



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 357 469**

(51) Int. Cl.:
C25C 1/06 (2006.01)
C02F 1/469 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08806081 .9**
(96) Fecha de presentación : **25.06.2008**
(97) Número de publicación de la solicitud: **2167708**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

(54) Título: **Procedimiento y dispositivo de extracción selectiva de cationes por transferencia electroquímica en disolución, y aplicaciones de este procedimiento.**

(30) Prioridad: **27.06.2007 FR 07 04599**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2011

(73) Titular/es: **Université Paul Verlaine
Ile du Saulcy
57000 Metz, FR
Centre National de la Recherche Scientifique**

(72) Inventor/es: **Boulanger, Clotilde;
Seghir, Sakina;
Leclerc, Nathalie;
Diliberto, Sébastien y
Lecuire, Jean-Marie**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo de extracción selectiva de cationes por transferencia electroquímica en solución, y diversas aplicaciones de este procedimiento, por ejemplo, para tratamientos de separación, reciclaje, descontaminación, valorización directa o indirecta de los productos obtenidos por la transferencia, desmineralización, concentración, etc.

La invención se refiere más concretamente a un procedimiento de tipo electrolítico que garantiza un transporte de iones, más concretamente de cationes, a través de una pared adaptada, desde una primera solución de electrolito que contiene una o varias categorías de iones con la misma carga o de carga diferente, hacia una segunda solución electrolítica.

10 Ya se conocen los procedimientos de este tipo que utiliza como pared de separación membranas o resinas intercambiadoras de iones (Xu, T: "Ion exchange membranes: State of their development and perspective", Journal of Membrane Science 263, 2005, p. 1-29).

Los procedimientos de separación y de concentración que utilizan membranas sintéticas son numerosos y de aplicaciones muy diversas.

15 El papel de una membrana intercambiadora de iones es actuar como una barrera si es posible selectiva entre dos soluciones. Bajo el efecto de una fuerza de transferencia generalmente generada por un gradiente de potencial eléctrico, tal membrana permite el paso o la detención de algunas especies químicas entre los dos medios que separa. La membrana puede ser homogénea o heterogénea, de estructura simétrica o asimétrica. Puede ser gaseosa, líquida, sólida de origen mineral u orgánico. Puede ser neutra o llevar cargas positivas o negativas. Puede ser porosa o densa.

20 El método de base durante la utilización de las membranas intercambiadoras de ion es la electrodiálisis que corresponde a una transferencia de iones a través de estas membranas bajo el efecto de un campo eléctrico. Las membranas intercambiadoras de iones permiten el paso por migración de las especies cargadas, y de manera selectiva según el signo de su carga: transferencia de catión en el caso de las membranas intercambiadoras de cationes, transferencia de aniones en el caso de membranas intercambiadoras de aniones. La transferencia selectiva de las especies cargadas se efectúa según un mecanismo de intercambio de iones de un sitio a otro entre los iones de la solución y los contraiones llevados por la membrana. Los mecanismos de selectividad están vinculados a la naturaleza química de los materiales que constituyen las membranas.

30 La electrodiálisis es un procedimiento puramente separativo, las especies cargadas van a migrar bajo el efecto del campo eléctrico y van a ser retenidas en algunos compartimentos del dispositivo utilizado gracias a membranas selectivas. La electrodiálisis se puede también acoplar a un proceso de electrolisis, siendo entonces las reacciones a los electrodos, situados respectivamente en los compartimentos de la cuba en una y otra de la membrana, igualmente puesta en buen uso y las especies químicas que reaccionaron migran a través de la membrana bajo el efecto del campo eléctrico.

35 Algunos procedimientos que utilizan membranas intercambiadoras de iones se utilizan, por ejemplo, para la desalinización de agua de mar, el reciclado de agua de lavado utilizada durante los tratamientos de superficies de productos metalúrgicos, la regeneración de baños de decapado, la obtención de agua ultra pura, o también el confinamiento de metales pesados, etc.

40 Un inconveniente de las membranas intercambiadoras de iones es que no permiten la separación de iones de la misma carga eléctrica. Es, por lo tanto, imposible extraer selectivamente un catión metálico A^{2+} con respecto a otro B^{2+} que tiene la misma carga. Además, si la selectividad de transferencia se aplica a una categoría bien sea de catión o bien de aniones, no se aplica a los iones antagónicos. Es necesario tener en cuenta también que cuando las membranas intercambiadoras de iones no se someten a un campo eléctrico, pierden toda selectividad, y en consecuencia pierden su característica de estanqueidad frente a los iones que se retienen en presencia del campo eléctrico. Además, los procedimientos membranarios clásicos no se pueden explotar en el caso de dos medios diferentes por su naturaleza, por ejemplo acuoso/no acuoso. Entre los otros inconvenientes de estas membranas se tendrán en cuenta también su coste y su comportamiento en el tiempo limitado.

45 Por otra parte, se conocen también materiales denominados fases de clústers de molibdeno, o también fases de Chevrel, de fórmula general Mo_6X_8 , con X pudiendo ser, en particular, S, Se o Te. Los calcogenuros ternarios de molibdeno presentan una diversidad de propiedades físicas y electroquímicas, tales como:

- 50
- propiedades supraconductoras a baja temperatura de las fases de grandes cationes;
 - propiedades magnéticas supraconductoras;
 - conductividad mixta iónica y electrónica de las fases de pequeños cationes, lo que permite a estos materiales ser la base de reacciones topotácticas de intercalación/desintercalación reversibles.

Estos materiales ya se estudiaron para la síntesis en química suave de nuevos materiales, valorizables para sus propiedades electrónicas, catalíticos o incluso termoeléctricos por una parte o para su capacidad de almacenamiento y restitución de la energía eléctrica por otra parte. Una aplicación que se derivó fue la realización de baterías recargables de Litio. Por su actividad catalítica en hidrodesulfuración, las fases de Chevrel suscitaron también un interés en catálisis heterogénea.

