



ESPAÑA

Concedido el Registro de la Propiedad Industrial con los datos que figuran en la presente descripción, habiendo de la invención a la que se refiere el presente documento.

(Ref. 2278/119)

PATENTE DE INVENCION

10 ES	11 NUMERO	10 A1
21	479312	
22	FECHA DE PRESENTACION	
	- 5 ABR. 1979	

60 PRIORIDADES:	61 FECHA	62 PAIS
60 NUMERO		
300,642	6 Abril 1978	Canada

63 FECHA DE PUBLICIDAD	64 CLASIFICACION INTERNACIONAL	65 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C25C 5/00, 1/18	

66 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO CON SU DISPOSITIVO DE REALIZACION PARA EL ELECTORREFINADO DE PLOMO".

70 SOLICITANTE (S)

COMINCO LTD.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

. 200 Granville Square, Vancouver, British Columbia (CANADA)

72 INVENTOR (ES)

Robert C. Kerby

73 TITULAR (ES)

COMINCO LTD.

74 REPRESENTANTE

D. JAINE ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

POOR QUALITY

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere al electrorrefinado del plomo y , mas particularmente, al refinado bipolar de plomo utilizando un electrolito que contiene ácido fluo-
5 silfúrico.

El primer procedimiento comercial de refinado electrolítico para el plomo fue el Betts Process descrito en las patentes estadounidenses 679.824, 713.277 y 713.278 y se describe en la literatura (por ejemplo vease
10 H.F. Collins, The Metallurgy of Lead" Charles Griffin Co. Ltd. London 1910, pags, 452 a 455 y A.B. Betts, "Lead Refining by Electrolisis", John Wiley & Sons, 1908). En el Betts Process se disponen ánodos de colada de plomo en lingotes impuro y láminas de partida de cátodo de plomo
15 puro en forma alterna en células electrolíticas que contienen un electrolito acuoso constituido por ácido hidrofúosilfúrico y fluosilicato de plomo. Los ánodos y cátodos estan soportados sobre barras de contacto conectadas a gruesas barras colectoras de cobre que, a su vez se conectan a una fuente de energía. Durante la electrólisis, los
20 depósitos de plomo refinados en los cátodos y, mientras se disuelve plomo de los ánodos, las impurezas mas nobles que el plomo quedan como lodos metálicos que se adhieren a la superficie de la porción no disuelta de los ánodos.
25 Una vez completado el ciclo de refinado se extraen los cátodos y los ánodos de las células. Se lavan los cátodos, se funden, y se moldean en formas para la venta. El plomo refinado tiene una pureza superior al 99,99%. Los lodos húmedos se separan y tratan para la recuperación de los
30 valores metálicos. El plomo en lingotes de ánodo se vuelve a fundir y se remoldea para formar ánodos. El procedimiento

to de Betts opera por lo general a voltajes de ánodo no superiores a 0,2 V para evitar la disolución del bismuto y a densidades de corriente en la gama de 120 a 220 A/m². Se utilizan agentes de adición para asegurar un nivel de depósito de plomo en los cátodos y evitar cortocircuitos entre los ánodos y los cátodos. Con unos perfeccionamientos relativamente secundarios el procedimiento de Betts se ha utilizado durante mas de setenta años. Actualmente es el único procedimiento de electrorrefinación de plomo comercial del mundo.

Debido a presiones fundamentalmente económicas ha sido necesario investigar la mecanización y automatización del procedimiento de Betts. Sin embargo el empleo físico del procedimiento, con su manipulación independiente de ánodos y cátodos, no conduce particularmente a mejoras importantes. Ahora se ha descubierto que el refinado bipolar del plomo en un electrolito de fluosilicato de plomo ácido hidrofлуosilícico conduce a unas mejoras importantes que dan por resultado mayores ventajas económicas sobre los sistemas convencionales de refinado según el procedimiento de Betts.

En el refinado bipolar se dispone una serie de electrodos de plomo en lingotes en una célula entre un ánodo y un cátodo (que pueden ser también electrodos de plomo en lingotes que se conectan a una fuente de energía eléctrica. Cuando todos los electrodos son plomo en lingotes el primer y el último electrodo actúan como un cátodo y un ánodo respectivamente. Los electrodos entre el cátodo y ánodo actúan como electrodos bipolares de los que se disuelve el plomo a partir de los laterales anódicos y sobre los que se deposita plomo puro en los

laterales catódicos. El único flujo de corriente a los electrodos bipolares se produce a través del electrolito.

5 El electrorrefinado bipolar, o en serie, de metales no es un nuevo concepto, y se ha practicado comercialmente para el cobre y se ha propopuesto para el zinc y níquel. A pesar de ello al refinado bipolar del plomo no se ha investigado hasta ahora. Parece existir una sola referencia en la literatura y es un comentario del propio Betts, escrito antes de 1908, sobre el hecho de que el re-
10 finado bipolar del plomo no merece la investigación. (Betts, op. cit. supra, págs. 180/182. Parece que los fabricantes posteriores en este campo han tenido en cuenta esta consideración y no han prestado ninguna atención al sistema bipolar.

15 Ahora se ha descubierto que esta falta de atención está totalmente desprovista de fundamento. El sistema bipolar puede proporcionar una producción superior, estando sujeto a densidades de corriente superiores, y un producto de pureza perfectamente adecuada, en una
20 organización de célula mas simple que la requerida por el procedimiento de Betts.

En el refinado bipolar del plomo se depositan 3,685 g de plomo por A.hr con eficacia de corriente al 100%, son satisfactorios electrodos de fundición o lamina-
25 dos con una superficie relativamente lisa, los lodos se adhieren sustancialmente a la superficie anódica de los electrodos casi sin requerirse espacio adicional en la célula, esencialmente no es necesaria la deflexión, puede utilizarse temperaturas relativamente bajas y no se requie-
30 re agitación especial o circulación forzada para el electrolito ya que la transferencia de masa de plomo es rápida y

se obtiene mediante convección natural asistida por los procedimientos usuales para la alimentación y descarga del electrolito. Asimismo, durante la electrólisis pueden utilizarse relaciones de corriente-voltaje programadas para hacer optimo el rendimiento de la célula. La cantidad de electrodo no disuelto al término de un ciclo de refinado es relativamente elevado para proporcionar superficie para la adherencia de lodos y rigidez para la separación de los lodos y del plomo depositado. La separación de los lodos se lleva a cabo fuera de la célula electrolítica.

