



1977

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>Bol</u> <u>Bol</u>
SUBCLASE <u>K</u> <u>F</u>

387754

387754

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un a

PATENTE DE INVENCION

SOLICITANTE: NORDDEUTSCHE AFFINERIE

RESIDENCIA: Alsterterrasse 2, 2 HAMBURG 36,

Alemania Occidental.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA EVITAR UNA

SOBRESATURACION DE LAS SOLUCIONES

ELECTROLITICAS.

Prioridad: Patente alemana n.º P. 20 04 410.4 del 31.1.70

387754



1 El invento se refiere a un procedimiento para evitar
una sobresaturación de las soluciones electrolíticas, de
una o varias de las impurezas arsénico, antimonio o bismu-
to, en la refinación electrolítica de metales no férricos,
5 en especial cobre, o respectivamente a la limpieza de las
soluciones electrolíticas, extrayendo de ellas tales impu-
rezas, especialmente en el tratamiento de ánodos fuertemen-
te impurificados.

10 Los cátodos que se producen en la refinación electro-
lítica de metales no férricos, en especial del cobre, con-
tienen, según la constitución de las incrustaciones y se-
gún las condiciones del proceso, impurezas más o menos in-
deseables, tales como arsénico, antimonio, bismuto, plomo,
15 níquel, selenio y otras, que provienen, tanto de las depo-
siciones del lodo de anodización sobre las superficies de
los cátodos y a su incorporación en el crecimiento ulterior
de los mismos, como también de oclusiones del electrólito
en grietas capilares del cátodo y en los intersticios exis-
tentes entre los cátodos y sus presillas sustentadoras, las
20 denominadas orejas. Finalmente las precipitaciones que se
producen como consecuencia de la saturación de antimonio y
bismuto en la solución electrolítica y cuya evitación es el
objeto de este invento, representan una fuente especialmen-
te peligrosa de impurificación.

25 Es sabido que la saturación de las impurezas, en la
presencia simultánea de arsénico, se alcanza ya en concen-
traciones menores debido a la formación de los denominados
lodos movedizos, y que las precipitaciones tienen lugar más
rápidamente, saturándose al mismo tiempo la solución elec-
30 trolítica, de sulfato de calcio (yeso). Debido a la asimis-

387754



1 mo conocida disminución de la solubilidad de las impurezas
al descender la temperatura, suelen presentarse las deposi-
ciones en las conducciones de escape y de transporte de
5 las lejías electrolíticas frecuentemente en forma de capas
duras como la piedra, de unos cuantos centímetros de grueso,
con un análisis por término medio de aproximadamente
2 % de bismuto, 18 % de arsénico y 48 % de antimonio, a ma-
nera de ejemplo. Un recambio regular de las tuberías resul-
ta por lo tanto imprescindible debido al peligro de obtura-
10 ción, y representa una carga nada despreciable de los gas-
tos del proceso de refinación.

El peligro del antimonio y del bismuto para el pro-
ceso de la electrólisis del cobre es naturalmente tanto
mayor, mientras más de estos elementos se incorporen por
15 la alimentación anódica a la lejía electrolítica del cobre.
Las aspiraciones de producir anodos lo más puros posible
encuentran no obstante sus límites en el rendimiento técni-
co y, sobre todo, en el económico de los procesos pirometa-
lúrgicos de refinación.

20 Las medidas necesarias para una elaboración sin per-
turbaciones de un primer cobre rico en antimonio y bismuto,
se desplazan con ello a manipulaciones con la lejía electro-
lítica, con la finalidad de mantener las concentraciones de
ambas impurezas por debajo de un límite de saturación. En
25 una cabeza pequeña de las dos impurezas basta el procedi-
miento aplicado para la obtención del principal elemento
acompañante del cobre, el níquel, a saber, la eliminación
de la lejía electrolítica rica en níquel y las colas de le-
jía electrolítica pobres en níquel en una determinada rela-
30 ción con respecto a la cantidad total de lejía, que se de-

387754



JAN 1971

1 nomina relación de eliminación y que se indica como de
aproximadamente 1 % al día, para ser defendible económica-
mente.

