

408574

P.- 52.581

25 A



Case NY-3585-F ICB

(SDG)

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

a nombre de THE INTERNATIONAL NICKEL COMPANY OF CANADA,
LIMITED

entidad canadiense

Int. Cl.:	C 22 B

con domicilio en Copper Cliff, Provincia de Ontario,
Canadá.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA REFINAR COBRE METALICO"

(Clase Internacional C22b)

22.4.75

- 1 -

408574

25 MAR. 1975



5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la refinación de cobre, y particularmente para refinar cobre precipitado en una solución, y más particularmente a la refinación de precipitados de cobre metálico mediante técnicas pirometalúrgicas.

10 Se separa de la solución cobre en cáscara, el cobre precipitado en hierro metálico de soluciones de proceso ácido, y puede tratarse mediante técnicas de separación magnética y/o clasificación para proveer cobre en cáscara concentrado. El cobre en cáscara, ya sea concentrado o no, se ha considerado un producto intermediario ya sea recirculándose a las operaciones de fundido o agregándose en pequeñas cantidades a electrolitos de cobre en operaciones de electro-refinación. El empleo de cobre en cáscara como producto intermediario grava la capacidad de fusión o de electro-refinación sin los beneficios correspondientes que se efectúan por lo tanto.

20 Pueden también obtenerse precipitados de cobre metálico mediante reducción con hidrógeno de soluciones de procesado que contienen cobre, a presiones elevadas de 24.5 Kg/cm^2 a 290°C . Estos polvos se encuentran generalmente divididos finamente y contienen hasta aproximadamente 0.1% de azufre y 0.01% de hierro.

408574 25 FEB. 1975



Se ha sugerido que el cobre en cáscara se trate mediante técnicas de clasificación y separación magnética para proveer cobre en cáscara de por lo menos una calidad de ánodo. La definición propia de este producto implica que se requieren operaciones ulteriores de electro-refinación. Después de la electro-refinación, el material tendría que ser procesado ulteriormente para producir cobre en forma utilizable. De esta manera, después de que se concentra el cobre en cáscara mediante técnicas de clasificación y separación magnética, debe fundirse para formar ánodos que sean electro-refinados a cátodos que eventualmente se funden para producir formas comerciales de cobre.

Se ha descubierto ahora, que el cobre en cáscara puede piro-refinarse mediante un tratamiento especial de presión inferior a la atmosférica, de dos etapas, después del cual puede desoxidarse y moldearse el cobre.

De conformidad con la invención, se provee un procedimiento para refinar cobre metálico, que contiene hasta 5% de hierro, hasta 10% de oxígeno, hasta 1% de azufre y por lo menos una impureza volátil la cual es arsénico, bismuto, plomo, selenio, telurio, estaño o zinc, en donde el cobre metálico se funde en una atmósfera que contiene oxígeno libre para escorificar el hierro y para

408574

25 JUL 1964



5 formar un baño de cobre que contiene impurezas, estando
el contenido de oxígeno por lo menos en exceso del con-
tenido de azufre sin formar una fase separada de óxido
cuproso, la escoria se separa del baño de cobre, se ha-
ce pasar un gas de purga el cual puede contener oxígeno
10 libre, a través del baño de cobre, mientras se mantiene
el baño a una presión inferior a la atmosférica, infe-
rior a 0.01 atmósferas, hasta que el contenido de azufre
es menor que 0.001%, el gas de purga se termina y la pre-
sión anterior del baño de cobre se hace descender a me-
nos de 0.002 atmósferas para evaporar la impureza volá-
til, el baño de cobre se desoxida y después se moldea el
cobre.

15 De esta manera, el cobre metálico que contiene
hasta aproximadamente 1% de hierro, hasta aproximadamente
10% de oxígeno, hasta aproximadamente 1% de azufre y por lo
menos una impureza volátil seleccionada del grupo que con-
siste de arsénico, bismuto, plomo, selenio, telurio, estaño
y zinc después de cualquier tratamiento de beneficio prelimi-
20 nar, se funde en una atmósfera que contiene oxígeno libre pa-
ra escorificar el hierro y para formar un baño de cobre que
contiene azufre y oxígeno, estando el contenido de oxígeno
por lo menos en exceso con respecto al contenido de azu-
fre, sin producir una fase separada de óxido cuproso, y
25 por lo menos otra impureza volátil seleccionada del gru-