El procedimiento del presente invento tiene muchas ventajas sobre el sistema múltiple convencional del procedimiento de Betts. Solo se requiere un tipo de electrodo y, por consiguiente, tiene que prepararse y manipularse. Los electrodos bipolares son suficientemente rígidos para permitir una precisa fijación y extracción mecanizada, y es posible un estrecho espaciamiento de los electrodos sin experimentar efectos de distorsión producidos por los cátodos inicialmente delgados utilizados en el procedimiento de Betts convencional. El espaciamiento de los electrodos de las paredes de la célula puede reducirse cuando se utiliza apropiada circulación de electrolito. Solo se requiere contactos eléctricos en cada extremo de la célula, lo que elimina el empleo de pesadas barras colectoras de cobre a lo largo de los laterales de la célula.

Puede utilizarse unidades de suministro de energía menores debido a que se requieren corrientes inferiores, lo que hace posible utilizar una multiplicidad de circuitos eléctricos conectados cada uno a una o mas células. Por consiguiente, cada célula o grupo de células puede programarse por separado para operar a relaciones de

corriente-voltaje óptimas. Debido a que solo los electrodos extremos en cada célula se conectan a la fuente de energía eléctrica y no existen electrodos bipolares intermedios, no es necesario un diseño elaborado para asegurar el apropiado contacto eléctrico entre los electrodos y las barras de contacto especiales. La eliminación de los contactos eléctricos individuales a las pesadas barras colectoras de cobre reduce el total de resistencias electricas, resultan-
5 do en una mayor eficacia de la energía y menores costos de energía. No se requiere reciclo del plomo para producir láminas de partida de cátodo de plomo. Las células y los electrodos pueden ser mucho mayores, resultando en un menor espacio del piso para una capacidad de refinaria dada. Son posibles densidades superiores de corriente como un resultado de la eliminación de cátodos laminares independien-
10 tes, barras colectoras y barras de contacto. Cualquier cortocircuito en las células entre los electrodos solo produce una pérdida de la eficacia de la corriente de los electrodos cortocircuitados y no de toda la célula. La eliminación de las barras colectoras faculta el empleo de células cerradas, lo que permite unas condiciones de higiene muy mejoradas.

Así pues, el presente invento tiene por objeto el proporcionar un método y aparato para el refinado electrolítico bipolar de plomo, con el que se obtienen mejoras en eficacia y económicas en comparación con el procedimiento de Betts convencional.

Así pues, en un primer aspecto este invento proporciona un procedimiento para la electrorrefinación del plomo a partir de plomo en lingotes utilizando un electrolito acuoso que contiene fluosilicato de plomo y ácido hidro-

fluosilícico contenido en una célula electrolítica, que se caracteriza por interponer en la célula entre un ánodo y un cátodo, uno o mas electrodos dipolares de plomo en lingotes desconectados eléctricamente, permitiendo que se efectúe la electrólisis para depositar plomo refinado y recuperar dicho plomo refinado.

En un segundo aspecto este invento proporciona un procedimiento para el electrorrefinado del plomo que contiene bismuto, el cual se caracteriza por comprender las etapas de: (1) aplicar un agente separador apropiado a, por lo menos, un lateral de una multiplicidad de electrodos de plomo en lingotes; (2) disponer una multiplicidad de los electrodos de plomo en lingote que tienen un agente separador en, por lo menos, uno de sus laterales a intervalos fijos predeterminados en una célula electrolítica, comprendiendo dichos electrodos un cátodo, un ánodo y, por lo menos, un electrodo bipolar; (3) sumergir dichos electrodos en el electrolito que contiene fluosilicato de plomo, ácido hidrofluosilícico y agentes de adición; (4) hacer circular el electrolito a través de dicha célula; (5) soportar sustancialmente el peso de los electrodos a partir del fondo de la célula; (6) aplicar una corriente eléctrica continua entre dicho ánodo y cátodo; (7) mantener una densidad de corriente del electrodo en la gama de 100 a 600 A/m² de superficie del electrodo; (8) permitir que prosiga la electrólisis produciendo una capa de plomo refinado depositada sobre un lateral de los electrodos a los que se ha aplicado un agente separador y permitir que se adhieran los lodos al otro lateral de los electrodos; (9) extraer los electrodos de la célula; (10) pasar los electrodos extraídos por medios de separación; (11)

separar de forma independiente el plomo refinado y los lodos de los electrodos extraidos en dichos medios separadores y (12) recuperar el plomo refinado.

En un cuarto aspecto este invento proporciona un aparato para refinar electrolíticamente plomo que comprende una célula que tiene paredes laterales, paredes extremas y un fondo con una superficie interna de un material eléctricamente aislante que es sustancialmente inerte a una solución de electrolito constituida, sustancialmente, por fluosilicato de plomo y ácido hidrofluosilícico; sumergiéndose una multiplicidad de electrodos dispuestos en la célula a intervalos fijos predeterminados, siendo apto el primer y último electrodo para la aplicación de una corriente continua, con lo que uno de dichos primero y último electrodo actúa como un ánodo, el otro de dichos primero y último electrodo actúa como un cátodo y cualquier electrodo entre dicho primer y último electrodo actúa como electrodos bipolares desconectados eléctricamente.

En una forma preferida del aparato de conformidad con este invento los electrodos bipolares están soportados sustancialmente del fondo de la célula. Estos electrodos bipolares están dimensionados de modo que proporcionen espacios mínimos entre sus bordes y las paredes de la célula, siendo el espacio, de preferencia, de 0 a 5 cm. El electrolito en circulación entra en la célula a través de por lo menos, un punto de acceso a lo largo del lateral de la pila y la abandona a través de, por lo menos, un punto de salida a lo largo del otro lateral de la célula y de este modo fluye transversalmente a través de la célula entre los electrodos bipolares.

