

179856



PATENTE DE INVENCION

179856

MEMORIA DESCRIPTIVA

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION, POR ELECTROLISIS,
DE LOS METALES DE SOLUCIONES".

SOLICITANTE: ROBERTO PIONTELLI, residente en: Viale
Bianca Maria, 26 - MILAN - Italia.

Este invento se refiere a un procedimiento y a un aparato para extraer diferentes metales de sus soluciones.

- Este invento tiene por objeto proporcionar un
5. procedimiento y un aparato para aplicarlo a fin de llevar a cabo la extracción, de varias soluciones, de distintos metales tal como oro, platino, plata, cobre, mercurio, estaño, cadmio, antimonio, bismuto y análogos, que se extraen en forma de depósitos de estructura y pureza convenientes;
 10. el procedimiento es adecuado para realizar la ex

179856



- tracción total, y además, para la regeneración de las soluciones. En la práctica, se plantea frecuentemente el problema de recuperar metales de soluciones obtenidas, por ejemplo, al lavar los minerales, o de productos que son
15. los resultados de una acción de lavado. Son ejemplos clásicos de estos casos la recuperación de la plata de los baños agotados de fijado fotográfico, o la del oro y de la plata de sus cianuros; la recuperación del cobre de los electrólitos desechados; la del cadmio de electrólitos
20. cincíferos; la del estaño de soluciones de varias clases, etc.

- Para cada caso se ha estudiado el problema y se ha sugerido un procedimiento de tipo químico o electroquímico que, sin embargo, adolece generalmente de inconvenientes y defectos bien conocidos con respecto, especialmente, a
25. la estructura y pureza de los metales separados y a la posibilidad de regeneración de las soluciones. Una de las principales dificultades que se presentan, es el hecho de que las soluciones a tratar son, o se tornan, extremadamente diluidas con respecto al metal que ha de separarse
30. y, por el contrario, relativamente concentradas con respecto a los demás metales presentes en ellas y que pueden separarse también, aunque son menos interesantes que el metal que se recupera.

35. Además con los métodos electroquímicos corrientemente conocidos, es prácticamente imposible completar la extracción de los metales en forma pura y compacta, y los metales depositados son muy impuros y porosos. Esto puede evitarse sólo parcialmente mediante el empleo de aparatos
40. complicados y costosos o por la molesta regulación de la



corriente. Las reacciones de desplazamiento o sustitución de los metales a recuperar, por metales menos nobles directamente sumergidos en las soluciones, producen precipitados que son siempre impuros a causa del exceso del metal sustituido y, a menudo también debido a la formación de sales básicas.

Por otra parte, la separación del metal a recuperar, por depósito directo sobre la superficie de reacción, generalmente conduce al ensuciamiento de dicha superficie y esto retarda las reacciones, impidiendo la utilización completa del metal substitutivo y la recuperación total del metal substituido. Por esta razón se hace a menudo imposible el nuevo empleo de las soluciones.

El objeto de la investigación que ha dado este invento por resultado, ha sido la preparación de medios que hacen posible el evitar los inconvenientes antes citados, que se presentan en la aplicación de los métodos electroquímicos. Se ha comprobado la necesidad de aplicar algunos medios generales a los que han de añadirse otros específicamente aplicables en cada uno de los casos dados.

En todas las circunstancias, de acuerdo con este invento, la electrólisis ha de realizarse en cubas o recipientes divididos en dos o más departamentos por separaciones o diafragmas que pueden obstruir eficientemente la difusión de las soluciones por ellos separadas, cubas en las que el cátodo está constituido por las soluciones a tratar, a la vez que los metales a extraer se separan con una densidad de corriente catódica regulada, durante todo el curso del procedimiento, a valores adecuados para los que sucesivamente adquiere la concentración metálica en la su-



75. superficie catódica, con el fin de evitar procesos catódicos parásitos. La superficie activa eficaz y la disposición de los cátodos en el interior de las cubas, se escogen de modo tal que la relación entre la concentración de corriente en el cátólito y la densidad media de corriente catódica sea elevada.

