

386735

P.- 46.491

386735

22 DIC. 1958



Memoria descriptiva

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I. P. C.
CLASE <u>C22</u>
SUBCLASE <u>B</u>

para solicitar PATENTE DE INVENCION

por 20 años

a nombre de BOLIDEN AKTIEBOLAG

entidad / ~~de nacionalidad~~ sueca

con domicilio en Sturegatan 22, Estocolmo, Suecia

por: "UN METODO PARA SEPARAR ANTIMONIO"
(Clase Internacional C22b)

386735

22010.375



La presente Invención se refiere a un método -
para separar antimonio de un material que comprende, por
lo menos, una de las sustancias cobre y sulfuro de cobre.

5 En la fabricación de cobre de alta calidad, por
ejemplo para su uso en instrumentos eléctricos, es nece-
sario emplear una etapa de refinado electrolítico, al ob-
jeto de obtener el grado imprescindible de pureza del co-
bre. Los ánodos utilizados en la electrólisis tienen un
10 contenido en cobre entre 98,0 - 99,5 % de Cu y de 2,0 a
0,5% de impurezas, aislándose, sustancialmente, estas im-
purezas durante el proceso real de electrólisis. El tipo
y cantidad de impurezas presentes en el cobre que ha de
refinarse electrolíticamente, juega un papel importante
15 en el intento de obtener una electrólisis exenta de dificul-
tades. Se fijan, a este respecto, límites rigurosos so-
bre determinadas impurezas, si bien se permite una mayor
tolerancia respecto a otras impurezas. Por tanto, puede
ser necesario refinar previamente el ánodo de cobre para
que no sean excedidos los límites permitidos.

20 El antimonio es un metal que tiene un efecto
especialmente perjudicial sobre la calidad del cobre re-
finado por electrólisis y se han realizado tentativas en-
caminadas a reducir la cantidad de antimonio en tal cobre,
hasta un contenido de 1 gramo/tonelada, a lo sumo. Si el
25 tanto por ciento de antimonio en el ánodo de cobre es
demasiado elevado, por ejemplo mas de 350 gramos/tonelada,
se forma, durante la electrólisis, un lodo flotante de
antimonio, arsénico y, en determinados casos, bismuto,
que es capaz de infectar el cátodo de cobre, de manera que,
por élllo, los límites de tolerancia fijados para la presen

30
21.12.70

386735

22016



5 cia de antimonio en el cobre refinado electrolíticamente, se exceden, comprometiendo por tal motivo la calidad del cobre. Además, este lodo flotante es capaz, asimismo, de ocasionar crecimientos en el cátodo, que pueden originar corto circuitos entre el ánodo y el cátodo, dando como resultado un rendimiento de corriente disminido.

10 El antimonio no puede eliminarse, por lo general, de minerales de cobre que contienen antimonio mediante procesos de enriquecimiento, ya que en la mayoría de los minerales de cobre que contienen antimonio, el antimonio está enlazado químicamente al cobre. Una separación extensa de antimonio mediante procesos de enriquecimiento, da como resultado, pérdidas de cobre que son demasiado elevadas para hacer que tales procedimientos sean comercialmente realizables. Al objeto de disminuir el contenido en antimonio de productos de cobre, ha sido necesario, hasta la fecha, seleccionar materiales crudos, de contenido en antimonio restringido, o utilizar diversos procedimientos metalúrgicos que solamente proporcionan una purificación limitada de antimonio. Un gran número de menas que no pueden tratarse económicamente bajo las condiciones presentes hoy en día, podrían ser accesibles para la producción de cobre de alta calidad, si se idearan métodos mas eficaces para la purificación del antimonio.

15

20

25

30 Con las técnicas habitualmente utilizadas, el cobre se somete a un proceso de refinado previo, antes de ser refinado electrolíticamente, incluyendo el proceso de refinado previo un cierto número de etapas de tratamiento metalúrgico, tales como tostación, fusión de la

21.12.70

386735

22410



5 mata y conversión. Cada etapa del proceso de refinado -
puede utilizarse para eliminar un cierto porcentaje de
antimonio. En la etapa de tostación, el antimonio se eli-
mina por volatilización, aunque la expulsión de antimonio
rara vez excede, aproximadamente, del 20% del contenido
de antimonio total.

10 Se carga al proceso un compuesto que forma es-
coria, normalmente dióxido de silicio, mientras los produ-
tos tostados se encuentran fundidos, con lo que se forman
una escoria y una mata que contienen practicamente la to-
talidad del cobre presente en el material cargado.

15 Al fundir los productos de cobres tostados, -
generalmente denominado fusión de la mata, el contenido
en antimonio se distribuye entre las fases de escoria y
de mata. No es posible, económicamente, influir sobre es-
ta distribución en una extensión grande, por ejemplo va-
riando la composición o cantidad de la escoria.

