



19 ES	11	NUMERO	10 A1
	21	452.781	
	22	FECHA DE PRESENTACION	
		27.10.76	

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25D	

54 TITULO DE LA INVENCION
PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR ELECTROLITOS DE REFINERIAS DE COBRE.

71 SOLICITANTE (S)
NORANDA MINES LIMITED.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
GEORGE J. HOULACHI, PIERRE L. CLAESSENS.

72 INVENTOR (ES)

73 TITULAR (ES)
D. JOSE MIGUEL GOMEZ ACEBO Y POMBO

74 REPRESENTANTE

Esta invención se relaciona con un nuevo procedimiento para separar arsénico de electrolitos que contienen arsénico y cobre mediante electrólisis, mientras se reduce al mínimo la formación de gas arsina tóxico. Más particularmente, el método proporciona la aplicación de una corriente inversa periódica durante la electrólisis que conduce a la deposición de arsénico, cobre y eventualmente otros elementos metálicos presentes en el electrolito, sobre el cátodo, mientras que se reduce sustancialmente la formación de gas arsina que se formaría normalmente en el cátodo bajo las mismas condiciones de electrólisis, pero con la aplicación convencional de corriente continua.

El nuevo método es particularmente adecuado para la purificación de electrolito de refinería de cobre.

El empleo de corriente invertida periódica ya es bien conocido en la industria de electrodeposición durante bastantes años. Por ejemplo, en la Patente USA No. 1.534.709, concedida a F.A. Holt el 21 de abril de 1.925, se describe un método para llevar a cabo operaciones electrolíticas en donde se utiliza la inversión periódica de la corriente para despolarizar los electrodos durante la electrodeposición de cobre a partir de un baño ácido a elevada densidad de corriente. Las Patentes USA Nos. 2.451.341 de 12 de octubre de 1.948 y 2.575.712 de 20 de noviembre de 1.951, ambas a nombre de G. W. Jernstedt, describen otros métodos de electrodeposición de metales seleccionados del grupo consistente en cobre, latón, plata, zinc, estaño, cadmio y oro, empleando corriente invertida periódica.

Igualmente, es conocido el empleo de corriente invertida periódica en el refino electrolítico de cobre como se describe, por ejemplo, en la Patente británica No. 1.157.686 a nombre de Medodobiven Kombinat "Georgi Damianov", publicada

el 9 de julio de 1.969, y Patentes USA Nos. 3.824.162 de 16 de julio de 1.974 de Kenichi Sakii et al y 3.864.227 de 4 de febrero de 1.975 de Walter L. Brytczuk et al.

5 En adición, se conocen también procesos de aplicación de corriente invertida periódica para la electrorecuperación de cobre (Patente canadiense No. 876.284 de 20 de julio de 1.971, de Donald A. Brown et al) y para la electroextracción de zinc Patente canadiense No. 923.845 de 3 de abril de 1.973 de Ivan D. Entshev et al).

10 La presente invención proporciona ahora una nueva y sorprendente aplicación de la corriente invertida periódica al objeto de separar arsénico de electrolitos que contienen arsénico y cobre, mientras se reduce al mínimo la formación de gas tóxico arsina que constituye un peligro constante para la salud en tales operaciones.

15 Por ejemplo, es bien conocido y durante el electro-refino de cobre impuro, las impurezas presentes en el ánodo son disueltas en la solución como compuestos solubles o precipitadas en forma de compuestos insolubles. Para evitar la contaminación del cobre catódico, es esencial controlar la concentración de impurezas solubles indeseadas mediante purificación del electrolito. Dicha purificación del electrolito se efectúa pasando una parte de la solución del tanque a través de las llamadas sólidas liberadoras que contienen ánodos insolubles, tal como ánodos de plomo o aleaciones de plomo, cuya finalidad principal es controlar el nivel de cobre del electrolito. Después de la descuprización parcial del electrolito, la solución se dirige a las células de purificación, que son células de electro-extracción en donde el cobre se agota a niveles bajos y, mientras tanto, el arsénico, antimonio, bismuto y otras impure-

20

25

30

zas posibles son co-depositados sobre el cátodo, proporcionando así un medio de control de la concentración de estas impurezas en el electrolito. Durante esta co-deposición, el arsénico se reduce en el cátodo a su forma metálica y a bajas concentraciones de cobre a su forma hidruro, liberando así el gas tóxico arsina. La liberación de este gas de arsina presenta un problema principal para todas las refinerías de cobre del mundo puesto que constituye un peligro constante para la salud de los operarios. Es conocido que el gas arsina es extremadamente tóxico y una exposición al mismo, en una concentración de 250 ppm durante 30 minutos, resulta fatal, mientras que la exposición a concentraciones tan bajas como de 10 ppm, puede causar síntomas de envenenamiento en unas pocas horas. Por consiguiente, es extremadamente importante reducir al mínimo el desprendimiento de gas arsina en todas las operaciones que implican la electrodeposición de arsénico a partir de soluciones electrolíticas. Se ha encontrado, que una buena agitación del electrolito así como la aplicación de bajas densidades de corriente y elevadas temperaturas de electrolito, disminuyen la velocidad de formación de gas arsina. Sin embargo, estos métodos no son suficientes por sí solos y, consecuentemente, los mismos vienen normalmente acompañados por un sistema de fuerte ventilación para evitar concentraciones peligrosas del gas tóxico arsina cerca de la célula de purificación. Evidentemente, dicho sistema de ventilación transporta simplemente el gas tóxico de un lado a otro, especialmente desde la sala de trabajo a la atmósfera, siendo esto inaceptable debido a las estrictas regulaciones anti-contaminación implantadas por los diversos gobiernos. En adición, los sistemas de ventilación están expuestos a roturas y requieren un gran trabajo de mantenimiento. El proceso de

esta invención reduce al mínimo la formación del gas arsina en su origen, especialmente en el cátodo y, consecuentemente, evita en un gran grado las desventajas encontradas hasta el presente.

5                   Basicamente, por lo tanto, la presente invención proporciona un método para separar arsénico de electrolitos que contienen arsénico y cobre, que comprende llevar a cabo una electrodeposición del arsénico sobre un cátodo mediante aplicación, a través del electrolito, de una corriente continua adecuada e invertir periódicamente la polaridad de la corriente  
10 de tal modo que se reduzca al mínimo la formación de gas arsina en el cátodo durante dicha electrodeposición.

15                   El electrolito es con preferencia un electrolítico ácido, tal como, por ejemplo, una solución acuosa que contiene ácido sulfúrico e iones cobre. Este electrolito se mantiene también preferiblemente a una temperatura entre 50 y 75°C durante la electrodeposición y con preferencia se hace circular preferiblemente a una velocidad adecuada que normalmente sea del  
20 orden de 151,20 a 265,6 litros por minuto aproximadamente, para células que tienen un área superficial catódica de aproximadamente 93 m<sup>2</sup> cada una. Igualmente, pueden ser adecuadas las velocidades menores o mayores y el nuevo procedimiento no está limitado de hecho por las velocidades de flujo preferidas antes mencionadas.

25                   La concentración inicial de arsénico del electrolito puede variar en una amplia gama y, por ejemplo, puede ser de 4 a 30 gramos/litro aproximadamente. Esta gama es la normal para los electrolitos que contienen arsénicos de la industria. En adición, el ánodo usado en dicha electrodeposición es  
30 con preferencia un ánodo insoluble, por ejemplo, de plomo o

aleaciones de plomo, mientras que el cátodo es normalmente de un metal tal como cobre o acero inoxidable.

La densidad de corriente normalmente aplicada durante dicha electrodeposición variará entre 0,5 y 3 amperios por  $\text{dm}^2$ , aplicándose la corriente continua durante periodos de 5 a 30 segundos mientras que la corriente invertida se aplica durante periodos de 1 a 4 segundos alternando con la aplicación de corriente continua. La relación de la duración de aplicación de corriente invertida a corriente continua es normalmente de  $1/2$  a  $1/10$ .

En su forma de realización más preferida, la presente solicitud proporciona un método para modificar electrolitos de refinera de cobre, que comprende pasar el electrolito a través de células electrolíticas que contienen ánodos insolubles, aplicar una corriente continua a través de estas células para co-depositar cobre, arsénico, antimonio y bismuto presentes en el electrolito sobre los cátodos de estas células, e invertir periódicamente la polaridad de la corriente para reducir al mínimo la formación de gas arsina durante la codeposición de cobre y arsénicos sobre los cátodos.

Bajo estas condiciones, el electrolito que entra en las células en las cuales se invierte periódicamente la polaridad, contendrá normalmente de 6 a 12 g/l de cobre y de 4 a 8 g/l de arsénico, aproximadamente, y la codeposición de cobre y arsénico se dejará avanzar hasta que el electrolito que sale de las células contenga entre 0,3 y 1 g/l aproximadamente de cobre y entre 1 y 2 g/l aproximadamente de arsénico.

En esta operación, cada una de las células empleadas tiene un área superficial catódica de aproximadamente  $93 \text{ m}^2$  y contiene unos 5.300 litros de electrolito. La velocidad de

flujo del electrolito a través de estas células, se mantiene preferiblemente entre 151,2 y 265,6 litros por minuto durante la codeposición de cobre y arsénico sobre los cátodos, los cuales son fabricados preferiblemente a partir de láminas de cobre. La temperatura del electrolito se mantiene también preferiblemente entre 50 y 75°C y la densidad de corriente entre 1 y 2,5 amperios/dm<sup>2</sup>.

