



ESPAÑA

17 OCT 1977

**CERTIFICADO DE ADICION**

451241

19	ES	21	NUMERO	451241	10	A2
22	FECHA DE PRESENTACION					

451.241

42 451.241 780116 C 22 B 15/12

30	31	32	33
PRIORIDADES:	NUMERO	FECHA	PAIS
2 2 40 100,7		9 Septiembre 1975	República Federal Alemana

47	51	61
FECHA DE PUBLICIDAD	CLASIFICACION INTERNACIONAL	PATENTE A LA CUAL SE ADICIONA
	C22B, C25C	443.070

64 TITULO DE LA INVENCIÓN

"PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 443.070 POR: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA PRECIPITAR CEMENTO DE COBRE DESDE UNA SOLUCION DE COBRE ENTREMEXCLADA CON HIERRO"

71 SOLICITANTE (S)

**KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AKTIENGESELLSCHAFT**

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

**5 Köln 80, Deutz-Mülheimer-Strasse 111 - REPUBLICA FEDERAL ALEMANA**

72 INVENTOR (ES)

1) Dipl.-Ing. Ernst Kausel  
2) Dr. Reinhard Nissen

73 TITULAR (ES)

La misma solicitante

74 REPRESENTANTE

**D. PABLO AGUDO OBRERON**



" PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 443.070 POR: "PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA PRECIPITAR CEMENTO DE COBRE DESDE UNA SOLUCION DE COBRE ENTREMEZCLADA CON HIERRO".

Memoria descriptiva

La invención se refiere a los perfeccionamientos introducidos en el objeto de la patente principal nº 443.070 por: procedimiento y aparato para precipitar cemento de cobre desde una solución de cobre entremezclada con hierro.

5

Al precipitarse metal en forma de cemento metálico a partir de una solución adicionada con metal menos noble que el precipitante, la llamada "cementación", sin tener en cuenta de qué metales se trata en un caso concreto, se desarrollan fundamentalmente procesos siempre equivalentes, teniendo lugar un intercambio de iones entre un metal más noble y otro menos noble según la escala de metales.

10

El concepto "cementación" se define según el Lexikon de la técnica siderúrgica de Lüger, 4ª edición volumen 5, Deutsche Verlagsanstalt de Stuttgart, página 733;

15

"Precipitación de un metal a partir de una solución mediante otro menos noble. El metal menos noble posee un potencial más negativo que el que se ha de precipitar, proporcio



na iones cargados positivamente a la solución, por esta razón se carga él mismo negativamente y descarga todos los cationes con potenciales más positivos. Separación en forma metálica. Por consiguiente es decisiva la diferencia de potencial de los diferentes cationes en las condiciones reinantes".

En los procesos de cementación o precipitación de los más diversos metales se presentan dificultades fundamentales debido al hecho de que el metal precipitado, el llamado metal de cementación recubre las superficies de los metales menos nobles utilizados como precipitantes y con ello impide la reacción electroquímica, es decir el intercambio de iones o hasta llega a detenerla. Otros impedimentos para el desarrollo de la reacción resulta de que sobre la superficie del precipitante metálico o bien se forma una capa de óxido, o de que se origina un recubrimiento de finas burbujitas de gas - procedentes de procesos electrolíticos.

El cometido de la invención consiste consecuentemente en superar estas dificultades conocidas en todas las clases de procesos de precipitación y por tanto mejorar tanto la rentabilidad como también la producción del metal y por consiguiente el rendimiento total del proceso.

La invención consiste en la aplicación del procedimiento para precipitar cemento de cobre a partir de una solución de cobre entremezclada con trozos de hierro; desprendiéndose el cemento de cobre que se deposita en los trozos de hierro mediante un movimiento constante de éstos y se elimina de la solución de



- 3 S

la que se ha quitado el cobre, agitándose los trozos de hierro con tal frecuencia y amplitud que éstos choquen entre sí  
45 constantemente (según demanda de patente P 24 57 660,1 del 26 de noviembre de 1974) en cualesquiera otros procesos de la hidrometalurgia para la precipitación de cualesquiera metales como cementos de metal a partir de sus soluciones adicionales con metal electroquímicamente negativo menos noble  
50 que el precipitante en forma de trozos de metal.

En una configuración ventajosa la invención consiste en la aplicación del procedimiento a la hidrometalurgia del cinc para la precipitación de metal más noble en relación con el cinc, como por ejemplo Cu, Cd, Co, Ni, como cemento de metal a partir de una solución de cinc adicionada  
55 con trozos de metal de cinc como precipitante.

