

441152

- 8 OCT. 1975

P.- 61.360

MJP/41336/74/SPA

Int. Cl.²: B 01 K

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION

A nombre de BROOKSIDE METAL COMPANY LIMITED

entidad británica

establecida en 21 Bloomsbury Street, Londres WC1B 3QN,
Inglaterra

por: " UN METODO DE REFINADO ELECTROLITICO DE PLATA QUE
CONTIENE COBRE COMO IMPUREZA IMPORTANTE "

5

Esta invención se refiere al refinado electro-
lítico y más particularmente a la purificación de plata
que contiene cobre como impureza importante. La plata se
refina convencionalmente hasta una "ley" (pureza en par-
tes por mil) de 999 a 999,9 por electrólisis en solución
acuosa de nitrato de plata.

10

15

20

Dos formas de células electrolíticas se encuen-
tran en el uso corriente; la célula Möbius con electrodos
verticales, que es una célula electrolítica de velocidad
alta pero que requiere una entrada de ánodos que contengan,
por lo menos, 95% de plata, aproximadamente, para
efectuar una operación económica mediante técnicas con-
vencionales, y la célula Thum (o Balbach/Thum) con elec-
trodos horizontales, que es una célula electrolítica mu-
cho más lenta (en el sentido de que la velocidad de depo-
sición de la plata por unidad de volumen de electrólito,
es más pequeña) pero puede hacerse funcionar económica-
mente con una alimentación mucho menos pura, es decir has-
ta 80% de plata. En ambos casos se usan diafragmas de te-
la para aislar los lodos anódicos, y la plata purificada
se deposita temporalmente sobre un cátodo inerte (por ejem-
plo acero inoxidable) desde el que se raspa periódicamen-
te recojiéndola en forma cristalina.

25

El cobre es casi siempre una impureza impor-
tante existente en la plata sin refinar, tanto si proce-

de de chatarra o de menas, y es necesario limitar la acumulación de cobre en el electrólito a un nivel tal que la deposición y oclusión de cobre o sales de cobre en el cátodo sean despreciables; para un baño de nitrato de plata convencional que actúe a un pH de 1,5 - 2,5 aproximadamente y con una concentración de plata comprendida entre 60 y 160 g/l, se considera extensamente que una concentración de cobre de 60 g/l es la máxima que se puede permitir.

Cuando se alcanza la concentración límite de cobre, se retira alguna fracción, frecuentemente la mitad, del electrólito impurificado y la célula electrolítica se recarga con solución de nitrato de plata exento de cobre (por lo menos relativamente). El electrólito impurificado debe ser tratado después para recuperar la plata y el cobre que contiene y hacerle apto para desecharlo, o mejor aún, para volver a usarlo. Se han usado convencionalmente tres procedimientos:

(1) se separa la plata mediante cementación con chatarra de cobre; se separa el cobre mediante cementación con chatarra de hierro y la solución se neutraliza y desecha; o

(2) se precipita la plata con sulfito de sodio y el cobre con álcali y la solución se desecha; o

(3) se precipita la plata con cloruro de so-

dio al estado de cloruro, seguidamente se reduce con hierro, se separa el cobre mediante cementación con chatarra de hierro y la solución se neutraliza y desecha.

5 En los últimos años han sido ideados ciertos procedimientos mejorados, pero éstos han llevado consigo todavía la eliminación de la plata del electrólito impurificado antes de separar el cobre.

10 Es un objeto de la invención separar cobre sin eliminar primeramente la plata y, conforme a la invención, el electrólito retirado de la célula electrolítica de refinado se trata poniéndole en contacto con una fase líquida inmiscible separada que comprende un agente complejante selectivo de los iones cúprico, hasta que su contenido de cobre es reducido sustancialmente por lo menos, haciéndole adecuado para volver a usarle subsiguientemente en el refinado de la plata. Normalmente el electrólito tratado se volverá a usar en la misma célula de refinado de la plata (o sistema de células electrolíticas, si varias células forman parte de la instalación de tratamiento electrolítico).

