

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑬ A 1
	455.917	
	⑫ FECHA DE PRESENTACION	
	15-2-1977	

PATENTE DE INVENCION

P.- 65.105
CASE E-706

⑭ PRIORIDADES:	⑮ PAIS	⑯ FECHA	⑰ NUMERO
	Noruega	17-2-76	76/0509

⑱ FECHA DE PUBLICIDAD	⑲ CLASIFICACION INTERNACIONAL	⑳ PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25C	

㉔ TITULO DE LA INVENCION

"METODO PARA OXIDAR ELECTROLITICAMENTE, EN UNA CUBA DE DIAFRAGMA, IONES METALICOS"

㉕ SOLICITANTE (S)

ELKEM-SPIGERVERKET A/S

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Middelthunsgate 27, Oslo 3, Noruega

㉖ INVENTOR (ES)

Einar Andersen, Gunnar Hågen Bøe y Magne Dåstøl

㉗ TITULAR (ES)

㉘ REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ

1 La presente invención se refiere a un método pa-
ra oxidar electrolíticamente iones metálicos con más de un estado estable
de valencia, en fase acuosa, y tiene especialmente como objetivo la rege-
neración de hierro trivalente de procedimientos de lixiviación en que la
5 solución original de Fe^{3+} se ha transformado a Fe^{2+} durante el procedimiento.

Las soluciones de cloruro de hierro trivalen-
te se usan en la industria, por ejemplo, en relación con el llamado - -
"procedimiento silgrain" en el que, por lixiviación con una solución
ácida de cloruro de hierro trivalente se elimina hierro y otros metales,
10 tales como, por ejemplo, aluminio y calcio, de ferrosilicio con alto con-
tenido de silicio. Las reacciones tienen lugar a aproximadamente 110°C,
y entonces se llevarán a solución hierro, aluminio y calcio. El hierro
bivalente que se forma se vuelve a oxidar a hierro trivalente mediante
cloro gaseoso, y se devuelve al procedimiento. También se usan solucio-
15 nes de cloruro de hierro trivalente en relación con la producción de -
zinc y cobre por lixiviación de las menas con una solución de cloruro
de hierro, con subsiguiente extracción líquido-líquido de los metales
disueltos, seguida por precipitación electrolítica. Además, en estos --
procedimientos se forma una solución de cloruro de hierro bivalente que
20 se ha de regenerar para volver a usarla.

Como se ha mencionado antes, la regeneración
de soluciones de cloruro de hierro, es decir, oxidación de hierro biva-
lente a trivalente, se ha efectuado principalmente por reacción con -
cloro gaseoso. Sin embargo, este método tiene inconvenientes obvios, y
25 durante largo tiempo ha existido el deseo y la necesidad de que la in-
dustria fuese capaz de sustituir este método por un método más simple -
y menos inconveniente, y la presente invención pretende procurar un mé-
todo de oxidación que no tiene aquellos inconvenientes que tiene el mé-
todo del cloro gaseoso, y que simultáneamente tiene considerables ventu-
30 ras técnicas y económicas.

1 Por el método de la invención la oxidación -
se efectúa electrolíticamente en una cuba de diafragma en la que la cá-
mara anódica y la cámara catódica se mantienen separadas mediante un -
diafragma. Este diafragma, que puede consistir en material de fibra de
5 vidrio, fibra artificial, etc, se dispone en el recipiente de tal ma-
nera que el anolito y el catolito se mantienen completamente separados.
El diafragma impedirá, por tanto, el transporte másico de cloruro de -
hierro entre las dos mitades del recipiente, mientras que el transpor-
te de corriente no estará impedido en ninguna magnitud perceptible, lo
10 que significa, de nuevo, que se puede elegir un catolito que no sea -
idéntico a la solución de cloruro de hierro bivalente que constituye -
el anolito. La oxidación del hierro tiene lugar en la cámara anódica,
y por tanto se puede usar cualquier electrolito a base de cloruro en
la cámara catódica, siempre que la conductividad sea suficientemente -
15 alta. El pH debe ser tan bajo que no precipite hidróxido metálico en -
el diafragma. El equilibrio de cloro se ajustará por sí mismo automá-
ticamente, por difusión de iones cloro desde la cámara catódica a la -
cámara anódica. El anolito puede consistir también en una mezcla de clo-
ruro de hierro bivalente y trivalente, es decir, una mezcla de cloruros
20 en una etapa de oxidación más baja y más alta.