Igualmente, es posible variar la densidad de corriente durante la codeposición de cobre y arsénico. De este modo, la densidad de corriente inicial puede mantenerse preferiblemente cerca del límite inferior de un amperio/dm<sup>2</sup> aproximadamente y, después de unas cuantas horas de operación, se puede incrementar hasta cerca del límite superior de 2,5 amperios/dm<sup>2</sup> aproximadamente, sin producir ningún incremento sustancial en el desprendimiento de gas arsina.

De nuevo, se puede aplicar la polaridad continua durante periodos de 5 a 30 segundos mientras que la polaridad invertida se aplica durante periodos de 1 a 4 segundos, siendo la relación de polaridades inversa a continua del orden de 1/2 a 1/10.

Además de arsénico y cobre, el electrolito que entra en las células contendrá normalmente pequeñas cantidades (unos 0,1 a 0,4 g/l) de antimonio y bismuto y el electrolito que sale de estas células habrá experimentado una reducción de cada uno de estos elementos a 0,01-0,05 g/litro aproximadamente.

La invención se describirá ahora con referencia a los ejemplos siguientes no limitativos que ilustran las condiciones operativas preferidas así como las ventajas del nuevo proceso.

EJEMPLOS 1 a 11

Se llevan a cabo, a escala de laboratorio, 10 ejemplos experimentales de la purificación de electrolito bajo condiciones de electrólisis periódica con corriente invertida (P.R.C.) y con corriente continua (D.C.), en una célula de 40 litros de volumen utilizando láminas de cobre como cátodos y ánodos insolubles de plomo-antimonio.

La velocidad de alimentación del electrolito a la célula es de 21 ml/minuto y el electrolito se hace circular en dicha célula a una velocidad de 800 ml/minuto, mientras que la temperatura del electrolito se mantiene en 65°C.

Los ocho primeros ejemplos se efectúan bajo condiciones P.R.C. con las siguientes características:

Corriente continua ( $I_p$ ) = 62 amps. (correspondiente a 2,1 amps/dm<sup>2</sup> de densidad de corriente).

Corriente invertida ( $I_r$ ) = 36 amps. (correspondiente a 1,22 amps/dm<sup>2</sup> de densidad de corriente).

Tiempo continuo ( $T_p$ ) = 10 segundos.

Tiempo invertido ( $T_r$ ) = 2 segundos.

Los tres últimos ejemplos, especialmente los ejemplos 9, 10 y 11, se efectúan bajo condiciones D.C. con una corriente continua ( $I$ ) = 30 amperios (correspondiente a una densidad de corriente de 1 amperio/dm<sup>2</sup>).

Los resultados obtenidos bajo estas condiciones experimentales se extrapolan entonces para una aplicación a escala completa para 18 células operacionales, teniendo cada una de ellas 93 m<sup>2</sup> aproximadamente del área superficial catódica y conteniendo aproximadamente 5.300 litros de electrolito, y una operación normal de 5 días de 16 horas más 2 días de 24 horas.

Los resultados reales de los experimentos se ofrecen en la siguiente Tabla I y los resultados extrapolados para la planta a escala completa se ofrecen en la siguiente Tabla II.

TABLA I

RESULTADOS DE EJEMPLOS DE PURIFICACION EFECTUADOS BAJO CONDICIONES DE ELECTROLISIS PRC Y DC

Velocidad de alimentacion = 21 ml/min. (correspondiente a 7.643,70 litros/hr. para una planta a escala completa)

PRC:  $I_f = 62$  Amp. (2,1 amp/dm<sup>2</sup>)  
 $I_r = 36$  Amp. (1,22 amp/dm<sup>2</sup>)  
 $T_f = 10$  segundos  
 $T_r = 2$  segundos

DC:  $I = 30$  Amp (1,0 amp/dm<sup>2</sup>)

Temperatura de electrolito: 65°C  
 Velocidad de recirculacion de electrolito:

800 ml/min. (correspondiente a 270,27 litros/min. para una planta a escala completa)

Ejem. No.	Tipo de corriente	Cu				As (4)		GAS Amp. hr.
		Cu Entrada	gpl Salida	gCu/Amp. hr.	%C.E.	As		
						gpl Entrada	gpl Salida	
1	PRC	7,35	0,43	0,141	11,86	5,98	3,25 (1)	0,168 (2)
2	PRC	7,35	0,46	0,139	11,80	5,98	2,50 (1)	0,127 (2)
3	PRC	8,90	0,46	0,171	14,46	5,83	1,80 (1)	0,097 (2)
4	PRC	11,15	0,51	0,215	18,2	5,50	1,55 (1)	0,096 (2)
5	PRC	5,65	0,31	0,108	9,15	5,75	1,42 (1)	0,116 (2)
6	PRC	3,25	0,18	0,062	5,26	5,87	1,23	0,097
7	PRC	7,70	0,27	0,150	12,70	5,45	1,17	0,087
8	PRC	7,80	0,31	0,152	12,83	7,50	1,21 (1)	0,097 (2)
9	DC	8,50	0,38	0,341	28,74	6,10	1,19	0,206
10	DC	10,90	0,40	0,441	37,2	5,50	1,18	0,181
11	DC	11,00	0,6	0,345	29,0	2,0	0,55	0,048

Sb	gpl Entrada	gpl Salida	gSb/Amp. hr.	Bi			Emision AsH3 mg/amp. hr. Limite superior (3)
				Bi Entrada	gpl Salida	gBi/Amp. hr.	
0,220	0,101 (1)	0,0043 (2)	0,105	0,018 (1)	0,0018 (2)	<0,005	
0,220	0,078 (1)	0,0029 (2)	0,105	0,01	0,0019	<0,0005	
0,216	0,058 (1)	0,0032 (2)	0,105	0,01	0,0019	<0,0005	
0,216	0,05	0,0037	0,105	0,01	0,0019	<0,0005	
0,210	0,04	0,0034	0,109	0,01	0,0020	<0,0005	
0,218	0,03	0,0038	0,106	0,01	0,0020	<0,0005	
0,214	0,03	0,0037	0,102	0,01	0,0019	<0,0005	
0,224	0,03	0,0039	0,106	0,01	0,0020	<0,0005	
0,246	0,03	0,0091	0,118	0,01	0,0045	<0,384	
0,234	0,02	0,0090	0,122	0,01	0,0047	<0,246	
sin determinar		sin determinar		sin determinar			(3,0) (5)

TABLA I

RESULTADOS DE EJEMPLOS DE PURIFICACION EFECTUADOS BAJO CONDICIONES DE ELECTROLISIS PRC y DC

Velocidad de alimentación = 21 ml/min. (correspondiente a 7.643,70 litros/hr.  
para una planta a escala completa)

PRC:  $I_f = 62 \text{ Amp. (2,1 amp/dm}^2)$   
 $I_r = 36 \text{ Amp. (1,22 amp/dm}^2)$   
 $T_f = 10 \text{ segundos}$   
 $T_r = 2 \text{ segundos}$

DC:  $I = 30 \text{ Amp (1,0 amp/dm}^2)$

Ejem. No.	Tipo de corriente	Cu				As (4)		
		Cu gpl		gCu/ Amp. hr.	%C. E.	As gpl		gAs Amp. hr.
		Entrada	Salida			Entrada	Salida	
1	PRC	7,35	0,43	0,141	11,86	5,98	3,25 <sup>(1)</sup>	0,168 <sup>(2)</sup>
2	PRC	7,35	0,46	0,139	11,80	5,98	2,50 <sup>(1)</sup>	0,127 <sup>(2)</sup>
3	PRC	8,90	0,46	0,171	14,46	5,83	1,80 <sup>(1)</sup>	0,097 <sup>(2)</sup>
4	PRC	11,15	0,51	0,215	18,2	5,50	1,55 <sup>(1)</sup>	0,096 <sup>(2)</sup>
5	PRC	5,65	0,31	0,108	9,15	5,75	1,42 <sup>(1)</sup>	0,116 <sup>(2)</sup>
6	PRC	3,25	0,18	0,062	5,26	5,87	1,23	0,097
7	PRC	7,70	0,27	0,150	12,70	5,45	1,17	0,087
8	PRC	7,80	0,31	0,152	12,83	7,50	1,21 <sup>(1)</sup>	0,097 <sup>(2)</sup>
9	DC	8,50	0,38	0,341	28,74	6,10	1,19	0,206
10	DC	10,90	0,40	0,441	37,2	5,50	1,18	0,181
11	DC	11,00	0,6	0,345	29,0	2,0	0,55	0,048

hr.

