



Int. Cl.²: C25C
#13775

MEMORIA DESCRIPTIVA

Correspondiente a la solicitud de un

PRIMER CERTIFICADO DE ADICION

Solicitante: NORDEUTSCHE AFFINERIE
Domicilio: Alsterstrasse, 2 2 HAMBURG - 36
(ALEMANIA OCCIDENTAL)
Enunciado: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE
LA PATENTE PRINCIPAL N^o 387.754: "UN
PROCEDIMIENTO PARA EVITAR UNA SOBRE-
SATURACION DE LAS SOLUCIONES ELECTRO-
LITICAS".
Prioridad: De la solicitud de patente alemana P
22 18 934.0 del 19 de Abril de 1.972

RJ.



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 bismuto,
en la refinación electrolítica de metales no férricos, en
5 especial cobre o, respectivamente, para limpiar las solu-
ciones electrolíticas extrayendo de ellas tales impurezas,
especialmente en el tratamiento de ánodos fuertemente impu-
rificados, mediante extracción total o parcial de dichas im-
purezas, para lo cual la solución electrolítica se pone en
10 contacto con un adsorbente químico de gran superficie, es-
pecialmente ácido estánnico en un adsorbedor separado, in-
tercalado en la circulación de la solución electrolítica y
regenerando el ácido estánnico mediante ácido sulfúrico, de
una concentración más alta que la existente en la lejía
15 electrolítica, según la patente española número 387.754.

Debido a la poca solubilidad de las impurezas, la rea-
lización práctica del procedimiento hace necesario poner
en contacto grandes cantidades de líquido, con cantidades
20 relativamente pequeñas de sustancias sólidas finamente dis-
persas, y separarlas de nuevo por completo.

La misión del invento consiste en conformar este proce-
dimiento, de tal forma, que las impurezas sean extraídas
25 de las soluciones electrolíticas, sin que sea necesario



1 evacuar cantidades importantes de los medios necesarios pa-
ra ello de los adsorbedores y circulaciones de ácidos y tra-
tarlos por separado, mientras que se produce suficiente so-
lución electrolítica purificada para la refinación de los me-
5 tales y se mantiene relativamente pequeña la instalación de
adsorción.

Además, y por motivos metalúrgicos, es misión del inven-
to obtener las impurezas mismas y evitar que lleguen otras
10 impurezas en el proceso durante el desarrollo del procedimien-
to.

Este problema se resuelve por el hecho de que la regene-
ración del adsorbente químico se efectúa en el mismo adsorbe-
15 dor o los mismos adsorbedores que la adsorción, porque el
adsorbente está conformado para ser capaz de flotar, la adsor-
ción y regeneración se llevan a cabo en granos de adsorción
flotantes y el ácido sulfúrico empleado para la regeneración
del adsorbente químico, es conducido en circulación y es re-
20 generado en una electrólisis con ánodos insolubles intercala-
da en esta circulación.

Mediante la regeneración electrolítica del ácido sulfú-
rico, se reduce considerablemente la cantidad de ácido sul-
25 fúrico necesaria para la regeneración de la masa adsorbedora,



1 debido a la poca solubilidad de las impurezas, y las impurezas mismas son evacuadas en forma de los elementos de forma concentrada.

5 Una parte muy esencial en la solución de este problema, corresponde a la medida de hacer el adsorbente capaz de flotar y de llevar a cabo la adsorción y la regeneración en cuerpos flotantes del adsorbente. Ello lleva consigo la ventaja de poder hacer pasar líquidos a gran velocidad desde arriba a través del adsorbedor o de los adsorbedores, puesto que los 10 granos flotantes no ofrecen prácticamente resistencia alguna a la corriente. Los distintos líquidos que se hacen pasar a través de los adsorbedores en orden sucesivo, pueden evacuarse cada uno prácticamente de forma completa, de manera que no 15 se produce ningún mezclado. Es posible airear los adsorbentes sin que quede aire, por ejemplo, después del cambio de los líquidos. Por el contrario, en sustancias porosas alojadas en forma fija, este aire que se queda disminuye generalmente la 20 superficie activa, lo que lleva consigo una pérdida de capacidad. Además, el aire que se queda impide el paso del líquido.

25 Un camino muy ventajoso de hacer el adsorbente químico capaz de flotar, consiste en recubrir material de soporte flotante con capas que contienen el adsorbente químico, empleando de forma ventajosa como material de soporte granos en base de



1 materia sintética, preferentemente de poliestirol o poliuretano, que son espumeados.