80. Las cubas pueden alimentarse por un generador de corriente eléctrica exterior, o pueden trabajar como elementos galvánicos, es decir, con ánodos de materiales metálicos menos nobles (en las condiciones de trabajo) que el metal a separar. Las divisiones o diafragmas, no sólo han de resistir la acción de ataque de las soluciones, sino que, además, han de tener una porosidad y un espesor mutuamente adecuados, a fin de reducir a un mínimo la mezcla -por difusión- de las soluciones por ellos separadas. Pueden estar constituidos por material cerámico poroso, o por material poroso que tenga una base de amianto, o por ebonita, tela u otro material adecuado.

90. Las soluciones a tratar, con preferencia, se hacen circular a través de las cubas y pueden agitarse oportunamente. Para conseguir las condiciones relativas a la superficie y disposición de los cátodos pueden usarse éstos en forma de placas (o de un enrejado de tela metálica) o de otra forma adecuada cualquiera, situándolos con preferencia o exclusivamente en forma de paredes transversales constituidas por las divisiones o diafragmas, cuya superficie puede así reducirse a un mínimo. Puede ser conveniente aumentar la relación entre la superficie catódica activa y el volumen de cátólito, esto es, puede tratarse un volumen mayor de solución sin aumentar la densidad de corriente

95.

100.



- catódica y, además, empleando cubas pequeñas que se mantienen fácilmente. La práctica ha demostrado que con baños dotados de una "potencia de impulsión" elevada, tal como se encuentran en muchas aplicaciones electroquímicas (por
105. ejemplo, los baños de cianuros, thiosulfatos o estannatos) la distribución de corriente en los catodos así colocados transversalmente a las paredes de división es bastante uniforme a la vez que es también suficientemente uniforme en el caso de baños menos "penetrantes" (a causa de la importancia relativamente elevada de la caída de tensión debida a las divisiones o diafragmas). Estos resultados fundamentales no eran asequibles con los aparatos de cubas de tipo corriente (ni aún los dotados de divisiones o diafragmas).
110. Los materiales catódicos deben ofrecer una resistencia suficiente contra la acción de ataque de las soluciones, y permitir además un fácil desprendimiento de los depósitos. Por ejemplo, para la recuperación de la plata de los baños agotados de fijado fotográfico, el material catódico citado puede ser de acero inoxidable o de materiales plateados o
115. fuertemente cromados, dispuesto transversalmente a las divisiones o diafragmas, y la relación entre la concentración de corriente en el cátodo (expresada en amperios-dm³) y la densidad media de corriente en los cátodos (expresada en amperios/dm²) puede convenientemente mantenerse superior a
120. 0,1, cuando no existe circulación o agitación. La elección de material anódico se realiza en cada uno de los casos teniendo en cuenta la naturaleza de las soluciones a tratar y el tipo de energía suministrada. Empleando generadores eléctricos exteriores y ánodos insolubles, éstos pueden ser
125. de grafito, magnetita, plomo (en soluciones de sulfato), etc.
- 130.



Como ánodos solubles (especialmente en ausencia de generador exterior), el material puede ser hierro, cinc, aluminio, magnesio y sus aleaciones, etc. Por conveniencia, la superficie anódica puede mantenerse muy inferior a la catódica.

135. La selección de las soluciones anódicas depende de la naturaleza de los materiales anódicos y de las soluciones a tratar.

Es necesario evitar la migración o paso, a través de las divisiones o diafragmas, por medio del católito, de iones que puedan afectar perjudicialmente el proceso catódico y el eventual empleo ulterior de las soluciones.

140. Consiguientemente, es necesario que el anolito contenga exclusiva o preponderantemente los cationes cuya migración en el católito es oportuna o admisible, y procurar la eliminación del anolito de los iones susceptibles de desplazarse y que sean perjudiciales, cuya eliminación debe asegurarse, por ejemplo, por precipitación en forma de compuestos insolubles, por reacción por reactivos adecuados. Así
145. es posible evitar la contaminación de los depósitos y mantener la posibilidad de ulterior empleo de las soluciones.
- 150.

En muchos casos puede conseguirse este resultado manteniendo a la vez el pH del anolito entre límites oportunos, por la adición de carbonatos alcalinos u otras sustancias adecuadas.

155. Para evitar los efectos de pasividad que pueden ser producidos por la separación de los compuestos insolubles, puede ser conveniente o necesario añadir a las soluciones anódicas uno o más reactivos activadores tal como, por ejemplo, el cloruro sódico para ánodos de hierro, aluminio, magnesio (o sus aleaciones). Para ajustar los valo-
- 160.



res de la densidad de corriente catódica a los necesarios para la concentración gradualmente decreciente del metal a separar, en los métodos ya conocidos era necesario regular la corriente.