5 En una concentración de 0,25 g/l de antimonio y 0,35
g/l de bismuto en la lejía electrolítica, concentración que
se considera admisible, se calcula en una separación diaria
de cobre anódico de 10 toneladas por 100 m³ de lejía elec-
trolítica , una concentración anódica máxima de 0,0025 %
de antimonio y 0,00035 % de bismuto, suponiendo que todo
10 el antimonio y bismuto se disuelvan. Anodos con contenidos
más altos que 0,0025 % de antimonio y 0,00035 % de bismuto
únicamente pueden ser tratados, por consiguiente, sin per-
juicio para el análisis catódico y sin deposiciones en las
paredes del baño ni en las tuberías, si en las condiciones
15 descritas se elimina correspondientemente más de 1 % de la
lejía electrolítica diariamente. Ahora bien, el límite eco-
nómico de este procedimiento se alcanza pronto debido a
los altos costes para la renovación de la lejía eliminada,
inservible para la electrólisis, y de la preparación de la
20 correspondiente lejía electrolítica nueva.

Mediante el invento se evitan los inconvenientes des-
critos más arriba, consiguiéndose además otras ventajas
que se desprenden de lo que sigue y por el hecho de que las
impurezas son eliminadas total o parcialmente de la solu-
25 ción electrolítica, para lo cual se pone ésta en contacto
con un adsorbente químico de gran superficie.

Como adsorbentes químicos pueden utilizarse con venta-
ja para este procedimiento hidróxidos metálicos difícilmen-
te solubles, que sean estables en una solución de ácido
30 sulfúrico, tal como, por ejemplo, el hidróxido mangánico

387754



1974

1 (pirolusita hidratada).

Para la puesta en práctica del procedimiento ha demostrado ser especialmente ventajoso el empleo de ácido estánnico (SnO_2 aq). El ácido estánnico tiene una estabilidad especialmente alta en solución de ácido sulfúrico, de modo que basta con emplear cantidades sustancialmente menores que tratándose de otros hidróxidos metálicos. Además el ácido estánnico puede regenerarse de manera sustancialmente más fácil y completa.

10 Además de incorporarse sencillamente a la lejía electrolítica, extrayéndose seguidamente por filtración o decantación, se puede también suspender el adsorbente químico directamente en los baños electrolíticos, introducido en bolsas porosas.

15 Ha demostrado ser especialmente ventajoso que la lejía electrolítica sea puesta en contacto con el adsorbente químico en un adsorbedor separado, intercalado en el circuito del electrólito. Este adsorbedor puede tener, por ejemplo, la forma de un tambor revestido por ambos lados con tela filtrante, dentro del cual se encuentra el adsorbente químico. Mediante la configuración o disposición apropiada de este tambor, se puede garantizar a este particular que la lejía penetre en el tambor por un lado, y salga purificada por el otro extremo del tambor.

25 En todos estos casos es ventajoso emplear el ácido estánnico en forma granulada o grageada. En esta forma puede el adsorbedor estar hecho también a manera de torre de adsorción, para lo cual el adsorbente químico es empleado a la manera de las conocidas columnas de intercambio de iones.

30 No es imprescindible que la solución electrolítica sea liberada totalmente del antimonio y bismuto mediante el ad-

387754



1971

1 sorbente químico, en especial mediante el ácido estánnico,
sino que, por el contrario, basta con que el contenido de
tales impurezas sea mantenido por debajo del límite de sa-
turación, por lo cual en una forma de realización especial-
5 mente ventajosa del procedimiento, únicamente una parte en
cada caso de la lejía electrolítica que fluye a través de
los baños tiene que ser puesta en contacto con el adsorben-
te químico y, una vez vuelta a purificar, se vuelve a reu-
nir con la cantidad principal de la lejía.

10 Para la obtención del ácido estánnico se describen en
la bibliografía del ramo procedimientos que prevén el tra-
tamiento de estaño metálico, de sus aleaciones y sus com-
puestos, con ácidos y agentes oxidantes, o bien directamen-
te con ácidos oxidantes.

