

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

| | | | | | |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 19 | ES | 11 | 40 3 173 | 10 | A1 |
| | | 21 | | | |
| | | 22 | FECHA DE PRESENTACION | | |
| | | | 15 OCT 1977 | | |

PATENTE DE INVENCION

| | | | | | |
|----|--------------|------------------|------------------------|----|----------|
| 30 | PRIORIDADES: | 32 | FECHA | 33 | PAIS |
| | 31 | NUMERO | | | |
| | | | | | |
| | | P 26 46 857.5-24 | 16 de octubre de 1.976 | | ALEMANIA |

| | | | | | |
|----|---------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------------|
| 47 | FECHA DE PUBLICIDAD | 51 | CLASIFICACION INTERNACIONAL | 62 | PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | | | C28C | | |

| | |
|----|--|
| 54 | TITULO DE LA INVENCION |
| | PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DE IONES CLORURO DE DISOLUCIONES SULFURICAS |

| | |
|----|-------------------------|
| 71 | SOLICITANTE (S) |
| | DUISBURGER KUPFERHUTTE. |

| | |
|--|---|
| | DOMICILIO DEL SOLICITANTE |
| | 4100 Duisburg, Republica Federal Alemana. |

| | |
|----|---|
| 72 | INVENTOR (ES) |
| | Norbert L.Piret, Meinolf Höpper, Helmut Scheer. |

| | |
|----|--------------|
| 73 | TITULAR (ES) |
| | |

| | |
|----|------------------------------------|
| 74 | REPRESENTANTE |
| | D. JOSE MIGUEL GOMEZ-ACEBO Y POMBO |

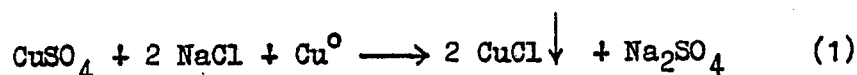
La presente invención se refiere a un procedimiento para la separación de iones cloruro de disoluciones sulfúricas que contienen cobre y/o zinc, en particular de aquellas para la denominada electrolisis de bonificación.

5 Es conocido que una elevada concentración de cloruro en el electrolito de los procedimientos de electrolisis tiene una influencia perjudicial. Los iones cloruro aceleran la corrosión de los ánodos de plomo aleados usuales, por lo que puede aumentar el nivel de Pb de los cátodos, corroen los soportes de acero inoxidable utilizados en la fabricación de chapa de arranque, con lo que se produce una adherencia demasiado elevada entre la chapa de arranque y el soporte, y se incrustan, de manera notable a concentración demasiado elevada, por ejemplo a 200 mg/l, en los cátodos o bien en las chapas de arranque como cloruro de cobre (I), lo que conduce en las chapas de arranque a fragilidad indeseada. Por este motivo es muy deseable una concentración de cloruro muy baja en el electrolito. Como concentración de cloruro aceptable puede tomarse un valor inferior o igual a 60 mg/l.

10 15 20 Objeto de la presente invención es un procedimiento para separar iones cloruro de las disoluciones sulfúricas que contienen cobre y/o zinc citadas y, precisamente, hasta al menos 60 mg/l.

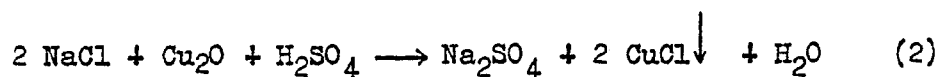
25 30 La separación de cloruro de los electrolitos de sulfato de cobre por medio de cobre cementante es conocido en la práctica y se describe detalladamente en "Transactions of AIME", vol. 106, 1933, páginas 559-608. En la instalación descrita en aquel trabajo se obtiene como producto una lejía de sulfato de cobre con aproximadamente 35-40 g/l de Cu y 500 mg/l de cloruro, a la que se agrega cobre cementante con el grado

de finura adecuado a una temperatura de aproximadamente 20°C para la separación de cloruro de la solución tratada, y precisamente en una cantidad tal que corresponda a mas de diez veces la cantidad estequiométrica para la formación de cloruro de cobre (I), según la reacción:



El cloruro de cobre (I) precipitado contiene solamente 7 % de cloruro. En electrolitos débiles procedentes de la electrolisis secundaria de bonificación del cobre se encuentran aún 120-180 mg/l de cloruro (Tabla 4, página 578), lo que a pesar de la baja temperatura durante la precipitación del cloruro, del exceso de cobre cementante y de la finura del cobre cementante utilizado conduce a una separación de cloruro muy incompleta. El nivel de cloruro en el cobre catódico es con 50 ppm relativamente elevado.