Los electrodos de pasta de plomo se fabrican

generalmente, a partir de lingotes de plomo obtenidos del tratamiento metalúrgico de menas y concentrados que contienen plomo. El plomo en lingote puede contener metales tales como bismuto, arsénico, antimonio, plata, oro y estaño, así como pequeñas cantidades de otros metales. Los electrodos pueden fabricarse siguiendo cualquiera de una serie de métodos. Así pues, los electrodos pueden formarse colando plomo fundido en moldes de electrodo que pueden ser parte de una línea o rueda de colada, o el plomo en lingotes puede formarse según una tira continua en una máquina de colada continua y cortarse la tira resultante para proporcionar los electrodos deseados. Es deseable proporcionar, por lo menos, una superficie catódica relativamente lisa sobre los electrodos para asegurar la fácil separación del plomo depositado. Si se desea, los electrodos de fundición pueden laminarse al espesor deseado, y/o proporcionar la deseada lisitud de la superficie. Los electrodos tienen, por lo general, sección transversal rectangular y, si se desea, los electrodos pueden formarse integralmente con la porción sumergida en los medios de suspensión de electrolito tal como, por ejemplo, orificios, indentaciones, salientes u orejas, que facilitan la manipulación de los electrodos. Estos elementos pueden proporcionar también medios para suspender los electrodos en el electrolito en la célula. Alternativamente pueden proporcionarse barras de suspensión las cuales pueden formar parte solidaria de cada electrodo, o las que puede unirse de forma separable al electrodo. La porción del electrodo que debe sumergirse en el electrolito puede tener casi cualquier forma, pero es preferentemente de forma sustancialmente rectangular. Las dimensiones de los electrodos se determinan por las dimensiones de la célula, los valores deseados

de los parámetros de funcionamiento y las características de los dispositivos de manipulación del electrodo. Pueden utilizarse electrodos tan grandes como de 2 x 3 m y hasta 3 cm de espesor. El número de electrodos en una célula está limitado por la capacidad aislante eléctrica de las células, lo que determina también el voltaje máximo de la célula. Por ejemplo, una célula bien aislada puede operar a un potencial de 500 V y contener de 500 a 1000 electrodos, cada uno con un área superficial de $2 \text{ a } 6 \text{ m}^2$.

El primer y último electrodos de la célula que se conectan con la fuente de corriente continua actúan como un ánodo y cátodo respectivamente. El primero y último electrodo pueden tener la misma composición y dimensiones que los electrodos bipolares intermedios, lo que simplifica el proceso ya que requiere la manipulación de solo un tipo de electrodo. En este caso no se requiere una especial manipulación o preparación del primer y último electrodo. Alternativamente, el primer electrodo o ánodo pueden ser un electrodo similar al electrodo bipolar y el último electrodo o cátodo puede ser una lámina delgada de plomo electrorrefinado o una lámina de otro material que no sea corrosivo en el electrolito y sobre el que pueda depositarse plomo. Si se desea, el lateral catódico del primer electrodo y el lateral anódico del último electrodo puede enmascararse con un material apropiado. Alternativamente pueden utilizarse electrodos finales inertes, que desempeñan la función de ánodo y cátodo.

La conexión del primer y último electrodo con la fuente de corriente continua puede efectuarse con medios de contacto tal como mordazas o pequeñas barras

colectoras de cobre cada una en contacto con el primer y último electrodo.

Si se desea, los primeros dos electrodos y los dos últimos electrodos de la célula pueden conectarse como un par de ánodos o cátodos a la fuente de energía eléctrica. Cuando todos los electrodos se encuentran en la célula el primer electrodo y el último electrodo actúan como ánodo o cátodo respectivamente, mientras que el segundo electrodo y el penúltimo electrodo actúan parcialmente como electrodos bipolares. Con el cambio de los electrodos mediante la extracción alterna de electrodos de la célula uno de los dos primeros y uno de los dos últimos electrodos permanecieran en la célula asegurando el suministro ininterrumpido de energía a la célula. Cuando solo queda uno de los dos primeros electrodos el electrodo restante actúa como ánodo y, de modo análogo, cuando solo queda uno de los dos últimos electrodos, el electrodo restante actúa como un cátodo.

El lateral catódico de los electrodos debe cubrirse con un agente separador antes de la inmersión en el electrolito para facilitar la separación del plomo electrodepositado de los electrodos al ser extraído de la célula. Un agente separador apropiado es aquél que puede aplicarse, en capa delgada, de forma fácil y uniforme a la superficie del electrodo, que no ataque el plomo o afecte la pureza del plomo electrodepositado, que no se disuelva en el electrolito o afecte el procedimiento de deposición, que sea razonablemente conductor eléctricamente y que se encuentre de forma fácil y económica. Los agentes separadores apropiados incluyen, aceites, lacas, materiales acrílicos, resinas y resinatos. El agente separa-

dor puede aplicarse en forma de solución mediante pincel, cepillo, rodillo, mediante inmersión o pulverización. Se han obtenido resultados satisfactorios aplicando resinato sódico disuelto en metanol. La cantidad de agente separador sobre el electrodo debe ser tal que el plomo electrodositado pueda separarse fácilmente con medios mecánicos, pero de modo que el plomo depositado no se separe prematuramente. Se han obtenido características apropiadas de separación utilizando una solución de resinato sódico o de resina en metanol aplicado en una cantidad equivalente a 300-500 g de resina o resina por tonelada de plomo refinado.

Las células electrolíticas utilizadas en el procedimiento son recipientes con sección transversal generalmente rectangular obtenidos de acero u hormigón y revestidos con un material apropiado eléctricamente no conductor, sustancialmente inerte al electrolito, tal como materiales poliméricos a base de caucho o sintéticos, o materiales bituminosos tal como asfalto. Las células se equipan con medios para alimentar y descargar el electrolito. Los medios para la alimentación y descarga del electrolito pueden disponerse en extremos opuestos de la célula o a lo largo de los laterales de la célula dependiendo de la dirección deseada del flujo del electrolito. La dirección del flujo del electrolito puede ser longitudinal o transversal con respecto a los electrodos. El electrolito puede alimentarse y descargarse en uno o mas puntos a lo largo de los extremos o laterales respectivos de la célula o a lo largo de toda la longitud de los extremos o laterales respectivos. El electrolito fluye a través de la célula y se deja que rebose de la célula. El rebosamiento puede comprender un deflector extendido

parcialmente hacia abajo en la célula que impide el cortocircuito del electrolito entre la alimentación y descarga y de este modo el electrolito de descarga es forzado a proceder de la porción del fondo de la célula. No es necesario una agitación o circulación forzada del electrolito ya que la convección natural debida a los gradientes de concentración producidos por la electrolisis y la normal alimentación y descarga del electrolito, así como la rápida transferencia de la masa del plomo aseguran una deposición rápida y sin obstáculos del plomo. No se requiere deflector en la célula para reducir el flujo de corriente entorno de los bordes laterales y de fondo de los electrodos cuando los electrodos están estrechamente circundados por las paredes de la célula. Sin embargo, si se desea, el efecto del flujo de corriente entorno de los bordes de los electrodos puede reducirse con el empleo de protectores de borde montados en, por lo menos, una porción de los bordes del electrodo. Estos protectores de borde pueden diseñarse también de modo que faciliten la separación del plomo electrodepositado.