Un ejemplo de realización de la invención se
ilustra esquemáticamente en la figura adjunta, donde 1 es la cuba elec-
trolítica que está dividida en dos mitades mediante el diafragma 2, 4 es
el ánodo, que puede consistir en grafito o ser del tipo ADE (ánodos di-
25 mensionalmente estables). 5 es el cátodo, que puede consistir en gra-
fito o un metal que sea más noble que el H_2 , por ejemplo cobre.

El procedimiento, por ejemplo, se puede efec-
tuar como sigue:

La solución de cloruro de hierro bivalente que
30 se ha de oxidar se conduce a la parte inferior de la cuba por las tube-

1 rías 6, mientras que la solución de hierro trivalente oxidado se retira
por la tubería 7 de la parte superior del recipiente. El catolito se -
suministra por la tubería 8 del fondo del recipiente, y sale del reci-
5 piente por la tubería 9 de la parte superior del recipiente. La tempe-
ratura de reacción estará usualmente entre 50 y 100°C, y los líquidos -
suministrados se calientan de antemano hasta la temperatura deseada, de
manera conocida. Los flujos necesarios de líquidos se mantienen y con-
trollan mediante bombas y medidores de flujo.

Ejemplos:

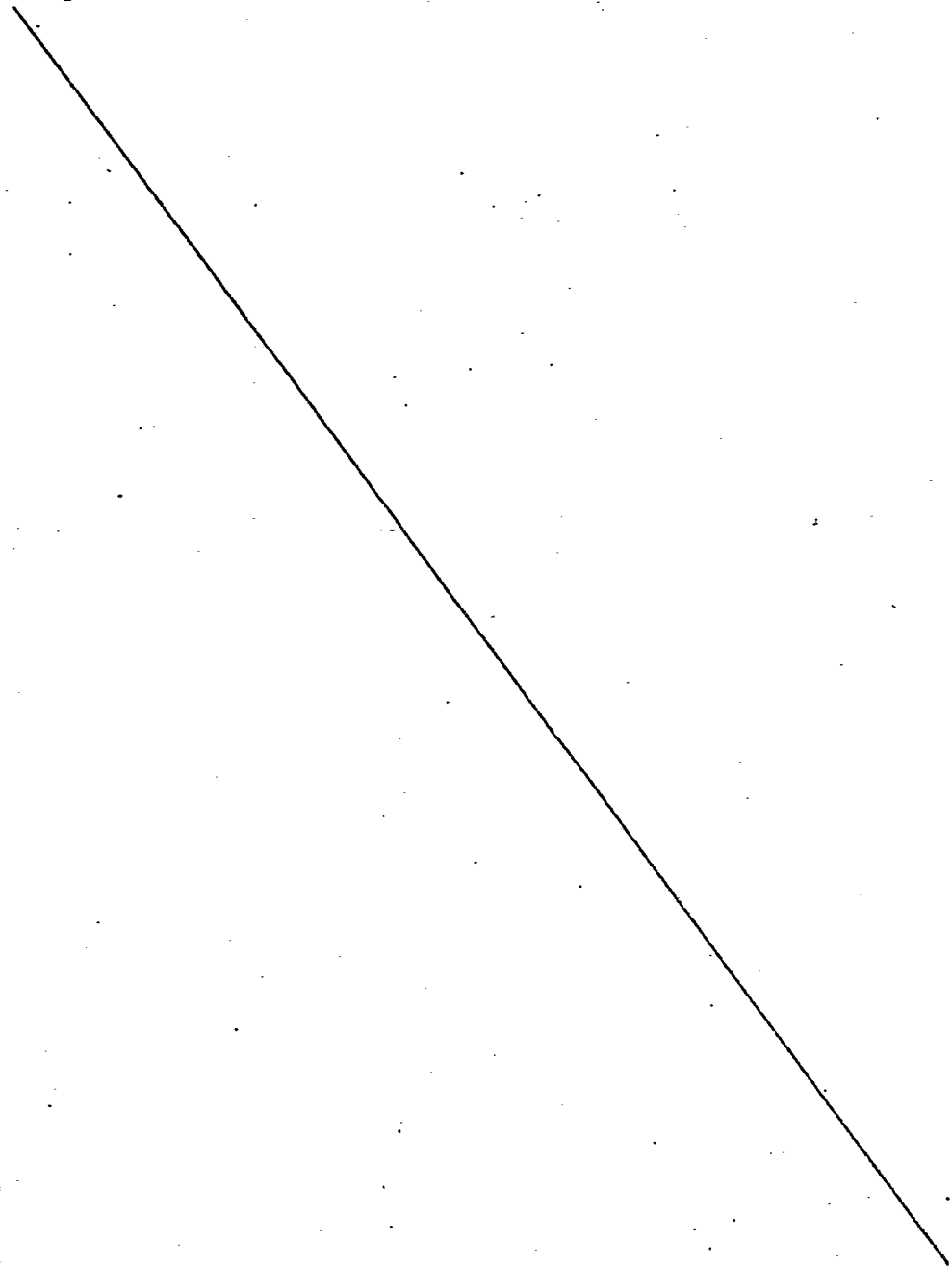
10

15

20

25

30



30

25

20

15

10

5

OXIDACION ELECTROLITICA DE Fe²⁺ EN CUBA DE DIAPHRAGMA POR HCl 1 N (ACUOSO) COMO CATALITO

Densidad de corriente anódica, A/dm ²	Tensión de la cuba, V	Temperatura, °C	Caudal cm ³ /min	Periodo de ensayo, min	Consumo de energía kWh/kg Fe ³⁺	Rendimiento de corriente %	Aumento de concentración de Fe ³⁺ , g/l
6	3,2	66	8	40	1,9	79	12,4
10	3,9	77	23	40	1,8	100	9,2
13	6,8	78	18	40	3,3	98	15,4
13	5,9	86	18	40	2,8	100	15,4

1 El método de la invención se ha descrito antes en relación con la oxidación de soluciones de cloruro de hierro -- trivalente, pero desde luego se puede utilizar también en relación con la oxidación de todos los metales que tienen más de un estado estable