Las patentes de EE.UU. nº 4.917.871 y 5.041.347 describen la preparación y la utilización de fases de Chevrel como cátodo en pilas de litio. La solicitud de patente francesa nº 2.765.811 se refiere a un catalizador de hidrotratamiento obtenido por formación de fases de Chevrel dispersadas sobre un óxido metálico refractario. La solicitud de patente internacional vía PCT nº WO/0109959 describe un módulo de pila solar a base de fibra de vidrio y de fases de Chevrel. La solicitud de patente internacional vía PCT nº WO-02/05366 describe la utilización de material a base de fases de Chevrel que incluyen elementos metálicos de relleno, tal como material termoeléctrico para la producción de energía. La solicitud de patente de EE.UU. nº 2005/0220699 describe un procedimiento mejorado de producción de material de fases de Chevrel, para la fabricación de materiales supraconductores o catalizadores. La solicitud de patente japonesa nº 2005/317289 describe una utilización de las fases de Chevrel como catalizador libre de platino, o con baja tasa de Pt, en las pilas de combustible.

La presente invención tiene por objeto solucionar los problemas planteados por la utilización de las membranas intercambiadoras de ion, relatados anteriormente. Tiene por objeto, en particular, permitir una transferencia selectiva mejorada de iones metálicos de un medio acuoso o no acuoso, por ejemplo un rechazo industrial líquido (baños de galvanoplastia usados, aguas de lavado, baños de decapado, lixiviados de polvo de acería, lixiviados de pilas usadas, escorias, en particular, de fábricas de incineración, de arena de fundición y otros rechazos sólidos de las industrias metalúrgicas) hacia otro medio electrolítico apto para la valorización directa o indirecta del metal transferido. Tiene por objeto de manera más general permitir la extracción y la transferencia selectiva de cationes entre fases electrolíticas acuosas y/o no acuosas.

Con estos objetivos en vista, la invención tiene por objeto un procedimiento de extracción selectiva de cationes por transferencia electroquímica en solución de un primer electrólito a un segundo electrólito, caracterizado porque se utiliza como pared de separación de los electrólitos una pared de transferencia formada por calcogenuros de clúster de molibdeno, en particular, las fases Mo_6X_8 denominadas fases de Chevrel, y se garantiza una transferencia de cationes a través de dicha pared de transferencia generando una diferencia de potencial entre, por una parte, el primer electrólito, y, por otra parte, el segundo electrólito o dicha pared de transferencia, de tal manera que provoque una intercalación de los cationes en la pared de transferencia del lado del primer electrólito, una difusión de los cationes en ésta, luego su desintercalación en el segundo electrólito.

Bajo el término calcogenuros de clúster de molibdeno, se debe entender los materiales binarios o ternarios estructurados a partir de clúster de molibdeno Mo_n y de redes de calcogenuros designadas como X con X siendo S (Azufre), Se (Selenio) o Te (Telurio), según la estequiometría general $\text{Mo}_n\text{X}_{n+2}$ o Mo_nX_n para la formulación del binarios, y la formulación $\text{M}_x\text{Mo}_n\text{X}_{n+2}$ o $\text{M}_x\text{Mo}_n\text{X}_n$ para los calcogenuros ternarios, con M siendo un metal.

La invención es, por lo tanto, un procedimiento de electrólisis que garantiza un transporte o transferencia selectiva, a través de una unión mineral constituida por dicha pared de transferencia, de un catión o de un conjunto de cationes, desde un primer electrólito que contiene varios cationes, en particular, de cargas diferentes, hacia una solución electrolítica de recuperación y/o de valorización.

El principio del procedimiento se basa en las reacciones de intercalación de cationes bajo un potencial o una densidad de corriente aplicados a una matriz sólida insoluble y químicamente estable al contacto de medios acuosos u orgánicos. El desarrollo del fenómeno global de intercalación de los cationes en la matriz de las fases de Chevrel, del lado del primer electrólito, difusión en esta matriz, luego desintercalación del lado del segundo electrólito, permite la transferencia de un medio al otro de la especie móvil predeterminada, en este caso el catión. El procedimiento según la invención se distingue, en particular, de los procedimientos de separación membranarios por el hecho de que está basado en el desarrollo de los procesos de las reacciones de intercalación y desintercalación que se desarrollan de manera simultánea y por vía electroquímica, provocado por el empleo del proceso global de electrólisis entre los dos electrólitos.

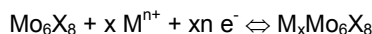
Si las fases de Chevrel ya han sido objeto de estudios en profundidad por lo que se refiere a algunas de sus características y para algunas aplicaciones consideradas, tal como se indica más arriba en la presentación del estado de la técnica anterior, ningún estudio se refirió a la explotación de este tipo de reacción para la transferencia de cationes bajo control electroquímico, de un primer electrólito, o electrólito fuente, a un segundo electrólito, o electrólito de recuperación, de cationes valorizables o contaminantes.

Al contrario que los procedimientos de separación que utilizan membranas intercambiadoras de ion, el procedimiento según la invención permite una separación selectiva entre iones con la misma carga y de naturaleza diferente. El procedimiento según la invención permite también una transferencia selectiva de iones de un primer medio acuoso o no acuoso a un segundo medio acuoso o no acuoso, pudiendo estos dos medios ser de la misma naturaleza o de naturaleza diferente, por ejemplo, pudiendo el primer medio ser acuoso y el segundo medio orgánico.

Otra ventaja de la invención es que, a parte de los productos necesarios para la elaboración de la pared de transferencia, ningún reactivo interviene en el procedimiento y no hay formación de rechazos.

Los cationes susceptibles de ser tratados según la invención, es decir, capaces de ser promovidos en las reacciones de intercalación-desintercalación son, para las fases de Chevrel sulfuradas, seleniadas o teluradas (Mo_6S_8 , Mo_6Se_8 o Mo_6Te_8), la mayoría de los metales "industriales": Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Cu, Zn y Cd, pudiendo intervenir en numerosos problemas de gestión de efluentes y rechazos sólidos, así como los metales alcalinos y alcalinotérreos Li, Na y Mg.

La invención se basa de hecho en una nueva explotación de las propiedades particulares de las fases de Chevrel relativas a su capacidad de transferencia selectiva de cationes, en función de las características de oxirreducción de los iones en presencia. La notable movilidad de pequeños cationes, de radio iónico típicamente inferior a 0,1 nm, en las matrices minerales, construidas sobre las unidades Mo_6X_8 de las fases de Chevrel, define sistemas redox reversibles de tipo:



Estos sistemas redox son diversificados por la naturaleza del catión M^{n+} , del calcógeno X y de la estequiometría x del ternario.