165. En razón del hecho de que en este invento es posible usar ánodos solubles que (en las condiciones de trabajo) son menos nobles que el metal que se recupera, no solo se simplifica grandemente el aparato (por la eliminación del generador exterior) sino que se hace posible la

170. regulación espontánea de la corriente por medio de la disminución de la fuerza electromotriz para el descenso de la concentración del metal. La corriente o intensidad puede regularse también por variación de la resistencia global del circuito, o del material anódico o de la superficie

175. libre de las divisiones o diafragmas.

La solución puede también circular a través de una serie de baños cuya tensión (bien aplicada o bien propia) disminuye.

180. Para el control de la tensión en cubas que funcionen como elementos galvánicos, pueden usarse electrodos bimetálicos, es decir, acoplado el material anódico (Fe, Al, Zn, Mg.) con otro más noble (por ejemplo, acero inoxidable o cobre) también sumergido en el anolito, y actuando allí como cátodo secundario.

185. Como ejemplos de la aplicación práctica de este invento se citan los casos siguientes:

I - En un baño en forma de tubos paralelos y de una capacidad útil de 7/litros aproximadamente, el depósito del baño puede fabricarse de planchas de hierro y tener un revestimiento de ebonita preparado para contener: como catolito,

190.



un baño agotado de fijado fotográfico (300 gr/litro de thiosulfato sódico, 8 gr/litro plata); como cátodos: dos series de placas (acero inoxidable cuya superficie sumergida tenga un valor de 40 dm^2); como depósito anódico, se
195. usa una caja de material cerámico poroso (capacidad útil $3/4$ de litro); como ánodos, placas de elektrón (superficie sumergida 3 dm^2) como anolito, una solución de 20 gr/litro de NaCl y 20 gr/litro de NaHCO_3 . Los cátodos están colocados perpendicularmente a las paredes de la caja anódica y
200. eléctricamente en corto circuito con los ánodos. La densidad de corriente anódica se regula por sí misma a causa de la disminución progresiva de la fuerza electromotriz.

Después de 15 horas aproximadamente a la temperatura ambiente, el baño se regenera y la plata se separa en
205. forma de un depósito puro y compacto.

2 - Como en el ejemplo anterior, con la excepción de que los ánodos son placas de aluminio secundario (con una superficie sumergida de 10 dm^2). El anolito se obtiene por dilución de un baño de fijación previamente "desargentado",
210. a 100 gr/litro de thiosulfato sódico, y añadiendo 20 gm/litro de NaCl. La operación precisa unas 24 horas.

3 - De una solución de CuSO_4 (25 gr/litro de Cu) impurificada por Zn, Ni, Fe (por ejemplo 15 gm/litro de Zn y Fe, y 5 gr/litro de Ni) y otros metales menos nobles, puede recuperarse
215. el cobre colocando la solución como catolito en las células que están divididas por medio de separaciones de amianto. Los cátodos son placas de cobre (o de acero inoxidable) colocadas transversalmente con respecto a las paredes de división. La relación entre la superficie catódica (dm^2) y el volumen del catolito (dm^3) es del orden de 1 a 5. Como ánodos, pue-
220.



- den usarse desperdicios de hierro, y como anolito una solución que contenga 15 gr/litro de H_2SO_4 y 10 gr/litro de NaCl. Los ánodos y cátodos están directamente conectados; la densidad inicial de corriente catódica no es superior a 90 amperios/ m^2 . La solución circula a través de la serie de cubas; el cobre se separa en forma de un depósito compacto y puro; la corriente se regula por sí misma.
- 225.
- 4 - Como en el ejemplo anterior, pero con ánodos de plomo y con un anolito formado por solución "decuprada". Las cubas se alimentan con un generador térmico.
- 230.
- 5 - Una solución procedente del lavado de mineral de oro contiene 0,05% de NaCN, y 3 gr/ m^3 de Au. Después de la eventual eliminación del oxígeno, la solución se introduce en cubas cuyos cátodos son placas de acero inoxidable. Las divisiones están constituidas por amianto o materiales cerámicos porosos. Los ánodos son varillas de Elektron sumergidas en una solución que contiene alrededor de 20 gr/litro de Na_2CO_3 y 15 gr/litro de NaCl. Los cátodos se disponen perpendiculares a las paredes de división. La relación entre la superficie catódica útil (dm^2) y el volumen de catolito (dm^3) es alrededor de 1. Los ánodos y cátodos están directamente conectados, de modo que la densidad de corriente catódica inicial es, aproximadamente, 1 amperio/ m^2 .
- 235.
- 6 - Como en el ejemplo anterior, pero con ánodos de aluminio o de cinc.
- 240.
- 245.

