



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 376**

51 Int. Cl.:
C25C 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08782805 .9**

96 Fecha de presentación : **07.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2183409**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.05.2010**

54 Título: **Procedimiento para hacer funcionar celdas electrolíticas de cobre.**

30 Prioridad: **27.08.2007 AT A 1337/2007**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.10.2011

73 Titular/es: **METTOP GmbH**
Peter-Tunner-Strasse 4
8700 Leoben, AT

72 Inventor/es: **Filzwieser, Andreas y**
Filzwieser, Iris

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 365 376 T3

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

Procedimiento para hacer funcionar celdas electrolíticas de cobre.

5 La invención se refiere a un procedimiento para hacer funcionar celdas electrolíticas de cobre que comprenden una pluralidad de placas de ánodo y de cátodo dispuestas en vertical y en paralelo entre sí, una entrada de electrolito longitudinal y una salida de electrolito, así como una celda electrolítica de cobre novedosa.

En principio, en una electrolisis del cobre se lleva a disolución de manera anódica cobre en forma de iones cobre (II), que se deposita de nuevo en el cátodo en forma de cobre metálico.

ánodo: $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^-$

cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$

10 La cantidad de cobre metálico puede calcularse mediante la ley de Faraday (ecuación 1):

$$m = \frac{M \cdot i \cdot A \cdot t}{z \cdot F} \quad \text{Ec. 1}$$

15 En la que m es la masa de cobre producido en g, M la masa molar de cobre en g/mol, i la densidad de corriente en A/m^2 , A la superficie de electrodo en m^2 , t el tiempo en s, z la valencia de los iones que participan en la reacción y F la constante de Faraday en As/mol . Si ahora se desea aumentar la cantidad de cobre producido con un tamaño de instalación (A) dado, sólo puede aumentarse la densidad de corriente i.

20 Las densidades de corriente técnicamente factibles hoy en día son, por ejemplo en una electrolisis de refinado de Cu, como máximo de 350 A/m^2 . Este valor revela que en una celda electrolítica técnica sólo puede circular alrededor del 30 - 40% de la densidad de corriente límite teórica. Esta densidad de corriente límite teórica $i_{\text{límite}}$ (ecuación 2) es una función de la concentración de iones cobre en el electrolito (c^0) y del espesor de la capa de difusión δ_N en el electrodo. N, el número de iones que participan en el proceso, F, la constante de Faraday y D, el coeficiente de difusión, son constantes.

$$i_{\text{límite}} = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c^0}{\delta_N} \quad \text{Ec. 2}$$

El cálculo de la densidad de corriente teórica da como resultado, en las formas de construcción actuales, valores de alrededor de 1000 A/m^2 y por tanto densidades de corriente técnicas de como máximo 350 A/m^2 .

25 En el caso de mayores densidades de corriente se produce cada vez más la formación de dendritas y en última instancia cortocircuitos eléctricos entre ánodo y cátodo, lo que reduce la eficacia del depósito del cobre catódico y del mismo modo la calidad del cátodo. Para poder ajustar una densidad de corriente esencialmente mayor, debe aumentarse la densidad de corriente límite. Esto es posible esencialmente sólo mediante una disminución del espesor de la capa de difusión de Nernst. Esta disminución puede lograrse mediante un movimiento relativo mayor entre electrolito y electrodo.

30 Las formas de construcción usadas hoy en día de celdas electrolíticas de refinado se caracterizan porque el electrolito se introduce frontalmente y se retira de nuevo en la parte frontal opuesta. La corriente principal tiene lugar por tanto entre la pared de la celda y los electrodos o el fondo de la celda y los cantos inferiores de los electrodos. Esta corriente aplicada desde el exterior (también denominada convección forzada) sólo tiene una pequeña influencia sobre las condiciones del flujo entre los electrodos. La corriente entre los electrodos está determinada a partir de la convección natural, que se produce debido a la diferencia de densidad del electrolito delante del cátodo (electrolito más ligero debido al empobrecimiento de iones cobre) o delante del ánodo (electrolito más pesado debido al enriquecimiento de los iones cobre).

40 Además de celdas electrolíticas con principio de corriente transversal se han propuesto por tanto también celdas en las que el electrolito circula principalmente en paralelo a las superficies de los electrodos.