Una alternativa ventajosa de la invención consiste en otra aplicación del procedimiento a la hidrometalurgia de metales nobles por ejemplo para la precipitación de plata u oro como cemento de metal a partir de su solución de cianuro  
60 con trozos de cinc como precipitante.

En este caso se utiliza como reactor de precipitación un molino vibratorio,

A continuación se describe y se explica más concretamente la invención y las ventajas tecnológica y económica que pueden lograrse con ella en comparación con lo conocido hasta ahora por medio de un ejemplo de aplicación representa  
65



tivo procedente de la hidrometalurgia del cinc:

70 Hasta ahora ha sido habitual en la hidrometalur-  
gia del cinc liberar las lejías neutras resultantes de los  
metales ajenos disueltos en ellas por ejemplo Cu, Cd, Co o  
Ni añadiendo a la lejía en agitadores polvo de cinc metáli-  
co y precipitando así las impurezas mencionadas.

75 Pero el procedimiento conocido tiene entre otros  
el inconveniente especial de que primeramente hay que produ-  
cir el polvo de precipitación por ejemplo mediante pulveri-  
zación del cinc metálico. Además la reacción entre el pol-  
vo de precipitación y la lejía discurre de manera extrema-  
damente lenta, con una duración de la reacción de hasta mu-  
80 chas horas, especialmente por la razón de que sobre las par-  
ticulas de cinc se forma una capa inmunizante de óxido de  
cinc, que impide de forma decisiva el avance de la reacción.

85 Con la invención se ha previsto a diferencia de  
este estado de la técnica que como precipitante, en lugar  
de polvo de cinc se añade el cinc en forma de trozos, por  
ejemplo como granulado de 2 - 10 mm a la lejía, y que todo  
el proceso de precipitación para la producción del previs-  
to movimiento intenso de agitación a fin de que los trozos  
de cinc choquen continuamente unos contra otros se realice  
90 en un molino vibratorio como reactor de precipitación.

Gracias al movimiento intenso de agitación de los  
trozos de cinc con la invención se logra en este caso de



95

manera sencilla y efectiva que las superficies de los trozos de cinc que se recubren con el precipitado del metal más noble se mantengan brillantes a causa de la frotación y golpes, de manera que estas superficies permanezcan duraderamente activas para la reacción progresiva, que se realiza mediante el intercambio de iones.

100

El intenso movimiento de agitación del reactor de precipitación con los trozos de metal produce además en el líquido de la lejía turbulencias intensas. Gracias a esto se produce una mezcla íntima de la fase líquida y sólida en la capa límite. Debido a esto la concentración de iones en la zona de la superficie del precipitante es considerablemente mayor que en el caso del método de precipitación habitual.

105

Como consecuencia de esto se acelera más el paso de material. Asimismo el gas de hidrógeno liberado por el desarrollo de la reacción se emulsiona en la lejía con burbujas finas, y por esta razón puede mejorar considerablemente la acción como agente reductor.

110

Con la invención resulta por ejemplo en el caso de la hidrometalurgia de cinc un efecto que mejora la rentabilidad debido a que pueden emplearse como precipitantes, en lugar del polvo de cinc que es caro, productos de desecho y productos intermedios o mixtos de cinc, por ejemplo escorias que proceden del proceso siderúrgico. Entre otros la fundición y colada de los cátodos de cinc obtenidos en la electrólisis

115



120 se dan escorias que solo en parte comprenden cinc metálico. Estas escorias se elaboraban hasta ahora por medio de la segregación del cinc, conduciéndose los residuos de la segregación a la caldera de lixiviación del cinc y allí se disolvían.

125 Todas estas etapas costosas de preparación resultan superfluas y pueden suprimirse, si según la teoría de la invención se efectúa la precipitación no con polvo de cinc caro, sino con escorias, desechos, granulados u otras partes granulosas relativamente masivas de cinc metálico en un recipiente vibratorio.

130 Pues debido a la vibración forzosa del reactor de precipitación su contenido alcanza un potencial de energía tan elevado que los trozos de cinc chocan y se frotan entre sí en un movimiento intenso constante. Gracias a ésto sus superficies se mantienen libres de impurezas o recubrimientos inmunizadores - ya sean óxidos, precipitado de cemento de metal o acumulaciones de burbujas de gas por lo que queda garantizado un paso acelerado de substancia a causa del intercambio de iones entre el metal y la solución.