En la DBP 1 068 668 se describe un procedimiento para la separación de iones cloruro de tales disoluciones obtenidas y precisamente por precipitación como compuestos del cloro insolubles bajo adición de óxido de cobre (I) en presencia de oxiácidos. La cantidad de óxido de cobre (I) agregada corresponde aproximadamente a la cantidad estequiométrica según la reacción:



Las disoluciones descloruradas bajo las condiciones descritas en la DBP 1 068 668 contienen aún una cantidad de cloruro considerable, y precisamente, tal como se desprenden de los ejemplos, en una cantidad de 100-300 mg/l, lo que representa una concentración de cloruro demasiado elevada para

una electrolisis de bonificación.

Se ha encontrado ahora que se puede reducir la concentración de cloruro en las disoluciones sulfúricas que contienen cobre y/o zinc, en particular aquellas para la electrolisis de bonificación, hasta al menos 60 mg/l si se agrega al menos 2 veces, preferentemente de 2,5 a 3 veces la cantidad estequiométrica de óxido de cobre (I) para la formación de cloruro de cobre (I) según la ecuación (2), al mismo tiempo que se mantiene la temperatura de la disolución entre su temperatura de cristalización y 50°C, preferentemente por debajo de 40°C, y el valor del pH por debajo de 3,0, preferentemente inferior a 2,5, por medio de ácido sulfúrico. El tiempo de reacción necesario para la precipitación del cloruro es muy pequeño, bastan aproximadamente de 2 a 4 minutos. Sorprendentemente se ha encontrado que la precipitación de cloruro es más eficaz a valores bajos del pH que a valores altos. En base a la conocida dependencia entre la temperatura y la solubilidad del cloruro de cobre (I) en disoluciones sulfúricas, se mantiene la temperatura de reacción entre la temperatura de cristalización y 50°C, preferentemente inferior a 40°C. Puede ser conveniente llevar el valor del pH de la disolución por debajo de 1,5.

En lugar de óxidos de cobre (I) pueden utilizarse naturalmente para la separación de cloruro también otros compuestos de cobre (I) que sean solubles en disoluciones sulfúricas a pH inferior o igual a 3. El ejemplo siguiente servirá para explicar el procedimiento de la invención sin limitarle en modo alguno.