Se desarrollaron las denominadas celdas de canal, en las que se usa una corriente paralela con velocidad relativamente elevada, siendo necesarias construcciones de flujo en forma de tamiz para garantizar una distribución de la corriente uniforme a lo largo de toda la sección transversal del canal en el lado de entrada de electrolito delante de los grupos de electrodos.

45 Asimismo se conocen celdas de corriente paralela con paredes intermedias de doble pared, terminando una pared con el borde del baño superior, pero sin llegar hasta el suelo del baño, mientras que la otra pared comienza en el suelo del baño, pero sin llegar hasta el borde superior. En otro baño electrolítico conocido (documento DD 87 665) están dispuestas paredes intermedias de doble o múltiple pared con aberturas distribuidas por toda la amplitud, que

se encuentran en un lado a la altura del canto inferior del cátodo y/o un tanto hacia arriba y en el otro lado a la altura del nivel del electrolito y/o un tanto hacia abajo.

5 Además se conocen recipientes para la obtención electrolítica de metales, en los que para lograr una corriente paralela tiene lugar la entrada y salida de electrolito hacia o desde el espacio entre electrodos mediante placas perforadas dispuestas en paralelo a las paredes longitudinales.

En otra construcción de celda, sólo está dispuesta junto a una pared longitudinal una pared de separación paralela con aberturas para el paso del electrolito hacia el espacio entre electrodos. Las aberturas de paso se distribuyen a lo largo de toda la altura del electrodo y están orientadas hacia el intersticio entre electrodos.

10 Para lograr una corriente paralela se han propuesto además piezas guía en las paredes longitudinales de la celda, mediante las que se conduce el electrolito serpenteando alrededor de los electrodos.

15 Una medida relativamente sencilla para lograr una corriente paralela en celdas electrolíticas convencionales consiste en la disposición de dispositivos de entrada y salida de electrolito tubulares, mediante los que se conduce el electrolito hacia los dos espacios libres entre las paredes longitudinales del baño y los cantos laterales de los electrodos en direcciones opuestas. Debido a la mayor amplitud del cátodo, delante del canto lateral del cátodo se produce una acumulación del electrolito, por lo que éste circula parcialmente en el intersticio entre electrodos en cuestión.

También se conoce un baño electrolítico en el que la corriente paralela se consigue mediante una entrada del electrolito desde el fondo del baño. En este caso, las aberturas de entrada de electrolito se encuentran por debajo del ánodo y están orientadas verticalmente hacia arriba.

20 En el documento DD 109 031 se describe una celda electrolítica con entrada de electrolito longitudinal, en la que en uno o ambos lados longitudinales se instala una caja de entrada de electrolito que abarca toda la longitud del baño, que se extiende casi hasta el canto inferior del cátodo, cerrada por debajo y por los lados, abierta por encima del nivel del electrolito, que en el lado dirigido hacia los electrodos presenta aberturas de paso orientadas de manera horizontal y paralela a los electrodos, que se extienden en la zona de los cantos inferiores de cátodo a lo largo de una zona determinada del intersticio entre cátodos. Según una forma de realización, la superficie transversal de todas las aberturas de paso es menor que la superficie transversal horizontal abierta en el lado superior de la caja de entrada de electrolito, para lograr una baja sobrepresión.

Las celdas de corriente paralela mencionadas anteriormente tienen sin embargo numerosas desventajas, por lo que hasta ahora no han podido imponerse frente a las celdas de corriente transversal.

30 De este modo, la celda de canal requiere una gran capacidad de bombeo para lograr las altas velocidades de corriente. Para la separación del lodo del ánodo arrastrado es necesaria una filtración continua del electrolito.

Igualmente, debido al riesgo de formación de remolinos de lodo del ánodo, las aberturas de entrada de electrolito no son adecuadas en el fondo del baño.

35 También en celdas de corriente paralela con paredes intermedias simples pueden aparecer incluso considerables ramificaciones de corriente a pesar de las bajas velocidades de corriente. La disposición de la entrada o salida de electrolito en el fondo del baño conlleva también asimismo el riesgo de una formación de remolinos del lodo del ánodo y por consiguiente el empeoramiento de la calidad del cátodo. Un riesgo de este tipo existe también en el caso de la disposición de paredes intermedias de doble pared, de las que en cada caso una no llega hasta el fondo del baño. Además se dan condiciones desfavorables para el mezclado del electrolito del baño y del electrolito nuevo.