La investigación en que se funda este invento ha demostrado que resulta conveniente en alto grado para la aplicación práctica del procedimiento el aparato de los tipos representado en el dibujo adjunto, en el que:

250. La fig. 1, representa la vista en planta de una



cuba paralelepipedica con sus accesorios;

La fig. 2, representa, en perspectiva, el depósito de la cuba;

255. La fig. 3, representa, en perspectiva, el depósito anódico;

La fig. 4, representa una placa catódica;

La fig. 5, representa el detalle de un tipo de unión de los cátodos a su barra de soporte;

260. La fig. 6, representa la barra para poner en cortocircuito;

La fig. 7, representa la vista en planta de una cuba cilíndrica;

La fig. 8, representa, en alzado, un depósito cilíndrico;

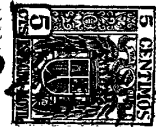
265. La fig. 9 representa, en perspectiva, una caja anódica para la misma cuba;

La fig. 10, representa un tipo de unión de los cátodos en una cuba cilíndrica;

270. La fig. 11, representa un método conveniente de colocación de los ánodos en una cuba cilíndrica.

275. Los depósitos 1, con preferencia de forma prismática o cilíndrica, se construyende material adecuado y de acuerdo con la práctica corriente para evitar la corrosión o interferencia (por ejemplo, para la recuperación de la plata de baños de fijado, los depósitos pueden ser de planchas metálicas revestidas con barniz o ebonita, o ser completamente de ebonita, vidrio, madera u otro material apropiado). Las cubas se dividen en dos o más departamentos por medio de separaciones o diafragmas o introduciendo en ellas

280. cajas anódicas 5 (ver figs. 1 y 7), cuyas paredes tienen la



forma de divisiones o diafragmas o están constituidas por un bastidor que sostiene las paredes de estos elementos.

285. Los cátodos 3 presentan la forma de placas (o pueden ser del tipo de tela metálica o enrejado) y están todos colocados perpendicularmente a las paredes de división (figs. 1 y 7) o en parte perpendicularmente tal como, por ejemplo, en la zona situada a lo largo del contorno de la cuba. Por ejemplo, en una cuba prismática, los cátodos 3 están suspendidos de las barras de soporte 6 roscadas en los extremos y mantenidas en posición por su apoyo en escotaduras 2 del borde del depósito 1.

295. Los cátodos se fijan a las barras 6 con lo cual se obtiene un contacto eléctrico eficiente por medio del pequeño manguito 8 también sostenido por las barras 6 y sujeto por las tuercas 9 y los anillos 10, y separado de las paredes del depósito por las arandelas de caucho 11. Los ánodos 4 en forma de placas sencillas, varillas, etc., se sujetan convenientemente de modo análogo a los cátodos (ver fig. 1).

300. Si la cuba funciona como elemento galvánico en cortocircuito (fig. 1) las barras que llevan los ánodos y las que sostienen los cátodos se conectan por medio de las barras de cortocircuito 12 que, se eliminan desde luego cuando el baño se alimenta por un generador exterior.

305. Para la circulación de la solución puede usarse el tubo de alimentación 13 y los de descarga y rebosado 14 y 15, con sus llaves 16.

