



1930

EB/. =

MEMORIA

DESCRIPATIVA

para una patente de invención, por veinte años, por "procedimiento para la realización económica de procesos electrolíticos" a favor de la r.s. I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT, residente en Frankfurt am Main (Alemania), Mainzerlandstrasse, n° 28. =

=====

1 En los procesos electrolíticos de la metalurgia y de la gran industria química, la electrolisis, de las soluciones más ó menos ricas en los iones a separar, por regla general solo se realiza hasta cierto límite, porque según las experiencias hechas, el rendimiento de la corriente eléctrica o sea de la energía, va disminuyendo rápidamente a medida del empobrecimiento de las soluciones en los iones respectivos.

2 En cambio, el presente invento comprende una nueva forma de ejecución de electrolisis industrial. Se refiere al caso en que se trata de someter a la electrolisis soluciones que contienen, en estado de iones o de compuestos fácilmente transformables en iones,

3



1930
materias extrañas disueltas en concentraciones muy pequeñas, por ejemplo, 1. gr. por litro ó aún menos, o solo inicios. La presente invención tiene por fin la separación de estas impurezas, alcanzándose, sin embargo, la separación o transformación de estos iones mediante una corriente cuyo rendimiento es industrialmente ventajoso o al menos utilizable. Casos de aplicación del nuevo procedimiento se presentan por ejemplo, en soluciones salinas, lejías o ácidos impurificados por pocas cantidades de metales pesados, o por combinaciones que pueden reducirse en metales, o también cuando en el electrolito se halla pequeñas cantidades de ciertas sustancias y si se requiere convertir aquellas sustancias en un estado de valencia más elevada o más baja.

Según el nuevo procedimiento, la separación de las materias extrañas existentes en forma de iones, o transformables en iones, o bien la oxidación o reducción de sustancias de poca concentración, se realiza ~~con~~ auxilio de electrodos especiales provistos de aberturas muy estrechas permeables a los líquidos, por ejemplo, tela metálica ó laminas a cisuras, sutiles.

El electrolito atraviesa los electrodos con velocidad muy pequeña, por ejemplo, de unos centímetros por hora, manteniendo cierta relación entre el contenido del líquido en sustancias que deben ser separadas o transformadas y la estrechez de las aberturas de paso, de modo que el camino del cuerpo extraño para el electrodo se disminuya de tal manera, que la probabilidad de tocarse las partículas extrañas con el electrodo alcance un máximún. Conviene adaptar simultaneamente la densidad de la corriente eléctrica, a la pequeña concentración de los cuerpos extraños. Las densidades de la corriente son característicamente muy inferiores a aquellas que tendrían que emplearse para la descomposición industrial del electrolito mismo, lo cual exige por razones económicas mantener densidades de la corriente lo más altas posible (por ejemplo, en el caso de la descomposición del cloruro de sodio, o en la obtención de hidrogeno y óxigeno por descomposición electrolitica del agua, o en la separación de metales, etc.) El contraelectrodo o sea el electrodo opuesto que que-



N. 1930

- 3. -

10 da inactivo para la substancia extraña, puede cargarse con una densidad de corriente normal.

El nuevo procedimiento se explicará en los subsiguientes ejemplos.

1) Desarsenación de ácido fosfórico.