Cuando los electrodos se disponen en la célula los medios de suspensión para los electrodos pueden descansar sobre la parte superior de las paredes laterales de la célula. Los medios de suspensión pueden descansar directamente sobre las paredes laterales o pueden descansar sobre una prolongación hacia arriba de las paredes laterales, que puede estar redondeada o ahusada de modo que los electrodos, al disponerse en la célula, se dirijan hacia el centro de la célula, con lo que se evita, sustancialmente, la erosión de las paredes de la célula por los electrodos durante la manipulación.

En una modalidad preferida del invento se utilizan electrodos de gran tamaño, con áreas de superficie superiores a unos 2 m^2 . El peso de estos electrodos puede hacer impracticable el empleo de los medios de suspensión y puede ser necesario soportar los electrodos, sustancialmente, a partir del fondo de la célula. Se utilizan soportes de fondo, de un material aislante apropiado, que pueden formar parte integrante de la célula, o pueden disponerse sobre el fondo de la célula. Los soportes del fondo se diseñan de modo que sustancialmente todo el peso de los electrodos esté soportado por los soportes del fondo y, por tanto, a su vez, por el fondo de la célula. Los soportes pueden ser soportes de fondo longitudinales que abarcan la longitud de la célula y pueden ser de sección transversal rectangular. Para una fila de electrodos puede utilizarse dos o mas soportes de fondo longitudinales. Para el espaciamiento de los electrodos los soportes de fondo longitudinales pueden estar provistos con indentaciones tales como muescas o entallas de sección apropiada que puede ser rectangular, redondeada o en forma de "V". Las indentaciones estan espaciadas a lo largo de la longitud de los soportes longitudinales a intervalos idénticos para proporcionar un espaciamiento predeterminado de los electrodos, así como un soporte para los electrodos. Los soportes de fondo comprenden, de preferencia, un enrejado constituido por dos o mas soportes longitudinales paralelos y una pluralidad de soportes transversales. Los soportes transversales se disponen paralelos a cada electrodo y directamente por debajo de éstos. En el caso de utilizarse indentaciones en los soportes longitudinales la altura de cada soporte transversal medida desde la superficie del

fondo de la célula es igual a la altura del fondo de la indentación en los soportes longitudinales.

5 El espaciamiento de los electrodos en la célula puede determinarse también con el empleo de espaciadores laterales y/o superiores dispuestos en la parte superior de la célula y extendidos por toda su longitud. Estos espaciadores son de configuración similar a los soportes longitudinales de fondo provistos de indentaciones. Los espaciadores superiores pueden disponerse sobre cada pared de la célula perpendicular a los bordes del electrodo, o pueden extenderse hacia abajo en el interior de la célula a lo largo de estas paredes, o de ambas. Alternativamente los espaciadores superiores pueden utilizarse sobre la parte superior de los electrodos. Las indentaciones en los soportes de fondo y laterales están alineados de modo que los centros de cada indentación en cada uno de los soportes de fondo longitudinales y espaciadores laterales y/o superiores están situados en el mismo plano en sección transversal de la célula.

10

15

20 En el caso en que los espaciadores superiores se sitúen en las paredes de la célula, los espaciadores pueden unirse a la célula o formar parte integrante de esta. En el caso en que los espaciadores superiores se utilicen sobre la parte superior de los electrodos pueden utilizarse dos o más espaciadores paralelos en forma invertida, los cuales se sitúan en posición, de preferencia, antes o durante la disposición de los electrodos en la célula.

25

30 Así pues puede apreciarse que el sistema de soporte de electrodos precisa ser de modo que sitúe de forma estable los electrodos en la célula y los mantenga en una posición deseada durante la electrólisis. puede uti-

liarse también una combinación de los soportes de fondo y medios de suspensión para los electrodos.

5 La célula y los electrodos se diseñan de modo que el espaciamiento entre los electrodos y entre los laterales de los electrodos y las paredes y el fondo de la célula sea tan reducido como resulte factiblemente posible. Los electrodos pueden espaciarse entre sí según una distancia tan reducida como de 2 cm de cara a cara, pero un espaciamiento más práctico está comprendido, usualmente, entre 2 y 5 cm. El espaciamiento entre los laterales verticales y de fondo de los electrodos y la pared y fondo de las células puede mantenerse, respectivamente, en menos de 10 5 cm, y de preferencia entre 0 y 5 cm. De preferencia este huelgo es cero, pero la prestación adecuada de la célula se obtiene cuando el huelgo está comprendido entre 0 y 15 alrededor de 3 cms.

El procedimiento del invento puede mecanizarse extensivamente. Los electrodos de lingote de plomo se fabrican en una rueda de fundición o una máquina de colada en tira continua y adoptan la forma y el tamaño deseados. 20 El lateral catódico de los electrodos se cubre mecánicamente con una cantidad apropiada de agente separador y los electrodos se disponen mecánicamente en una cremallera de elevación suspendida de una grúa que puede ir hacia atrás y hacia adelante sobre las células electrolíticas. La 25 disposición de los electrodos en la cremallera es tal que al disponerse en la célula se obtiene automáticamente el espaciamiento deseado de los electrodos en las células.