310. En una cuba cilíndrica, los cátodos 3 se sujetan, por ejemplo, como se indica en las figs. 7 y 10, por medio de las barras 17 sostenidas, por uno de sus extremos, por un

179856

- 12 -

17985

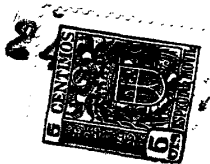


anillo colector 19 y, por el otro extremo, por el cerco o borde aislado 22 de la caja anódica. El anillo 19 está sostenido, por ejemplo, por el soporte 20 sobre los aisladores 21, mientras que los ánodos 4 pueden sostenerse por una barra 18 sujeta en posición por medio de las escotaduras 23, 24. Las barras y anillos que sostienen los electrodos de las dos polaridades están conectados a los polos correspondientes del generador exterior, o por el contrario, directamente entre sí por medio de las barras de puesta en cortocircuito entre los extremos de la barra y una conexión 25 sostenida por un apoyo (o también por medio de resistores) si la cuba funciona como elemento galvánico.

- N O T A -

Habiendo ya descrito detalladamente la naturaleza de este invento, así como la manera de llevarlo a cabo en la práctica, se hace constar que las disposiciones anteriormente descritas son susceptibles de ligeras modificaciones de detalle, sin que por ello se altere el principio fundamental del invento. También se hace constar que dicho invento se refiere a una Patente presentada en Italia con fecha 19 de Octubre de 1946, bajo el N° 421.922, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia de dicho invento y por lo que se solicita Patente de invención por veinte años en España: "Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones"; caracterizándose por lo siguiente:

1° - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, contenidos en cubas divididas por diafragmas, en los departamentos cató-



- dicos de las cuales se introducen las soluciones y caracterizado por el hecho de que el metal a extraer se separa por depósito sobre los cátodos, por una densidad de corriente que se regula en todo el procedimiento para valores adecuados, de acuerdo con el grado de concentración del metal en las superficies catódicas, a la vez que los cátodos tienen una superficie y una colocación que asegura un elevado valor de la relación entre la superficie catódica activa y el volumen del catolito.
- 345.
350. 2º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un método, según lo especificado en la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que los cátodos están de tal modo dispuestos con respecto a las paredes de los departamentos, constituidas por las divisiones o diafragmas porosos, que son transversales a los mismos y perpendiculares o inclinadas en relación con ellos.
- 355.
360. 3º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un método, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que las soluciones anódicas contienen como cationes susceptibles de pasar a través de las divisiones o diafragmas, únicamente o predominantemente, los cationes cuyo paso asegura la regeneración de las soluciones.
- 365.
370. 4º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un método, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores caracterizado por el hecho de que las soluciones anódicas se mantienen libres de iones perjudiciales para la



recuperación del metal o para el ulterior empleo de las soluciones, provocando la separación de estos iones en forma de compuestos insolubles en el departamento anódico, añadiendo al anolito reactivos apropiados.

375. 5º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un método, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que al anolito se le añaden reactivos para activar el ataque de los ánodos solubles.

380. 6º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un método, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que los ánodos son de materiales metálicos menos nobles (en las verdaderas condiciones de trabajo) que el metal a separar, y las cubas trabajan como elementos galvánicos en ausencia de generadores eléctricos exteriores.

390. 7º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un método, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la regulación de corriente o intensidad se obtiene por medio de la disminución espontánea de fuerza electromotriz disponible.

395. 8º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un método, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la regulación de corriente o intensidad se obtiene por medio de la variación de la resistencia del circuito.

400.

1 79856¹⁵ -



9º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un método, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que en los depar
405. tamentos anódicos se disponen electrodos bimetálicos compuestos del verdadero material anódico y de un metal o material más noble que funciona como cátodo secundario.

10º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un
410. método, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que las soluciones a tratar pasan sucesivamente a través de cubas alimentadas por una fuerza electromotriz gradualmente decreciente.

11º - Procedimiento para la recuperación, por
415. electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un método para la recuperación de la plata de baños de thiosulfato regenerados de acuerdo con lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la regeneración se obtiene por la separación catódica de la
420. plata y por el simultáneo cambio de iones entre el anolito y el catolito a través de los diafragmas.

12º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un
425. método, según lo especificado en las reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el anolito está constituido por un baño fijador, previamente "desargentado".