11 Se trata de exentar de impurezas a un ácido fosfórico al 80-90 por ciento, de H_3PO_4 , que al lado de inicios de sales de metales pesados contienen 20 mg. de As_2O_3 por litro. Este ácido se hace pasar a través de una cuba, ^{en} que se hallan dispuestas como cátodos ciertos número de redes de hilo de cobre a mallas estrechas, por ejemplo, de tela de galón (tela metálica de varias capas), con unas 12 450 mallas por cm^2 , y que son colocadas de tal modo que la superficie de las telas metálicas siempre corresponda en su tamaño a la sección transversal de la cuba, hallándose entre estos cátodos alambres de platino como ánodos. La velocidad de la corriente de ácido que atraviesa sucesivamente las diferentes redes, es de unos 4 cm. 13 por hora. Al mismo tiempo, se hace pasar a través del sistema una corriente continua de 2 á 3 voltios. En los ánodos que son cargados con 0,1 amperio/ cm^2 aproximadamente, se desprende oxígeno, a causa de la disociación del agua. En los catodos, donde la densidad de la corriente es de 100 á 1000 veces menor que en los ánodos se verifica una separación de los iones de metales pesados y además, por 14 ejemplo del hidrógeno *in statu nascendi*, una reducción del ácido arsenioso en arsenico elemental, el cual se separa en el catodo al estado de más fina división, como metal poroso, o bien se arrastra por la corriente del ácido en forma de polvo finísimo, y sigue suspendido en el líquido. Después de pasado por todas las redes, el ácido 15 no se separa por filtración del arsenico separado, obteniéndose así un ácido fosfórico puro del todo exento de metales y de arsenico y claro como el agua.

16 El que el electrolito pase a través del catodo que es una característica esencial de este proceso, favorece sumamente el rendimiento de la corriente en comparación con los métodos en los cuales



líquido solo pasa junto a los catodos de redes o de laminas metálicas.

Tabla 1. Desarsenación de ácido fosfórico (65% P₂O₅) de C.023 por ciento As.

| Amp/cm ² densidad de la corriente en el cátodo | El electrolito pasa a través de las redes catodicas | | El electroli- to corre en direc- ción parale la a las redes catodicas | | El electroli- to corre a lo largo de lami- nas catodicas compactas | | El electrolito es agitado fuertemente con un electrodo de red metálica | |
|--|--|--|--|---|--|--|---|--|
| | rendi- miento de la corri- ente | Kw/h p. 1 kg. de P ₂ O ₅ | rendimi- ento de la corri- ente | Kw/h por 1 kg. P ₂ O ₅ | rendi- miento de la corri- ente | Kw/h por 1 kg P ₂ O ₅ | rendimi- ento de la corri- ente | Kw/h por 1kg P ₂ O ₅ |
| 0,00014 | 43 % | 0,003 | 4,3 % | 0,03 | 3,6 % | 0,036 | ca.4 % | 0,03 |
| 0,0014 | 21 % | 0,006 | 2,5 % | 0,05 | - | - | - | - |
| 0,0028 | - | - | 1,7 % | 0,08 | - | - | - | - |
| 0,007 | 6,6 % | 0,02 | 0,9 % | 0,17 | 0,7 % | 0,2 | 0,83 % | 0,18 |
| 0,014 | 3,5 % | 0,043 | 0,5 % | 0,28 | 0,4 % | 0,34 | 0,5 % | 0,30 |

Tabla 2. Desarsenación de ácido fosfórico (65 % P₂O₅) de C.001 por ciento As.

| Amp/cm ² densidad de la corriente en el cátodo | El electrolito pasa a través de las redes catodicas | | El electroli- to corre en dirección pa- ralela a las redes catodicas | | El electroli- to corre a lo largo de la- minas catodi- cas compactas | | El electrolito es agitado fuertemen- te con un electrodo de red metálica | |
|--|--|--|--|---|--|--|---|--|
| | rendi- miento de la corrien- te. | Kw/h por 1 kg de P ₂ O ₅ | rendi- miento de la corri- ente | Kw/h por 1 kg. de P ₂ O ₅ | rendimi- ento de la co- rriente | kw/h por 1 kg. de P ₂ O ₅ | rendimiento de la co- rriente | Kw/h por 1 kg. de P ₂ O ₅ |
| 0,00014 | 2,2 % | 0,003 | 0,22 | 0,03 | 0,18 | 0,036 | 0,2 | 0,03 |
| 0,0014 | 1,1 % | 0,006 | 0,13 | 0,05 | - | - | - | - |
| 0,0028 | - | - | 0,09 | 0,08 | - | - | - | - |
| 0,007 | 0,3 % | 0,02 | 0,046 | 0,168 | 0,04 | 0,2 | 0,04 | 0,18 |
| 0,014 | 0,2 % | 0,04 | 0,03 | 0,480 | 0,02 | 0,34 | 0,03 | 0,30 |