Las células pueden suministrarse con cubriciones apropiadas. Las cubriciones eliminan la contaminación del aire en la refinera por fluoruros, y por tanto mejoran en mucho las condiciones higiénicas de la refinera. Las 30

cubriciones no interfieren el funcionamiento del proceso, ya que se elimina el empleo de barras de contacto, barras colectoras y contactos de electrodo eléctricos individuales, lo que hace innecesario la frecuente inspección de las

5 células. Las cubriciones de una forma apropiada pueden obtenerse a partir de una o mas secciones o partes para cubrir la parte superior de las células. Las cubriciones se disponen sobre las células al inicio del ciclo de refinado después de los electrodos se han dispuesto en las células,

10 permaneciendo sobre la célula durante el ciclo y se extraen justo antes de extraerse los electrodos de la célula. La grúa dispone con precisión los electrodos en las células. Después de completada la electrólisis la grúa eleva los electrodos, o una porción deseada de éstos, de la célula

15 y deposita los electrodos en la máquina separadora para la extracción de lodos, separación del electrolito, de ser deseable, y recuperación del plomo electrodepositado. La máquina separadora se constituye de modo que uno o mas electrodos se conducen a través de la máquina en donde se separan

20 los lodos adheridos al lateral anódico de los electrodos y se separa el plomo electrodepositado de la porción restante de los electrodos y se recupera. Si se desea el electrolito puede lavarse de los electrodos utilizando pulverizaciones de agua y vapor o sus mezclas. Las láminas recuperadas

25 de plomo refinado electrodepositado se funden a continuación y se le dan formas para la venta. Las porciones restantes de los electrodos en barra se refunden subsiguientemente y se forman nuevos electrodos para ser devueltos al proceso de electrólisis. Se lavan los lodos para separar el electrolito y se tratan para recuperar los valores metálicos

30 que contengan, tal como plata, bismuto, arsénico, antimonio,

estaño y oro.

El electrolito es una solución acuosa de ácido hidrofluosilícico y fluosilicato de plomo y contiene, además, agentes para refinamiento del grano y la igualación del plomo depositado. La composición del electrolito es variable y puede contener, por ejemplo, alrededor de 70 g/l de plomo en forma de fluosilicato de plomo, alrededor de 90 g/l de ácido hidroflosilícico, alrededor de 250 a alrededor de 450 g de lignin-sulfonato por tonelada de plomo depositado como agente de refinado de grano y de 130 a 230 g de extracto Aloes por tonelada de plomo depositado como agente nivelador. Se entenderá que pueden utilizarse otras composiciones de electrolito y otros agentes de adición para obtener los efectos deseados.

La temperatura del electrolito se mantiene entre 20 y 45°C, de preferencia a alrededor de 35° y 40°C. Por debajo de unos 35°C se produce una evaporación insuficiente para mantener el equilibrio de agua deseado en el proceso, a menos que se utilicen técnicas de evaporación especiales, mientras que sobre alrededor de 45°C se vuelve severo el control de las condiciones higiénicas, así como la corrosión de los materiales por los humos ácidos de la célula.

El gradiente potencial entre dos electrodos bipolares adyacentes (centro a centro) puede mantenerse a un valor comprendido entre alrededor de 0,2 y 1,5 v. Este gradiente potencial está constituido por el gradiente potencial sobre el electrolito, el sobrepotencial anódico y el sobrepotencial catódico. El sobrepotencial anódico se mantiene inferior a un valor en el que se disuelve el bismuto, o sea el sobrepotencial crítico del ánodo, el cual varía con la composición del lingote de plomo y usualmente tiene un

valor de alrededor de 0,2 V.

5 Cuando el sobrepotencial anódico aumenta durante la electrolisis debido al aumento del espesor y, correspondientemente, al aumento de la resistencia de la capa de lodo, se detendrá normalmente la electrolisis, o sea se extraerán los electrodos de la célula antes que el sobrepotencial anódico alcance su valor crítico. Alternativamente, podrá disminuirse la corriente tal como se pondrá mas adelante. El sobrepotencial catódico, o el voltaje de polarización del cátodo debe controlarse durante la electrolisis y el control deberá efectuarse a valores óptimos alterando la efectividad de los agentes de adición. El procedimiento y aparato requeridos para su obtención se describen con detalle en la patente canadiense 15 988.879, expedida el 11 de mayo de 1976. Un resumen de este procedimiento es como sigue.

El sobrepotencial catódico se mantiene a valores, expresado como la curva del voltaje sobrepotencial catódico frente a la curva de densidad de corriente en la gama de alrededor de 0,3 a alrededor de 0,5 mV/A/m², de 20 preferencia alrededor de 0,37 mV/A/m². Así pues, a densidades de corriente en la gama de 100 a 600 A/m², el sobrepotencial catódico debe ser controlado a valores en la gama de 30 a 300 mV. La efectividad de los agentes de adición puede alterarse alterando la concentración de agentes en 25 el, o la velocidad de la adición de agentes al, electrolito, o con la adición de un agente de control de tiosulfato apropiado.

La efectividad de los agentes de adición se altera con la adición de un agente de control de tiosulfato al electrolito cuando el voltaje de polarización del cátodo se eleva sobre valores en los que el valor de la curva 30

del voltaje de polarización del cátodo frente la curva de densidad de corriente excede alrededor de $0,5 \text{ mV/A/m}^2$.

5 El agente de control de tiosulfato se elige, de preferencia, del grupo de los tiosulfatos de metal alcalino, tiosulfato amónico, tiosulfato cálcico y tiosulfato de plomo.

10 Las densidades de corriente en el procedimiento del invento pueden ser tan elevadas como de 600 A/m^2 y están comprendidas; usualmente, en la gama de 100 a 600 A/m^2 , de preferencia 250 a 500 A/m^2 . Las densidades de corriente son considerablemente superiores que las del procedimiento de Betts convencional, que opera a densidades de corriente inferiores a alrededor de 200 A/m^2 .

15 La corriente y el voltaje suministrado al procedimiento de forma programada puede utilizarse con gran ventaja. En el procedimiento de Betts convencional el empleo de corriente y voltaje programado está limitado por el tamaño de las barras colectoras y la capacidad portadora de corriente de los cátodos. Las densidades altas de corriente, o sea sobre alrededor de 300 A/m^2 requieren cátodos que tengan por lo menos un espesor doble y barras colectoras que tengan por lo menos tres veces el área en sección transversal de los utilizados con densidades de corriente inferiores, o sea alrededor de 200 A/m^2 y menos.