408574

25



po que consiste de arsénico, bismuto, plomo, selenio, telurio, estaño y zinc. Después de separar la escoria del baño de cobre, se hace pasar un gas de purga el cual puede contener oxígeno libre, a través del baño de cobre, mientras que el baño se mantiene a una presión inferior a la atmosférica de menos de aproximadamente 0.001 atmósferas para disminuir rápidamente el contenido de azufre a menos de aproximadamente 0.001%. En este momento, el baño de cobre de una sola fase contiene por lo menos aproximadamente 0.1% de oxígeno. El flujo del gas de purga se termina después de que se hace descender el contenido de azufre del baño de cobre a menos de aproximadamente 0.001%, y el baño se somete a presiones inferiores a la atmosférica de menos de aproximadamente 0.002 atmósferas para una refinación ulterior mediante la evaporación de por lo menos una impureza seleccionada del grupo que consiste de arsénico, bismuto, plomo, selenio, telurio, estaño y zinc, del baño. El baño de cobre se desoxida después. Antes del moldeo, el baño de cobre puede tratarse opcionalmente con fósforo para producir cobre exento de oxígeno.

Según se anotó en la presente con anterioridad, el cobre en cáscara se produce mediante la precipitación de cobre de las soluciones de procesado ácido en el hierro metálico. Si el hierro utilizado como preci



pitado es grueso o macizo el cobre precipitado reviste eventualmente la superficie total del hierro y la reacción entra en un paro completo. A medida que disminuye el tamaño de partícula del hierro metálico utilizado en el cobre de precipitación, también disminuye el contenido de hierro del cobre en cáscara. Cuando se emplean partículas de hierro metálico gruesas para la precipitación del cobre, el cobre en cáscara puede tratarse mediante técnicas de clasificación y/o separación magnética para concentrar el cobre, de manera que contendrá menos de aproximadamente 3% de hierro y más de aproximadamente 90% de cobre. De esta manera, como una modalidad ventajosa de la presente invención, el cobre en cáscara se trata inicialmente mediante técnicas de clasificación y/o técnicas de separación magnética, para proveer cobre en cáscara concentrado.

Puede tratarse por el procedimiento de conformidad con la presente invención, cualquier precipitado de cobre metálico que contenga hasta aproximadamente 5% de hierro, hasta aproximadamente 1% de azufre, hasta aproximadamente 10% de oxígeno, hasta aproximadamente 0.1% de arsénico, hasta aproximadamente 0.1% de bismuto, hasta aproximadamente 0.1% de plomo, hasta aproximadamente 0.001% de selenio, hasta aproximadamente 0.01% de telurio, hasta aproximadamente 0.1% de estaño y hasta aproximadamente 0.1%

408574

25 A3



de zinc. Según se anotó en la presente con anterioridad,
el cobre en cáscara puede concentrarse ventajosamente
mediante técnicas de clasificación y separación magnéti
ca. Dicho cobre en cáscara concentrado puede contener
5 hasta aproximadamente 3% de hierro, hasta aproximadamen
te 1% de azufre, hasta aproximadamente 10% de oxígeno,
hasta aproximadamente 0.1% de arsénico, hasta aproximada
mente 0.1% de bismuto, hasta aproximadamente 0.1% de plo
mo, hasta aproximadamente 0.01% de selenio, hasta aproxi
10 madamente 0.01% de telurio, hasta aproximadamente 0.1%
de estaño y hasta aproximadamente 0.1% de zinc. El pol-
vo de cobre producido mediante precipitación con hidró-
geno de soluciones de procesado, y que contiene hasta
aproximadamente 0.5% de azufre, 0.01% de hierro y arséni
15 co, bismuto, plomo, selenio, telurio, estaño y zinc, den
tro de las escalas especificadas en la presente con an-
terioridad, puede tratarse también mediante el procedi-
miento de conformidad con la presente invención. Se nota
que, excepto en donde se establece expresamente de otra
20 manera, las composiciones sólidas y líquidas dadas en la
presente están en una base en peso y las composiciones
gaseosas están en una base volumétrica.

