decreciente de tamaño del granulado por un máximo, volviendo a disminuir al crecer su finura. Bajo selectividad entiéndase aquí la precisión de separación del proceso deseado, en este caso el proceso de cementación de cobre, frente a reacciones competitivas, como desintegración de ácidos o cementación de otros elementos como arsénico o plomo. El máximo de selectividad observado se comprende haciéndose presente que con un diámetro medio muy pequeño de tamaño del granulado la velocidad de reacción alcanza finalmente valores tan elevados que, a pesar de una agitación muy intensa, no se llega ya a las velocidades de transporte necesarias para el cobre a cementar, produciéndose entonces las citadas reacciones secundarias.
20. Aunque la velocidad de reacción y los contenidos finales en cobre prácticamente obtenibles se aumentan siempre con la superficie creciente, es decir, con el diámetro medio decreciente de tamaño de granulado del medio de cementación, la selectividad, como tercera magnitud que caracteriza un proceso de cementación, pasa, sin embargo, con el diámetro medio decreciente de tamaño del granulado por un máximo, volviendo a disminuir al crecer su finura. Bajo selectividad entiéndase aquí la precisión de separación del proceso deseado, en este caso el proceso de cementación de cobre, frente a reacciones competitivas, como desintegración de ácidos o cementación de otros elementos como arsénico o plomo. El máximo de selectividad observado se comprende haciéndose presente que con un diámetro medio muy pequeño de tamaño del granulado la velocidad de reacción alcanza finalmente valores tan elevados que, a pesar de una agitación muy intensa, no se llega ya a las velocidades de transporte necesarias para el cobre a cementar, produciéndose entonces las citadas reacciones secundarias.

- Como ya se dijo más arriba, el tamaño óptimo de granulación así obtenido es una función de la composición analítica del medio de cementación y precisamente en el sentido tal que con un carácter más noble, es decir, concentraciones del medio de cementación en general mayores en cobre, molibdeno, cobalto, etc., la mayor finura de granulación rinde resultados óptimos de cementación. Si se caracteriza el carácter electroquímico del medio de cementación por su po-
25. Como ya se dijo más arriba, el tamaño óptimo de granulación así obtenido es una función de la composición analítica del medio de cementación y precisamente en el sentido tal que con un carácter más noble, es decir, concentraciones del medio de cementación en general mayores en cobre, molibdeno, cobalto, etc., la mayor finura de granulación rinde resultados óptimos de cementación. Si se caracteriza el carácter electroquímico del medio de cementación por su po-
30. Como ya se dijo más arriba, el tamaño óptimo de granulación así obtenido es una función de la composición analítica del medio de cementación y precisamente en el sentido tal que con un carácter más noble, es decir, concentraciones del medio de cementación en general mayores en cobre, molibdeno, cobalto, etc., la mayor finura de granulación rinde resultados óptimos de cementación. Si se caracteriza el carácter electroquímico del medio de cementación por su po-



tencial contra el electrodo de hidrógeno normal y su espectro de tamaño de granulado por el valor característico del tamaño de granulado d' en la red de granulación, entonces se obtienen las siguientes relaciones cuantitativas entre finura de granulado y resultados óptimos de cementación:

5.

M V		d' (mm)
760	Fe puro	>1
450 - 500	{ 80 Fe, 8 Cu, 2 Mo, 2 Co, 2 Ni	0,3 - 0,5
250 - 300	{ 30 Fe, 20 Co, 20 Ni 4 W, 4 Nb + Ta	0,1 - 0,15

10.

15.

Desde luego, estos valores deben entenderse únicamente como valores de orientación. Los valores exactos deben determinarse por ensayos previos. Con respecto a la segunda magnitud que caracteriza un material amontonado, el coeficiente de uniformidad ó de homogeneidad (factor de criterio), hay que decir que su valor debería ser lo más alto posible. Valores > 2 son deseables, mientras que los valores < 1 dan resultados de cementación progresivamente peores.

20.

25.

El medio de cementación puede aplicarse en la forma granulada de la fusión y, según la invención, debe ajustarse en la granulación precisamente el espectro de tamaño de granulación tanto más fino cuanto menor sea la diferencia electroquímica del potencial del medio de cementación frente al electrodo de hidrógeno normal.

30.

El procedimiento arriba descrito ofrece una serie de ventajas considerables.



5. En primer lugar se aprovechan económicamente los metales no férreos que se presentan en concentración demasiado baja y/o con fuertes impurezas. Se vuelve a encontrarlos en forma diluida en la lejía madre de la cementación de cobre y a partir de la lejía se los puede obtener por procedimientos hidrometalúrgicos conocidos.

10. Se ahorra una cantidad de hierro que corresponde estequiométricamente a ellos. Los metales acompañantes más nobles, como plata y oro, permanecen en el cementado de cobre y se los obtiene prácticamente sin pérdidas en el tratamiento ulterior del cementado.

15. La composición del medio complejo de cementación se elegirá en lo posible de modo tal que sus componentes se encuentren ya en la solución a tratar de manera que no se necesitarán medidas adicionales para el tratamiento. Además, por la reconcentración de los contenidos metálicos en la solución se logran rendimientos proporcionalmente mayores.

20. En segundo lugar, el contenido de hierro que se presenta en el medio de cementación, así como también el equivalente de reducción que corresponde a los componentes menos nobles (Co, Ni, Mo, etc.), están prácticamente disponibles sin gasto alguno, ya que corrientemente se valoriza (después de haber hecho las deducciones correspondientes), sóloamente la cantidad de metales no férreos en los citados desperdicios.

25. En tercer lugar, el ajuste elegido según la invención del granulado del medio de cementación permite (según composición y tamaño del granulado) un efecto óptimo de cementación con respecto a la velocidad de reacción, selectividad e integridad de reacción.

30.



Esto permite altos rendimientos con respecto al espacio y tiempo con aparatos de dimensiones pequeñas y cargas elevadas así como la posibilidad de efectuar un proceso continuo y automáticamente gobernado.

5.

N O T A

10. 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 se hace constar que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Alemania, con fecha 15 de noviembre de 1968, nº P 18 09 147.9, acogiéndose 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 cementación de cobre a partir de soluciones complejas acuosas; caracterizándose por lo siguiente:

20.

1.- Procedimiento para la cementación de cobre a partir de soluciones complejas acuosas, que contienen metales no férreos, tal como lejías procedentes del tratamiento de piritas por tostación clorante y/o sulfatante, caracterizado porque como medio de cementación se utilizan principalmente aquéllas aleaciones metálicas, materias previas, residuos, desperdicios ó productos siderúrgicos de desperdicio, tales como desperdicios que contienen metal, residuos de fusión ó fundición, lodos ó similares, que contienen además de hierro valiosos metales no férreos, tales como Cu, Co, Ni,

30.

373524



Mo, Ag, Au, y otros en cualquier concentración y condición, preferentemente aquéllos que se presentan ya en la solución a cementar, diluyéndose en la separación del cobre entonces los metales menos nobles en comparación con el cobre y quedándose en el cementado de cobre los metales más nobles.

5.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio de cementación se aplica en forma granulada de la fusión y se ajusta en la granulación el espectro de tamaño de granulado tanto más fino cuanto menor sea la diferencia electroquímica del potencial del medio de cementación frente al electrodo de hidrógeno normal.

10.

3.- Procedimiento para la cementación de cobre a partir de soluciones complejas acuosas; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

15.

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

Madrid,

DULSBURGER KUPFERHUTTE.

GOMEZ A EDO Y MOUET
a. p. Firmado: F. Hernández Ruiz