20 Corrientes altas para célula aplicadas con cátodos de tamaño convencional y barras colectoras convencionales conducen a una excesiva generación de calor. Debido a que en el procedimiento de refinado ^{bipolar}/no se utilizan barras colectoras, contactos eléctricos (a excepción del ánodo y cátodo) o

25 multiples cátodos laminares independientes, y solo se utilizan corrientes relativamente bajas para la célula, pueden uti-

30

lizarse densidades elevadas de corriente de electrodo sobre 300 A/m^2 sin excesiva generación de calor y sin que se produzcan condiciones higiénicas inaceptables.

En el empleo de un sistema de suministro
5 de corriente y voltaje programado, la corriente suministrada a cada célula puede variar durante la electrólisis en relación a la resistencia interna de la célula y, similarmente, puede variar el voltaje de ánodo mientras que el
10 voltaje de ánodo durante la electrólisis no alcance o supere el valor crítico en el que se disuelve el bismuto (el sobrepotencial anódico). Un procedimiento de esta índole se describe con mayor detalle en la patente Canadiense
1.020.491 expedida el 8 de noviembre de 1977. De conformidad con este procedimiento puede establecerse el voltaje
15 del ánodo al inicio del proceso de refinado a un valor inferior al valor crítico y aumentar la corriente a su valor máximo permisible en relación con la resistencia de la célula. La corriente decrece gradualmente a partir de su valor máximo inicial permisible para permitir, en todo momento,
20 los efectos del aumento de espesor, y por tanto el aumento de resistencia, de la capa de lodo, con lo que se asegura que el valor crítico para el sobrepotencial anódico no será excedido. El proceso puede operar a un potencial de célula constante dando valores para el sobrepotencial
25 anódico justo por debajo del valor crítico, mediante el control de la corriente que pasa a través de las células a valores decrecientes máximos permisibles. Esto da por resultado una reducción de la duración del proceso de refinado a su mínimo valor. Alternativamente, el proceso puede
30 operar con un potencial de célula que dé valores de sobrepotencial anódico también por debajo de su valor crítico,

5 permitiendo que el voltaje de ánodo aumente hasta su valor crítico durante la electrolisis y con corrientes en valores inferiores a los valores máximos permisibles, lo que resulta en un aumento proporcional de la duración del proceso de refinado. Así pues, mientras que el número de amperio-horas permanece constante para la deposición de una cantidad dada de plomo, la duración del proceso de refinado varía correspondientemente con la corriente eléctrica aplicada a la célula. El cambio periódico de los 10 electrodos en la célula es posible manteniendo la corriente de la célula por debajo del valor máximo permisible, por ejemplo, a un valor constante o decreciente durante la duración del cambio.

EJEMPLO 1

15 Se fabricaron por fundición electrodos de lingote de plomo de 2 cm de espesor. Se fundieron solidariamente con los electrodos orejas para la suspensión de los electrodos en la célula electrolítica. Un lateral de los electrodos, el lateral catódico, se cubrió con una capa 20 de resinato sódico aplicada con cepillo de una solución metanólica conteniendo 100 g de resina por litro. Se suspendieron 24 electrodos en una célula electrolítica con un tamaño de 78 x 270 x 112 cm. Se sumergieron los electrodos en el electrolito, midiendo el área sumergida 25 66 x 90 cm, con un espaciamiento entre los centros de los electrodos de 5 cm. El espaciamiento entre los laterales y bordes del fondo de los electrodos y las paredes laterales y fondo de la célula fue de 5 cm.

30 Se calentó de forma continua por un extremo de la célula normal a los electrodos un electrolito conteniendo 87 g/l de ácido fluosilícico, 80 g/l de plomo en

forma fluosilicato de plomo, 4 g/l de lignin-sulfonato y 2 g/l de extracto de Alocs y se descargó de forma continua a través de una descarga de rebosadero deflectada del extremo opuesto de la célula a una velocidad de 27 l/min. Para el electrolito no se utilizaron medios especiales de circulación o de agitación. La temperatura del electrolito fue de 43°C. Se conectó el primero y último electrodos de la célula a un suministro de corriente continua y se efectuó la electrolisis durante un periodo de 150 horas con una corriente de la célula de 95 A, dando una densidad de corriente de 160 A/m² y un voltaje de la célula de 13,5 V para un sobrepotencial de ánodo justo por debajo de 0,2 V. La caída de potencial entre dos electrodos fue de 0,52 V. El voltaje de polarización del cátodo se controló durante el proceso y se mantuvo a 80 mV.

Después de completada la electrolisis se interrumpió el suministro de corriente y se elevaron los electrodos de la célula. Los lodos permanecieron sobre la superficie anódica según una capa adherente que se separó fácilmente. Después de lavado el electrolito de los electrodos, el depósito catódico de plomo, liso y uniforme sin desarrollos sobre la superficie o en los bordes, se separó fácilmente de la porción restante de los electrodos. El plomo refinado tuvo una pureza del 99,99% y contuvo entre 8 y 13 ppm de bismuto. La eficacia de la corriente fue calculada al 83%.

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra el efecto del espaciamiento entre los bordes de los electrodos y paredes de la célula sobre la eficacia de la corriente de electrolisis.

Utilizando el método del invento se sometieron electrodos de lingote de plomo a electrólisis durante 7 días a una densidad de corriente de 200 A/m^2 en un electrolito conteniendo 70 g/l de plomo en forma de fluosilicato de plomo. Se aplicó una corriente eléctrica continua entre el primer y último electrodo; los electrodos entre éstos actuaron como electrodos bipolares. La temperatura se mantuvo a 40°C durante la electrólisis. El tamaño de los electrodos y el área en sección transversal de la célula varió de prueba a prueba, se determinó la relación del área del electrodo frente al área de la célula y se calculó la eficacia de la corriente al término de cada prueba. Los resultados se exponen en la Tabla I.