Si el precipitado de cobre metálico con-
tiene más de aproximadamente 2% de oxígeno, el cobre en
25 cáscara se trata con un reductor durante el tiempo de fu

22.4.75

408574

25 FEB 1953



sión para disminuir el contenido de oxígeno, para evitar la formación de una fase inmiscible de óxido cuproso que es altamente corrosivo para los materiales refractarios del horno, y para disminuir a un mínimo las pérdidas de cobre a la escoria que contiene hierro. El precipitado de cobre, ya sea concentrado o no, se mezcla ventajosamente con un reductor carbonoso, correlacionándose la cantidad del reductor carbonoso con los contenidos de hierro y azufre del precipitado de cobre, de manera que el contenido de oxígeno final del baño de cobre, después de la fusión, está por lo menos en exceso del contenido de azufre y es menor que aquel que produciría una fase de óxido cuproso, inmiscible, separada. El reductor carbonoso puede ser ya sea líquido o sólido.

La cantidad de reductor carbonoso agregada al precipitado de cobre metálico, depende de los contenidos de hierro y oxígeno del precipitado de cobre. Las adiciones del reductor carbonoso se controlan de manera que el reductor carbonoso, el azufre y el hierro sean efectivos para la producción de cobre fundido que tiene un contenido de oxígeno inferior a aproximadamente 1.5%. En la mayor parte de los casos, la cantidad de reductor carbonoso agregado al precipitado de cobre está entre aproximadamente 0.5% y 5%, con base en el peso del cobre en cáscara, para asegurar que el contenido de oxígeno del cobre fundido sea

408574

25 ADR.



inferior a aproximadamente 1.5%. El contenido de oxígeno por supuesto, puede controlarse mediante fusión en una atmósfera que reduzca a óxido cuproso.

5 Los precipitados de cobre tienen generalmente una distribución substancial de partículas más finas que una malla de menos 325, las cuales por calentamiento provocarán la desintegración a polvo con las pérdidas concomitantes del metal. Los precipitados de co
10 bre finamente dividido pueden también presentar problemas de manejo de materiales y pueden hacer a la operación de fusión menos eficiente cuando se utilizan hornos de inducción. Por lo tanto, es ventajoso formar aglo
15 merados de la mezcla de los precipitados de cobre y el reductor carbonoso, mediante técnicas convencionales. La mezcla de los precipitados de cobre y el reductor carbonoso se conforma a bolas, mediante técnicas conocidas de formación de bolas, o a briquetas, mediante operaciones de prensado convencionales. Independientemente de la for
20 ma en la que se aglomera la mezcla de cobre en cáscara y reductor carbonoso, los aglomerados deben tener tamaño de partícula con una dimensión mínima de por lo menos aproximadamente 0.1 mm. y, ventajosamente, por lo menos de aproximadamente 20 mm. a fin de disminuir a un mínimo los problemas de desintegración en polvo, manejo de
25 materiales y una fusión menos eficiente.

408574

25



El precipitado de cobre, ya sea aglomerado o no, se funde para proveer un baño de cobre y una espuma de flotación que contiene óxido de hierro. A fin de permitir la separación rápida de la espuma de óxido de hierro y de facilitar la separación de impurezas subsecuente, la mezcla de cobre en cáscara y reductor carbonoso se calienta a una temperatura de cuando menos aproximadamente 1200°C., y ventajosamente a una temperatura entre aproximadamente 1250°C. y 1400°C. A temperaturas dentro de la escala anterior, el cobre fundido es lo suficientemente líquido para permitir que el óxido de hierro formado en el cobre se eleve rápidamente a la superficie del baño en donde se separa el óxido de hierro como una espuma sólida. La separación eficiente y substancialmente completa de la espuma de óxido de hierro del baño, es una modalidad ventajosa de la presente invención, debido a que la separación de la espuma de óxido de hierro facilita los tratamientos subsecuentes de refinación y des-sulfuración a una presión inferior a la atmosférica. Son también efectivas las temperaturas más elevadas para incrementar la cinética de la des-sulfuración y otras reacciones de refinación subsecuentes.