La intercalación de un catión M en una matriz dada de una fase de Chevrel (sulfurada, seleniada o telurada por ejemplo) se desarrolla en un ámbito de potencial específico a la naturaleza del catión, de la matriz y de los parámetros químicos del electrolito que se debe tratar. Lo mismo ocurre con la desintercalación. Para una selectividad de intercalación entre dos cationes M y M', la intensidad aplicada debe imponer un potencial de trabajo (por la relación $E = f$ (i) del sistema redox) situado en el ámbito de intercalación del catión M evitando pasar en el ámbito donde se va a producir la intercalación suplementaria del catión M'. Para una intensidad que coloca el potencial de trabajo en el ámbito de intercalación del segundo catión, se produciría entonces la transferencia de los dos cationes con pérdida más o menos total de selectividad. Por ejemplo, en el caso de una mezcla Cd-Zn en el primer electrolito y con una pared de transferencia en Mo_6S_8 , la transferencia selectiva del cadmio se efectuará si el potencial del interfaz entre el primer electrolito y la pared de transferencia se mantiene en el ámbito de potencial - 0,450 a - 0,700 V con respecto a un electrodo de calomel a KCl saturado (ECS) situado en el primer electrolito. Para potenciales más negativos, la transferencia afectará a los dos cationes. Para una unión en Mo_6Se_8 el ámbito de selectividad estará en la gama de - 0,300 a - 0,600 V/ECS. Según otro ejemplo, para una unión en Mo_6S_8 y en el caso de una mezcla Ni-Co, la transferencia selectiva del cobalto se hará si el potencial se mantiene en el ámbito de potencial de - 0,400 a - 0,600 V/ECS.

Aunque esencialmente ventajosa por sus propiedades de selectividad durante la transferencia de los cationes, la invención permite también una disminución global de los metales intercalables por transferencia sin imperativo de selectividad, lo que corresponde a una extracción por transferencia electroquímica, por ejemplo, para un tratamiento de depuración de un efluente, o incluso de una balsa de retención. La invención permite también realizar una concentración de cationes, de manera selectiva o no selectiva, por transferencia de una solución diluida que constituye el primer electrolito hacia el segundo electrolito de volumen reducido con respecto al primer electrolito para obtener el efecto de concentración buscado.

Según un empleo particular de la invención, la pared de transferencia se conecta eléctricamente a un aparato de medición del potencial entre dicha pared y los electrodos de referencia situados respectivamente en cada electrolito. Esta disposición permite en realidad controlar que el proceso de transferencia se efectúa correctamente y, se puede, adaptando la corriente de electrólisis, ajustar en consecuencia el potencial aplicado entre dichos electrolitos.

Según otra disposición complementaria, se puede garantizar una recuperación directa en estado metálico del catión transferido por electrodeposición sobre el electrodo dispuesto en el segundo electrolito. La utilización de un segundo electrolito no acuoso permite entonces, por ejemplo, una valorización adaptada del catión transferido, por electrodeposición de metales no realizable en un medio acuoso.

Según una variante, la diferencia de potencial se genera entre el primer electrolito y dicha pared de transferencia, y la desintercalación del lado del segundo electrolito es una desintercalación química por un oxidante químico en el segundo electrolito.

Para aumentar la selectividad de la transferencia, se puede también garantizar una sucesión de transferencias de cationes a través de las paredes de transferencia según la invención, dispuestas sucesivamente, en cascada, entre electrolitos extremos, y con uno o más electrolitos intermedios entre las distintas paredes de transferencia, las cuales pueden también ser de naturaleza diferentes, por ejemplo una en Mo_6S_8 y la otra Mo_6Se_8 o Mo_6Te_8 .

Se puede también garantizar entre los electrolitos una electrólisis en corrientes pulsadas, pudiendo incluir impulsos catódicos y anódicos para el funcionamiento del interfaz entre pared de transferencia y primer electrolito, para mejorar la selectividad de la reacción de intercalación para un catión predeterminado.

- La invención tiene también por objeto un dispositivo de extracción selectiva de cationes por transferencia electroquímica en solución, incluyendo este dispositivo una cuba con al menos dos compartimentos dispuestos para contener cada uno un electrolito y separados por una pared estanca, y siendo caracterizado porque dicha pared estanca está constituida en parte al menos por al menos una pared de transferencia formada por calcogenuros de clúster de molibdeno, en particular, de un compuesto mineral de la familia de las fases de Chevrel, de tipo Mo_6X_8 con X siendo S, Se, o Te.
- Según una disposición preferente, dicha pared de transferencia está constituida por un disco de Mo_6X_8 , o $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{X}_8$, pulverulento compactado por prensado en caliente reactivo (Hot Pressing).
- Según una disposición particular, la pared de transferencia es de Mo_6S_8 , obtenido por síntesis de un ternario $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ luego por la desintercalación del catión M, por ejemplo del cobre, por vía electroquímica.
- Según una disposición alternativa, la pared de transferencia está formada por Mo_6Se_8 o por Mo_6Te_8 , obtenidos directamente por prensado en caliente reactivo.
- Según otra disposición particular, el disco tendrá un espesor de aproximadamente 0,1 mm o incluso menos, hasta varios milímetros, por ejemplo comprendido entre 3 y 5 mm, un espesor bajo pudiendo ser favorable para obtener mejores velocidades de transferencia.
- Según también otra disposición particular, el dispositivo incluye medios de generación de corriente continua ajustable conectados entre un ánodo colocado en el primero de los compartimentos, y un cátodo colocado en el segundo compartimento.
- La pared de transferencia se puede también conectar eléctricamente a un dispositivo de medida de potencial, conectado a electrodos de referencia dispuestos respectivamente en cada compartimento, y la fuente de corriente se puede controlar en función de los potenciales medidos.
- Según disposiciones complementarias y/o alternativas:
- La pared de separación de los compartimentos incluye una pluralidad de paredes de transferencia.
- La cuba está separada en varios compartimentos adyacentes sucesivos separados por paredes de transferencia idénticas o diferentes.
- El primer compartimento incluye un ánodo y se conecta el generador de corriente entre este ánodo y la pared de transferencia.
- Otras características y ventajas de la invención aparecerán en la descripción que se va a hacer de un dispositivo conforme a la invención y de sus variantes, y de varios ejemplos de empleo.
- Se referirá a los dibujos anexados en los cuales:
- la figura 1 es un esquema de principio del dispositivo,
 - la figura 2 es un esquema de la conexión eléctrica,
 - la figura 3 es una vista esquemática del montaje de una pastilla que constituye la pared de transferencia,
 - la figura 4 es un esquema de una variante de realización, con control del potencial de la pared de transferencia,
 - la figura 5 ilustra un modo de realización con varias pastillas distribuidas en la pared de separación de los compartimentos de la cuba,
 - la figura 6 ilustra una disposición que utiliza varios compartimentos y paredes de transferencia en serie.
- El esquema de la figura 1 muestra una cuba 1 que incluye dos compartimentos 11 y 12, adaptados para recibir un electrolito y separados por una pared de separación 13 en la cual se coloca una pared de transferencia constituida de una pastilla 2 en forma de disco, montada en la pared de manera estanca.
- El dispositivo incluye también un ánodo A1 colocado en el primer compartimento 11 y un cátodo C2 colocado en el segundo compartimento 12. Se puede aplicar una diferencia de potencial ΔE entre el ánodo A1 y el cátodo C2, por ejemplo, según el esquema de conexión eléctrico de la figura 2, que muestra una fuente de corriente continua 3, que alimenta los dos electrodos A1 y C2 mediante un potenciómetro 31 y un amperímetro de control 32.
- La pastilla 2 está formada por un calcogenuro de molibdeno, por ejemplo, Mo_6S_8 , Mo_6Se_8 o Mo_6Te_8 .
- La fabricación de pastillas estancas se efectúa sobre el principio de una síntesis por prensado en caliente reactivo, a partir de mezcla de polvos de composición adaptada para la estequiometría del material deseado.