Temperatura de electrolito:

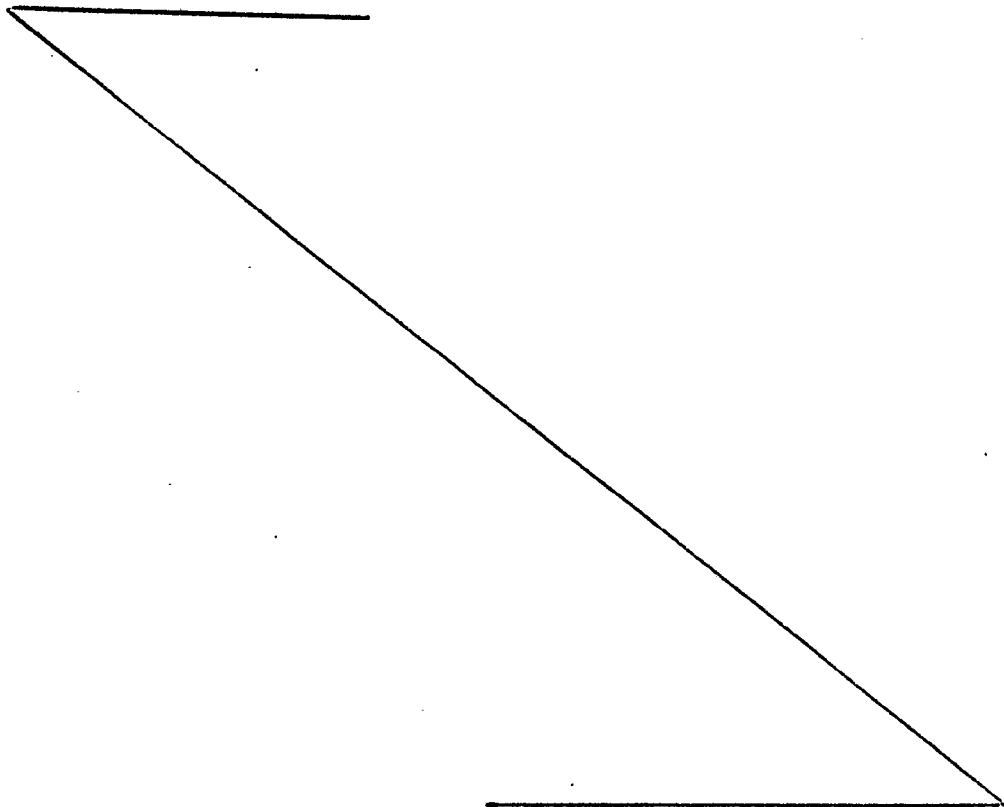
65°C

Velocidad de recirculación de electrolito:

800 ml/min. (correspondiente a 270,27 litros/min. para una planta a escala completa)

Sb			Bi			Emisión AsH <sub>3</sub>
Sb	gpl	gSb/ Amp. hr.	Bi	gpl	gBi/ Amp. hr.	mg/amp. hr. Limite superior <sup>(3)</sup>
Entrada	Salida		Entrada	Salida		
0,220	0,101 <sup>(1)</sup>	0,0043 <sup>(2)</sup>	0,105	0,018 <sup>(1)</sup>	0,0018 <sup>(2)</sup>	<0,005
0,220	0,078 <sup>(1)</sup>	0,0029 <sup>(2)</sup>	0,105	0,01	0,0019	<0,0005
0,216	0,058 <sup>(1)</sup>	0,0032 <sup>(2)</sup>	0,105	0,01	0,0019	<0,0005
0,216	0,05	0,0037	0,105	0,01	0,0019	<0,0005
0,210	0,04	0,0034	0,109	0,01	0,0020	<0,0005
0,218	0,03	0,0038	0,106	0,01	0,0020	<0,0005
0,214	0,03	0,0037	0,102	0,01	0,0019	<0,0005
0,224	0,03	0,0039	0,106	0,01	0,0020	<0,0005
0,246	0,03	0,0091	0,118	0,01	0,0045	<0,384
0,234	0,02	0,0090	0,122	0,01	0,0047	<0,246
sin determinar		sin deter minar	sin determinar		sin deter minar	<3,0 <sup>(5)</sup>

- (1) No se había alcanzado todavía el equilibrio de las especies metálicas.
- (2) Los g/Amp.hr. se calculan a partir de las diferencias entre las concentraciones de entrada y salida y a partir de la caída en concentraciones como una función del tiempo en el sistema de electrólisis.
- (3) La velocidad de desprendimiento de  $AsH_3$  es el valor más elevado encontrado para cualquier periodo de tiempo durante la electrólisis.
- (4) El ideal para la separación de arsénico (10.800 kg/mes) corresponde a velocidades de separación de 0,052 y 0,109 g/Amp.hr. para condiciones PRC y DC respectivamente.
- (5) La velocidad mayor de emisión de arsina se debe al empleo de nuevos cátodos.



**TABLA II**  
**EXTRAPOLACION DE RESULTADOS DE ENSAYOS PRC Y DC PARA UNA APLICACION**  
**EN PLANTA A ESCALA COMPLETA**

No. de células = 18  
 Velocidad de recirculación = 265,6 litros/minuto por célula  
 Temperatura electrolito = 65°C  
 Velocidad de alimentación solución = 7.643,70 litros/hr. (44.246,500 litros/mes)  
 Corriente de las células: PRC:  $I_p$  = 21.000 Amp.  $T_p$  = 10 segundos  
 $I_r$  = 12.200 Amp.  $T_r$  = 2 segundos  
 DC:  $I$  = 10.000 Amp.

Operación: 555 hrs/mes  
 (5 días de 16 horas + 2 días de 24 horas)

Ejem. No.	Tipo de corriente	Cu			As			Sb			Bi			Emisión ASH <sub>3</sub> kg/hr (límite superior)	
		Cu	gpl	kg Cu/mes	As	C.C.B.	gpl	kg As/mes	Entrada	Salida	kg Sb/mes	Bi	gpl		kg Bi/mes
1	PRC	7,35	0,43	29326,23	11,86	5,98	3,25	34,941,81	0,220	0,101	894,33	0,105	0,018	368,14	< 1,89.10 <sup>-4</sup>
2	PRC	7,35	0,46	28910,25	11,80	5,98	2,50	25.790,41	0,220	0,078	603,18	0,105	0,01	399,33	< 1,89.10 <sup>-4</sup>
3	PRC	8,90	0,46	35565,84	14,46	5,83	1,80	20174,89	0,216	0,058	665,55	0,105	0,01	399,33	< 1,89.10 <sup>-4</sup>
4	PRC	11,15	0,51	44717,31	18,23	5,50	1,55	19966,77	0,216	0,05	769,54	0,105	0,01	399,33	< 1,89.10 <sup>-4</sup>
5	PRC	5,65	0,31	22462,60	9,15	5,75	1,42	24126,52	0,210	0,04	707,13	0,109	0,01	418,05	< 1,89.10 <sup>-4</sup>
6	PRC	3,25	0,18	12957,61	5,26	5,87	1,23	20174,89	0,218	0,03	790,33	0,106	0,01	405,58	< 1,89.10 <sup>-4</sup>
7	PRC	7,70	0,27	31198,09	12,70	5,45	1,17	18094,90	0,214	0,03	769,54	0,102	0,01	383,93	< 1,89.10 <sup>-4</sup>
8	PRC	7,80	0,31	31614,07	12,83	7,50	1,21	20174,89	0,224	0,03	811,12	0,106	0,01	405,58	< 1,89.10 <sup>-4</sup>
9	DC	8,50	0,38	33773,17	28,74	6,10	1,19	20402,55	0,246	0,03	901,26	0,118	0,01	449,64	0,0675
10	DC	10,90	0,40	43577,22	37,2	5,50	1,18	17926,51	0,234	0,02	891,36	0,122	0,01	465,48	0,0450
11	DC	11	0,60	43770,24	29,0	2,0	0,55	6102,54	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,5355

N.D. = No determinado.

TABLA II

EXTRAPOLACION DE RESULTADOS DE ENSAYOS PRC Y DC PARA UNA APLICACION EN PLANTA A ESCALA COMPLETA

No. de células = 18  
 Velocidad de recirculación = 265,6 litros/minuto por célula  
 Temperatura electrolito = 65°C  
 Velocidad de alimentación solución = 7.643,70 litros/hr. (≈ 4.246.500 litros/mes)  
 Corriente de las células: PRC:  $I_p$  = 21.000 Amp.  $T_p$  = 10 segundos  
 $I_r$  = 12.200 Amp.  $T_r$  = 2 segundos  
 DC: I = 10.000 Amp.

Ejem. No.	Tipo de corriente	Cu				As			Sb
		gpl		Kg Cu/mes	% C.E.	gpl		kg As/mes	
		Entrada	Salida			Entrada	Salida		
1	PRC	7,35	0,43	29326,23	11,86	5,98	3,25	34.941,87	0,22
2	PRC	7,35	0,46	28910,25	11,80	5,98	2,50	25.790,46	0,22
3	PRC	8,90	0,46	35565,84	14,46	5,83	1,80	20174,89	0,21
4	PRC	11,15	0,51	44717,31	18,23	5,50	1,55	19966,77	0,21
5	PRC	5,65	0,31	22462,60	9,15	5,75	1,42	24126,52	0,21
6	PRC	3,25	0,18	12957,61	5,26	5,87	1,23	20174,89	0,21
7	PRC	7,70	0,27	31198,09	12,70	5,45	1,17	18094,90	0,22
8	PRC	7,80	0,31	31614,07	12,83	7,50	1,21	20174,89	0,24
9	DC	8,50	0,38	33773,17	28,74	6,10	1,19	20402,55	0,23
10	DC	10,90	0,40	43677,22	37,2	5,50	1,18	17926,51	N.D.
11	DC	11	0,60	43770,24	29,0	2,0	0,55	6102,54	

N.D. = No determinado.



Las tablas anteriores y particularmente los resultados tabulados en las últimas columnas de las mismas, que muestran la emisión de gas arsina, demuestran ampliamente la disminución sustancial de la formación y emisión de gas arsina cuando se utilizan condiciones PRC en comparación con las condiciones DC.