15 Se ha comprobado ahora, como otra ventaja del empleo
del ácido estánnico, que en el procedimiento conforme al
invento no es preciso utilizar ácido estánnico puro. Por el
contrario, ante la natural sorpresa se ha descubierto que
puede emplearse incluso un ácido estánnico que contenga
20 ciertas cantidades de las impurezas que han de ser elimina-
das por el procedimiento del invento de las lejías electro-
líticas empleadas para la refinación de metales no férri-
cos. Con ello resulta posible emplear un ácido estánnico
obtenido mediante la reacción de estannato de calcio, pro-
25 ducido como producto consecutivo de la refinación del plo-
mo con sosa cáustica (procedimiento Harris), con ácidos,
en especial con ácido clorhídrico diluido. Este ácido es-
tánnico es especialmente barato, puesto que el estannato
de calcio obtenido en la refinación del plomo por el pro-
30 cedimiento Harris, es una materia prima de estaño de precio



1

especialmente bueno. La transformación de este estannato de calcio en ácido estánnico se realiza de manera rápida y estequiométrica ya a temperatura ambiente y con ácidos diluidos. A causa de su bajo precio es recomendable aquí, sobre todo, el ácido clorhídrico. Después de su extracción mediante lavado y filtrado, queda un producto directamente aprovechable, cuya composición puede presentar los valores indicados bajo A en la tabla 1.

5

10

15

20

25

En cuanto el ácido estánnico comienza a flojear demasiado en su acción como consecuencia de haberse cargado con las impurezas de la lejía electrolítica, puede ser regenerado por ácido y seguidamente ser vuelto a emplear en el procedimiento conforme al invento. Esta regeneración puede llevarse a cabo ventajosamente por medio de un tratamiento con ácido nítrico, ácido clorhídrico o ácido sulfúrico de concentración más alta que la existente en la lejía electrolítica del cobre. Una regeneración especialmente eficaz del ácido estánnico estriba en transformarlo de nuevo en estannato de calcio y volverlo a obtener mediante el tratamiento con ácido descrito. La retransformación en estannato de calcio puede conseguirse mediante tratamiento directo con lechada de cal. Una regeneración especialmente eficaz del ácido estánnico consiste en devolverlo de nuevo a un proceso de refinación del plomo por el procedimiento Harris, y recuperarlo en estado fresco a partir del estannato de calcio que se obtiene con ello.

El invento será explicado a continuación con más detalle, a base de ejemplos.

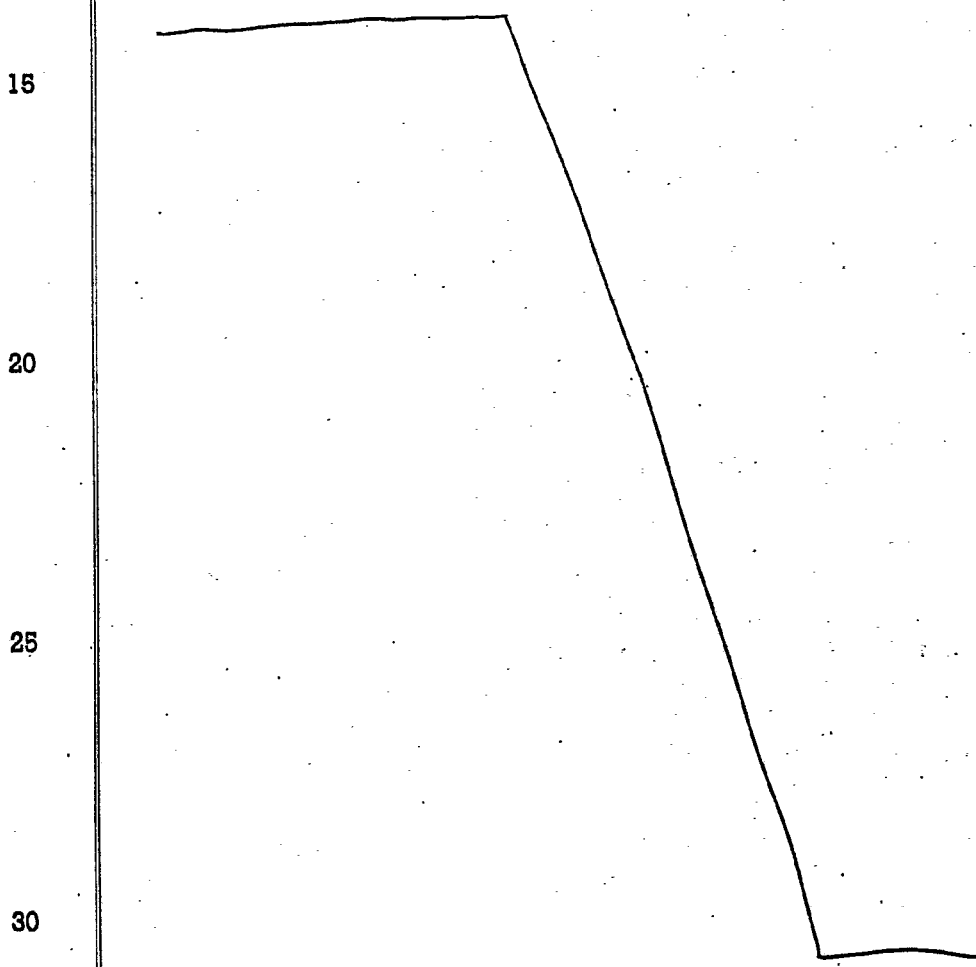
Ejemplo 1:

30

100 g de un ácido estánnico obtenido a partir de es-



1 tannato de calcio procedente del procedimiento Harris y que
se ha designado con A en la tabla 1, fueron incorporados,
de manera finamente distribuida, a 100 litros de una lejía
electrolítica caliente a 60° C y, manteniendo constante la
5 temperatura, se extrajeron inmediatamente después de remo-
ver brevemente, quedando en el filtro el residuo que se ha
designado con B en la tabla 1. Para el proceso citado se
precisó únicamente un tiempo de 1/4 de hora. Las caracte-
rísticas de los ensayos y los resultados de los mismos han
10 sido indicados en las tablas 1 y 2. Los valores para la
humedad no son característicos, ya que dependen naturalmen-
te de la precisión del proceso de filtración.



387754

- 9 -

T A B L A I

387754



Materia	Cantidad	Humedad	Sn	As	Sb	Bi	Cu	Ni	Se	Fe	Ca
A:%	-	55,9	27,4	0,31	1,0	0,009	0,03	-	0,11	0,05	0,02
B:%	-	31,9	20,5	5,0	11,7	0,85	0,46	0,08	0,114	0,04	0,04
A:G	100	55,9	27,4	0,31	1,0	0,009	0,03	-	0,11	0,05	0,02
B:G	133,5	42,6	27,4	6,69	15,6	1,14	0,62	0,107	0,152	0,054	0,054
B-A:G	33,5	-13,3	0	6,38	14,6	1,13	0,59	0,107	0,042	0,004	0,034

T A B L A II

	Cu	Ni	As	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
Lejia inicial: g/l	39,7	20,5	7,2	0,48	0,05	165
Lejia final : g/l	39,7	20,5	7,1	0,33	0,04	165
Diferencia : g/l	-	-	-0,1	-0,15	-0,01	-
Diferencia : %	-	-	-1,4	-31,3	-20	-

1

5

10

15

20

25

30

387754

1

T A B L A I

Materia	Cantidad	Humedad	Sn	As	Sb	Bi	Cu
A:%	-	55,9	27,4	0,31	1,0	0,009	0,03
B:%	-	31,9	20,5	5,0	11,7	0,85	0,46
A:g	100	55,9	27,4	0,31	1,0	0,009	0,03
B:g	133,5	42,6	27,4	6,69	15,6	1,14	0,62
B- A:g	33,5	-13,3	0	6,38	14,6	1,13	0,59

10

T A B L A II

	Cu	Ni	As	Sb	Bi
Lejia inicial:g/l	39,7	20,5	7,2	0,48	0,05
Lejia final : g/l	39,7	20,5	7,1	0,33	0,04
Diferencia : g/l	-	-	-0,1	-0,15	-0,01
Diferencia : %	-	-	-1,4	-31,3	-20