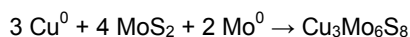
5 Durante un calentamiento a una temperatura de 900 a 1200°C, los polvos se compactan imponiendo una presión de 20 a 40 MPa entre dos pistones de grafito, por ejemplo, de diámetro aproximadamente de 25 mm, guiados en una matriz de grafito también. El prensado en caliente reactivo debe conducir a una compacidad de la pastilla que forma la pared de transferencia que es generalmente superior al 70%, y al menos adaptada para permitir una movilidad de los cationes por difusión garantizando al mismo tiempo una estanqueidad total a las soluciones electrolíticas.

El procedimiento de fabricación es diferente según que se trate Mo_6S_8 , Mo_6Se_8 o Mo_6Te_8 :

10 a) En el caso de Mo_6S_8 , y porque este compuesto no es estable a las temperaturas requeridas para el prensado en caliente reactivo, la síntesis de este material binario no se puede efectuar directamente a partir de los elementos Mo y S, y pasa por la síntesis de un ternario $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$, el cual es estable a las temperaturas requeridas para el prensado, con M siendo, por ejemplo, de cobre, luego por la desintercalación posterior del catión Cu^{2+} por vía electroquímica o química.

15 La mezcla de los constituyentes pulverulentos se homogeniza luego se coloca en la matriz de grafito. El calentamiento se efectúa bajo atmósfera de argón hasta una temperatura de 1000° C, mantenida durante 3 h, luego se vuelve a la temperatura ambiente. Se aplica una presión de 30 MPa permanentemente durante el calentamiento y el mantenimiento en temperatura.

En ese caso, la reacción de síntesis durante el prensado en caliente reactivo se efectúa según:



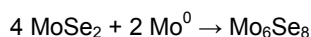
Se obtiene, por lo tanto, una pastilla de este material ternario que tiene típicamente las siguientes características:

Diámetro: 24,3 mm	Espesor: 4,4 mm
Densidad teórica: 5,92 g/cm ³	Densidad experimental: 5,83 g/cm ³

20 Esta pastilla se puede entonces colocar en el dispositivo. La desintercalación del catión Cu^{2+} para obtener el Mo_6S_8 se efectúa entonces por vía electroquímica, por un empleo previo del dispositivo, antes de la utilización efectiva del dispositivo para el empleo del procedimiento.

b) En el caso de Mo_6Se_8 , este compuesto binario siendo estable en temperatura, la síntesis se practica directamente sobre el compuesto binario a partir de los elementos MoSe_2 y Mo^0 .

25 La reacción de síntesis durante el prensado en caliente reactivo se efectúa entonces según:



El calentamiento se efectúa bajo atmósfera de argón hasta una temperatura de 1200° C, mantenida durante 3 h, luego se vuelve a la temperatura ambiente. Se aplica una presión de 30 MPa permanentemente durante el calentamiento y el mantenimiento en temperatura.

30 Se obtiene una pastilla que tiene típicamente las siguientes características:

Diámetro: 24,3 mm	Espesor: 4,4 mm
Densidad teórica: 6,69 g/cm ³	Densidad experimental: 6,67 g/cm ³

35 En un modo de realización particular, la pastilla de Mo_6S_8 o Mo_6Se_8 se monta en el dispositivo tal como se representa en la figura 3, entre dos bridas 41, 42 unidas respectivamente con los compartimentos 11 y 12 y apretadas una contra la otra por tornillos 45, siendo la estanqueidad garantizada por juntas tóricas 43. Un sistema de contacto móvil de muelle 44 garantiza una conexión eléctrica con la pastilla 2, y permite unir ésta a un aparato de control, adaptado, en particular, para medir el potencial de interfaz Ei1, Ei2 de la pastilla con respecto a electrodos de referencia 33, 34 dispuestos respectivamente en cada compartimento de la cuba, tal como ilustra la figura 4.