15
20

25 Por agente complejante "selectivo" se entiende uno que fija iones cúprico formando un ión complejo que, principalmente, permanece en la fase separada y que se fija después mucho más fuertemente de lo que se fijan los iones plata; es preferible, como es lógico, que la pla

ta no se compleje sustancialmente, pero ésto no es esencial dado que pequeñas cantidades de plata pueden ser recuperadas con facilidad y eficazmente antes de un proceso de refinado de cobre electrolítico subsiguiente. No es esencial, no obstante, que el cobre sea separado en un tratamiento individual; todo lo que se necesita es que a largo plazo se retire del electrólito tanto cobre como entra, y que el contenido de cobre nunca se eleve hasta un nivel inaceptable.

Son conocidos varios agentes complejantes selectivos adecuados, y se encuentran disponibles en el comercio, ya que se usan para la concentración de cobre lixiviado partiendo de menas de bajo grado. Son ejemplos:

(i) los derivados de la 2-hidroxi-benzofenona-oxima vendidos por la firma General Mills Inc. con la marca registrada "LIX";

(ii) los derivados de 8-hidroxiquinoleína vendidos por la firma Ashland Chemical Co. con la marca registrada "Kelex", en especial Kelex 100 que es una 7-dodeceni-8-hidroxiquinoleína; y

(iii) la 2-hidroxi-5-noni-acetofenona-oxima que puede adquirirse de Shell International con la referencia SME 529 (anteriormente RD539).

Todos estos agentes complejantes selectivos se usan en asociación con un diluyente, siendo recomen-

dados por los suministradores diluyentes adecuados a base de petróleo (Queroseno). La función del diluyente es producir una fase no acuosa de baja viscosidad que se ponga en contacto eficazmente con la fase acuosa.

5

Una tanda de electrólito impurificado puede ser retirada y tratada cuando el contenido de cobre de la tanda alcanza un valor máximo previamente determinado, siguiendo la práctica convencional; pero la invención podría ser usada de otras diversas maneras. Por ejemplo, puede retirarse la totalidad del electrólito impurificado, tratarse y devolverse a la célula electrolítica antes de volver a comenzar la operación o, por el contrario, el electrólito podría ser retirado, tratado y devuelto a la célula o sistema continuamente para mantener un contenido de cobre prácticamente constante en la célula o sistema; en efecto, puede ser muy preferible el tratamiento continuo.

10

15

20

25

La fase líquida que contiene el agente complejante puede ponerse en contacto con el electrólito de varios modos. En el momento actual se considera preferible establecer el contacto por agitación en un recipiente adecuado, aun cuando también han sido obtenidos resultados satisfactorios haciendo pasar los líquidos en direcciones opuestas a través de una columna con relleno. Después de ponerse en contacto, se deja que los líquidos

se separen y habitualmente se decantan uno del otro.

5 Normalmente será necesario regenerar el agente complejante para volver a usarle separando de él el cobre, y, con los productos preferidos anteriormente descritos, esto puede ser efectuado por contacto con una fase acuosa más fuertemente ácida, por ejemplo ácido sulfúrico a una concentración de 150 g/l aproximadamente; la solución de sulfato de cobre ácida que resulta es adecuada para la electrólisis directa para recuperar el cobre, después de separar la plata, por ejemplo por cementación con cobre metálico; el electrólito sulfatado agotado puede volver a ser usado para regenerar más agente complejante.

10 Acaso puede ser posible separar metales básicos del electrólito con el cobre mediante una selección cuidadosa del agente o agentes complejantes y de las condiciones de tratamiento, por ejemplo, el agente complejante SME 529 anteriormente descrito que se usa en soluciones más próximas a la neutralidad (pH de 4 a 5 aproximadamente) podría separar algo de hierro con el cobre (o podrían usarse dos aplicaciones a diferentes grados de acidez). El mismo agente complejante también puede extraer níquel bajo condiciones adecuadas a un pH de 5,5 aproximadamente.

25 Las ventajas de la invención sobre las técnicas

cas convencionales incluyen lo siguiente:

5 (1) se elimina el costo considerable de aprovisionarse regularmente o preparar cantidades grandes de nitrato de plata y agua purificada para el electrólito de nueva aportación.

(2) Se evita también el coste de desechar el electrólito gastado, o por lo menos (si se acumulan otros metales básicos y no pueden ser retirados) es disminuído en gran manera.

10 (3) Se obtiene cobre en una forma conveniente para su recuperación.