T A B L A I

Prueba nº	Número de electrodos	Área del electrodo en cm^2	Área de la célula en sección transversal en cm^2	Relación del área del electrodo frente al área de la célula	Eficacia de la corriente en % (electrodos bipolares)
1	10	140	217,5	0,66	55
2	5	185	217,5	0,85	81
3	5	152	217,5	0,70	61
4	5	279	490	0,57	41
5	5	333	490	0,68	55
6	5	402	490	0,82	74
7	3	185	185	1,00	100
8	24	5940	8661	0,69	52
9	24	5940	6750	0,88	83

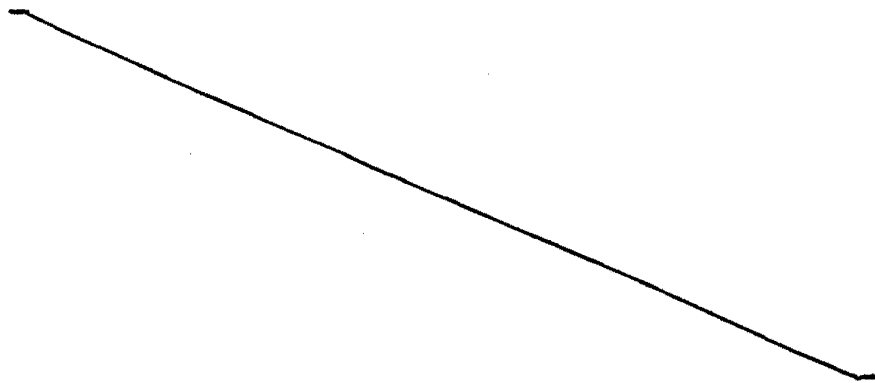
Es evidente que a partir de los resulta-

de prueba expuestos, que la eficacia de la corriente aumenta en forma casi lineal con una relación en aumento del área del electrodo frente al área en sección transversal de la célula, o sea con un espacio decreciente entorno de los bordes del electrodo.

EJEMPLO 3

Utilizando el refinado bipolar de plomo de conformidad con el método del invento, se llevaron a cabo una serie de pruebas con densidades de corriente en aumento.

La electrolisis se llevó a cabo durante un periodo de cuatro días utilizando electrodos de lingote de plomo dispuestos en una célula conteniendo un electrolito que contenía 70 g/l de plomo en forma de fluosilicato de plomo, 95 g/l de ácido fluosilícico, 4 g/l de lignin-sulfonato y 1,5 g/l de extracto Aloes. Se mantuvo una temperatura de 40°C. Se programó la corriente, y la densidad de corriente del electrodo correspondiente, para que decreciera en relación a la resistencia interna de la célula de modo que el sobrepotencial anódico no excediera del valor crítico de 0,2 V al que se inicia la disolución del bismuto. Al final del periodo de electrolisis de cuatro días se analizó el plomo catódicamente depositado. Las densidades de la corriente y los análisis del plomo para cada prueba se exponen en la Tabla II.



T A B L A II

Numero de prueba	Densidad de corriente en plomo					Análisis de plomo en %				
	A/m^2					producido en kg/m^{2+}	<u>Bi</u>	<u>Ag</u>	<u>Sb</u>	<u>As</u>
	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>					
1	215	215	215	215	215	109,2	0,0001	0,00003	0,0025	0,001
2	310	310	310	310	310	159,8	0,0001	0,00003	0,0009	0,001
3	375	375	375	375	375	191,2	0,0001	0,00003	0,0010	0,001
4	464	464	464	464	404	226,5	0,0007	0,00020	0,0010	0,001
5	593	593	593	522	484	266,1	0,0001	0,00010	0,0005	0,001

⁺kg por m^2 de superficie de electrodo.

15 Estas pruebas demuestran que el procedimiento del invento puede operar a densidades de corriente tan elevadas como de $600 A/m^2$ y producir aún plomo electrorrefinado con una pureza del 99,99%.

20 El voltaje de polarización de cátodo (c.p.v.) se controló a valores correspondientes con los de la curva del c.p.v. frente a la curva de densidad de corriente en la gama de $0,33-0,39 mV/A/m^2$, efectuando las adiciones de aditivo requeridas.

25 El c.p.v. se controló disponiendo una muestra de electrolito en una célula de control que contenía electrodos de plomo, aplicando una corriente eléctrica entre los electrodos y midiendo el c.p.v. entre el cátodo y una sonda Luggin en contacto con el cátodo. En la Tabla III se expone el c.p.v. de referencia calculado, el c.p.v. medido después de ajustar las cantidades de agentes de adición en la medida necesaria y el voltaje medido entre los electrodos para el número de prueba 5 de la Tabla II.

Día	Densidad de corriente en A/m ²	c.p.v. calculado en mV	c.p.v. medido en mV	Voltaje medido entre electrodos en mV	
5	0	593	196-219	204	610
	1	593	196-219	200	650
	2	593	196-219	200	700
	3	522	173-204	184	700
	4	484	160-188	187	700

10 Según puede apreciarse a partir de los datos presentados en la Tabla III los valores medidos del c.p.v. estuvieron comprendidos en las gamas de los valores deseados (calculados).

15 Los resultados de la prueba demuestran también que el procedimiento puede operar con éxito cuando el c.p.v. se vigila y controla y cuando las densidades de corriente inicial y corriente correspondiente se elevan hasta un nivel muy elevado y decrecen durante la electrolisis en relación a la resistencia interna de la célula.

20

N O T A

Descrito el objeto del presente invento se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones:

5. 1.º Un procedimiento con su dispositivo de realización para el electrorrefinado de plomo esencialmente a partir de plomo en lingotes y que opcionalmente contiene bismuto, utilizando un electrolito conteniendo fluosilicato de plomo y ácido hidrofusilícico contenido en
10. una célula electrolítica, caracterizado esencialmente por interponerse en la célula entre un ánodo y un cátodo uno o mas electrodos bipolares de plomo en lingotes desconectados eléctricamente, permitiendo que prosiga la electrolisis para el depósito de plomo refinado y recuperando dicho plomo refinado, y en cuya realización el proceso comprende las
15. etapas de
- (1) aplicar un agente separador apropiado a, por lo menos, un lateral de una multiplicidad de electrodos de plomo en lingote;
20. (2) disponer una multiplicidad de los electrodos de plomo en lingote que tienen un agente separador en, por lo menos uno de sus laterales a intervalos fijos predeterminados en una célula electrolítica comprendiendo dichos electrodos en un cátodo, un ánodo y, por lo menos, un electrodo bipolar;
25. (3) sumergir dichos electrodos en el electrolito que contiene fluosilicato de plomo ácido hidrofusilícico y agentes de adición;
- (4) hacer circular el electrolito a través de dicha célula;

- (5) aplicar una corriente eléctrica continua entre dicho ánodo y cátodo;
- (6) mantener una densidad de corriente del electrodo en la gama de 100 a 600 A/m² de superficie de electrodo;
5. (7) permitir que prosiga la electrolisis produciendo una capa de plomo refinado depositada sobre un lateral de los electrodos a los que se ha aplicado un agente separador y permitir que se adhieran los lodos al otro lateral de los electrodos;
10. (8) extraer los electrodos de la célula;
- (9) recuperar el plomo refinado.