El empleo del dispositivo se efectúa típicamente de la siguiente manera:

40 Se llenan los compartimentos 11 y 12 con el electrolito deseado, por ejemplo, y de ninguna manera limitativa, 100 ml de Na_2SO_4 de concentraciones comprendidas entre 0,5 y 1 M + $\text{M}_{(i)}\text{SO}_4$ en concentraciones comprendidas entre 0,1 y 1 M + opcionalmente H_2SO_4 en concentración comprendidas entre 0 y 1 M como primer electrolito E1 en el primer compartimento 11, y 100 ml de Na_2SO_4 de concentraciones comprendidas entre 0,5 y 1 M + opcionalmente H_2SO_4 en concentración comprendidas entre 0 y 1 M como segundo electrolito E2 en el segundo compartimento 12, con M(i) siendo uno o varios cationes metálicos que se desean separar. Se coloca el ánodo A1 en el primer compartimento 11 y el cátodo C2 en el segundo compartimento 12, y se conecta el contacto 44 de la pastilla con medios de control potenciométrico, conectados a los electrodos de referencia 33, 34 sumergidos en los electrolitos E1 y E2. Se puede así controlar los potenciales de interfaz y ajustar en consecuencia el potencial global ΔE aplicado entre el ánodo A1 y el

cátodo C2, controlando la regulación del potenciómetro 31, de tal manera que se obtenga una densidad de corriente referida a la superficie operativa de la pared de transferencia, o del conjunto de las paredes de transferencia dispuestas en paralelo, comprendida por ejemplo entre 0,2 y 20 mA/cm².

5 Se establece un régimen intensiostático global entre el ánodo A1 y el cátodo C2. En el funcionamiento electroquímico global del conjunto de los dos compartimentos, el electrolito E1 siendo una solución de origen a tratar que incluye una mezcla de los cationes de distintos metales y de cargas idénticas o diferentes, Mⁿ⁺, M^{n'+}, M^{n''+} por ejemplo, y el electrolito E2 siendo una solución de valorización del metal M, se produce, tal como se ilustra en la figura 1:

- la intercalación del catión Mⁿ⁺ al interfaz M_xMo₆S₈/electrolito E1, según:



- la desintercalación de este mismo catión al interfaz M_xMo₆S₈/electrolito E2 (solución de valorización de Mⁿ⁺ por ejemplo) se efectúa recíprocamente según:



15 La movilidad del catión metálico en la fase de Chevrel permite así la transferencia del catión Mⁿ⁺ desolvatado de un medio sin transferencia de ninguna otra especie química de uno u otro de los compartimentos.

Como la reacción es susceptible de generar iones hidróxidos OH⁻, los cationes corren el riesgo de precipitarse. Con el fin de atenuar este inconveniente, se puede prever de ácido sulfúrico en los electrolitos E1 y E2 con el fin de mantener los cationes disueltos. La vida útil de los electrolitos se encuentra aumentada.

20 Los cationes susceptibles de ser tratados según la invención, es decir, capaces de ser introducidos en las reacciones de intercalación-desintercalación, son para las fases sulfuradas, seleniadas y teluradas (Mo₆S₈, Mo₆Se₈ et Mo₆Te₈) la mayoría de los metales: Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Cd, pudiendo figurar en numerosos problemas de gestión de efluentes y de rechazos sólidos, en particular en la industria de las pilas y acumuladores, así como los metales alcalinos y alcalinotérreos Li, Na y Mg.

25 Los inventores pudieron constatar que, ventajosamente, y a pesar del carácter policristalino de las paredes de transferencia, de los rendimientos farádicos de transferencia relacionados con el funcionamiento del par redox de intercalación-desintercalación (2 electrones para la transferencia de un catión M²⁺) y para densidades de corriente en la gama de 1 a 10 mA/cm², son próximos a 100%.

30 En los ejemplos siguientes, realizados a partir de mezclas de dos cationes equimolares (0,1 M), la selectividad de la transferencia se expresa por una tasa de selectividad de transferencia del catión Mⁿ⁺ representado por la relación $M_i^{n+} / \sum M_i^{n+}$ de la cantidad de cationes transferidos M_iⁿ⁺ a la suma de los cationes transferidos en el compartimento 12, por ejemplo Co_i / (Co_i+Ni_i) para la mezcla Co²⁺ + Ni²⁺.

Esta relación es, por lo tanto, tanto más próxima a 1 cuando la selectividad es grande.

Ejemplo 1:

Mezcla Co/Ni = 1 con [Co²⁺] = [Ni²⁺] = 0,1 M

35 a) en medio H₂O, electrolito Na₂SO₄

Se impone una intensidad de 2,5 mA o sea una densidad de corriente de 0,72 mA/cm² durante 6 h.

Compartimento 11: Co/Ni 0,1 M

Compartimento 12: Na₂SO₄ 0,1 M

Ánodo A1: Titanio platinado

40 Cátodo C2: Inox

Pared de transferencia: pastilla de Mo₆S₈, espesor de 4,4 mm, diámetro 24,3 mm, lo que representa una superficie de 4,63 cm² para la pastilla y una superficie "activa" en contacto con los electrolitos de 3,46 cm²

Compacidad: 98,5%.

A temperatura ambiente y con agitación para la solución del compartimento 12.

45 Durante la operación, se identificaron los tres potenciales entre, respectivamente, el compartimento 11 y la pastilla, el compartimento 12 y la pastilla, y entre los compartimentos 11 y 12, esto con el fin de poder controlar los parámetros eléctricos de la transferencia.

Para esta mezcla, se obtuvo una tasa de selectividad de transferencia del Cobalto de 99%, y un rendimiento farádico sobre la suma de los dos cationes de 97%.

b) la misma experiencia que anteriormente se conduce en medio de H_2O sustituyendo el electrolito Na_2SO_4 por H_2SO_4 , a 0,1 M.

5 Para esta mezcla en medio ácido al imponer una densidad de corriente de $0,72 \text{ mA/cm}^2$, la tasa de selectividad es de 99,1% y el rendimiento farádico de 98,2%.

Al imponer una densidad de corriente de $2,16 \text{ mA/cm}^2$ la tasa de selectividad es de 98,7% y el rendimiento farádico de 97,4%.

Ejemplo 2:

10 **Mezcla Cd/Zn = 1 y $[Cd^{2+}] = [Zn^{2+}] = 0,1 \text{ M}$:** en

a) medio de H_2O , electrolito Na_2SO_4 .

Se impone una intensidad de 2,5 mA o sea una densidad de corriente de $0,72 \text{ mA/cm}^2$ durante 6 h.

Compartimento 11: Cd/Zn 0,1 M

Compartimento 12: Na_2SO_4 0,1 M

15 Ánodo: Titanio platinado

Cátodo: Inox

Pared de transferencia: pastilla de Mo_6S_8 , espesor 4,4 mm, diámetro = 24,3 mm, Compacidad: 98,5%.