20 Seguidamente a la separación de la fase de es-
coria, la mata se transporta en estado fundido a un con-
vertidor, donde se oxida con aire o aire enriquecido con
oxígeno gaseoso, formando, sustancialmente, metal de co-
bre, dióxido de azufre y óxidos de hierro. Los óxidos de
hierro se convierten, simultáneamente, en escoria aña-
diendo arena silícica.

25 El tratamiento de oxidación, relativamente lar-
go, en el convertidor es, en si mismo, un metodo eficaz
de refinado de cobre, aunque dista mucho de ser suficien-
te respecto a purificar el cobre de antimonio.

30 Se han hecho varias propuestas para disminuir
el contenido en antimonio en el producto obtenido en el

21.12.70

386735

22 DIC



convertidor (el cobre blister), que incluyen métodos de
tratamiento que utilizan una escoria sólida o líquida. Por
ejemplo, se ha propuesto utilizar álcali (soda) como el
constituyente principal en las escorias de refinado, con
5 lo que los óxidos de antimonio se disuelven en la escoria
con mayor facilidad, proporcionando, con éllo, un efecto
de refinado ligeramente mejorado. El tratamiento con álca-
li es bien conocido y se emplea generalmente. El tratamien-
to de cobre blister con CaO ha sido propuesto, también, como
10 puede verse, por ejemplo, en la Patente Alemana N° 1.137.223.
Estos métodos de refinado tienen la desventaja de que el
efecto proporcionado por ellos dependen, principalmente,
del contacto directo entre las superficies de las fases
baño metálico-baño de escoria y/o escoria sólida. Aún cuan-
15 do el equilibrio metalúrgico según la Patente Alemana ci-
tada, indica un buen efecto de refinado, en la práctica
existen serias dificultades para obtener la velocidad de
reacción necesaria.

Estas desventajas se eliminan por medio de la
20 presente Invención, en la que se adiciona al sulfuro de
cobre o cobre, fundidos, hierro oxidable o compuestos de
hierro oxidables, que son solubles en cobre o sulfuro de
cobre fundidos, y que tienen un bajo contenido en antimo-
nio, despues de lo cual el hierro disuelto se aísla, de
25 manera convencional, desde la masa en fusión por oxidación
parcial, con aire o aire enriquecido con oxígeno gaseoso.
Son ejemplos de compuestos de hierro oxidables adecuados,
las piritas y la pirrotita. Estos compuestos de cargan
al proceso, adecuadamente, en forma granulada.

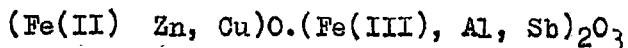
30 Se ha establecido, experimentalmente, con respec

21.12.70



to a la conversión de cobre que la conversión de antimonio desde la mata de cobre, el sulfuro de cobre o el metal de cobre, en escoria, está directamente relacionada con la oxidación de hierro en la mata y la fusión del metal.

5 Al convertir una mata de cobre que contienen antimonio, la mayor parte del contenido en antimonio pasa desde el cobre, y se asienta de nuevo en la escoria del convertidor. Estudiando las fases de la solidificación de la escoria de convertidor, entre otras en micro-pruebas, se ha esta-
10 blecido que el antimonio se encuentra presente en forma oxidada y, junto con otros constituyentes, forma minerales que tienen estructura de espinela. Estos minerales comprenden principalmente óxidos de hierro tales como magnetita, en los que el hierro trivalente ha sido parcialmen-
15 te sustituido con antimonio trivalente. Una fórmula general para la escoria de convertidor (espinela de magnetita) es:



20 en la que tanto el cobre como el antimonio se encuentran presentes en pequeñas concentraciones.

El contenido en antimonio de escorias de convertidor que tienen diferentes cantidades de magnetita, fué establecido experimentalmente y los resultados se muestran en la Tabla que figura a continuación:

25	Contenido en magnetita	Contenido en antimonio
	11,2	0,10
	21,3	0,19
	46,7	0,55

30 Esto confirma la suposición de que existe un fuerte enlace químico entre hierro y antimonio en forma

21.12.70

386735

22 DIC. 19



oxidada. Siguiendo cuidadosamente el proceso de conversión de cobre, se estableció claramente que el grado de transferencia del antimonio desde la mata de cobre y del metal de cobre, a la escoria, está directamente relacionada con la oxidación de hierro en la mata de cobre.

5

En la oxidación de la masa fundida, el contenido en hierro se oxida prácticamente en su totalidad antes de que se oxiden cantidades apreciables de cobre. En ambientes sulfurosos, es decir, cuando el proceso de refinado ha de ser llevado a cabo con masas fundidas de matas, el azufre procedente de los sulfuros se oxida paralelamente al hierro y se disminuye el grado de formación de escoria con un suministro constante de oxidante al sistema. Una vez oxidado, el óxido de hierro flota en la superficie, soportando el antimonio aislado. Después, el óxido de hierro se recoge mecánicamente desde la superficie de la masa fundida de cobre o, después de formar escoria con ácido silícico, se decanta en forma líquida.