Después de que se ha hecho descender el contenido de hierro del baño de cobre, a menos de aproximadamente 0.01% y se ha separado del baño la espuma de

408574 25 FEB 1955



5 óxido de hierro, el baño se somete a presiones inferiores a la atmosférica, por debajo de aproximadamente 0.01 atmósferas de mercurio, y ventajosamente entre aproximadamente 0.001 atmósferas de mercurio y 0.0002 atmósferas de mercurio, mientras se hace pasar un gas de purga, el cual puede contener oxígeno libre a través del baño, para hacer descender el contenido de azufre del baño a menos de aproximadamente 0.001%, y ventajosamente a menos de aproximadamente 0.0005%. La des-sulfuración es muy rápida a presiones inferiores a la atmosférica, pero se incrementa sorprendentemente el régimen de des-sulfuración mediante el paso de un gas de purga a través de la fusión, mientras la fusión se mantiene bajo presiones inferiores a la atmosférica. Se cree, aunque la invención no está limitada a éstos, que las burbujas del gas inerte que pasa a través de la fusión, vencen las energías elevadas requeridas para nuclear las burbujas de dióxido de azufre, establecen una gran diferencia en el potencial químico entre el dióxido de azufre en la burbuja y el dióxido de azufre disuelto en el baño y agitan vigorosamente el baño para disminuir a un mínimo los gradientes de concentración en el mismo. El gas de purga es por lo menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de nitrógeno, argón, aire, dióxido de carbono y oxígeno. En la mayoría de los casos se emplean re-

10

15

20

25



gímenes de flujo de gas entre aproximadamente 0.027 y 0.54 metros cúbicos por hora, por cada 0.09 metros cuadrados del área de la superficie del baño, a fin de realizar todas las ventajas derivadas del purgado y de la agitación con gas, mientras se disminuyen a un mí
5 no los requerimientos del aparato.

Si el baño de cobre no contiene suficiente oxígeno para eliminar azufre como dióxido de azu
fre y para proveer un contenido de oxígeno entre aproxi
10 madamente 0.1% y 1.5% después de la des-sulfuración, de
be agregarse algo de oxígeno adicional al baño. Este puede lograrse limpiando el baño con un chorro de aire u oxígeno, o agregando polvo de cobre oxidado al baño.

La des-sulfuración se conduce ventajosa-
15 mente a presionar inferiores a la atmosférica, de menos de aproximadamente 0.01 atmósferas y ventajosamente entre aproximadamente 0.001 atmósferas y 0.0002 atmósfe-
ras. Dentro de esta escala, la des-sulfuración tiene lugar a regímenes comercialmente atractivos sin exigencias
20 indebidas en el equipo de vacío. A presiones inferiores a la atmosférica más elevadas, el régimen de des-sulfura
ción en contenidos de azufre inferiores a aproximadamen-
te 0.001% no es comercialmente atractivo, aunque el em-
pleo de presiones inferiores acarrearía el empleo de
25 equipo costoso, complejo y de alta capacidad para mante-

40857425 ABR. 1975



ner dichas bajas presiones, particularmente cuando se purga con un gas inerte.

5 Cuando el contenido de azufre se ha disminuido a niveles predeterminados, v.gr. a menos de aproximadamente 0.001% o aun a menos de aproximadamente .0005%, se termina la purga con gas y se empieza la refinación final para disminuir el nivel de por lo menos una impureza seleccionada del grupo que consiste de arsénico, bismuto, plomo, selenio, telurio, estaño

10 y zinc. El contenido de oxígeno del baño se ajusta a entre aproximadamente 0.1% y 1.5% y el baño de cobre se somete a una presión inferior a la atmosférica de menos de aproximadamente 0.0002 atmósferas, ventajosamente de menos de aproximadamente 0.0001 atmósferas para refinar adicionalmente el baño mediante la evaporación de por lo menos una impureza seleccionada del grupo que consiste de arsénico, bismuto, plomo, selenio,

15 telurio, estaño y zinc. La fusión de cobre, durante esta etapa, se mantiene mecánica o inductivamente en un estado de turbulencia para facilitar la evaporación de cualquiera de las impurezas anteriores. Aunque podría suministrarse una agitación vigorosa mediante el paso de un gas inerte a través de la fusión, se ha encontrado que las presiones inferiores a la atmosférica más

20 bajas, obtenibles en ausencia de un gas inerte, son

25



más efectivas en la eliminación de las impurezas anteriores de lo que lo son los efectos globales del gas inerte que pasa a través de la fusión. De esta manera, la operación de refinaciones efectiva para disminuir los contenidos de arsénico, bismuto, plomo, estaño y zinc, a menos de aproximadamente 0.001% mientras que los contenidos de selenio y telurio son de por lo menos la mitad.