EJEMPLO

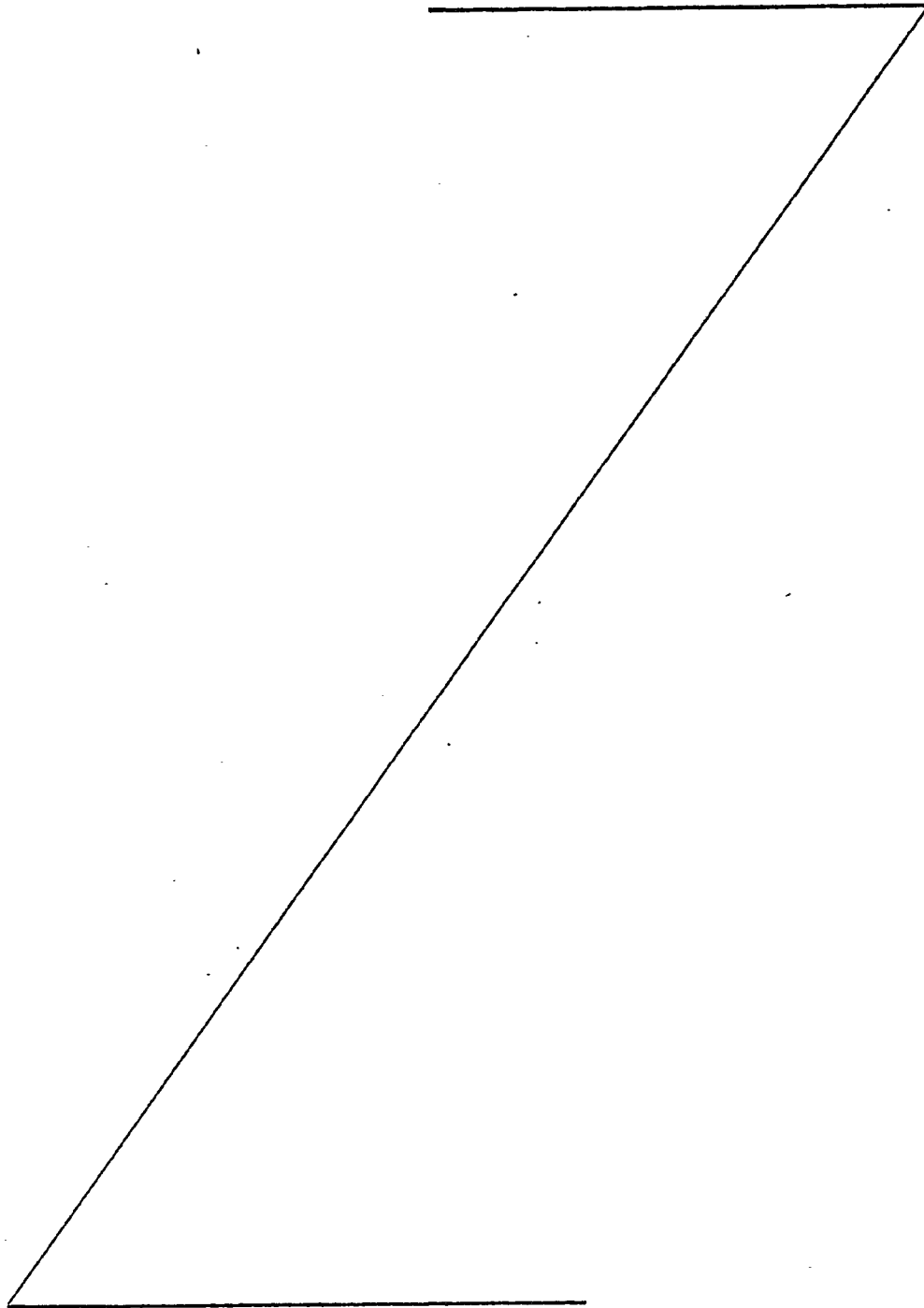
Se trató una disolución de sulfato de cobre con aproximadamente 80 g/l de Cu y 1 g/l de cloruro, que tenía un pH

de 3,2 a 40°C, con óxido de cobre (I) técnico con vistas a eliminar cloruro.

En una primera serie de ensayos se agregó el óxido de cobre (I) en estado húmedo (30 % H₂O). En una segunda serie de ensayos se agitó en primer lugar el óxido de cobre (I) en un electrolito fuertemente ácido con aproximadamente 25 g/l de Cu y 80 g/l de H₂SO₄ a 40°C en proporciones de 117 g de óxido de cobre (i) (tr.)/l electrolito y la suspensión ácida del óxido de cobre (I) desproporcionado se agregó a la disolución de sulfato de cobre. La cantidad de óxido de cobre (I) agregado, sea en estado húmedo o como suspensión ácida, correspondía a 1,5, 2,0 ó 3,0 veces la cantidad estequiométrica, con referencia a la reacción (2). La precipitación del cloruro se produjo bajo agitación a pH constante de 1,0; 1,5; 2,0 y 2,5 bajo adición de un volumen de un ácido sulfúrico al 50 % con objeto de mantener la necesaria constancia del valor del pH. Durante el tiempo de reacción se mantuvo una temperatura de 40°C. Tras tiempos de reacción de 2 minutos, 4 minutos y 10 minutos se tomaron pruebas de la suspensión, cuyas disoluciones tras filtración se analizaron respecto al cloruro. Los resultados están dados en la tabla siguiente. De esta tabla se deduce que:

- a) la adición de 1,5 veces la cantidad estequiométrica para la precipitación del cloruro según la reacción (2) es insuficiente,
- b) una adición de al menos 2 veces la cantidad estequiométrica es necesaria,
- c) la precipitación del cloruro es mejor a pH bajo que a pH elevado,
- d) la utilización de óxido de cobre (i) húmedo es más adecuada para la separación de cloruro que la utilización de una sus-

pensión ácida del óxido de cobre (I) desproporcionado, en particular en márgenes de pH comprendidos entre 1,5 y 2,5, e) un tiempo de reacción de 2 a 4 minutos es suficiente para alcanzar la baja concentración de cloruro necesaria.