40 Una desventaja adicional es la carga de tales paredes intermedias de doble pared. Así, estas paredes deben realizarse de manera especialmente estable para absorber las cargas del ánodo, lo que sin embargo está relacionado con graves problemas de materiales.

45 En los baños de corriente paralela con paredes intermedias de doble o múltiple pared, si bien se obtienen condiciones de flujo mejoradas mediante la disposición de aberturas en fila a la altura del canto inferior del cátodo y un tanto por encima así como a la altura del nivel del electrolito y un tanto por debajo, sin embargo existen los mismos problemas de materiales que anteriormente. En las paredes intermedias de doble o múltiple pared están presentes además zonas con sólo un escaso movimiento del electrolito, en las que pueden producirse incrustaciones.

50 De las celdas de corriente paralela conocidas con entrada y salida de electrolito separadas, no puede utilizarse el recipiente equipado con placas perforadas, dado que no puede realizarse la corriente paralela requerida debido a la diferencia de densidad entre el electrolito del baño y el electrolito de entrada más caliente y no se dan los requisitos para una sedimentación suficiente del lodo del ánodo.

55 En el baño electrolítico propuesto con sólo una pared de separación perforada en el lado de entrada de electrolito, las condiciones del flujo no son satisfactorias por los mismos motivos. Mediante la pared de separación independiente diseñada de manera relativamente fuerte se aumenta la amplitud del baño, lo que está relacionado

con un mayor requisito de espacio.

La utilización de piezas guía como elemento de dirección de la corriente así como la disposición de paredes de separación conformadas de manera correspondiente están relacionadas con un coste de fabricación y material muy grande. Además, disponer los electrodos en estos baños exige un gran cuidado, dado que la circulación del electrolito deseada sólo se garantiza manteniendo de manera precisa las condiciones geométricas requeridas.

La presente invención se propone evitar las desventajas y problemas mencionados anteriormente del estado de la técnica y el objetivo de proporcionar un procedimiento para hacer funcionar celdas electrolíticas de cobre (convencionales) así como una celda electrolítica de cobre, con las que sean posibles mayores densidades de corriente y por consiguiente mayores rendimientos de corriente que en el estado de la técnica, pero sin perjudicar la calidad del cátodo por ejemplo por la formación de remolinos del lodo del ánodo, la perturbación del depósito del lodo del ánodo o una mala distribución de inhibidor. Igualmente se evitarán modificaciones grandes y piezas costosas en la celda.

Este objetivo se resuelve en un primer aspecto con un procedimiento del tipo mencionado al principio, porque el electrolito se introduce a través de la entrada de electrolito de manera horizontal y paralela a los electrodos en cada intersticio entre electrodos en cada caso a la altura del tercio inferior de los electrodos con una velocidad de desde 0,3 hasta 1,0 m/s, estando dispuestas las placas de cátodo de manera estacionaria con respecto a la dirección de introducción.

De este modo se consigue una optimización del guiado de la corriente en la celda electrolítica con respecto a un movimiento relativo máximo del electrolito con respecto al electrodo, lo que de manera ventajosa da como resultado una reducción de la capa límite hidrodinámica, una homogeneización de la concentración y temperatura del electrolito, una mejor distribución de los inhibidores y sobre todo un aumento de la densidad de corriente límite.

Entre el ánodo y el cátodo se produce mediante la convección natural en las proximidades del cátodo un movimiento hacia arriba y en las proximidades del ánodo un movimiento hacia abajo del electrolito. Entre los electrodos existe una distribución de velocidad tal como se muestra en la figura 1. La mayor velocidad del electrolito directamente en las inmediaciones de la superficie del cátodo conduce a un depósito mejorado o aumentado de cobre en el cátodo, mientras que la velocidad reducida junto a la superficie del ánodo favorece simultáneamente la disminución del lodo del ánodo.

En una forma de realización preferida se introduce el electrolito en la celda con una velocidad de desde 0,3 hasta 0,6 m/s.

Es posible una mejora adicional del procedimiento si el electrolito no se usa como habitualmente y en los ejemplos en la parte frontal de la celda, sino que se deja avanzar longitudinalmente.

El procedimiento según la invención presenta en particular la ventaja adicional de que puede realizarse también con celdas electrolíticas ya existentes sin gran coste con pocas modificaciones en los dispositivos existentes.