(4) Se elimina el tratamiento de precipitados de plata o, por lo menos, se reduce grandemente.

15 (5) La célula electrolítica puede hacerse funcionar a un límite de cobre más bajo (por ejemplo 30 g/l en lugar de los 60 g/l habituales) obteniéndose plata de ley superior (algo de cobre puede ser deseable para mantener la conductividad del electrólito y endurecer la plata depositada).

20 (6) El cobre puede ser separado en mayor grado, si es necesario, permitiendo el uso de un producto de entrada de inferior calidad, eliminando de este modo o reduciendo las etapas de purificación preliminares.

25 Estas ventajas pueden ser obtenidas con una instalación compacta y barata.

La invención incluye un aparato para usar en el método de refinado descrito en esta Memoria.

5 El dibujo que se acompaña es un diagrama de procesos que muestra un método de usar la invención para recuperar plata refinada y cobre refinado.

10 Un depósito para alimentación por gravedad, 1, suministra un electrólito de nitrato de plata a una célula electrolítica de refinado de plata 2, que actúa de modo convencional. Se retira electrólito de la célula (intermitentemente o, de preferencia, continuamente) y se carga al mezclador de la primera de dos unidades de mezclador-sedimentador de extracción 3, 4 en cada una de las cuales se agita con una fase orgánica que contiene el agente complejante selectivo y después se deja sedimentar, se hace pasar la fase orgánica a través de la 15 unidad mezclador-sedimentador 4 antes de la unidad mezclador-sedimentador 3, que se hace pasar a través de ellas en orden inverso al seguido por el electrólito. Desde el compartimiento de sedimentación de la segunda unidad el 20 electrólito retorna al depósito para alimentación por gravedad 1, y en su debido curso, a la célula.

25 La fase orgánica, cargada con complejo de cobre, pasa desde el compartimiento de sedimentación de la primera unidad mezclador-sedimentador 3 a un depósito de equilibrio 5 y después a un primer mezclador-sedimentador

de lavado, 6, en que se lava con agua, para disminuir el contenido de ácido nítrico arrastrado; el agua de lavado se recircula hasta que está contaminada de modo importante y después se desecha. La fase orgánica que contiene cobre entra ahora en un mezclador-sedimentador de separación 7, en el que se agita con un líquido ácido de sulfato de cobre, que hidroliza el complejo de cobre y se lleva la mayor parte del cobre de la fase orgánica. La fase orgánica de la que se ha separado el cobre se lava en un segundo mezclador-sedimentador de lavado 8, semejante al 6, para reducir el ácido sulfúrico arrastrado, después de lo cual retorna al segundo mezclador-sedimentador de extracción 4, para volver a usarla.

El líquido separado que contiene cobre, obtenido como la fracción acuosa del mezclador-sedimentador de separación 7, puede ser tratado, por ejemplo, mediante cementación con cobre metálico, para separar cualesquiera indicios importantes de plata (no mostrado); después de este tratamiento (o inmediatamente, si la separación ha sido suficientemente limpia), pasa a una célula de extracción electrolítica en la que se recupera desde ésta cobre metálico refinado mediante electrólisis. El electrólito procedente de esta célula, o el electrólito agotado si se usa un procedimiento discontinuo, proporciona el líquido de sulfato de cobre ácido separado,

para usar en el mezclador-sedimentador de separación 7.

En un ejemplo específico, un electrólito de nitrato tiene un pH de 1,5 y contiene 60 g/l de plata y 30 g/l de cobre. Para mantener una condición estacionaria, el electrólito es retirado continuamente del baño de refinado electrolítico (una célula Möbius) a la velocidad de 75 ml/segundo y se hace pasar sucesivamente a través de dos mezcladores en ambos de los cuales se carga a 75 ml/segundo pero en orden inverso, una solución constituida por el agente complejante SME 529 anteriormente descrito, diluido con cuatro veces su propio volumen de queroseno (vendido por la firma Shell International con la denominación MSD 210). Después de dejar sedimentar, la fase acuosa se devuelve a la célula electrolítica a través de un depósito para alimentación por gravedad. La fase de queroseno que contiene 9,21 g/l de cobre pasa, después de un lavado con agua, a un segundo mezclador al que se carga, también a la velocidad de 75 ml/segundo, un líquido de extracción electrolítica de cobre agotado constituido por 30 g/l de sulfato de cobre (calculado como metal) y 150 g/l de ácido sulfúrico. Después de separar, la fase de queroseno que contiene ahora sólo 0,46 g/l de cobre, se lava de nuevo y después se recircula a la primera pareja de mezcladores, y el líquido con cobre se devuelve a la célula de extracción

5

electrolítica de cobre. De este modo se hace pasar el cobre desde la célula de refinado de plata a la célula de extracción electrolítica de cobre, a la velocidad de 0,66 g/segundo aproximadamente (8,75 g por litro de cualquiera de los tres líquidos principales circulados).