El baño de cobre, después de la refinación, contiene entre aproximadamente 0.1% y 1.5% de oxígeno, y se desoxida ventajosamente antes del moldeo. Puede efectuarse una desoxidación por lo menos parcial, haciendo pasar un gas de reducción tal como hidrógeno, monóxido de carbono, gas natural o propano a través del baño de cobre. El paso de un gas de reducción a través del baño de cobre trabaja razonablemente bien; sin embargo, se ha encontrado sorprendentemente que a medida que el contenido de oxígeno se aproxima a aproximadamente 0.005%, es cinéticamente más efectivo para reducir el contenido de oxígeno, un reductor sólido tal como coque o carbón sólido. Por lo tanto, se agrega un reductor sólido al baño de cobre, ya sea durante el tratamiento de desoxidación total o durante las últimas etapas del mismo, esto es, cuando el contenido de oxígeno del baño desciende a aproximadamente 0.05% o

408574

25 ABR



menos, para disminuir el contenido de oxígeno a aproximadamente 0.01% ventajosamente a aproximadamente 0.005%. Si se desea exento de oxígeno, la fusión de cobre puede opcionalmente desoxidarse en forma completa mediante adiciones de fósforo a la misma. El tratamiento de desoxidación con carbón sólido se conduce ventajosamente a presiones inferiores a la atmosférica, menores que aproximadamente 0.01 atmósferas, v.gr. entre aproximadamente 0.005 atmósferas y 0.0005 atmósferas. Durante la desoxidación, el baño se mantiene en un estado de turbulencia mediante el purgado con un gas no oxidante, v.gr. un gas inerte o reductor. Se emplean ventajosamente gases inertes tales como nitrógeno o argón, como gases de purga, para disminuir a un mínimo los problemas asociados con el hidrógeno disuelto en contenidos bajos de oxígeno. Cuando se desoxida a presiones inferiores a la atmosférica, se emplean regímenes de flujo de gas de purga entre aproximadamente 0.027 y 0.54 metros cúbicos estándar por hora por cada 0.09 metros cuadrados de área de la superficie del baño, para proveer la turbulencia requerida, sin gravar indebidamente el equipo de vacío. Puede emplearse una amplia escala de regímenes de flujo de gas de purga cuando se desoxida a presiones ambiente, en cuanto se agite adecuadamente el baño de cobre. Después de la desoxidación, la fusión



de cobre se moldea a las formas comerciales.

El baño de cobre se desulfura, se refina y se desoxida a temperaturas de aproximadamente 1200°C., y ventajosamente a temperaturas entre aproximadamente 1250°C. y 1400°C. para asegurar la des-sulfuración, refinación y desoxidación rápidas y substancialmente completas. Las diversas operaciones pueden conducirse en cualquier tipo de horno, pero se ha encontrado ventajoso emplear hornos de inducción para tomar ventaja del efecto de agitación de estos hornos. Los hornos de inducción tienen la ventaja adicional de eliminar completamente la posibilidad de contaminación del cobre por los productos de combustión del combustible. Una ventaja aun adicional de los hornos de inducción es que pueden equiparse fácilmente con un equipo de vacío apropiado.

Los siguientes ejemplos ilustran los resultados que pueden obtenerse mediante la práctica de la presente invención:

20

EJEMPLO I

25

El cobre en cáscara, el cual se ha derivado de la precipitación de cobre de las soluciones de lixiviación de sulfato sobre latas desestañadas, trituradas, y que contuvo 0.07% de azufre, 6% de oxígeno, 1.2% de hierro, 0.029% de arsénico, 0.038% de plomo,