Según otro aspecto de la invención se proporciona una celda electrolítica de cobre, que comprende una pluralidad de placas de ánodo y de cátodo dispuestas en vertical y en paralelo entre sí, una entrada de electrolito longitudinal y una salida de electrolito, que se caracteriza porque la entrada de electrolito comprende una caja de entrada cerrada que se extiende por una pared longitudinal de la celda hasta la zona del canto inferior del electrodo, que puede suspenderse en los lados frontales de la celda y que puede unirse con una fuente de electrolito y que está dotada de medios para la disposición estacionaria de cada placa de cátodo así como de al menos una abertura, en particular una boquilla, para la alimentación dirigida de electrolito, en las zonas que se extienden a través del tercio inferior de la altura del electrodo y en cada caso correspondientes al intersticio entre electrodos.

Preferiblemente, los medios para la disposición estacionaria de las placas de cátodo están formados como medios para el guiado perpendicular.

Según una forma de realización preferida, los medios para el guiado perpendicular están formados como discos circulares o ruedas, centrándose las placas de cátodo en cada caso entre dos discos o ruedas separados y dispuestos de manera adyacente.

Según una posible estructura de la celda electrolítica, la salida de electrolito está dispuesta frontalmente. Sin embargo también puede estar dispuesta de manera ventajosa longitudinalmente.

La caja de entrada de electrolito utilizada en la celda según la invención también puede utilizarse de manera ventajosa en celdas electrolíticas convencionales ya existentes.

A continuación se explica en detalle la invención mediante ejemplos así como mediante los dibujos.

La figura 2 muestra una representación esquemática de una celda electrolítica de cobre según la presente invención, en la que, para que se vea mejor, se ha resaltado gráficamente la propia caja de entrada de electrolito según la invención con respecto a la celda electrolítica. La caja 1 de entrada cerrada se extiende a lo largo de una pared 3

lateral del baño 2 y está suspendida en la celda de manera que puede fijarse en las paredes 4 frontales del baño 2, sirviendo los dispositivos 5 de suspensión simultáneamente para la introducción y la retirada del electrolito en la propia caja de entrada. En el extremo de un dispositivo 5 de suspensión puede unirse la caja 1 de entrada con una fuente de electrolito, por ejemplo, a través de una unión 6 embreadada.

5 La caja 1 de entrada está dispuesta dentro de la celda de manera que se extiende hasta la zona del canto inferior del electrodo. En la zona inferior de la caja 1 de entrada están dispuestas aberturas, dirigidas hacia los electrodos, en particular boquillas 7, encontrándose al menos una abertura en cada una de las zonas correspondientes a los intersticios entre electrodos y que se extienden a lo largo del tercio inferior de la altura del electrodo (figura 3).
 10 Mediante estas aberturas se introduce el electrolito en la celda con una velocidad de desde 0,3 hasta 1,0 m/s en la zona inferior del intersticio entre electrodos, para obtener el guiado de corriente ventajoso mencionado anteriormente. Dado que este efecto sólo se consigue sin embargo con una disposición definida y también efectivamente mantenida de los electrodos con respecto a la dirección de la entrada de corriente, lo que raramente puede efectuarse suspendiendo de manera convencional los electrodos en el baño, es esencial disponer las placas de cátodo con respecto a la dirección de introducción de manera estacionaria. Con este fin se prevén en la celda
 15 electrolítica, más concretamente en la caja 1 de entrada, medios para la disposición estacionaria de cada placa de cátodo.

En la forma de realización representada en la figura 3, la disposición estacionaria se consigue mediante medios para el guiado vertical de las placas de cátodo, que están formados como discos circulares o ruedas 8, centrándose las placas 9 de cátodo en cada caso entre dos discos o ruedas separados y dispuestos de manera adyacente (figura 4).
 20 El experto conoce sin embargo otras numerosas formas realización o puede encontrarlas fácilmente gracias a sus conocimientos.

Ejemplos:

Para los siguientes ejemplos se equipó una celda electrolítica de cobre industrial convencional con una entrada de electrolito según la invención, que comprende una caja de entrada tal como la descrita anteriormente.

25 Ejemplo 1:

En una celda electrolítica industrial se generaron chapas de cobre con una velocidad de entrada de corriente de 0,75 m/s y una densidad de corriente de 407 A/m². El rendimiento de corriente catódico durante el viaje completo del ánodo ascendió a más del 97%.