10

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Gran Bretaña, el 23 de Septiembre de 1974, bajo el número 41336/74, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

- REIVINDICACIONES -

20

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

25

1ª.- Un método de refinado electrolítico de plata que contiene cobre como impureza importante, que comprende retirar electrólito de la célula de refinado electrolítico y tratarle poniéndole en contacto con una fase líquida inmiscible separada que comprende un agente complejo selectivo de los iones cúpricos, hasta que su conte-

nido de cobre es disminuído sustancialmente, por lo menos, haciéndole adecuado para volver a usarle en el refinado de la plata.

5

2ª.- Un método de refinado de plata que contiene cobre como impureza importante mediante electrólisis en una sóla célula o en un sistema de células, que comprende retirar electrólito de la célula electrolítica o de las células del sistema de células, tratarle poniéndole en contacto con una fase líquida inmiscible separada que comprende un agente complejante de los iones cúpricos hasta que su contenido de cobre es, disminuído sustancialmente por lo menos, y devolver el electrólito tratado a la célula o sistema de células.

10

15

3ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que una tanda del electrólito se trata cuando su contenido de cobre alcanza un valor máximo determinado previamente.

20

4ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª-3ª, en el que el total del electrólito se retira de la célula o sistema de células, se trata y se devuelve a la célula o sistema de células antes de que vuelva a comenzar el funcionamiento de la célula o células.

25

5ª.- Un método de refinado de plata que contiene cobre como impureza importante, mediante electrólisis, en una célula única o en un sistema de células, que

comprende retirar continuamente electrólito de la célula electrolítica o de las células del sistema de células, tratarle poniéndole en contacto con una fase líquida inmiscible separada que comprende un agente complejante de los iones cúprico hasta que su contenido de cobre es disminuido sustancialmente, por lo menos, y devolver el electrólito tratado a la célula o sistema de células para mantener en éstas un contenido de cobre sustancialmente constante.

6ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que el agente complejante selectivo es un derivado de la 2-hidroxibenzofenona-oxima.

7ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el agente complejante selectivo es un derivado de la 8-hidroxiquinoleína.

8ª.- Un método según la reivindicación 7ª, en el que dicho derivado es la 7-dodecenil-8-hidroxiquinoleína.

9ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que el agente complejante selectivo es la oxima de la 2-hidroxi-5-nonil-acetofenona.

10ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 6ª a 9ª, en el que la fase líquida inmiscible comprende un diluyente.

11ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende regenerar el agente

complejante separando el cobre de él.

5 12ª.- Un método según cualquiera de las reivindicaciones 3ª a 7ª, en el que el agente complejante se regenera por tratamiento con una fase acuosa más fuertemente ácida.

10 13ª.- Un método según la reivindicación 12ª, en el que la fase acuosa más fuertemente ácida comprende ácido sulfúrico, y en el que se recupera cobre de ella mediante electrólisis directa después de separar la plata de la misma.

14ª.- Un método según la reivindicación 13ª, en el que, después de recuperar el cobre mediante electrólisis directa, el electrólito de sulfato agotado se vuelve a usar para regenerar más agente complejante.