140 En su efecto final esto contribuye a una reducción notable del desarrollo del proceso y además a un aprovechamiento mejor de las substancias metálicas utilizadas, cuyo consumo se reduce aproximadamente hasta el valor estequiométrico, mientras que en cambio este consumo puede alcanzar hasta el 500% de la cantidad estequiométrica en el tambor de preci



pitación convencional.

145 Las posibilidades tecnológicas y las ventajas econó-  
micas que resultan de la hidrometalurgia de cinc por medio  
del ejemplo rigen también para otras aplicaciones del princi-  
pio del procedimiento (según solicitud de patente  
P 24 57 660.1, H 74/63, del 26 de noviembre de 1974) en prác-  
ticamente cualesquiera procesos de cementación en el campo de  
150 la hidrometalurgia.

A continuación se va a explicar la invención más  
concretamente por medio de algunos ejemplos de aplicación, com-  
parándose a dos ejemplos de una cementación según el estado  
de la técnica dos ejemplos de procesos de precipitación según  
155 la invención.

1) Ejemplo de una precipitación según el estado de la técnica

Una lejía contiene en solución compuestos metálicos,  
obtenidos mediante volatilización clorurante a partir de un  
complejo de mineral de hierro, con los siguientes contenidos:  
160 25 c/l Cu; 3 g/l Fe; 80 g/l Zn; 1 g/l Pb; 1 g/l As; Resto Bi,  
Co, Cd, Ag aprox. 200 mg/l.

En un tambor de precipitación de unos 100 m<sup>3</sup> de ca-  
pacidad se cargan unos 30 m<sup>3</sup> de lejía con los metales disuél-  
tos. El tambor de precipitación es un recipiente en forma de  
165 pera, colocado oblicuamente, rotatorio en torno a su eje, y  
con un revestimiento resistente a los ácidos. A través del  
orificio superior se introducen además de la lejía unas 50 tg



170

meladas de chatarra de hielo. A una temperatura de 50°C se mueve la carga durante unos 120 minutos mientras gira el recipiente.

El resultado es una lejía final con unos 380 mg/l de  $\text{Cu}$ .

Durante este proceso discontinuo el consumo de chatarra alcanza aproximadamente 215 % de la cantidad de Fe estequiométrica.

### 2) Ejemplo de una cementación convencional

175

En el caso de la lixiviación neutra en la metalurgia del cinc se obtiene una lejía neutra que además de los óxidos de cinc disueltos presenta diversas cantidades de iones disueltos de metales electroquímicamente más nobles como, sobre todo, Cu; Ni; Co y Cd. Estos metales extraños que se han de considerar impurezas respecto al metal de cinc que se va a obtener deben precipitarse de la lejía, pues contenidos reducidos de los mismos repercutirían ya de forma extremadamente perjudicial sobre la subsiguiente electrólisis del cinc.

180

185

La precipitación de estas impurezas metálicas tiene lugar con polvo de Zn, pues las impurezas mencionadas son electroquímicamente más positivas que el agente de cementación. Esta se efectúa convenientemente en etapas, de manera que las fracciones de los cementados que se originan pueden reelaborarse en la forma correspondiente.

190

La cementación tiene lugar de forma discontinua en una caldera de agitación, añadiéndose el polvo de Zn de forma discontinua. La lejía aportada contiene 150 g/l Zn; 500 mg/l



Cu; 400 mg/l Cd; 20 mg/l Ni; 20 mg/l Co.

195 La lejía se somete al proceso de precipitación en la primera fase a 95°C bajo la adición de polvo de Zn,  $\text{CuSO}_4$  y trióxido arsénico, cementándose Cu, Co, Ni, As, mientras el Cd permanece en la solución.

200 Los tiempos de espera para ambas fases de cementación alcanzan unos 260 minutos. El consumo de polvo de Zn es de 530 % de la cantidad estequiométrica, teórica de Zn.

Resultado:

En la lejía neutra purificada se encuentran los siguientes contenidos residuales de impurezas: Cu 0,1 mg/l, Co 0,2 mg/l, Ni 0,05 mg/l, Cd 0,2 mg/l.