5 El recubrimiento que contiene el adsorbente químico tiene que poseer buena adherencia sobre el portador, buena resistencia a la abrasión, con capacidad y velocidad de reacción altas de la parte químicamente activa y buena estabilidad química, y ser capaz también de ligar fijamente adsorbentes químicos aptos para peptización. Ello se consigue de forma óptima aplicando el adsorbente químico en forma de soluciones o suspensiones sobre los portadores, cuyas soluciones o suspensiones contienen adicionalmente mezclas de aglutinantes, de los cuales al menos uno actúa de medio de floculación para el adsorbente químico, proporcionando sobre los soportes recubrimientos viscosos adherentes y al mismo tiempo hinchables, que
10 contienen estas sustancias de reacción.
15

20 Esto se consigue de forma especialmente sencilla y con formación de cuerpos sólidos con propiedades especialmente buenas si se emplean mezclas de aglutinantes que contienen por un lado componentes insolubles en agua o solamente poco hinchables que proporcionan viscosidad y adherencia y por otro lado componentes hidrosolubles o hinchables en agua que en unión con los componentes insolubles en agua se hacen insolubles en agua ellos mismos y
25 así no pueden desprenderse del recubrimiento que, sin embargo,



1 hacen que el recubrimiento sea tan hinchable que resulte
suficientemente permeable para las sustancias sujetas a
transformación en el medio de reacción.

5 Para el procedimiento de acuerdo con el invento, es
especialmente conveniente el empleo de las materias sin-
téticas insolubles en agua utilizables indistintamente pa-
ra soluciones alcalinas y ácidas, que son conocidas como
materia prima de pintura, en base de ésteres de acrilato
10 como polimerizados puros o polimerizados mixtos con éste-
res de vinilo, estírol, éteres de vinilo, cloruro de vini-
lo, cloruro de vinilideno, etc.

15 Como sustancias hidrosolubles o hinchables en agua
que ligan a las sustancias activas, son apropiados sobre
todo los medios de floculación, en base de poliacrilato,
poliacrilester, polimerizado mixto de acriléster, poliacri-
lamida y polietilenimina.

20 Las proporciones de mezcla entre las materias sinté-
ticas insolubles en agua, por un lado y las materias sin-
téticas hidrosolubles o hinchables en agua, por otro lado,
pueden fluctuar entre amplios límites, y dependen únicamen-
te de las propiedades del recubrimiento deseadas, o sea si
25 debe poseer, por un lado, más dureza y resistencia a la



1 abrasión o, por otro lado, más capacidad o velocidad más
alta de reacción.

5 Generalmente es recomendable añadir de 0,1 a 5%, pre-
ferentemente 1%, de materias sintéticas hidrosolubles y
del 10 al 1.000%, preferentemente 200%, de materias sinté-
ticas hinchables en agua, en relación a la cantidad emplea-
da de materias sintéticas insolubles en agua, para que el
10 recubrimiento resulte suficientemente permeable y al mismo
tiempo resistente a la abrasión. Especialmente ventajoso
resulta emplear conjuntamente materias sintéticas hidroso-
lubles e hinchables en agua.

15 La actividad del recubrimiento puede aumentarse aña-
diendo sustancias solubles o insolubles a la solución o
suspensión de recubrimiento, cuyas sustancias pueden eli-
minarse después de la aplicación sobre los soportes como
tales o mediante descomposición por completo o en parte,
dejando en el recubrimiento poros que fomentan la reacción.

20 En principio son aptas para la formación de poros to-
das las sustancias que cumplen los criterios de solubili-
dad arriba mencionados. Como ejemplo pueden mencionarse
compuestos orgánicos simples, tales como azúcar, urea, etc. ;
25 sales simples como cloruros, sulfatos, acetatos, oxalatos,



1 etc. Resultan especialmente efectivos los hidrogencarbonatos
y carbonatos entre los que también cuentan la creta y la dolo
mita que se descomponen mediante calentamiento o con ácidos
bajo cesión de gas, así como los sulfitos.

5

Naturalmente pueden emplearse también mezclas de estos
formadores de poros. Las cantidades están limitadas hacia
arriba únicamente por la desintegración mecánica de la capa.
Se prefiere el 5% de sustancias solubles o difícilmente solu
10 bles y el 50% de sustancias insolubles, en relación al conte
nido total seco de aglutinantes.