A temperatura ambiente y con agitación para la solución del compartimento 12.

20 Para esta mezcla, se obtuvo una tasa de selectividad de transferencia del Cadmio de 97,6% y un rendimiento farádico de 99%.

b) la misma experiencia que anteriormente se conduce en medio de H_2O sustituyendo en el electrolito Na_2SO_4 por H_2SO_4 0,1 M. Se obtuvo para esta mezcla

para una densidad de corriente de $0,72 \text{ mA/cm}^2$ se obtiene una tasa de selectividad de 97,8% y un rendimiento farádico de 98,1%

25 para una densidad de corriente de $2,16 \text{ mA/cm}^2$ se obtienen una tasa de selectividad de 98,2% y un rendimiento farádico de 98,9%.

Ejemplo 3:

Mezcla Cd/Ni 0,1 M en medio acuoso

Se impone una intensidad de 2,5 mA o sea una densidad de corriente de $0,72 \text{ mA/cm}^2$ durante 6 h.

30 Compartimento 11: Cd/Ni = 1 y $[Cd^{2+}] = [Ni^{2+}] = 0,1 \text{ M}$

Compartimento 12: Na_2SO_4 0,1 M

Ánodo: Titanio platinado

Cátodo: Acero inoxidable

a) Pared de transferencia: pastilla Mo_6S_8 , e = 4,4 mm, diámetro = 24,3 mm, Compacidad: 98,5%.

35 A temperatura ambiente y con agitación para la solución del compartimento 12.

Para esta mezcla y la pastilla de Mo_6S_8 , se obtuvo una tasa de selectividad de transferencia del cadmio de 70% y un rendimiento farádico de 98%.

b) Pared de transferencia: pastilla Mo_6Se_8 , e = 3,4 mm, diámetro = 24,3 mm, Compacidad: 99%.

A temperatura ambiente y con agitación para la solución del compartimento 12.

40 Para esta mezcla y la pastilla de Mo_6Se_8 , se obtuvo una tasa de selectividad de transferencia del cadmio de 90% y un rendimiento farádico de 97%

Se constata así que el procedimiento según la invención permite obtener una muy buena selectividad de la transferencia de los cationes, y esto con un rendimiento farádico también muy elevado.

El empleo del procedimiento se puede también efectuar según distintas variantes, las cuales están representadas en las figuras 5 y 6.

5 En la variante de la figura 5, la cuba está constituida por un montaje de paredes laterales 21, 22 en forma de U y de paredes transversales 23, 24, 25 mantenidas montadas yuxtapuestas y con interposición de juntas de estanqueidad 26. Las paredes transversales 23 y 25 constituyen las paredes de extremos de la cuba. La pared intermedia 24 constituye la pared de separación de los dos compartimentos de la cuba y lleva una pluralidad de pastillas 2 que forman las paredes de transferencia según la invención. Tal disposición permite aumentar la superficie útil de transferencia, y, por lo tanto, la velocidad global de la transferencia.

10 En la variante de la figura 6, la cuba incluye tres compartimentos. Los dos compartimentos extremos 11', 12' son equivalentes a los compartimentos 11 y 12 del ejemplo representado en la figura 1. Un compartimento suplementario 15, que contiene un electrólito E3 está situado entre los dos compartimentos 11' y 12' y separado de éstos por paredes de separación 13', 13" incluyendo, cada una, una o varias pastillas 2', 2" que forman paredes de transferencia según la invención. Estas pastillas pueden ser de la misma naturaleza, para simplemente aumentar la selectividad de la transferencia del compartimento 11' al compartimento 12'. Pueden también ser de naturaleza diferente, y ser gestionadas de diferente manera por una medida específica de los potenciales entre los distintos compartimentos, por ejemplo, para efectuar una separación de distintos cationes. Por ejemplo, se puede transferir dos tipos de cationes del compartimento 11' al compartimento 15, y uno sólo del compartimento 15 al compartimento 12'. Se pueden así utilizar distintas combinaciones de pastillas y parámetros de transferencias para efectuar separaciones y diversos tratamientos deseados. Las transferencias pueden ser en simultáneas sobre los tres compartimentos con una misma corriente que atraviesa las dos pastillas 2', 2". De otra manera, las transferencias se pueden hacer por etapas, en primer lugar, funcionando sucesivamente sobre dos compartimentos, por ejemplo 15 y 12', luego 11' y 15, adaptando la localización de los electrodos A1 y C2.

25 Se tendrá en cuenta también de manera general que los electrólitos colocados en los dos compartimentos 11, 12 que incluyen el ánodo A1 y el cátodo C2 pueden ser diferentes, en particular, por la naturaleza de las sales de fondo, por el nivel de acidez, por la presencia de complejantes, por la naturaleza de los disolventes, en particular, disolventes no acuosos orgánicos o minerales (DMSO, DMF, líquidos iónicos, electrólitos sólidos, etc). Se puede así por ejemplo efectuar una transferencia iónica de un medio de sulfato a un medio de cloruro sin difusión de dicho medio.