10

15

20

25

30

El método de refinado descrito, en el que se cargan al sistema de refinado hierro o compuestos de hierro que poseen un bajo contenido en antimonio, se lleva a cabo, de manera adecuada, en asociación con los procedimientos de conversión de cobre y en un convertidor de cobre, aunque, como es lógico, puede llevarse a cabo en otros tipos de hornos, tales como, por ejemplo, hornos de llama u hornos rotatorios. Chatarra de hierro, chatarra de hierro-cobre, y sulfuros de hierro o calcopirita, son ejemplos de aditivos de hierro adecuados, exentos o sustancialmente exentos de antimonio, que pueden cargarse al sistema. El más eficaz de éstos, respecto a la se-

21.12.70

386735

22410



paración de antimonio es, naturalmente, la chatarra de
hierro, mientras que el menos eficaz es la calcopirita,
aun cuando al emplear chatarra de hierro y sulfuro de hi-
erro el periodo de conversión se alarga sin aumentar la
5 producción de cobre.

Son oxidantes adecuados el oxígeno del aire o
el aire enriquecido con oxígeno. El oxígeno se introduce,
preferentemente, por debajo de la superficie del baño, o
bien por medio de toberas o de una lanza.

10 A continuación se ilustra la Invención con re-
ferencia al ejemplo siguiente, único.

Ejemplo.-

En un convertidor de cobre que se cargó con ma-
ta que contenía 35% de cobre y 0,14 % de antimonio, el
15 sulfuro de cobre, después de insuflar la mata, contenía
0,04 % de antimonio. Al objeto de reducir adicionalmente
el contenido en antimonio, se añadió FeS granulado, en la
proporción de 6% de la cantidad de cobre, y, después de
oxidar la cantidad de FeS cargada a FeO y Fe₃O₄, el conte-
20 nido en antimonio en el cobre insuflado había descendido
a 0,02%. Otras cargas que tenían el mismo material de -
partida y que se trataron de la misma manera, aunque care-
cieron de las adiciones de FeS, contenían, despues de in-
suflar vivamente, 0,035 - 0,040% de Sb. Con un ensayo
25 posterior, se trató sulfuro de cobre en el mismo conver-
tidor, con una mata de bajo contenido en cobre y bajo -
contenido en antimonio. La carga de sulfuro de cobre, 130
toneladas aproximadamente, se trató con 10 toneladas de
mata. El contenido en antimonio disminuyó, con éllo, -
30 desde 0,06% a 0,03% en el cobre insuflado vivamente. El

21.12.70

386735

22 DIC. 1970



contenido en antimonio, sin la adición de mata de bajo contenido en cobre, fué de 0,045 % despues de insuflar vivamente.

5 Resulta evidente, según el ejemplo, que el método de la presente Invención permite reducir considerablemente el contenido de antimonio en el cobre producido y que esta reducción permite servirse de un material rico en antimonio, sin el riesgo de que el contenido en antimonio pueda perjudicar a la calidad del producto.

10 La presente solicitud, que corresponde a la - presentada en Suecia, el 23 de Diciembre de 1969, bajo el Nº 17828/69, se acoge a los beneficios del Artículo - 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

REIVINDICACIONES

20 Los puntos de invención propia y nueva, que - se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

25 1.- Un método para separar antimonio de un material que comprende, por lo menos, una de las sustancias cobre y sulfuro de cobre, que se caracteriza por añadir al material en estado fundido, hierro oxidable o compuestos de hierro oxidables que son solubles en cobre o sulfuro de cobre, fundidos, y tienen un contenido bajo en
30 antimonio, despues de lo cual el hierro disuelto se -

21.12.70

MLE



aisla del fundido mediante oxidación parcial, siendo el antimonio, a la vez, oxidado y enlazado al óxido de hierro, que forma una fase insoluble separada en el fundido.

5.- Un método, según la Reivindicación 1, que se caracteriza por añadir hierro en forma de hierro metálico, por ejemplo, chatarra de hierro.

3.- Un método, según la Reivindicación 1, que se caracteriza por añadir hierro en forma de chatarra de hierro y cobre.

10.- Un método, según la Reivindicación 1, que se caracteriza por añadir hierro en forma de sulfuros de hierro, por ejemplo, pirritas, o pirrotita.

15.- Un método, según la Reivindicación 1, que se caracteriza por añadir hierro en forma de calcopirita, por ejemplo un concentrado.

6.- Un método, según las Reivindicaciones 4 ó 5, que se caracteriza por granular los sulfuros antes de ser cargados.

20.- Un método, según la Reivindicación 1, que se caracteriza por efectuar el método en un convertidor de cobre.

8.- Un método, según la Reivindicación 1, que se caracteriza por llevar a cabo la oxidación con aire oxigenado o con aire enriquecido con oxígeno.

25.- Un método para separar antimonio.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

16.1.71

ME

386735

22 DIC



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

Madrid 22 DIC. 1910

P.A.

Alberto de Eizabur.
Por Foma

ME

21.1270
MSG