Estos resultados son aún más sorprendentes cuando se considera que han sido utilizadas mayores densidades de corriente bajo condiciones PRC que bajo las condiciones DC, siendo bien conocido que el desprendimiento de gas arsina aumenta a medida que lo hace la densidad de corriente.

Se estudiaron los efectos de las diversas condiciones PRC, así como temperatura, velocidad de circulación, duración de electrolisis y similares, sobre el nuevo procedimiento, habiendose representado algunos de éstos efectos en forma gráfica en los dibujos adjuntos, en los cuales;

La figura 1 muestra un gráfico que muestra la variación de la concentración de arsina en el gas de salida en función de la duración de electrolisis para diversas condiciones PRC, para 18 células que funcionan con cátodos de cobre nuevos.

La figura 2 muestra un gráfico que ilustra el efecto de la temperatura del electrolito sobre la concentración de gas arsina en la cuba bajo condiciones PRC específicas.

La figura 3 muestra un gráfico que ilustra el efecto de la velocidad de circulación de electrolito sobre la concentración de gas arsina en la cuba para 18 células que utilizan cátodos nuevos bajo condiciones PRC específicas.

Haciendo referencia ahora a la figura 1, se muestra en forma gráfica, que las diversas condiciones de densi-

5 dades de corriente continua y densidades de corriente invertida, así como los tiempos continuos e invertidos de electro-  
 lisis, conducen a diferentes cantidades de desprendimiento de  
 gas arsina que han sido expresadas como kiligramos de arsina  
 por día en la tabla y como ppm de arsina en el aire de salida  
 que fluye a 566.200 l/min. para una operación en planta de 18 cé-  
 lulas con el empleo de cátodos de cobre nuevos.

10 El gráfico ha sido trazado utilizando los  
 datos de la siguiente tabla 3, los cuales se obtuvieron expe-  
 rimentalmente.

TABLA III

Variación de la concentración de arsina en el gas de salida  
 en función del tiempo, para diversas condiciones PRC para 18 cé-  
 lulas que operan con cátodos nuevos como se ilustra en el grá-  
 fico de la figura 1.

Símbolos	$I_f$ amp/dm <sup>2</sup>	$I_r$ amp/ dm <sup>2</sup>	$T_f$ seg.	$T_r$ seg.	kg AsH <sub>3</sub> /día 18 células	Cu salida gpl	As salida gpl
x	1,0	1,0	10	2	0,0045	0,75	0,9
o	1,0	1,0	10	3	0,0090	1,0	1,1
■	1,0	0,5	10	3	0,0585	1,0	1,4
⊙	1,0	1,5	15	2	0,0360	0,9	1,1
□	1,0	1,0	15	3	0,0990	1,0	1,0
△	1,0	0,7	15	3	0,3105	0,8	1,2
●	1,0	1,0	15	4	0,0630	1,0	1,2
■	1,0	0,7	15	4	0,0765	0,85	1,2
▲	1,0	0,5	15	4	0,1260	0,8	1,1
+	2,1	1,2	10	2	0,7335	0,45	0,8

Este gráfico muestra claramente que, después de unas cuantas horas de operación, el desprendimiento de arsina disminuye en todos los casos muy drásticamente, lo cual se cree deberse al hecho de que, a medida que avanza el proceso, se obtiene un depósito pulverulento de cobre y arsénico, así como de otras impurezas, sobre los cátodos nuevos, aumentando sustancialmente su superficie eficaz y disminuyendo con ello prácticamente la densidad de corriente eficaz en el cátodo a niveles tan bajos que, en un momento, no existe en absoluto desprendimiento de arsina. Como ya se ha mencionado anteriormente, cuando disminuye la densidad de corriente, también lo hace el desprendimiento de arsina y, en cierto momento, se elimina totalmente, como se ilustra en la figura 1. Evidentemente, el cátodo debe ser reemplazado después de cierto periodo de electro-  
lisis y, por consiguiente, en ésta etapa, la arsina comenzará de nuevo a desprenderse durante las primeras horas de proceso. En una planta de purificación de 18 células, la sustitución de los cátodos se puede realizar a intervalos predeterminados y de tal forma que solamente parte de los cátodos sean reemplazados en cada momento particular, disminuyendo incluso de éste modo adicionalmente la cantidad total de emisión de arsina por día.

Evidentemente, los expertos en la técnica podrán seleccionar fácilmente las mejores condiciones para su propia planta o sistema de purificación que proporcionen los resultados más satisfactorios al mismo tiempo que se reduce al mínimo las emisiones de gas arsina en el sistema o se disminuyen a un valor deseado, en función de la cantidad de arsénico y/o cobre que es necesario separar.

Para las operaciones estudiadas por la presen-

te solicitud, se producen las mejores condiciones cuando  $I_f = I_r = 1 \text{ amp/dm}^2$ , en donde  $T_f = 10 \text{ seg.}$  y  $T_r = 2 \text{ ó } 3 \text{ seg.}$

Con referencia a la figura 2, el efecto de la temperatura del electrolito se ha mostrado muy significativo bajo las condiciones PRC predeterminadas en donde  $I_f = 1 \text{ amp/dm}^2$ ,  $I_r = 1 \text{ amp/dm}^2$ ,  $T_f = 10 \text{ seg.}$  y  $T_r = 3 \text{ seg.}$ , utilizadas en un sistema de 18 células con cátodos nuevos. A partir de éste gráfico, podrá verse que, cuando el electrolito se encuentra a una temperatura de 65 ó 70°C, existe un desprendimiento de arsina mucho más pequeño en un flujo de aire de la cuba de 1.698.600 l/min. que a 40°C. De éste modo, la gama preferida de temperatura para el electrolito está comprendida entre 50 y 75°C.

Con referencia a la figura 3, se muestra que el efecto de la circulación del electrolito puede ser significativo para condiciones PRC específicas en donde  $I_f = 1 \text{ amp/dm}^2$ ,  $I_r = 1 \text{ amp/dm}^2$ ,  $T_f = 10 \text{ seg.}$  y  $T_r = 3 \text{ seg.}$ , utilizadas de nuevo en un sistema de 18 células con cátodos nuevos. Cuando la circulación es de 18,90 l/min., el desprendimiento de arsina es mayor que cuando la circulación es de 226,8 l/min., en una proporción de 10:1 aproximadamente. De éste modo, a 18,90 l/min., se desprenderán aproximadamente 0,225 kg por día de arsina para las 18 células, mientras que 226,8 l/min., solamente se desprenderán aproximadamente 0,0225 kg por día de arsina en una cuba que tiene un flujo de aire de 1.698.600 l/min.

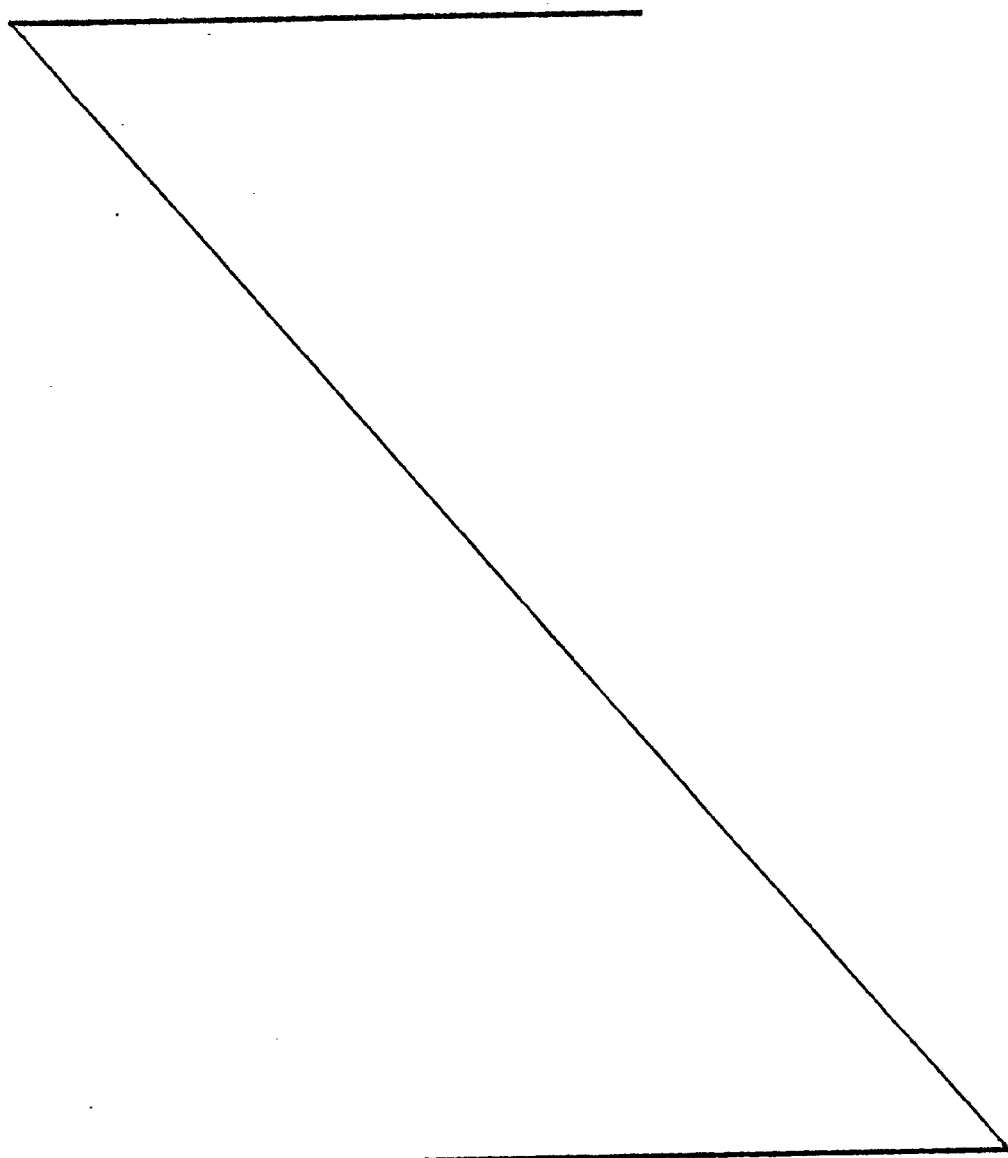
De nuevo, los expertos en la técnica no tendrán dificultad alguna en ajustar sus condiciones específicas de temperatura y circulación de electrolito a los valores deseados de eliminación de arsina y a sus necesidades en general deseadas.