T A B L A

| Tipo de adición | pH = 1,0 | | pH = 1,5 | | pH = 2,0 | | pH = 2,5 | |
|-------------------|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|-----------------------------|---|
| | Oxido de cobre (I) (húmedo) | Suspensión ácida de óxido de cobre (I) desproporcionado | Oxido de cobre (I) (húmedo) | Suspensión ácida de óxido de cobre (I) desproporcionado | Oxido de cobre (I) (húmedo) | Suspensión ácida de óxido de cobre (I) desproporcionado | Oxido de cobre (I) (húmedo) | Suspensión ácida de óxido de cobre (I) desproporcionado |
| Tiempo en minutos | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l |
| 150 | - | - | 220 | 500 | - | - | - | - |
| 200 | 42 | 39 | 49 | 61 | 50 | 68 | 56 | 73 |
| 300 | 40 | - | 55 | 52 | 54 | 65 | 53 | 64 |
| 150 | - | - | 210 | 480 | - | - | - | - |
| 200 | 43 | 40 | 51 | 61 | 51 | 69 | 56 | 71 |
| 300 | 40 | 48 | 54 | 57 | 53 | 64 | 53 | 65 |
| 150 | - | - | 180 | 440 | - | - | - | - |
| 200 | 45 | 41 | 54 | 61 | 52 | 70 | 56 | 68 |
| 300 | 39 | 48 | 53 | 59 | 52 | 63 | 52 | 65 |