0.0023% de selenio, 0.0007% de telurio y cantidades me-
nores de óxido de calcio, sílice y alúmina, se fundió
en aire en un horno de inducción, el cual horno estuvo
equipado con una unidad de vacío, para escorificar el
5 hierro, el óxido de calcio, la sílice y la alúmina, y
para formar un baño de cobre, el cual contuvo 0.01% de
hierro, 0.30% de azufre y 1.49% de oxígeno. La superfi-
cie del baño se limpió de la escoria y la presión den-
tro de la unidad de vacío se hizo descender después a
10 0.0003 atmósferas mientras se hace pasar nitrógeno a un
régimen de 0.40 metros cúbicos estándar por hora por ca-
da 0.09 metros cuadrados del área de la superficie del
baño, a través del baño para descender el contenido de
azufre a 0.0005%. Se termina después el purgado del ba-
15 ño con nitrógeno y la presión dentro del horno se dismi-
nuye a 0.0001 atmósferas para refinar ulteriormente el
baño. Durante esta etapa de la operación de refinación,
se disminuyen los niveles de arsénico, plomo, selenio y
telurio a 0.01%, menos de 0.002%, 0.001% y 0.0003%, res-
20 pectivamente. Se agrega después carbón al baño, y el ba-
ño se purga nuevamente con nitrógeno a un régimen de flu-
jo de 0.42 metros cúbicos estándar por cada 0.09 metros
cuadrados de superficie de la fusión por hora, para dis-
minuir el contenido de oxígeno del baño a 0.02%. El baño
25 se moldea después.

408574 25 ABR



EJEMPLO II

Este ejemplo confirma que el cobre fundido se des-sulfura más rápidamente mediante un tratamiento simultáneo de purga con gas inerte y vacío que mediante un tratamiento de vacío sólo, aun con presiones de la décima parte o menos de aquellas empleadas con una purga de gas inerte. Se establecieron dos baños de cobre, conteniendo uno 1.2% de oxígeno y 120 partes por millón (ppm) de azufre y la otra conteniendo 0.95% de oxígeno y 100 ppm de azufre, calentando cobre en cáscara a 1260°C. El baño, que contiene inicialmente 120 ppm de azufre se sometió simultáneamente a presiones inferiores a la atmosférica y a una purga de nitrógeno, a un régimen de aproximadamente 0.40 metros cúbicos estándar por cada 0.09 metros cuadrados de fusión superficial por hora. Se estableció rápidamente sobre el baño una presión de equilibrio entre aproximadamente 200 micras y 250 micras, y el contenido de azufre se hizo descender a menos de una parte por millón en aproximadamente 1 hora. Se muestran en el cuadro Ia el contenido de azufre y la presión sobre el baño en tiempos diversos. El baño de cobre, que contiene 100 ppm de azufre se sometió a dichas presiones inferiores a la atmosférica de entre aproximadamente 15 y 32 micras, y el contenido de azufre del baño se midió a diversos intervalos mostrán-

408574

25 A30



5 dose los resultados en el cuadro 1b. Sin la purga de nitrógeno se requirieron casi dos horas para descender el contenido de azufre a 1 ppm. aun con presiones inferiores a la décima parte de las presiones utilizadas por la purga de nitrógeno.

CUADRO 1A

	Tiempo <u>mins.</u>	Presión, <u>mm. Hg.</u>	Contenido S. <u>ppm</u>
	0	300	120
10	12	0.24	9
	22	0.25	4
	33	0.24	1
	46	0.20	1
	63	0.21	1

15

CUADRO 1B

	Tiempo <u>min.</u>	Presión, <u>mm. Hg.</u>	Contenido S. <u>ppm</u>
	0	300	100
	20	0.032	20
20	50	0.025	4
	80	0.018	3
	110	0.016	1
	140	0.015	1

25 Comparando los resultados en los Cuadros 1A y 1B, es evidente que el empleo simultáneo de una purga y presiones

408574

25 ABR 1962



inferiores a la atmosférica mejora grandemente el régimen de des-sulfuración sub-atmosférica.

EJEMPLO III

5 Aunque la purga con gas inerte mejora grandemente la des-sulfuración a presión inferior a la atmosférica, este ejemplo confirma que la purga de gas inerte interfiere con otras reacciones de refinación, evitando la obtención de las presiones bajas necesarias y que son ventajosos los tratamientos a presión inferior
10 a la atmosférica, de dos etapas, para proporcionar una operación de refinación global. Se establecieron dos baños de cobre, conteniendo cada uno 19 ppm de selenio y 13 ppm de telurio, y conteniendo el otro 29 ppm de selenio y 11.5 ppm de telurio, calentando cobre en cáscara a
15 1260°C. Ambos baños se oxidaron porque el oxígeno estuvo presente en cantidades de más de 1%. El baño que contiene 19 ppm de selenio se purgó simultáneamente con nitrógeno a un régimen de 0.40 metros cúbicos estándar por cada 0.09 metros cuadrados del área de la superficie de la fusión por hora y se sujetó a una presión inferior a la atmosférica de entre 200 y 250 micras. Se tomaron muestras a diversos intervalos y se analizaron en cuanto a los contenidos de selenio y de telurio, mostrándose los resultados en el cuadro 2A. El baño que contiene inicialmente
20 29 ppm de selenio se sometió meramente a presiones infe-