30 En el caso de la variante de la figura 6, el o los electrólitos intermedios E3 pueden también ser idénticos o diferentes de uno o de los dos electrólitos E1 o E2.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento de extracción selectiva de cationes (M^{n+}) por transferencia electroquímica en solución de un primer electrólito (E1) a un segundo electrólito (E2), caracterizado porque se utiliza como pared de separación de los electrólitos una pared de transferencia (2) formada por calcogenuros de clúster de molibdeno (Mo_nX_{n+2} , Mo_nX_n , $M_xMo_nX_{n+2}$ o $M_xMo_nX_n$), y se garantiza una transferencia de cationes a través de dicha pared de transferencia generando una diferencia de potencial (ΔE) entre, por una parte, el primer electrólito (E1), y, por otra parte, el segundo electrólito (E2) o dicha pared de transferencia (2), de tal manera que provoque una intercalación de los cationes en la pared de transferencia del lado del primer electrólito, una difusión de los cationes, en ésta, luego su desintercalación en el segundo electrólito.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los calcogenuros de clúster de molibdeno son compuestos binarios (Mo_nX_{n+2} , Mo_nX_n) o ternarios ($M_xMo_nX_{n+2}$, $M_xMo_nX_n$), con X siendo elegida entre S (Azufre), Se (Selenio) o Te (Telurio), y M siendo un metal.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los electrólitos (E1, E2) son diferentes.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos uno de los electrólitos (E1, E2) es no acuoso.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al menos uno de los electrólitos (E1, E2) contiene ácido, por ejemplo ácido sulfúrico.
- 20 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la pared de transferencia (2) se conecta eléctricamente a un aparato de medición del potencial entre dicha pared y los electrodos de referencia (33, 34) situados respectivamente en cada electrólito (E1, E2) y se ajusta en consecuencia el potencial aplicado entre dichos electrólitos.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la diferencia de potencial (ΔE) se genera entre el primer electrólito (E1) y la pared de transferencia (2), y la desintercalación de los cationes del lado del segundo electrólito (E2) es una desintercalación química por un oxidante químico en el segundo electrólito.
- 25 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se garantiza una sucesión de transferencias de cationes a través de paredes de transferencia (2) dispuestas sucesivamente entre electrólitos de extremos (E1, E2), y con uno o varios electrólitos intermedios (E3) entre las distintas paredes de transferencia.
- 9.- Dispositivo de extracción selectiva de cationes por transferencia electroquímica en solución, incluyendo el dispositivo una cuba (1) con al menos dos compartimentos (11, 12) dispuestos para contener, cada uno, un electrólito (E1, E2) y separados por una pared estanca (13), caracterizado porque dicha pared estanca está constituida, al menos en parte, por al menos una pared de transferencia (2) formada por calcogenuros de clúster de molibdeno.
- 30 10.- Dispositivo de extracción según la reivindicación 9, caracterizado porque la pared de transferencia (2) está formada por un compuesto binario Mo_6X_8 o ternario $M_xMo_6X_8$ con X siendo S, Se, o Te, y M siendo un metal.
- 35 11.- Dispositivo de extracción según la reivindicación 9, caracterizado porque incluye medios de generación de corriente (3) ajustables conectados entre un ánodo (A1) colocado en un primero de los compartimentos (11), y un cátodo (C2) colocado en el segundo compartimento (12).
- 12.- Dispositivo de extracción según la reivindicación 9, caracterizado porque la pared de transferencia (2) se conecta eléctricamente a un dispositivo de medida de potencial, conectado a electrodos de referencias (33, 34) dispuestos respectivamente en cada compartimento (11, 12).
- 40 13.- Dispositivo de extracción según la reivindicación 9, caracterizado porque la pared (13) de separación de los compartimentos incluye una pluralidad de paredes de transferencia (2).
- 14.- Dispositivo de extracción según la reivindicación 9, caracterizado porque la cuba está separada en varios compartimentos (11, 12, 15) adyacentes sucesivos separados por paredes de transferencia (2', 2'') idénticas o diferentes.
- 45 15.- Dispositivo de extracción según la reivindicación 9, caracterizado porque el primer compartimento incluye un ánodo (A1) y el generador de corriente (3) está conectado entre este ánodo y la pared de transferencia (2).
- 16.- Aplicación del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 al tratamiento de soluciones que contienen unos o varios de los metales siguiente: Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Cd, Li, Na o Mg.
- 17.- Aplicación del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 a la valorización del o de los metales transferidos en el segundo electrólito.
- 50 18.- Aplicación del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 a la purificación del primer electrólito.

19.- Aplicación del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 a la concentración de una solución en cationes, por transferencia de catión de una solución diluida que constituye el primer electrolito hacia el segundo electrolito de volumen reducido con respecto al primer electrolito.

5 20.- Aplicación del procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 a la recuperación directa al estado metálico del catión transferido, por electrodeposición sobre el electrodo (C2) dispuesto en el segundo electrolito (E2).