Igualmente, se han estudiado otros efectos y,

por ejemplo, se ha ensayado el efecto de la duración del impulso invertido, en segundos, para condiciones experimentales, tales como las utilizadas en los ejemplos anteriores.

5

La siguiente tabla IV ilustra los resultados de éstos ensayos en donde la emisión de gas arsina se proporcióna para 18 células comerciales que operan a  $1 \text{ amp/dm}^2$  con cátodos nuevos.



**TABLA IV**  
**RESULTADOS DE ENSAYOS EN LA PURIFICACIÓN DE SOLUCIONES**  
**CONDICIONES DE ELECTROLISIS PRC**  
**CONTENIENDO ARSENICO BAJO**

Velocidad alimentación : 21 ml/min. (correspondiente a 7.643,6 l/hr. para una planta a escala completa)  
 Temperatura electrolito : 65°C  
 Velocidad reticulación : 800 ml/min. (correspondiente a 270,27 l/min. para una planta a escala completa)  
 Concentración alimentación : 7,5 - 8,1 gpl Cu, 4,3 a 5,5 gpl As  
 Densidad corriente impulso continuo: 1 amp/dm<sup>2</sup>  
 La emisión de gas arsina se ofrece para las 18 células comerciales que con cátodos nuevos. Las concentraciones de Cu y As son las concentraciones de purificación.

Duración impulso continuo segs	Densidad de corriente de impulso invertido amp/dm <sup>2</sup>	Duración impulso invertido, segs			Duración impulso invertido, segs			Duración impulso invertido, segs		
		gpl Cu	gpl As	kg ASH <sub>2</sub> /dia	gpl Cu	gpl As	kg ASH <sub>2</sub> /dia	gpl Cu	gpl As	kg ASH <sub>2</sub> /dia
10	1,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	1,0	0,75	0,9	0,0045	1,0	1,1	-	-	-	-
	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	0,5	-	-	-	1,0	1,4	-	-	-	-
15	1,5	0,9	1,1	0,0360	-	-	-	-	-	-
	1,0	-	-	-	1,0	1,0	0,0630	1,2	1,2	0,0765
	0,7	-	-	-	0,8	1,2	0,0765	1,1	1,1	0,1260
	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-

operan a 1 amp/dm<sup>2</sup> (10.000 amps) ones de salida de la última etapa

Kg ASH <sub>2</sub> /dia	gpl Cu	gpl As	kg ASH <sub>2</sub> /dia	4		
				gpl Cu	gpl As	kg ASH <sub>2</sub> /dia
0,0090	-	-	-	-	-	-
0,0585	-	-	-	-	-	-
0,0990	1,0	1,2	0,0630	1,2	1,2	0,0765
0,3105	0,8	1,1	0,1260	1,1	1,1	0,1260

TABLA IV

RESULTADOS DE ENSAYOS EN LA PURIFICACIÓN DE SOLUCIONES  
CONDICIONES DE ELECTROLISIS PRC

CONTEI

Velocidad alimentación : 21 ml/min. (correspondiente a 7.643,6 l/hr. para una planta a escala completa)

Temperatura electrolito : 65°C

Velocidad reticulación : 800 ml/min. (correspondiente a 270,27 l/min. para una planta a escala completa)

Concentración alimentación : 7,5 - 8,1 gpl Cu, 4,3 a 5,5 gpl As

Densidad corriente impulso continuo: 1 amp/dm<sup>2</sup>

La emisión de gas arsina se ofrece para las 18 células comerciales que con cátodos nuevos. Las concentraciones de Cu y As son las concentraciones de purificación.

opera  
ones d

Duración impulso continuo segs	Densidad de corriente de impulso invertido amp/dm <sup>2</sup>	Duración impulso invertido, segundos					kg As
		2			3		
		gpl Cu	gpl As	kg AsH <sub>3</sub> /día	gpl Cu	gpl As	
10	1,5	-	-	-	-	-	0,0
	1,0	0,75	0,9	0,0045	1,0	1,1	
	0,7	-	-	-	-	-	
	0,5	-	-	-	1,0	1,4	
15	1,5	0,9	1,1	0,0360	-	-	0,0 0,3
	1,0	-	-	-	1,0	1,0	
	0,7	-	-	-	0,8	1,2	
	0,5	-	-	-	-	-	

IONES CONTENIENDO ARSENICO BAJO

que operan a  $1 \text{ amp/dm}^2$  (10.000 amps)  
 traciones de salida de la última etapa

3 gpl As	4			
	kg AsH <sub>3</sub> /día	gpl Cu	gpl As	kg AsH <sub>3</sub> /día
-	-	-	-	-
1,1	0,0090	-	-	-
-	-	-	-	-
1,4	0,0585	-	-	-
-	-	-	-	-
1,0	0,0990	1,0	1,2	0,0630
1,2	0,3105	0,85	1,2	0,0765
-	-	0,8	1,1	0,1260

A partir de esta tabla, es evidente que las distintas duraciones de impulsos continuos e invertidos con diferentes densidades de corriente, proporcionarán resultados distintos que pueden ajustarse a las condiciones operativas deseadas. De nuevo, el desprendimiento mas pequeño de gas arsina aparece cuando las densidades de corriente continua e invertida son de 1 amp/dm<sup>2</sup>, siendo el impulso continuo de 10 segundos y el invertido de 2 ó 3 segundos.

La Entidad solicitante ha estudiado también el efecto de aumentar la densidad de corriente durante la última etapa de purificación bajos condiciones P.R.C. En general, se ha observado que el aumento de la densidad de corriente despues de 3 ó 4 horas de electrolisis desde 1 amp/dm<sup>2</sup> a 1,5 ó 2 amp/dm<sup>2</sup> para el resto del ciclo de electrolisis (que es 16 horas en el presente caso), no causará ningún aumento significativo de la velocidad de emisión de arsina ya que los cátodos serán relativamente viejo y, estarán cubiertos con un depósito pulverulento que disminuye la densidad de corriente eficaz en los cátodos en un grado sustancial.

Igualmente, debe mencionarse que el nuevo método puede aplicarse a diversos sistemas de electrolisis. Por ejemplo, puede usarse un sistema continuo de alimentación y extracción con reticulación de electrolito. También, puede usarse el llamado sistema "cascada" en donde el electrolito se pasa solamente una vez a través de una pluralidad de células en serie. Finalmente, puede usarse también un sistema discontinuo en donde el electrolito permanece en la célula bajo agitación hasta que se consiguen los niveles deseados de cobre y arsénico. En el caso de una operación discontinua, se han efectuado experimentos de electrolisis usando células a pequeña escala (700 ml de volumen) y células a gran escala (40 litros de volumen) para comparar la cantidad de gas arsina desprendido bajo

condiciones de electrolisis tanto DC como PRC. El electrolito de estas células, que contiene de 6 a 10 g/l de cobre y 6 g/l aproximadamente de arsénico, se agita y descupriza a bajas concentraciones. La temperatura del electrolito se mantiene en 5 60-65°C. La agitación, en ambos casos (pequeña y gran escala) se mantiene de modo que corresponda a una velocidad de flujo del electrolito de 226,8 l/min. en una célula comercial que tiene aproximadamente 93 m<sup>2</sup> de area superficial catódica.

Las condiciones PRC son:

10 1. Para el experimento a pequeña escala:

$$I_f = 2,1 \text{ amp/dm}^2$$

$$I_r = 1,7 \text{ amp/dm}^2$$

$$T_f = 10 \text{ seg.}$$

$$T_r = 2 \text{ seg.}$$

15 2. Para el experimento a gran escala:

$$I_f = I_r = 2,1 \text{ amp/dm}^2$$

$$T_f = 10 \text{ seg. } T_r = 2 \text{ seg.}; \text{ y}$$

$$I_f = 1,5 \text{ amp/dm}^2 \quad I_r = 1,0 \text{ amp/dm}^2$$

$$T_f = 10 \text{ seg. } T_r = 2 \text{ seg.}$$

20 Los resultados se muestran en la siguiente tabla V en donde se ofrecen las velocidades de emisión de arsina bajo condiciones PRC y DC. De nuevo, a partir de estos resultados puede llegarse a la conclusión de que la aplicación de electrolisis PRC durante la descuprización causa una drástica reducción del desprendimiento de gas arsina.