15

20

25

30

387754

- 9 -

T A B L A I

387754

Sn	As	Sb	Bi	Cu	Ni	Se	Fe	Ca
27,4	0,31	1,0	0,009	0,03	-	0,11	0,05	0,02
20,5	5,0	11,7	0,85	0,46	0,08	0,114	0,04	0,04
27,4	0,31	1,0	0,009	0,03	-	0,11	0,05	0,02
27,4	6,69	15,6	1,14	0,62	0,107	0,152	0,054	0,054
0	6,38	14,6	1,13	0,59	0,107	0,042	0,004	0,034

T A B L A II

Cu	Ni	As	Sb	Bi	H ₂ SO ₄
39,7	20,5	7,2	0,48	0,05	165
39,7	20,5	7,1	0,33	0,04	165
-	-	-0,1	-0,15	-0,01	-
-	-	-1,4	-31,3	-20	-



387754

1 Las características de los ensayos demuestran clara-
mente que el ácido estánnico elimina de las lejías electro-
líticas del cobre, en un breve tiempo de reacción, además
de cantidades pequeñas de calcio, selenio, arsénico y otros,
5 preponderantemente antimonio y bismuto, sin que para ello
sea preciso enfriar las lejías electrolíticas.

Ejemplo 2:

10 En una elaboración diaria de 100 toneladas de cobre
anódico con 0,1 % de antimonio y 0,015 % de bismuto, se tra-
tó el electrólito continuamente con ácido estánnico en una
instalación separada de adsorción, devolviéndose después a
la circulación del electrólito. Para ello se consumieron
1,1 toneladas de estaño en forma de ácido estánnico. La
15 concentración de las impurezas en el electrólito se mantuvo
con ello en 0,1 g/l de antimonio y 0,035 g/l de bismuto. No
se observaron a este particular lodos movedizos, ni deposi-
ciones en las paredes de las tuberías del sistema de conduc-
ción del electrólito.

20 En resumen, la Patente de Invención que se solicita
deberá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

25 1. Un procedimiento para evitar una sobresaturación
de las soluciones electrolíticas, de una o varias de las
impurezas arsénico, antimonio o bismuto, en la refinación
electrolítica de metales no férricos, en especial cobre,
o respectivamente para limpiar las soluciones electrolíti-
cas, extrayendo de ellas tales impurezas, especialmente en
el tratamiento de ánodos fuertemente impurificados, carac-
30 terizado porque las impurezas son extraídas total o parcial-
mente de la solución electrolítica, para lo cual se pone

[Handwritten signature]

387754



197

1 ésta en contacto con un adsorbente químico de gran superficie.

5 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque como adsorbentes químicos se emplean hidróxidos metálicos difícilmente solubles, que son estables en una solución de ácido sulfúrico.

10 3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la solución electrolítica es puesta en contacto con el adsorbente químico en un adsorbedor separado, intercalado en la circulación de la solución electrolítica.

15 4. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en cada caso únicamente se pone en contacto con el adsorbente químico una parte de la solución electrolítica que fluye a través de los baños y, una vez purificada, se vuelve a juntar con la cantidad principal de la lejía.

20 5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el adsorbente químico se emplea en forma granulada o grageada.

6. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque como adsorbente químico se utiliza ácido estánnico (SnO_2 aq).

25 7. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se utiliza un ácido estánnico obtenido mediante la reacción de estannato de calcio, producido como producto consecutivo de la refinación del plomo con sosa cáustica (procedimiento Harris), con ácidos.

30 8. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de

387754



ENE 1971

1

las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el ácido estánnico, una vez cargado con las impurezas de la lejía electrolítica, se regenera mediante ácidos, tales como, por ejemplo, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico o el ácido sulfúrico, de una concentración más alta que la existente en la lejía electrolítica.

5

10

9. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el ácido estánnico agotado se recupera, mediante su devolución a un proceso de refinación del plomo, a partir del estannato de calcio que nuevamente se obtiene con ello.

15

10. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita: UN PROCEDIMIENTO PARA EVITAR UNA SOBRESATURACION DE LAS SOLUCIONES ELECTROLITICAS.

20

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 29 enero 1.971

BERNARDO UNGRIA

P.D.

25

30