2.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque la densidad de corriente continua aplicada se encuentra en la gama de alrededor de 250 a 500 amperios por metro cuadrado.

3.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque el electrolito entra en la célula por, a lo menos, un punto de admisión a lo largo de un lateral de la célula, el electrolito fluye transversalmente a través de la célula entre los electrodos y se separa el electrolito por, a lo menos, un punto de salida a lo largo del lateral opuesto de la célula.

4.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque solo los electrodos bipolares están constituidos por plomo en lingotes.

5.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque todos los electrodos son electrodos de plomo en lingotes, el plomo refinado se deposita en un lateral de los electrodos bipolares y el

cátodo y los lodos se adhieren al otro lateral de los electrodos bipolares y a un lateral del ánodo.

5.^o 6.^o- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en particular el voltaje anódico se mantiene inferior al voltaje de disolución de bismuto y la corriente eléctrica se mantiene a un valor relacionado con la resistencia interna de la célula el cual no produzca la elevación del voltaje anódico sobre el voltaje de disolución del bismuto.

10.^o 7.^o- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque en su realización comprende también las etapas de dirigir una porción menor de electrolito circulante a través de una célula de control que contiene un cátodo de plomo móvil; medir el voltaje de polarización en dicho cátodo móvil; mantener la curva del voltaje de polarización del cátodo frente a la curva de densidad de corriente en la gama de alrededor de 0,3 a 0,5 $\text{mV}/\text{A}/\text{cm}^2$; y alterar la efectividad de dichos agentes de adición alterando, por lo menos, las concentraciones de los
15.^o
20.^o agentes de adición en el electrolito y/o las velocidades de adición de los agentes de adición al electrolito, para obtener un retorno a un voltaje de polarización de cátodo óptimo preseleccionado en el proceso de electrorrefinado siempre que se detecta un cambio en el voltaje de polarización
25.^o del cátodo con dicha medición.

8.^o- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque los electrodos extraídos pasan por medios de separación.

9.^o- Un procedimiento, de conformidad con la reivindi-

cación 1 caracterizado porque se separan de forma independiente el plomo refinado y los lodos de los electrodos extraidos en dichos medios separadores.

5. 10.º.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 1 caracterizado porque el agente separador se aplica a los electrodos en la etapa 1 para permitir la separación del plomo refinado, siendo dicho agente resínato sódico disuelto en metanol, y aplicándose dicho agente en una cantidad en la gama de 300 a 500 g por tonelada de plomo refinado.

15. 11.º.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 7, caracterizado porque se altera la efectividad de dichos agentes de adición con la adición de un agente de control de tiosulfato, en donde dicho tiosulfato se elige del grupo que comprende los tiosulfatos de metal alcalino, tiosulfato amónico, tiosulfato cálcico y tiosulfato de plomo, y en donde el tiosulfato se adiciona al electrolito cuando el voltaje de polarización del cátodo se eleva sobre valores en los que se excede el valor de la curva del voltaje de polarización del cátodo frente a la curva de densidad de corriente de $0,5 \text{ mV/A/m}^2$.

25. 12.º.- Un procedimiento, de conformidad con las reivindicaciones anteriores caracterizado porque en el dispositivo de realización que comprende una célula con paredes laterales, paredes extremas y un fondo con una superficie interna de un material electricamente aislante que es sustancialmente inerte a una solución de electrolito que comprende, sustancialmente, fluosilicato de plomo y ácido hidroflosilícico; y comprende asimismo una multiplicidad

de electrodos dispuestos en la célula, a intervalos fijos predeterminados y sumergidos en el electrolito, el primer y último electrodo de la célula son aptos para recibir una corriente continua eléctrica, con lo que uno de dicho primero y último electrodo actúa como un ánodo, el otro de dicho primer y último electrodo actúa como un cátodo y uno, por lo menos, de los electrodos entre dicho primer y último electrodo actúa como un electrodo bipolar.

13.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 10, caracterizado porque en el citado dispositivo de realización dicha multiplicidad de electrodos tienen medios de suspensión y porque dichos medios de suspensión para los electrodos descansan directamente sobre la parte superior de las paredes laterales de la célula o sobre una extensión emergente de las paredes laterales.

14.- Un procedimiento, de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque en el citado dispositivo el peso de los electrodos están soportados, sustancialmente, por el fondo de la célula y opcionalmente está soportado por un soporte de fondo que comprende un enrejado que incluye, por lo menos, dos soportes longitudinales paralelos y una pluralidad de soportes transversales dispuestos paralelos a cada electrodo y directamente por debajo de éstos, siendo dicho soporte de fondo de un material aislante eléctricamente que es sustancialmente inerte al electrolito.

15.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque en el citado dispositivo de realización la célula está provista con medios

de admisión de electrolito, en por lo menos, un punto a lo largo de un lateral de la célula y medios de salida en, por lo menos, un punto en el lateral opuesto de la célula, con lo que el electrolito se hace fluir transversalmente a través de la célula entre los electrodos.

5.
16.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado porque en el dispositivo la distancia entre cualquiera de dos electrodos adyacentes está comprendida entre alrededor de 2 a 5 centímetros y la distancia entre las paredes de la célula y el fondo de la célula y el borde de cualquier electrodo es inferior a alrededor de 5 cm.

10.
17.- Un procedimiento de conformidad con la reivindicación 12, caracterizado, porque en el dispositivo dicha célula incluye también una tapa amovible.

15.
18.- Un procedimiento con su dispositivo de realización para el electrorrefinado de plomo.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 33 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

20.

Madrid, a 5 de Abril de 1979

P.a.

JAIME ISERN

P. P.

Firmado: JESUS PICAZO