25

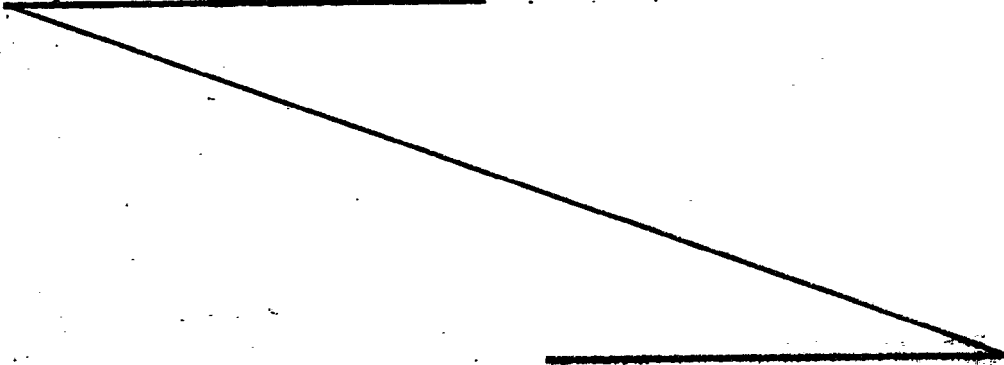


TABLA V

Tipo de electrolisis	Capacidad célula	Velocidad de desprendimiento gas arsina (mg/amp.hr.) a	
		0,52-0,57 gpl Cu	0,3-0,34 gpl Cu
PRC 2,1 amp/dm <sup>2</sup> DC 2,1 amp/dm <sup>2</sup>	0,7 litros	0,513 12,89	2,05 39,4
PRC 2,1 amp/dm <sup>2</sup> PRC 1,5 amp/dm <sup>2</sup> DC 2,1 amp/dm <sup>2</sup> DC 1,0 amp/dm <sup>2</sup>	40 litros	0 0 7,0 4,7	0,042 0 9,7 9,0

5 Por último, se ha construido una planta de purificación a escala completa, basado en este proceso, en Canadian Copper Refiners Limited en Montreal East. Esta planta comprende 27 células liberadoras que regulan los niveles de cobre en el electrolito, en donde el cobre se deposita del electrolito de tanque a unos 30 g/l de Cu. Aproximadamente el 70 % del electrolito se retorna entonces al tanque y el 30 % se trata adicionalmente en 9 células que agotan cobre a unos 9 g/l Cu.

10 El electrolito de estas 9 células, agotado a unos 9 g/l Cu, se alimenta luego a 18 células de purificación que forman el proceso de purificación bajo las condiciones de corriente invertida periodica anteriormente descritas. Cada célula de purificación tiene un area superficial catódica de 15 aproximadamente 93 m<sup>2</sup>. En estas células, el electrolito se recircula a la velocidad de 189 l/min. por célula y el agotamiento de cobre procede, bajo condiciones PRC a unos 0,4 g/l.

Los datos operativos de un ensayo realizado en esta

planta, son los siguientes:

Datos operativos

Densidad de corriente: Continua 1,47 amp/dm<sup>2</sup> - Invertida 1,06 amp/dm<sup>2</sup>  
Duración de impulsos: Continua 10 seg. - Invertida 2 seg.  
Flujo de aire en la cuba: 1.698.600 l/min.

Arsina en la cuba - Condiciones operativas en promedio: 20 ppb partes por billón)

Nuevos cátodos en una fila 200 ppb (partes por billón)

Velocidad de circulación: 189 l/minuto por célula

Temperatura: 60 - 65°C

Análisis solución alimentación: Cu 9,4 gpl  
As 6,18 gpl  
Sb 0,38 gpl  
Bi 0,28 gpl

Velocidad introducción solución alimentación: 90,72 l/min.

Análisis solución salida: Cu 0,36 gpl  
As 1,70 gpl  
Sb 0,08 gpl  
Bi 0,02 gpl

Se emplean dos detectores de arsina automáticos para monitorizar el ambiente de trabajo y las emisiones de las cubas. Un tercer detector actúa como repuesto. El monitor de arsina en la chimenea se proyecta para cortar el polvo procedente del liberador y de los rectificadores de purificación cuando la emisión de la chimenea alcanza un valor predeterminado de arsina. La planta ha sido ensayada durante cierto tiempo, funcionando satisfactoriamente y proporcionando una purificación de la solución con separación de unos 450 kg de ar-

sénico por día, el cual se deposita sobre los cátodos junto con cobre, bismuto y antimonio. Estos cátodos son entonces separados y enviados al refundidor para la recuperación de cobre. El desprendimiento de arsina es inferior a 0,45 kg por día, habiéndose fijado el límite superior en la cuba en 1,5 ppm.

Se cree que esto constituye una notable consecución que proporciona una mejora sustancial con respecto a la técnica anterior en el campo de la purificación de electrolito de refinería de cobre al reducir al mínimo las emisiones de arsina y con ello los peligros de salud y/o contaminación que dicho gas provoca. Por lo tanto, se ofrece una contribución sustancial a la técnica de la electrodeposición de arsénico en general y a la técnica de la purificación de electrodeposición de electrolitos de refinerías de cobre en particular.

Sin embargo, a partir de los resultados anteriores, es evidente que la invención no queda limitada a las condiciones específicas indicadas en los ejemplos, sino que proporciona un nuevo principio de electrodeposición de arsénico, eventualmente en combinación con otros elementos, mientras se reduce al mínimo la emisión por el empleo de corriente invertida periódica.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

=====

5 1. Procedimiento para purificar electrólitos de refinерías de cobre, caracterizado porque se pasa dicho electrólito a través de células electrolíticas que contienen ánodos insolubles, se aplica una corriente continua a través de dichas células para co-depositar cobre, arsénico, antimonio y bismuto presentes en el electrólito, sobre los cátodos de dichas células, y se invierte periódicamente la polaridad de la corriente en dichas células para reducir al mínimo la formación de gas arsina durante la co-deposición de cobre y arsénico sobre los cátodos.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrólito que entra en las células contiene aproximadamente de 6 a 12 g/l de Cu y de 4 a 8 g/l de As y la co-deposición de cobre y arsénico se deja que proceda hasta que el electrólito que sale de las células contiene entre 0,3 y 1 g/l aproximadamente de Cu y entre 1 y 2 g/l aproximadamente de As.

20 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque se usan células que tienen, cada una de ellas, un área superficial catódica de 93 m<sup>2</sup> aproximadamente y la velocidad de flujo del electrólito a través de estas células se mantiene entre 151,5 y 264,5 litros/minuto aproximadamente durante la co-deposición de cobre y arsénico sobre los cátodos.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque la temperatura del electrólito en las células se mantiene entre 50 y 75°C aproximadamente.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la densidad de corriente se mantiene entre 1 y 2,5 amp/dm<sup>2</sup>.

5 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque inicialmente la densidad de corriente se mantiene cerca del límite inferior de la gama y se aumenta luego hasta cerca del límite superior de la gama durante el resto del ciclo de electrodeposición.

10 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la polaridad continua se aplica durante periodos de 5 a 30 segundos y la polaridad invertida durante periodos de 1 a 4 segundos, siendo de 1/2 a 1/10 la relación de polaridades invertidas a continuas.

15 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el ánodo insoluble es de plomo o aleación de plomo y el cátodo es de cobre ó acero inoxidable.

20 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el electrolito que entra en las células, en donde se invierte periódicamente la polaridad, contiene también de 0,1 a 0,4 g/l aproximadamente de Sb y de Bi y el electrolito que sale de las células contiene de 0,01 a 0,05 g/l aproximadamente de Sb y de Bi.

25 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se aplica a un sistema continuo de alimentación y extracción con recirculación del electrolito.

5

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque se aplica a un sistema en cascada en donde el electrolito se pasa a través de una pluralidad de células en serie.

10

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se aplica a un sistema discontinuo en donde el electrolito permanece en la célula bajo agitación, hasta alcanzar los niveles deseados de cobre y arsénico.