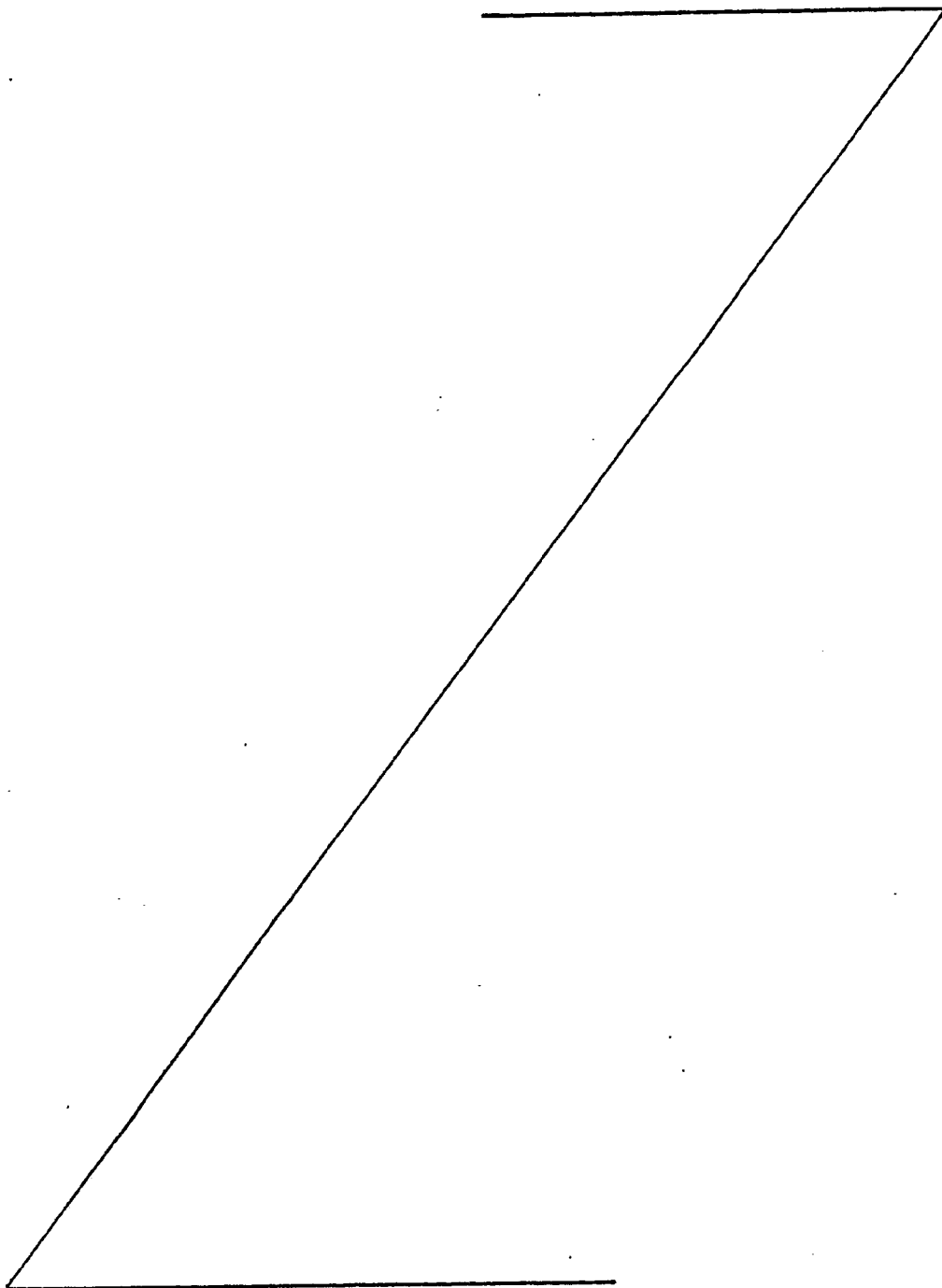
T A B L A

| | | ph = 1,0 | | ph = 1,5 | | pl |
|-------------------|------------------|-----------------------------|--|-----------------------------|--|-------------------------|
| Tipo de adición | | Oxido de cobre (I) (húmedo) | Suspensión ácida de óxido de cobre (I) desproporcionado) | Oxido de cobre (I) (húmedo) | Suspensión ácida de óxido de cobre (I) desproporcionado) | Oxido de cobre (húmedo) |
| Tiempo en minutos | Estequiometría % | Cl ⁻ , mg/l' | Cl ⁻ , mg/l' | Cl ⁻ , mg/l' | Cl ⁻ , mg/l' | Cl ⁻ , mg/l' |
| 2 | 150 | - | - | 220 | 500 | - |
| | 200 | 42 | 39 | 49 | 61 | 50 |
| | 300 | 40 | - | 55 | 52 | 54 |
| 4 | 150 | - | - | 210 | 480 | - |
| | 200 | 43 | 40 | 51 | 61 | 51 |
| | 300 | 40 | 48 | 54 | 57 | 53 |
| 10 | 150 | - | - | 180 | 440 | - |
| | 200 | 45 | 41 | 54 | 61 | 52 |
| | 300 | 39 | 48 | 53 | 59 | 52 |

| | ph = 2,0 | | ph = 2,5 | |
|---------------------------|-----------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| 1 xi re 3- o) | Oxido de cobre (I) (húmedo) | Suspensión áci da de óxido de cobre (I) des- proporcionado | Oxido de cobre (I) (húmedo) | Suspensión áci da de óxido de cobre (I) des- proporcionado |
| | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l | Cl ⁻ , mg/l |
| | - | - | - | - |
| | 50 | 68 | 56 | 73 |
| | 54 | 65 | 53 | 64 |
| | - | - | - | - |
| | 51 | 69 | 56 | 71 |
| | 53 | 64 | 53 | 65 |
| | - | - | - | - |
| | 52 | 70 | 56 | 68 |
| | 52 | 63 | 52 | 65 |

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

5



REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para la separación de iones cloruro de disoluciones sulfúricas que contienen cobre y/o zinc, en particular de aquellas para la electrolisis de bonificación, hasta ^{a l}al menos 60 mg/l, por tratamiento con óxido de cobre (I) u otros compuestos de cobre (I) solubles en disoluciones sulfúricas a pH inferior o igual a 3, caracterizado porque se agregan a la disolución al menos 2 veces, preferentemente de 2,5 a 10 3 veces la cantidad estequiométrica del compuesto de cobre (I) para la formación de cloruro de cobre (I), al tiempo que se mantiene la temperatura de la disolución entre su temperatura de cristalización y 50°C, preferentemente inferior a 40°C, y el valor del pH se mantiene por debajo de 3,0, preferentemente inferior a 2,5 por medio de ácido sulfúrico.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se lleva el valor del pH a 1,5 por medio de ácido sulfúrico.

20 3ª.- Procedimiento para la separación de iones cloruro de disoluciones sulfúricas, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 9 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid 1ª OCT. 1977

DUISBURGER KUPFERHUTTE

J. M. GOMEZ ACEBS Y PONS
P. P. Firmados: J. Suarez Diaz