15 15ª.- UN METODO DE REFINADO ELECTROLITICO DE PLATA QUE CONTIENE COBRE COMO IMPUREZA IMPORTANTE.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

20 Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

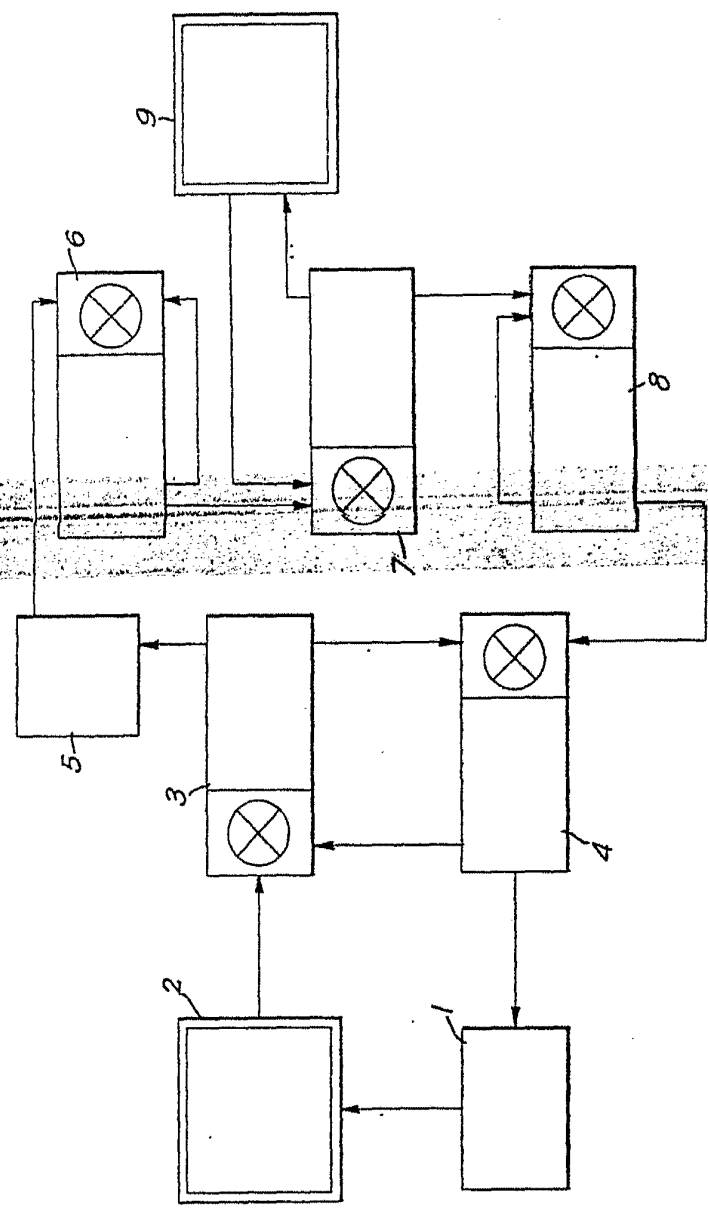
Madrid, -8 OCT. 1975!

P. A.

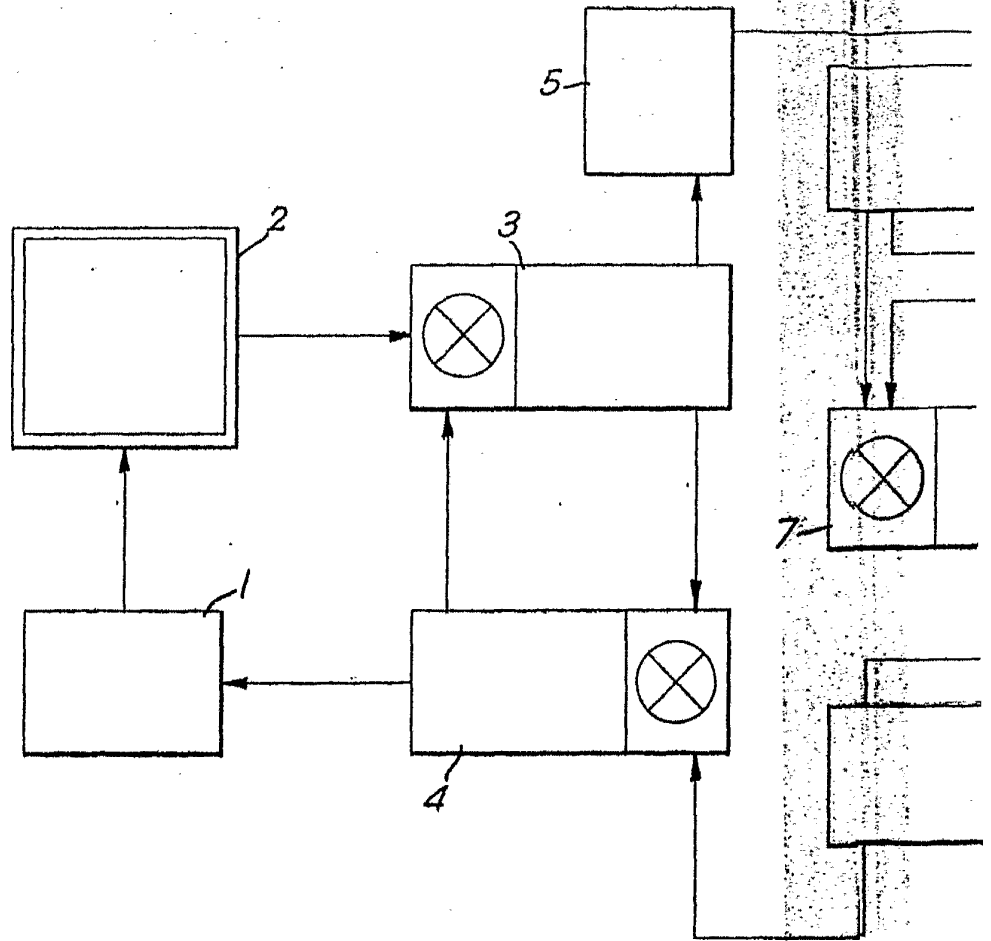
Alberto de Eizaburu
Por Poder.