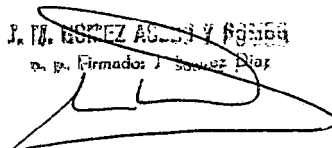
13. Procedimiento para purificar electrolitos de refineras de cobre, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

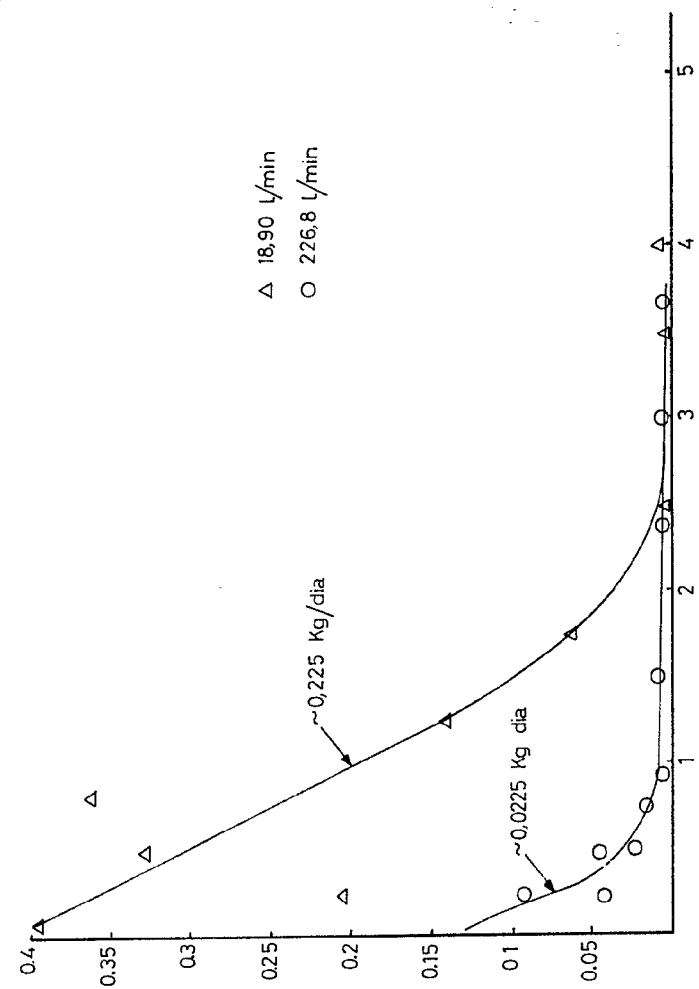
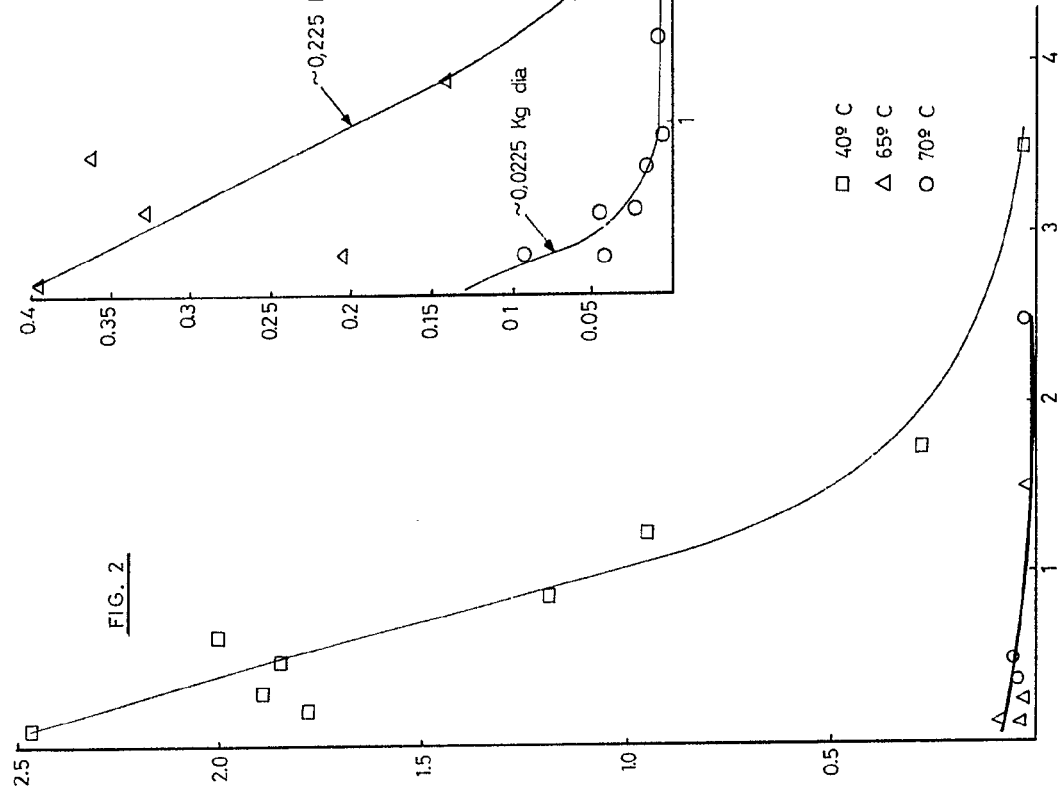
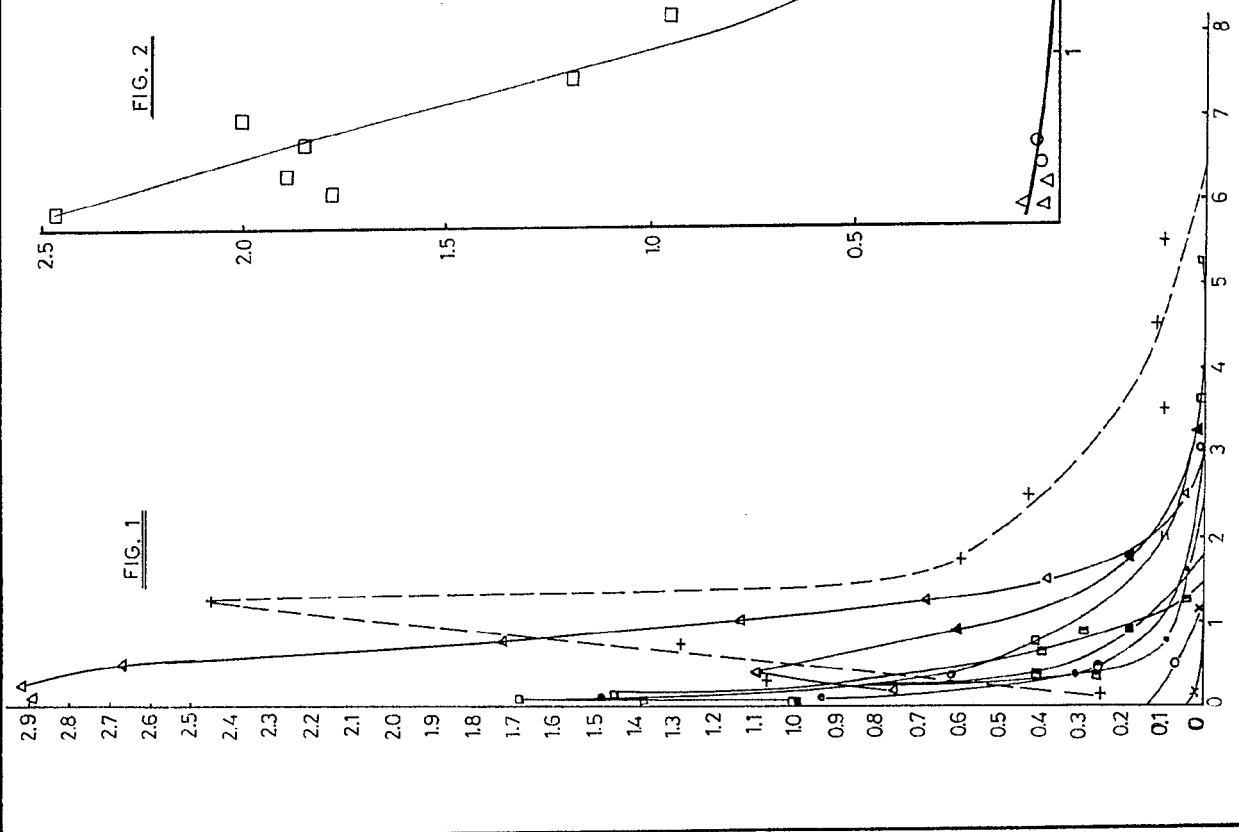
Esta Memoria consta de 24 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