408574

25 ABR 1975



riores a la atmosférica entre 15 y 32 micras. Nuevamente, se tomaron periódicamente muestras y se analizaron en cuenta al selenio y al telurio, y los resultados se reportan en el cuadro 2B.

5

CUADRO 2A

Tiempo,	Presión,	Se.	Te.
<u>mins.</u>	<u>mm. Hg.</u>	<u>ppm</u>	<u>ppm</u>
	0,24	21	23
	0,25	23	15
10	0,24	18	24
	0.20	19	23
	0.21	23	24

CUADRO 2B

Tiempo	Presión,	Se.	Te.
<u>mins.</u>	<u>mm. Hg.</u>	<u>ppm</u>	<u>ppm</u>
15	0.032	29	11.1
	0.025	28	7.6
	0.018	21	7.3
	0.016	17	5.8
20	0.015	12	8.7

Los resultados mostrados en los cuadros 2A y 2B confirman que las presiones inferiores a la atmosférica más bajas son más efectivas en la refinación del cobre con respecto al selenio y al telurio, particularmente al telurio.

25

22.4.75

408574 25



EJEMPLO IV

Este ejemplo confirma que el co
bre se desoxida más efectivamente por el carbón a presio
nes inferiores a la atmosférica con una purga de gas
5 inerte simultánea que mediante el hidrógeno burbujeado
a través del cobre fundido. Se estableció un baño de co
bre que contiene 0.26% de oxígeno, y una mezcla gaseosa
de hidrógeno-nitrógeno que contiene 75% de hidrógeno,
se burbujeó a través del baño a un régimen de 0.18 me-
10 tros cúbicos estándar por hora, lo cual fue equivalente
a 2.7 metros cúbicos estándar por cada 0.09 metros cua-
drados de área de superficie de la fusión, por hora, el
cual régimen de flujo aseguró la agitación vigorosa del
baño. Se determinó el contenido de oxígeno del baño a
15 diversos intervalos, reportándose los resultados en el
cuadro 3A. Se estableció otro baño de cobre que contie-
ne 0.27% de oxígeno y grafito granular en una cantidad
equivalente a 1% del baño, se hizo flotar sobre la super
ficie del baño. El baño se sometió a presiones inferio-
20 res a la atmosférica, de entre 400 micras y 500 micras,
mientras se purgó el baño con nitrógeno, a un régimen
de 0.021 metros cúbicos estándar por hora, lo cual fue
equivalente a 0.29 metros cúbicos estándar por cada 0.09
metros cuadrados de área de superficie de la fusión por
25 hora. Se determinó el contenido de oxígeno del baño a di



versos intervalos, y los resultados se reportan en el cuadro 3B.

CUADRO 3A

	Tiempo, <u>mins.</u>	Contenido de oxígeno, <u>% en peso</u>
5	0	0.26
	13	0.14
	22	0.066
	30	0.045
10	40	0.021
	50	0.017
	60	0.0105

CUADRO 3B

	Tiempo, <u>mins.</u>	Contenido de oxígeno, <u>% en peso</u>
15	0	0.27
	10	0.13
	20	0.044
	30	0.014
20	40	0.0068
	50	0.0025

Los resultados reportados en los cuadros 3A y 3B confirman que la desoxidación de cobre con carbón a presiones inferiores a la atmosférica aun cuando se involucren reacciones de líquido-sólido, cinéticamente más lentas,

408574

25



tiene lugar a regímenes materialmente más rápidos que la desoxidación con hidrógeno, la cual se considera que es cinéticamente más reactiva.