13º - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un
430. aparato para la recuperación de metales de soluciones, por electrólisis, practicada en cubas con divisiones, en el que



- la solución a tratar se introduce en los departamentos catódicos, caracterizado por el hecho de que el metal a recuperar se separa por densidades de corriente reguladas, durante todo el procedimiento, para valores adecuados, de acuerdo con el de la concentración metálica en la superficie catódica, a la vez que los catodos tienen una superficie activa y una disposición tales que aseguran el elevado valor de la relación entre la superficie catódica activa y el volumen de catolito.
435. 14^o - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un aparato, según lo especificado en la reivindicación 13, caracterizado por medios para disponer los cátodos transversalmente con respecto a las divisiones o diafragmas, bien normalmente o bien inclinados con relación a ellas.
440. 15^o - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un aparato para la recuperación de la plata de los baños fotográficos de fijado agotados, con regeneración de éstos, según lo especificado en las reivindicaciones 13 y 14, caracterizado por el hecho de que la relación entre la superficie catódica activa (dm^2) y el volumen de catolito (dm^3) es superior a 0,1.
450. 16^o - Procedimiento para la recuperación, por electrólisis, de los metales de soluciones, que incluye un aparato para la aplicación del método especificado en las reivindicaciones 1 a 12, prácticamente tal como antes se ha descrito y representado en el dibujo adjunto, y trabajando tal como se ha indicado y para el fin mencionado.
455. 17^o - Procedimiento para la recuperación,
- 460.

179850

- 17 -



por electrólisis, de los metales de soluciones; tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria y representado en el dibujo que se acompaña.

Esta Memoria consta de diez y siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 de Septiembre de 1947.