15

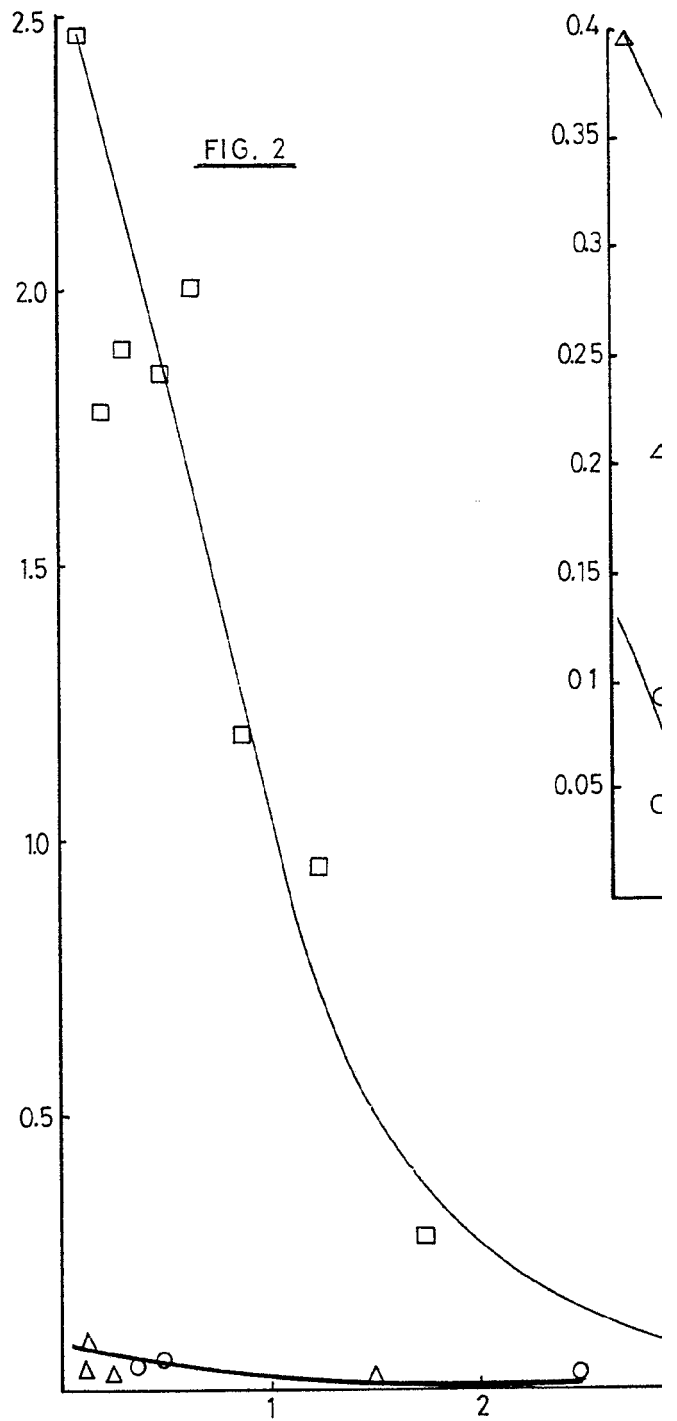
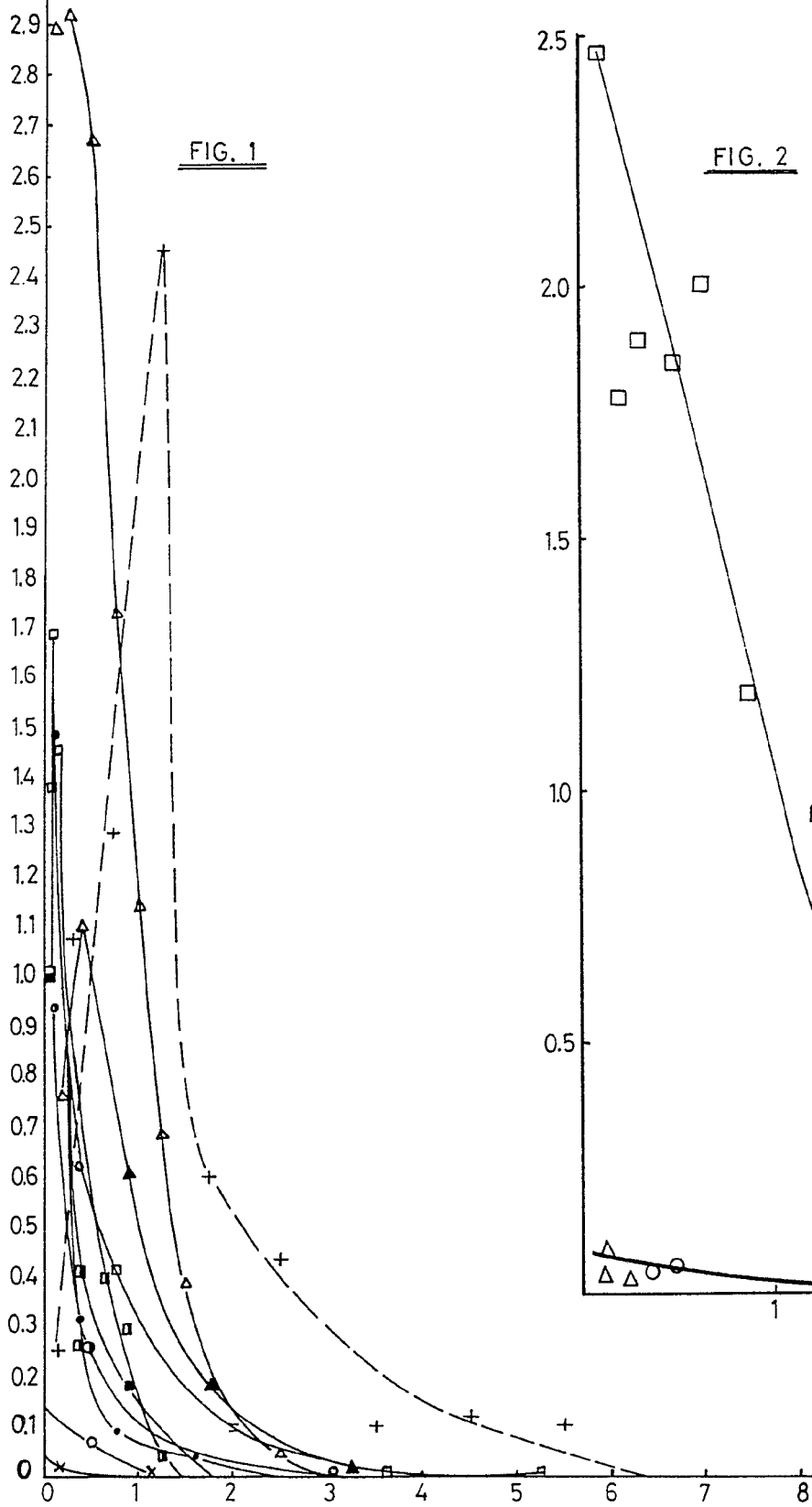
Madrid, 17 de Septiembre de 1977  
NORANDA MINES LIMITED,

J. M. GONZALEZ AGUIRRE Y GONZALEZ  
n.º. Firmador: J. Gonzalez Diaz





*Handwritten signature*



ESCALA VARIABLE.

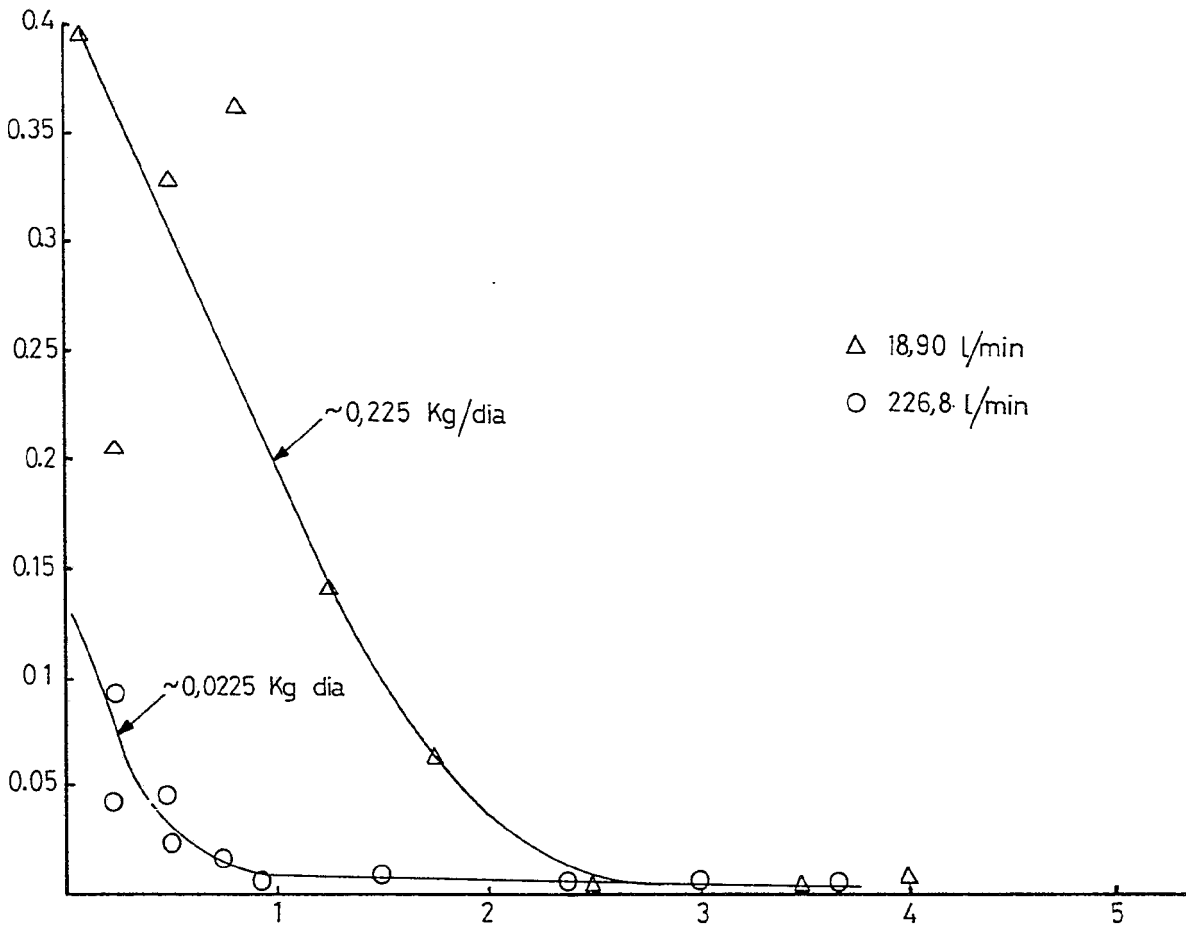
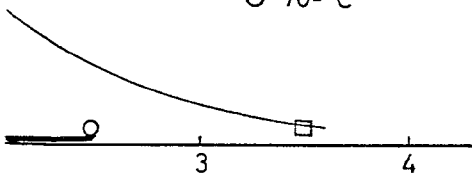


FIG. 3

- $\square$  40° C
- $\Delta$  65° C
- $\circ$  70° C



555  
NOTA  
*[Handwritten signature]*