5 de valencia en fase acuosa, por ejemplo la mayoría de los metales pesados, cerio, europio y los actínidos. Por oxidación de cloruro de cobre monovalente a cloruro de cobre bivalente el anolito está constituido -- por una solución de cloruro de cobre monovalente, respectivamente una -- mezcla de cloruros de cobre monovalente y bivalente.

10 Con una cuba del tipo antes descrito se obtiene un rendimiento del 100% de corriente anódica, transfiriendo hierro -- bivalente a hierro trivalente. Si se desea, se puede oxidar todo o solo parte de la solución usada de cloruro de hierro, y obtener aún un -- aumento total del hierro trivalente en la mezcla.

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 reivindi
25 caciones siguientes:

30 1ª.- Método para oxidar electrolíticamente, en una cuba de diafragma, iones metálicos con más de un estado estable de valencia en solución acuosa, donde los metales están presentes como cloruros, caracterizado porque el anolito y catolito se mantienen completamente separados mediante el diafragma, consistiendo el anolito en

1 aquella solución de cloruro que contiene los iones metálicos a regenerar, mientras que el catolito consiste en un electrolito a base de cloro que es diferente del anólito.

5 2ª.- Método según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el anólito se mezcla con una solución de cloruro del estado de oxidación más alto.

3ª.- Método según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el anólito y/o catolito se precalientan a la temperatura deseada.

10 4ª.- Método para oxidar electrolíticamente, en una cuba de diafragma, iones metálicos.

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

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

Madrid, 24. FEB. 1977

P.A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

20

25

30