205 3) Ejemplo de una cementación según la invención

210 La solución de cobre de una lejía neutra de concentrado de mineral de cobre oxidico se cementa por medio de chatarra de hierro como precipitante. El proceso de cementación se realiza en una disposición de ensayo con ayuda de un molino vibratorio, cuya velocidad y amplitud se puede regular de manera diferente. Como reactor sirve un satélite calentable, unido fijamente al molino vibratorio, con un volumen de carga de  $8,5 \text{ dm}^3$ . La carga de agente de cementación alcanza al 65% del volumen del reactor =  $5,5 \text{ dm}^3$  la cantidad de lejía alcanza el 35% del volumen del reactor =  $3 \text{ dm}^3$ . La cementación del cobre a partir de la solución de  $\text{CuSO}_4$  con recortes de estampación de hierro empieza con un contenido de Cu de 36 g/l. El diámetro del círculo de vibración (amplitud) alcanza 10 mm,



220 la frecuencia de la vibración alcanza 12,5 Hz. La temperatura de tratamiento alcanza 18°C. El tiempo de tratamiento es de 180 segundos.

Se analiza un contenido residual de Cu de 40 mg/l

225 En un ensayo paralelo bajo condiciones estrictamente iguales, pero a una temperatura de tratamiento de 63°C resulta un contenido residual de 40 mg/l de Cu ya al cabo de 32 horas.

El consumo de chatarra de hierro proporciona en ambos casos valores que corresponden a 1,2 veces la cantidad estequiométrica de hierro.

#### 4) Ejemplo de una cementación según la invención:

230 En el mismo reactor de ensayo se efectúa en el molino vibratorio la cementación de cobre con granulado de cinc a partir de una lejía neutra de cinc.

El contenido de cobre disuelto alcanza al comienzo de la reacción con 150 mg/l de cinc unos 500 mg/l de Cu.

235 Temperatura del tratamiento 95°C. Valor Ph de la lejía 4.

El granulado de cinc como precipitante corresponde al espectro de grano 3/10 mm. La excitación se efectúa con una amplitud de 10 mm a 12,5 Hz.

240 Ya al cabo de 29 segundos de tiempo de cementación se analiza un contenido de cobre final de menos de 0,1 mg/l Cu.

Otras aplicaciones del principio del procedimiento a cualesquiera otros procesos de cementación en el campo de la hidrometalurgia entran dentro de la invención, si satisfa-



con una de las siguientes reivindicaciones

245

REIVINDICACIONES

250

255

260

1). Perfeccionamientos introducidos en el objeto de la patente principal nº 443.070 por: "Procedimiento y aparato para precipitar cemento de cobre desde una solución de cobre entremezclada con hierro", caracterizados por la aplicación del procedimiento para la precipitación de cemento de cobre a partir de una solución de cobre entremezclada con trozos de hierro, desprendiéndose el cemento de cobre que se deposita en los trozos de hierro mediante un movimiento constante de los trozos de hierro y se elimina de la solución de la que se ha quitado el cobre, siendo agitados los trozos de hierro con tal frecuencia y amplitud que éstos se golpean continuamente unos contra otros, a cualesquiera otros procesos de la hidrometalurgia para la precipitación de cualesquiera metales como cementos de metal a partir de sus soluciones adicionales con un metal negativo electroquímicamente menos noble que el precipitante en forma de trozos de metal.

265

2). Perfeccionamientos según reivindicación 1 caracterizados por la aplicación del procedimiento a la hidrometalurgia del cinc para la precipitación de metal más noble en relación con el cinc como por ejemplo Cu, Cd, Co, Ni, etc. como cemento de metal a partir de una solución de cinc adicionada con trozos de metal de cinc como precipitante.

3). Perfeccionamientos según reivindicación 1 caract



270 terizados por la aplicación del procedimiento a la hidrometalurgia de un metal noble por ejemplo para la precipitación de plata u oro como cemento de metal a partir de una solución de cianuro adicionada con trozos de cinc como precipitantes.

275 4). Perfeccionamientos según una de las reivindicaciones 1 a 3, que se caracteriza por la aplicación de un molino vibratorio como reactor de precipitación.

5). " PERFECCIONAMIENTOS INTRODUCIDOS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 443.070 POR: " PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA PRECIPITAR CEMENTO DE COBRE DESDE UNA SOLUCION DE COBRE ENTREMEXCLADA CON HIERRO".

280 Esta memoria consta de 12 hojas foliadas y mecanografiadas por un solo lado de sus caras.

Madrid, 3 de Septiembre de 1.976