25 30-9-75
MUI

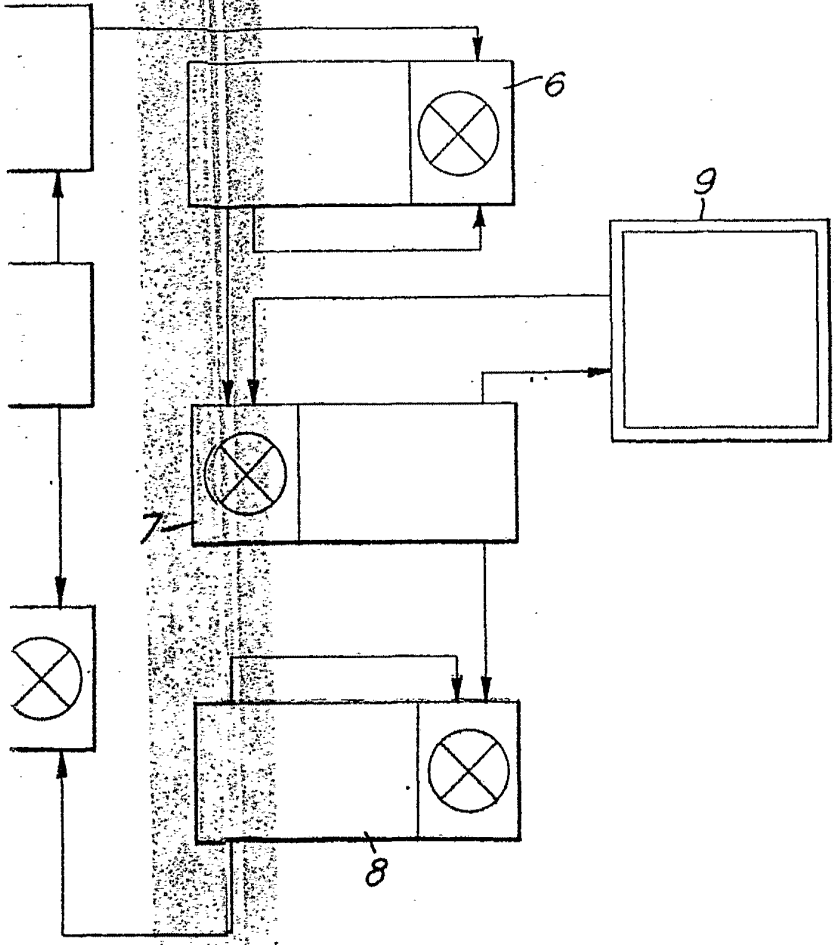
Alberto de Elizaburu
Por Poder



**POOR
QUALITY**



**POOR
QUALITY**



Alberto de Elizaburu
Por Poder *[Signature]*

POOR
QUALITY