La formación de hebras de las soluciones y/o suspensio-
nes altamente viscosas, es generalmente muy perturbadora,
15 especialmente porque dificulta el recubrimiento uniforme de
los substratos y en algunos casos lo hace completamente impo-
sible. Ello se evita de forma óptima añadiendo aminas y ami-
noalcoholes monómeros o polímeros que sirven adicionalmente
de plastificantes, en cantidades hasta 1.000% en relación
20 a las materias sintéticas insolubles en agua.

El procedimiento según el invento, puede emplearse tam-
bién sobre cualquier solución que contenga antimonio, arséni-
co o bismuto para la extracción de estas sustancias.

25

16 ABR



1 El procedimiento, de acuerdo con el invento, se explicará más detalladamente en base del dibujo:

5 La bomba 2 transporta desde la caja colectora 1 a través de la conducción 3, solución enriquecida a la caja 4 con la presa de derrame 5. A través de la conducción 6 dispuesta en la parte superior de la caja 4 fluye constantemente gran parte de la solución de nuevo a la caja colectora 1. En la caja de derrame 4 y a pesar de la conducción tubular larga 3, se encuentra solución fresca y a temperatura que proviene de la
10 caja 1, si el reflujo a través de 6 es suficientemente grande.

A través de la conducción 7 y pasando por la válvula 8 se lleva la solución en el adsorbedor 9. Entre las placas de
15 tamiz 10 fijadas con bridas, se encuentra la masa activa 12 flotante.

A elección pueden servir para la limitación también paños de fieltro 11 adicionales, con una anchura de malla apropiada. El aire que proviene del adsorbedor 12 puede escapar
20 a través de la conducción 13 de aireación.

Para que el adsorbedor 12 quede siempre lleno de solución, la solución tratada por adsorción vuelve a través de la conducción 14 conformada como elevador y a través del embudo de
25



1 salida 15, pasando por la válvula 16 y la conducción 17 a la
caja colectora 1.

Una vez finalizada la adsorción se evacúa la solución del
5 adsorbedor, cerrando la válvula 8 y abriendo la válvula 18.
Para el lavado se introduce agua en el adsorbedor a través de
la válvula 19, pudiéndose evacuar el agua a través de 14, 15,
16, 17, igualmente a la caja colectora 1 ó a través de 14, 15
y la válvula 20 de forma separada hacia fuera. Una vez cerrado
10 do 19 y abierto 18 sale el agua de lavado.

La regeneración de la masa adsorbedora 12 se comienza me-
diante abertura de la válvula 21. Con ello el ácido sulfúrico
fluye en el adsorbedor y a través de 14, 15 y la válvula 22 ha
15 cia el recipiente de salida 23. La calefacción 24 efectúa la
regulación de la temperatura del ácido. La bomba 29 transpor-
ta el ácido a través del interruptor flotador 25, la válvula 26
y las conducciones 28 y 30 en el baño electrolítico 33, con los
ánodos 31 insolubles y los cátodos 32, de los cuales han sido
20 representados en cada caso solo uno.

De forma ventajosa pueden emplearse, por ejemplo, ánodos
de plomo y cátodos de cobre. La conformación de los cátodos
no es crítica. Pueden emplearse placas, varillas, tubos, cha-
25 pas perforadas o similares. En el empleo de placas es reco-



1 mendable, sin embargo, sumergir únicamente almas estrechas en
la solución para la conducción de la corriente para que el
lodo flotante catódicamente formado y cargado de gas, sea
transportado sin impedimento junto con el ácido saliente a
5 través de la desembocadura 34 sobre el filtro 36. Como fil-
tros son apropiados todos los dispositivos convencionales, ya
que se trata de lodo perfectamente filtrable. Con el derrame
35 se conduce el ácido que eventualmente haya entrado de for-
ma demasiado rápida al tanque de almacenamiento 38 sin fil-
10 tración.