De ahí resulta, que en contraposición al consumo de 10 amperio/horas y más por 1 kg. de P_2O_5 de los métodos hasta ahora usados, con el nuevo procedimiento se consigue obtener la misma cantidad de P_2O_5 con 1 amp/hora. El rendimiento de la corriente en impurezas separadas, se aproxima al teórico a medida que la densidad de la corriente se disminuya según indican los valores comparativos de las columnas 1 y 2. Es de suponer que a este buen resultado contribuyó un estrechamiento de las mallas de la tela durante la electrolisis, efecto en parte temporal, originado por el arsenico separado.

De manera similar, pueden tratarse también otros electrolitos que contienen pocas cantidades de substancias electroliticamente separables o transformables. Así por ejemplo, se ha encontrado que pequeñas cantidades de ácidos fosforosos e hipofosforoso, que se hallan en los ácidos fosfóricos obtenidos según diferentes métodos industriales, pueden ser oxidados con un rendimiento de la corriente de 6 á 10 veces más grande si se hacen pasar las soluciones, con una densidad de corriente dada, a través de tela anódica de mallas muy estrechas (5000 mallas/cm²) en vez de redes metálicas más gruesas (100 mallas/cm²). Por consiguiente, en el procedimiento descrito tanto el cátodo como el ánodo, dado el caso, ambos los dos pueden servir, contemporánea o sucesivamente a modo de electrodos " activos ".

2) Desarsenación de ácido sulfúrico)..

Acido sulfúrico de un peso específico de 1,68 que contiene 1,47 gr. de As, por kg. se hace pasar con una velocidad de 1,4 cm/hora a través de un cátodo de tela de hilo de platino de unas 10000 mallas por cm², y un ánodo de laminas de plomo perforadas. La densidad de la corriente eléctrica es de 0,0002 amperios/cm², en el cátodo. Después de paso de 2,6 amperios-horas por 1 kg. de ácido sulfúrico, el ácido resultó exento de arsénico. El rendimiento de la corriente era de un 61 por ciento.

Cuando se opera de tal manera que el ácido no se pasa a través de las redes electrodiicas, sino se somete a electrolisis en estado de reposo, resultan necesarios 5,46 amperio-horas por 1 kg. de



23 e., para llevar a la desarsenación al mismo punto; de ahí resulta un rendimiento de la corriente de solo 28 por ciento.

3) Desarsenación de ácido acético.

24 Se hace pasar ácido acético (al 50 por ciento), que contiene 0,01 gr. de As. por Kg., con una velocidad de 1 mm/hora próximamente, a través de un catodo de tela de platino de unas 10000 ma-
llas por cm². El anodo es formado de alambres de platino suspendi-
dos. La densidad de la corriente catodica es de 0,0001 amp./cm².
Después de pasar 1 amp./hora por 1 kg., el ácido es exento de arse-
nico. El rendimiento de la corriente es de 1% aproximadamente. Si
25 el experimento se realiza, a igualdad de las demás condiciones, de tal manera que el ácido acético tan solo pasa a lo largo del cato-
do, sin atravesarlo, el ácido resulta libre de arsénico solo después del paso de 8 amp./horas, bajando el rendimiento de la corriente hasta 0,12 %.

26 4) Desmercuración de ácido acético.

Acido acético al 50 por ciento que contiene 0,01 gr. de mercurio por kg., se hace pasar con una velocidad de 1,5 cm. por hora a través de una red de hilo de platino de unas 10000 ma-
llas por cm². Esta red desempeña el papel de catodo mientras que el anodo
27 consiste de alambres de platino suspendidos. La densidad de la co-
rriente catodica es de 0,0001 amp./cm². El ácido es exento de mercurio, después del paso de 0,24 amp./horas por kg., lo que corresponde a un rendimiento de la corriente de un 1,1 por ciento.

28 Si el ácido se hace pasar solo a lo largo de las redes, a igualdad de las demás condiciones, la eliminación del mercurio se efectua con un rendimiento de la corriente de un 0,15 por ciento.