Se condujo para propósitos de comparación una prueba de desoxidación separada a presión atmosférica utilizando grafito granular y una purga con gas inerte. Después de 50 minutos el contenido de oxígeno del baño fue de 0.01%, lo cual fue el cuádruple del contenido de oxígeno del baño desoxidado durante 50 minutos con carbón y una purga de gas inerte a presión inferior a la atmosférica. En 65 minutos, el contenido de oxígeno disminuyó a 0.0032%, confirmando que puede también realizarse la desoxidación efectiva con grafito granular y una purga con gas inerte, sin recurrir a presiones inferiores a la atmosférica.

Se observará que la presente invención provee un pivotamiento pirometalúrgico para refinar cobre metálico precipitado en soluciones acuosas. Aunque la presente invención se ha descrito en conjunción con el tratamiento de cobre en cáscara, aquellos expertos en la técnica apreciarán que el procedimiento puede emplearse para refinar fusiones de cobre electro-refinado o electro-recuperado que están contaminadas con azufre durante las operaciones de fusión, o que contienen cantidades objetablemente elevadas de arsénico, bismuto,

408574

25



plomo, selenio, telurio, estaño y zinc.

Aunque la presente invención se ha descrito en conjunción con las modalidades ventajosas, se entiende que puede recurrirse a modificaciones y variaciones sin apartarse del espíritu y alcance de la invención, según lo entenderán fácilmente aquellos expertos en la técnica. Por ejemplo, las fusiones de cobre que contienen cantidades de oxígeno que son elevadas en comparación con el contenido de azufre, durante la última etapa de des-sulfuración, pueden des-sulfurarse y desoxidarse parcialmente en forma simultánea, mientras se continúa el purgado con un gas no oxidante y empleando la operación de segunda etapa para eliminar otras impurezas. Se considera que tales modificaciones y variaciones están dentro de la extensión y alcance de la invención y reivindicaciones anexas.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América, el 15 de Noviembre de 1.971, bajo el número 198.984, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

25

22.4.75

25 APR 1965
RECEIVED
112 813

408574

desciende a menos de 0,002 atmósferas para evaporar la impureza volátil, el baño de cobre se desoxida y después se moldea el cobre.

5 2.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque el cobre metálico es cobre en cáscara concentrado ya sea por clasificación o separación magnética o de ambas maneras, antes de la fusión.

10 3.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque el cobre se mezcla con un reductor carbonoso, antes de la fusión.

15 4.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 3, caracterizado porque el cobre y el reductor carbonoso se aglomeran antes de la fusión.

5.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado porque la adición de reductor carbonoso es de 0,5% a 5% en peso.

20 6.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, caracterizado porque el reductor carbonoso es petróleo combustible.

25 7.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el baño de cobre se mantiene a de 1250°C

22.4.75

- 27 -



25 ABR



408574

a 1400°C., durante la des-sulfuración y evaporación de las impurezas.

5 8.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el gas de purga es nitrógeno, argón, aire u oxígeno.

10 9.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el gas de purga se hace pasar a través del baño a de 0,027 a 0,54 metros cúbicos estándar por hora por cada 0,09 metros cuadrados de superficie del baño.

15 10.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el baño de cobre, después de la des-sulfuración, contiene de 0,1% a 1,5% de oxígeno.

20 11.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se agrega oxígeno adicional al baño después de la des-sulfuración, para ajustar su contenido de oxígeno a de 0,1% a 1,5%.

25 12.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque se desoxida el baño de cobre mediante la adición de carbón granular y mediante purgado con un gas

22.4.75

- 28 -

408574

25 ABR. 1975



no oxidante.

5 13.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la desoxidación se conduce a presiones inferiores a la atmosférica, de menos de 0,01 atmósferas.

10 14.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13, caracterizado porque se hace pasar gas de purga no oxidante a través del baño de cobre, a un régimen de 0,027 a 0,54 metros cúbicos estándar por hora por cada 0,09 metros cuadrados de superficie del baño.

15 15.- Un procedimiento de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el baño de cobre se des-sulfura a presiones inferiores a la atmosférica, de menos de 0,001 atmósferas.

16.- Un procedimiento para refinar cobre metálico.

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

25

22.4.75

- 29 -

408574

25 ABR



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

Madrid, 25 ABR, 1975

P.A.

5

Alberto de Elizaburu
Prof. Feder.

10

15

20

25

22.4.75

JMM/.