Una vez finalizada la regeneración el ácido puede eva-
cuarse mediante cierre de 21 y abertura de las válvulas 18 y
37 aún con una diferencia de nivel insuficiente entre el ad-
15 sorbedor y el recipiente de salida, gracias al interruptor
flotador 25 y coleccionarse en el tanque de almacenamiento 38.
Desconectando el interruptor flotador 25 y abriendo la válvula
27, el ácido puede seguir sometido a electrólisis en un ciclo
separado. El lodo de fondo en el baño electrolítico 33 es
20 conducido a través del tubo de fondo 39 sobre el filtro 40.
El ácido arrastrado fluye a través de la conducción 41 en el
tanque 38. De esta forma únicamente es posible llevar a cabo
la purificación de la solución electrolítica durante el ser-
vicio interrumpido por la regeneración de la masa de adsor-
25 ción. Ello en muchos casos no significa inconveniente, ya



1 que durante el tiempo de interrupción de la adsorción puede
llenarse gracias a la gran capacidad la caja colectora 1 de
tal forma y puede regularse el grado de pureza de la solución
electrolítica introducida de tal forma, que el tiempo de la
5 regeneración del adsorbente es aprovechado. Sin embargo, es
posible sin más disponer un segundo adsorbedor, de manera que
ambos adsorbedores puedan trabajar en servicio alterno, evi-
tando así una interrupción del servicio de adsorción.

10 En resumen el Primer Certificado de Adición que se soli-
cita recaerá sobre las siguientes

REIVINDICACIONES

15 1. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal
número 387.754 por "UN PROCEDIMIENTO PARA EVITAR UNA SOBRESATURACION DE LAS SOLUCIONES ELECTROLITICAS", de una o varias
de las impurezas arsénico, antimonio, bismuto, especialmen-
te en la refinación electrolítica de metales no férricos co-
20 mo cobre o níquel o, respectivamente, para limpiar las so-
luciones electrolíticas extrayendo de ellas tales impurezas,
especialmente en el tratamiento de ánodos fuertemente im-
purificados mediante extracción total o parcial de dichas
impurezas, para lo cual la solución electrolítica se pone en
25 contacto con un adsorbente químico de gran superficie, espe-

MGE



- 1 cialmente ácido estánnico en un adsorbedor separado, inter-
calado en la circulación de la solución electrolítica y re-
generando el ácido estánnico mediante ácido sulfúrico, pre-
ferentemente de una concentración más alta que la existente
5 en la solución electrolítica, caracterizadas porque la re-
generación del adsorbente químico se efectúa en el mismo
adsorbedor que la adsorción, porque el adsorbente químico
está conformado para ser capaz de flotar, porque la adsor-
ción y regeneración se llevan a cabo en granos de adsorción
10 flotantes y porque el ácido sulfúrico empleado para la re-
generación del adsorbente químico es conducido en circula-
ción y es regenerado en una electrólisis con ánodos insolu-
bles intercalada en esta circulación.
- 15 2. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal
número 387.754 por "UN PROCEDIMIENTO PARA EVITAR UNA SOBRE-
SATURACIÓN DE LAS SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS", según la rei-
vindicación 1, caracterizadas porque el adsorbente químico
está conformado para ser capaz de flotar mediante granos
20 capaces de flotar en base de materia sintética preferente-
mente en base de poliestirol o poliuretano, que son espu-
meados y sobre los que el adsorbente está aplicado en for-
ma de capa, preferentemente de capa porosa.
- 25 3. Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal

ME



1 número 387.754 por "UN PROCEDIMIENTO PARA EVITAR UNA SOBRESATURACION DE LAS SOLUCIONES ELECTROLITICAS" según la reivindicación 2, caracterizadas porque el adsorbente químico es aplicado de forma fijamente adherente sobre los granos
5 capaces de flotar para lo cual es aplicado como solución o suspensión que contiene, por un lado, dispersiones de aglutinantes insolubles en agua, en base de acriléter, como polimerizados puros o polimerizados mixtos, con ésteres vinílicos, estírol, éteres vinílicos o cloruro de vinilideno y,
10 por otro lado, como aglutinante para las sustancias de reacción, medios de floculación en base de poliacrilamida o polietilenimina y, eventualmente, sustancias solubles o formadoras de gas que sirven para la formación de poros en la capa que contiene el adsorbente químico.

15 4. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer el primer certificado de adición que se solicita: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL Nº 387.754 POR: 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 catorce páginas mecanografiadas.

Madrid, 16 de Abril de 1.973

BERNARDO UNGRIA

P.P.