ROBERTO PIONTELLI,
Por Poder de J. GOMEZ ACEBO

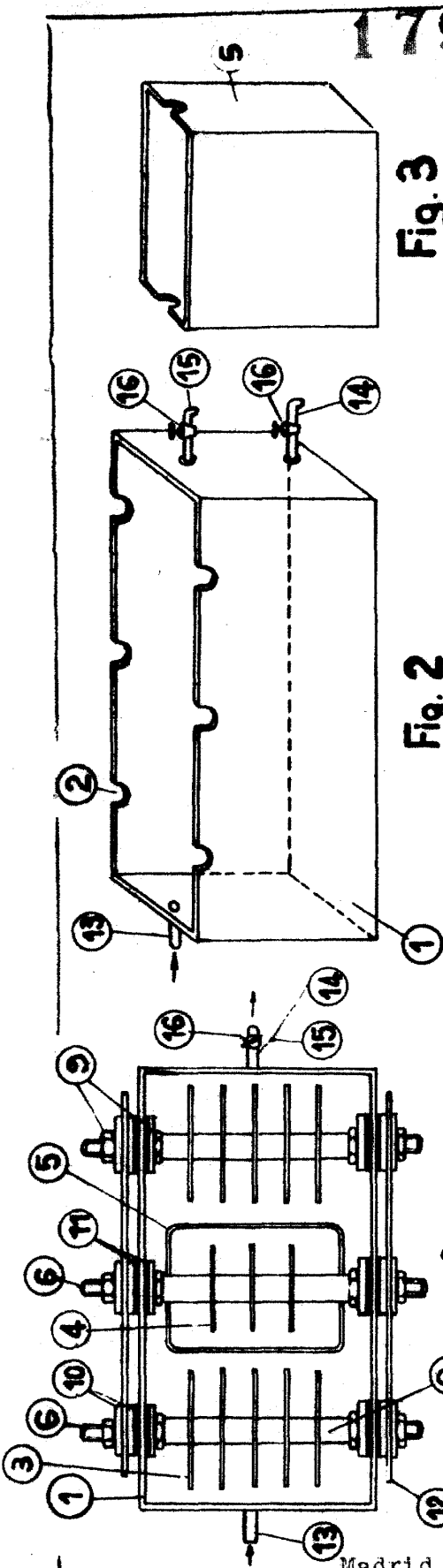


Fig. 3

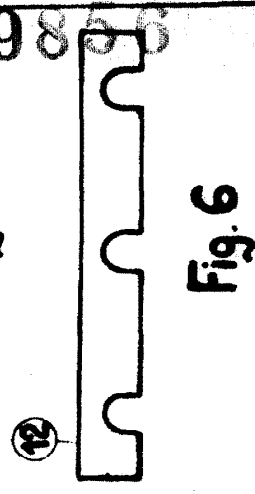


Fig. 6

Fig. 2

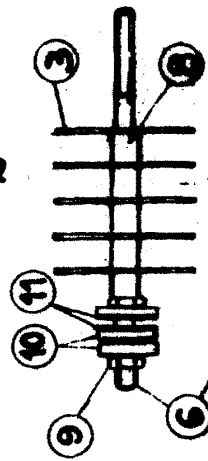


Fig. 5

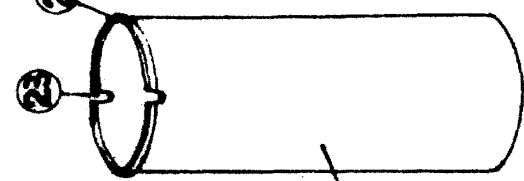


Fig. 9

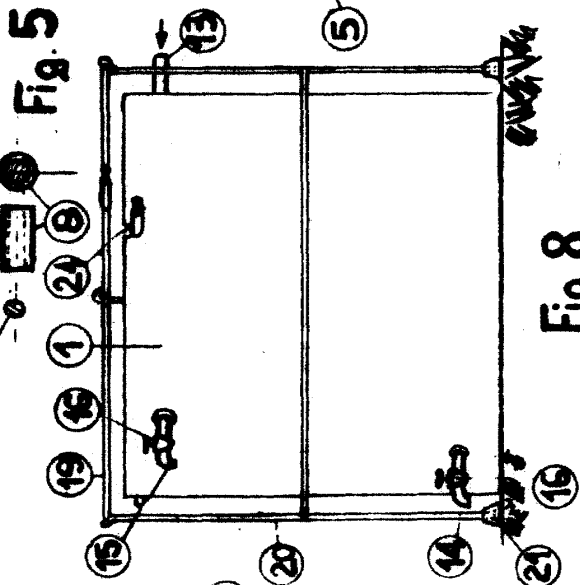


Fig. 8

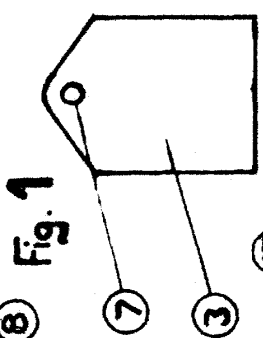


Fig. 4

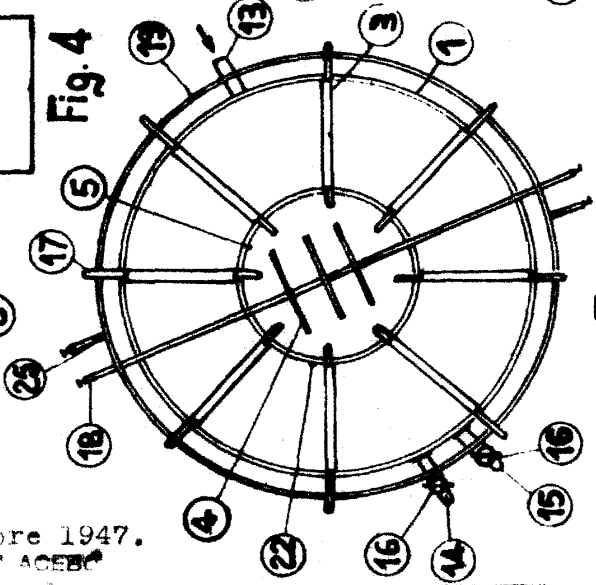


Fig. 7

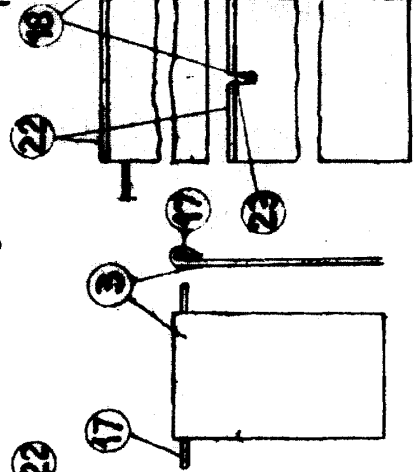


Fig. 10

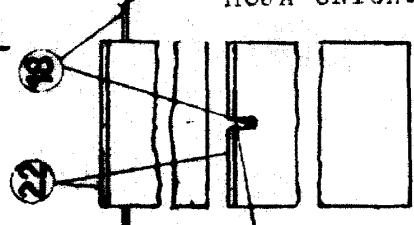


Fig. 1

Madrid, 24 Septiembre 1947.
Por Poder de J. GÓMEZ ACEBO