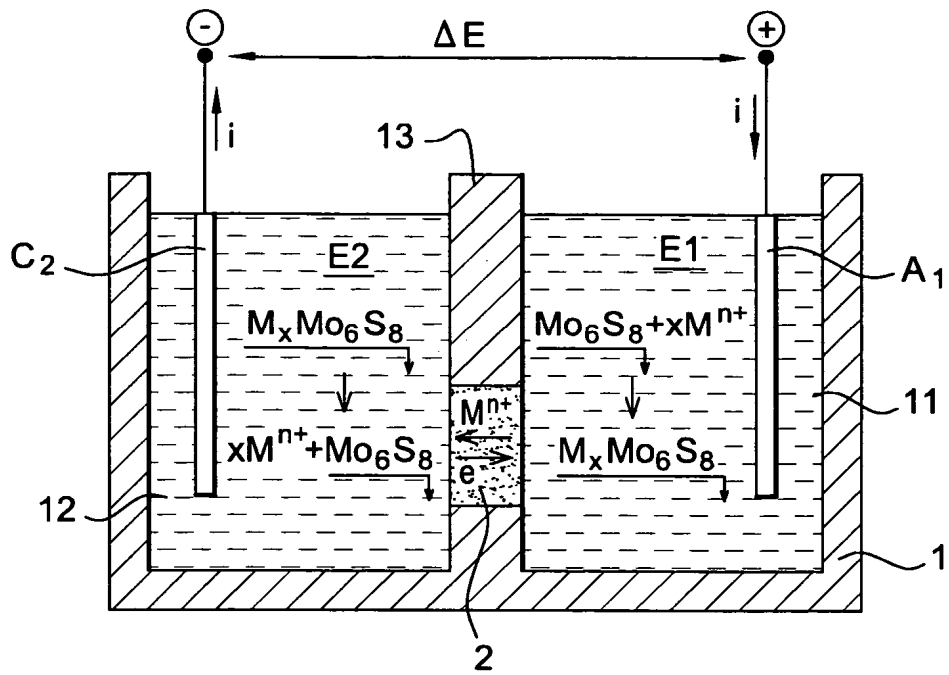


Fig. 1

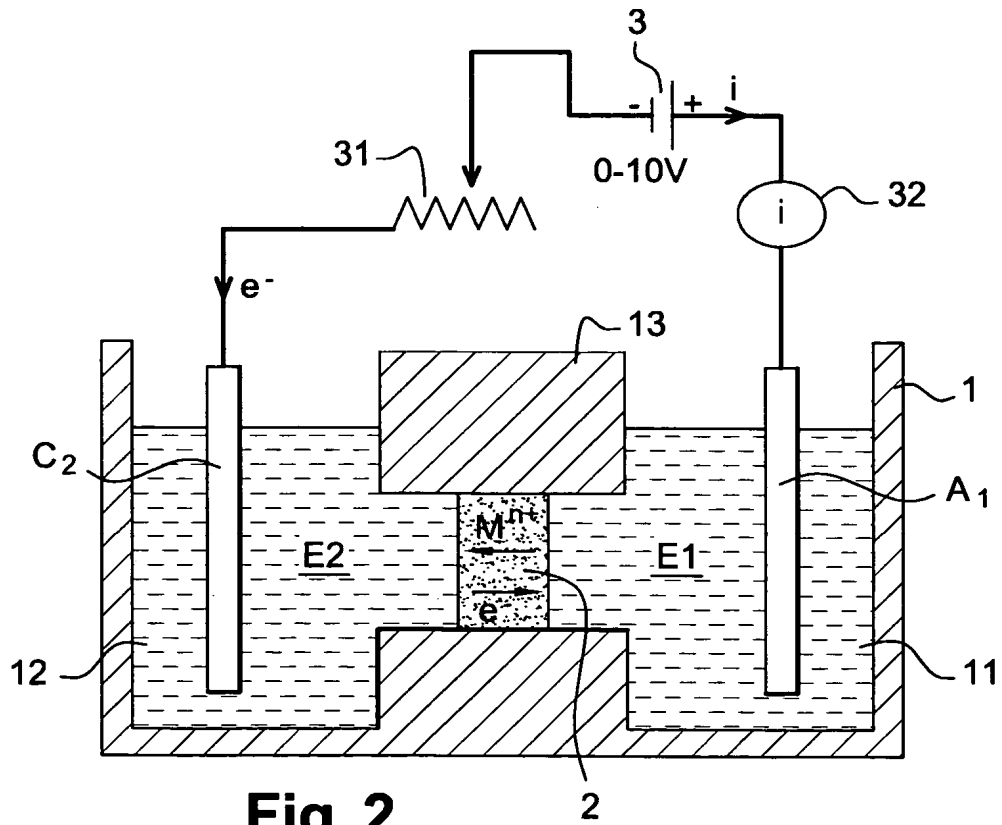


Fig. 2

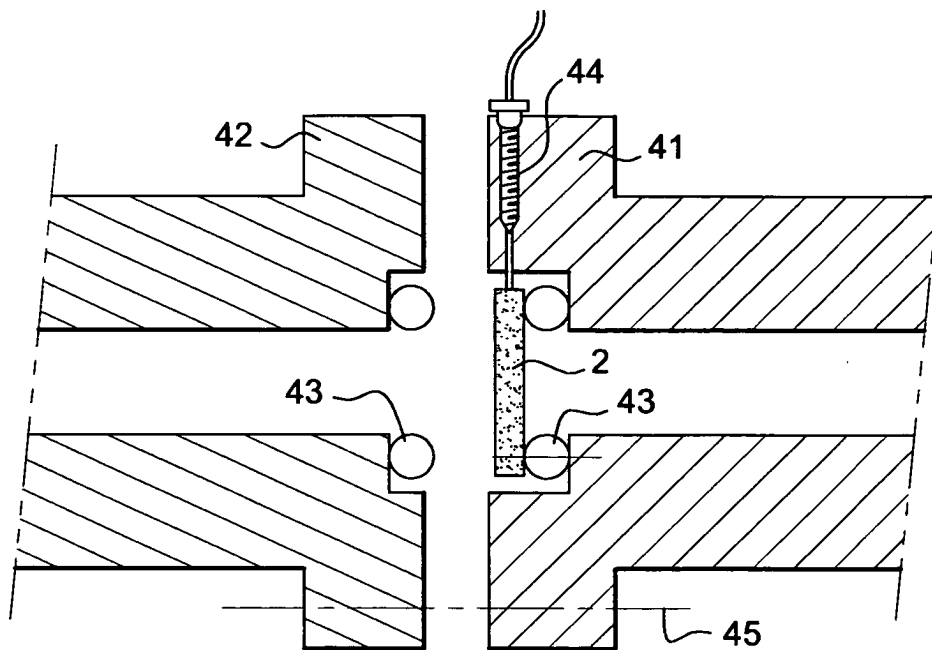


Fig. 3

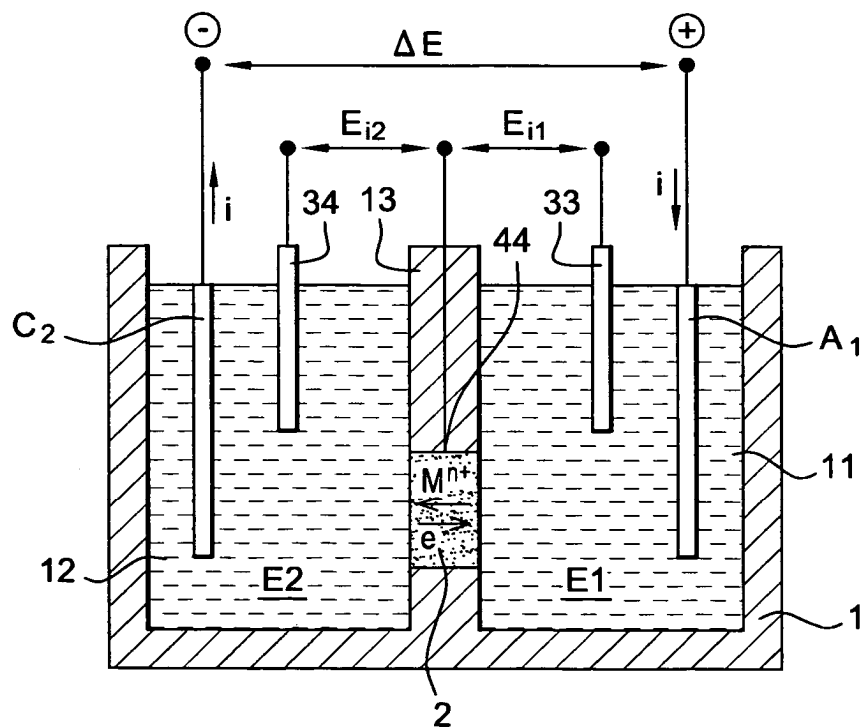


Fig. 4