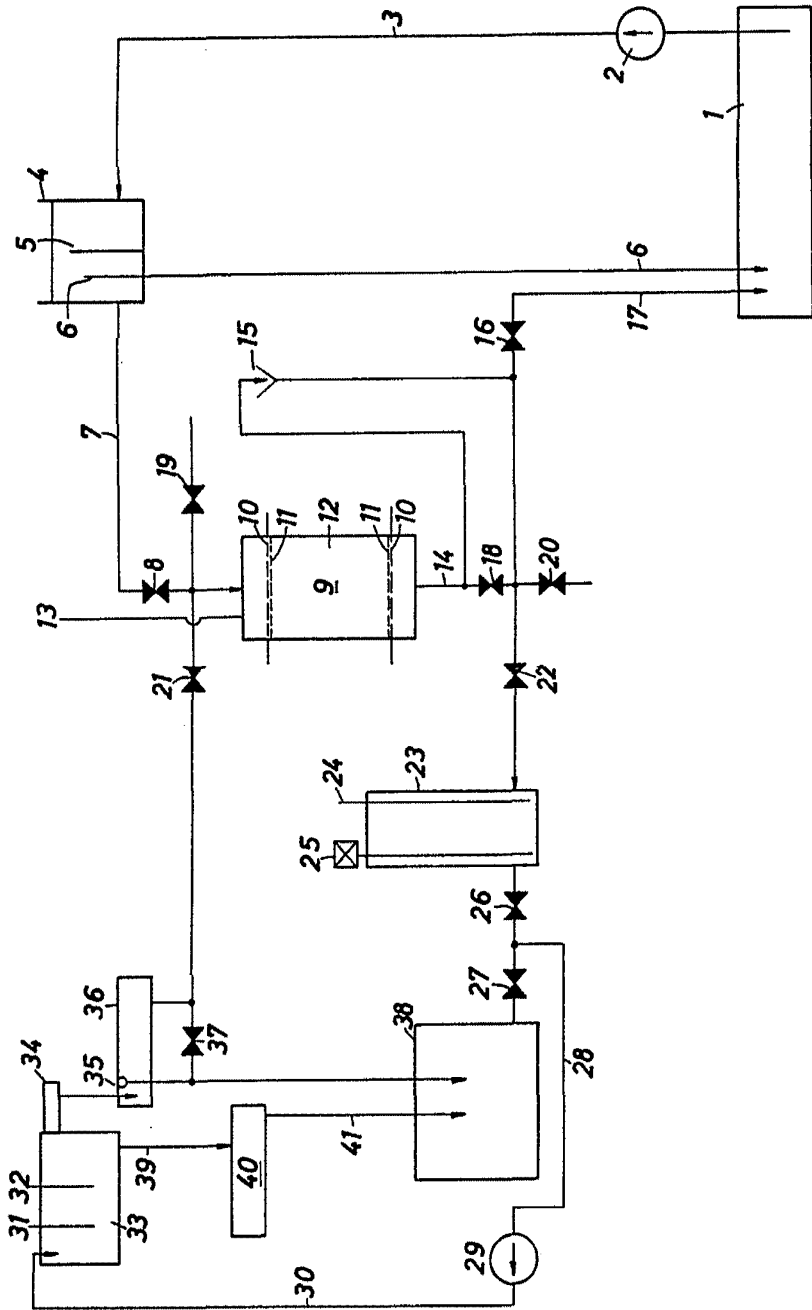
25

ME



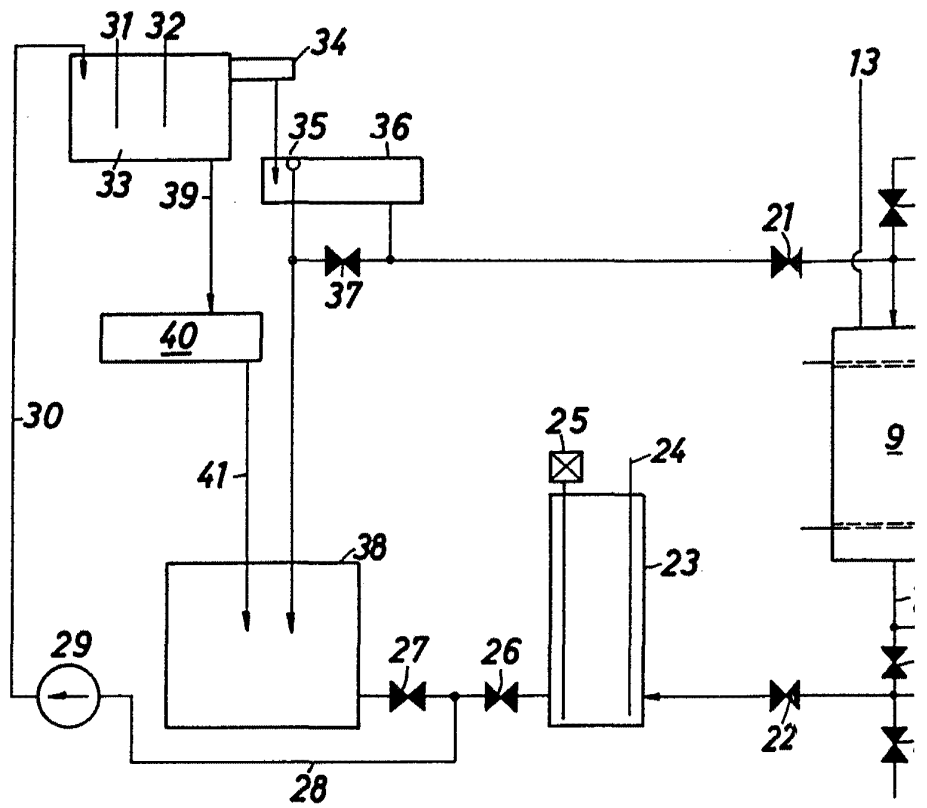
21 MAY 1973

1973



ESCALA VARIABLE
MADRID, 16 DE ABRIL DE 1973
BERNARDO UNGER