No obstante el pequeño rendimiento de la corriente, el procedimiento en estos ejemplos se demuestra todavía económico.

29 El procedimiento descrito es aplicable también para la depuración de otros electrolitos, siempre que ellos mismos no experimenten alteraciones bajo las condiciones de densidad de corriente necesarias para la separación de las impurezas, por ejemplo, el plo-



no puede también ser separado de soluciones de ácido nítrico o de nitratos en el anodo, bajo forma de peróxido de plomo.

30

En contraposición a los casos del empleo de catodos relativamente grandes y de anodos relativamente pequeños, como también del uso de electrodos agitados que consisten de laminas o de redes de hilo y que tienen por objeto el facilitar la marcha de las sustancias a separar hacia los electrodos, casos que se presentan en el

31

electroanálisis, la presente invención se basa en el hecho de que el engrandecimiento del electrodo activo respecto del contraelectrodo es extraordinariamente aumentado y que el electrolito es obligado a atravesar el electrodo que tiene forma de tejido. Mientras

32

que en el electroanálisis el empobrecimiento en iones a separar se verifica en gran escala solo en el último período, en la depuración de soluciones técnicas según la presente invención se puede contar desde un principio con un paso continuo de soluciones con un contenido extremadamente pequeño en sustancias a separar.

33

Procediendo según la presente invención, se consiguen por consiguiente, en contraposición al electroanálisis rendimientos de la corriente que son industrialmente aceptables, siendo posible disminuir en un grado cualquiera los anchos de las mallas de los electrodos de separación y las densidades de la corriente.

N O T A.

34

Descrito suficientemente el presente invento lo que se declara como de novedad e invención propia, son las siguientes reivindicaciones.

35

1. - Procedimiento para la depuración electrolítica de soluciones, por eliminación de sustancias extrañas disueltas en aquellas en concentración muy baja, caracterizado porque el electrolito se hace pasar lentamente a través de electrodos de redes de alambre, cuyo ancho de mallas es tanto menor, cuanto más baja es la requerida concentración final de las sustancias extrañas.



2. - Una forma de ejecución del procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque contemporaneamente la densidad de la corriente se mantiene a valores inferiores a cuantos suelen emplearse industrialmente para la descomposición del electrolito mismo.
3. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la densidad de corriente en el electrodo activo de red de hilo de metal importa a lo más la centésima parte de aquella del contraelectrodo, para el cual no está prevista una acción sobre las sustancias extrañas.
4. - Aplicación del procedimiento reivindicado en los puntos 1 - 3, para eliminar de electrolitos pequeños contenidos de metales extraños por separación de los metales en el catodo de red de hilo de metal.
5. - Aplicación del procedimiento reivindicado en los puntos 1 - 3, para la reducción o la oxidación de las sustancias extrañas en el catodo o en el anodo de red de hilo de metal.
6. - Aplicación del procedimiento reivindicado en los puntos 1 a 5, para depurar ácido fosfórico de pequeñas cantidades de metal y de compuestos de metaloides, caracterizado porque el ácido fosfórico bruto se hace pasar por una cuba en la que se hallan dispuestos catodos de tejido de galón de hilo de cobre a mallas finas y anodos de alambres de platino, de modo que el ácido atraviesa una tras otra todas las redes, siendo estas últimas cargadas con una densidad de corriente a lo más de ca. 0.001 amp./cm², mientras que la densidad de la corriente anódica es de ca. 0.006 amp./cm².
7. - Aplicación del procedimiento según lo reivindicado en el punto 5, para la oxidación en ácido fosfórico de pequeños contenidos en ácido fosforoso, caracterizado porque el ácido se hace pasar con una densidad de corriente anódica de 0.001 amp./cm², a través de un tejido de platino a mallas finas, el cual sirve de anodo.



8. - " Procedimiento para la realización económica de procesos electrolíticos " según se describe y reivindica en esta memoria descriptiva.

Consta esta descripción de nueve hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 27 de Junio de 1930. -

Leocadio López y López. -

r.f.7