P.P.

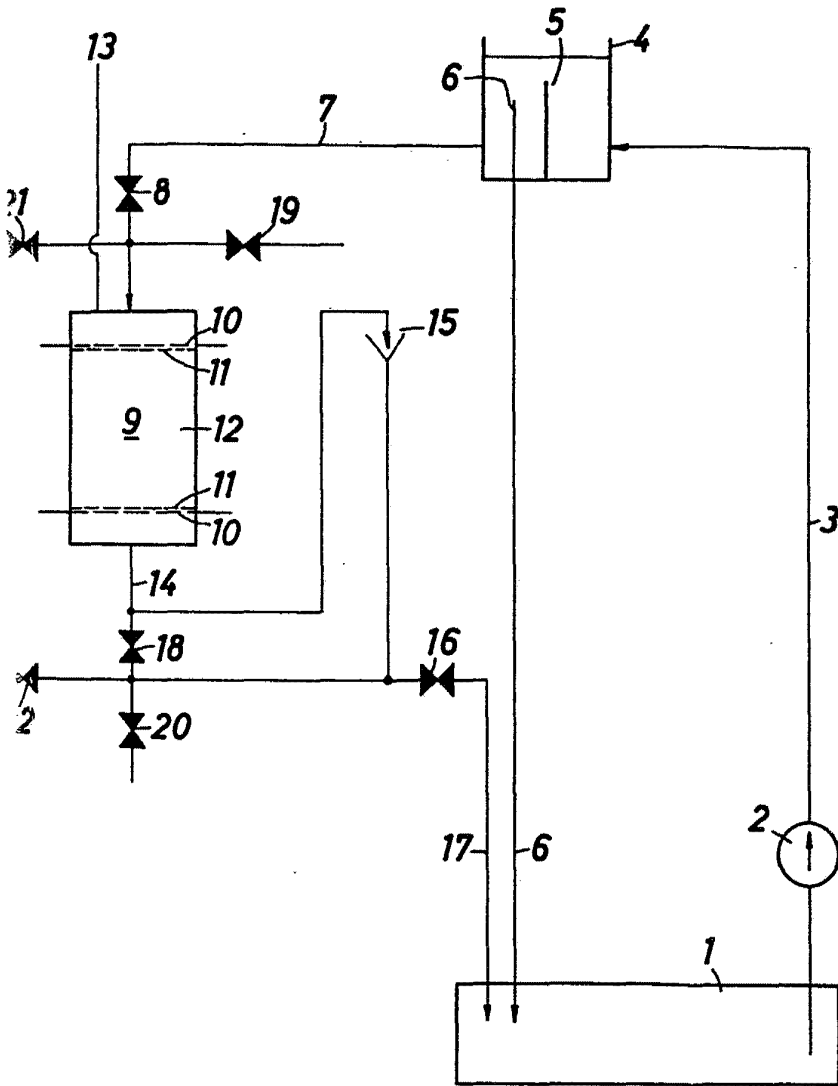
NORDEUTSCHE AFFINERIE



21 MAY 1973



1973



ESCALA VARIABLE

MADRID, 16 DE abril DE 1973

BERNARDO UNGERÍA

P. P.