Ejemplo 2:

30 En una celda electrolítica industrial se generaron chapas de cobre con una velocidad de entrada de corriente de 1,0 m/s y una densidad de corriente de 498 A/m². El rendimiento de corriente catódico durante el viaje completo del ánodo ascendió a más del 93%.

Ejemplo 3:

35 En una celda electrolítica industrial se generaron chapas de cobre con una velocidad de entrada de corriente de 0,5 m/s y una densidad de corriente de 498 A/m². El rendimiento de corriente catódico durante el viaje completo del ánodo ascendió a más del 98%.

Ejemplo 4:

40 En una celda electrolítica industrial se generaron chapas de cobre con una velocidad de entrada de corriente de 0,67 m/s y una densidad de corriente de 543 A/m². El rendimiento de corriente catódico durante el viaje completo del ánodo ascendió a más del 95%.

En la tabla 1 se indican las condiciones de funcionamiento y los resultados de ensayos adicionales.

Tabla 1

Nº de ensayo	i	Q	v	Viaje η 1	Viaje η 2
	en A/m ²	en l/min.	en m/s	en %	en %
1	407	75	0,75	93,92	95,01
2	407	75	0,5	97,24	98,15
3	407	75	0,5	99,46	98,35

ES 2 365 376 T3

4	407	75	0,5	97,49	96,27
4a	407	75	0,5	92,1	93,77
5	498	150	1	98,99	93,47
6	498	75	0,5	99,55	99,28
7	498	100	0,67	99,53	99,13
8	543	100	0,67	98,18	97,59

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para hacer funcionar celdas electrolíticas de cobre que comprenden una pluralidad de placas de ánodo y de cátodo dispuestas en vertical y en paralelo entre sí, una entrada de electrolito longitudinal y una salida de electrolito, caracterizado porque el electrolito se introduce a través de la entrada de electrolito de manera horizontal y paralela a los electrodos en cada intersticio entre electrodos en cada caso a la altura del tercio inferior de los electrodos con una velocidad de desde 0,3 hasta 1,0 m/s, estando dispuestas las placas de cátodo de manera estacionaria con respecto a la dirección de introducción.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el electrolito se introduce en la celda con una velocidad de desde 0,3 hasta 0,6 m/s.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el electrolito se deja avanzar longitudinalmente.
4. Celda electrolítica de cobre, que comprende una pluralidad de placas de ánodo y de cátodo dispuestas en vertical y en paralelo entre sí, una entrada de electrolito longitudinal y una salida de electrolito, caracterizada porque la entrada de electrolito comprende una caja de entrada cerrada que se extiende por una pared longitudinal de la celda hasta la zona del canto inferior del electrodo, que puede suspenderse en los lados frontales de la celda y que puede unirse con una fuente de electrolito y que está dotada de medios para la disposición estacionaria de cada placa de cátodo así como de al menos una abertura, en particular una boquilla, para la alimentación dirigida del electrolito, en las zonas que se extienden a través del tercio inferior de la altura del electrodo y en cada caso correspondientes al intersticio entre electrodos.
5. Celda electrolítica de cobre según la reivindicación 4, caracterizada porque los medios para la disposición estacionaria de las placas de cátodo están formados como medios para el guiado vertical.
6. Celda electrolítica de cobre según la reivindicación 5, caracterizada porque los medios para el guiado vertical están formados como discos circulares o ruedas, centrándose las placas de cátodo en cada caso entre dos discos o ruedas separados y dispuestos de manera adyacente.
7. Celda electrolítica de cobre según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizada porque la salida de electrolito está dispuesta frontalmente.
8. Celda electrolítica de cobre según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizada porque la salida de electrolito está dispuesta longitudinalmente.
9. Caja de entrada de electrolito para una celda electrolítica de cobre, estando la caja de entrada cerrada y extendiéndose por una pared longitudinal de la celda hasta la zona del canto inferior del electrodo, caracterizada porque puede suspenderse en los lados frontales de la celda y puede unirse con una fuente de electrolito y está dotada de medios para la disposición estacionaria de cada placa de cátodo así como de al menos una abertura, en particular una boquilla, para la alimentación dirigida del electrolito, en las zonas que se extienden a través del tercio inferior de la altura del electrodo y en cada caso correspondientes al intersticio entre electrodos.

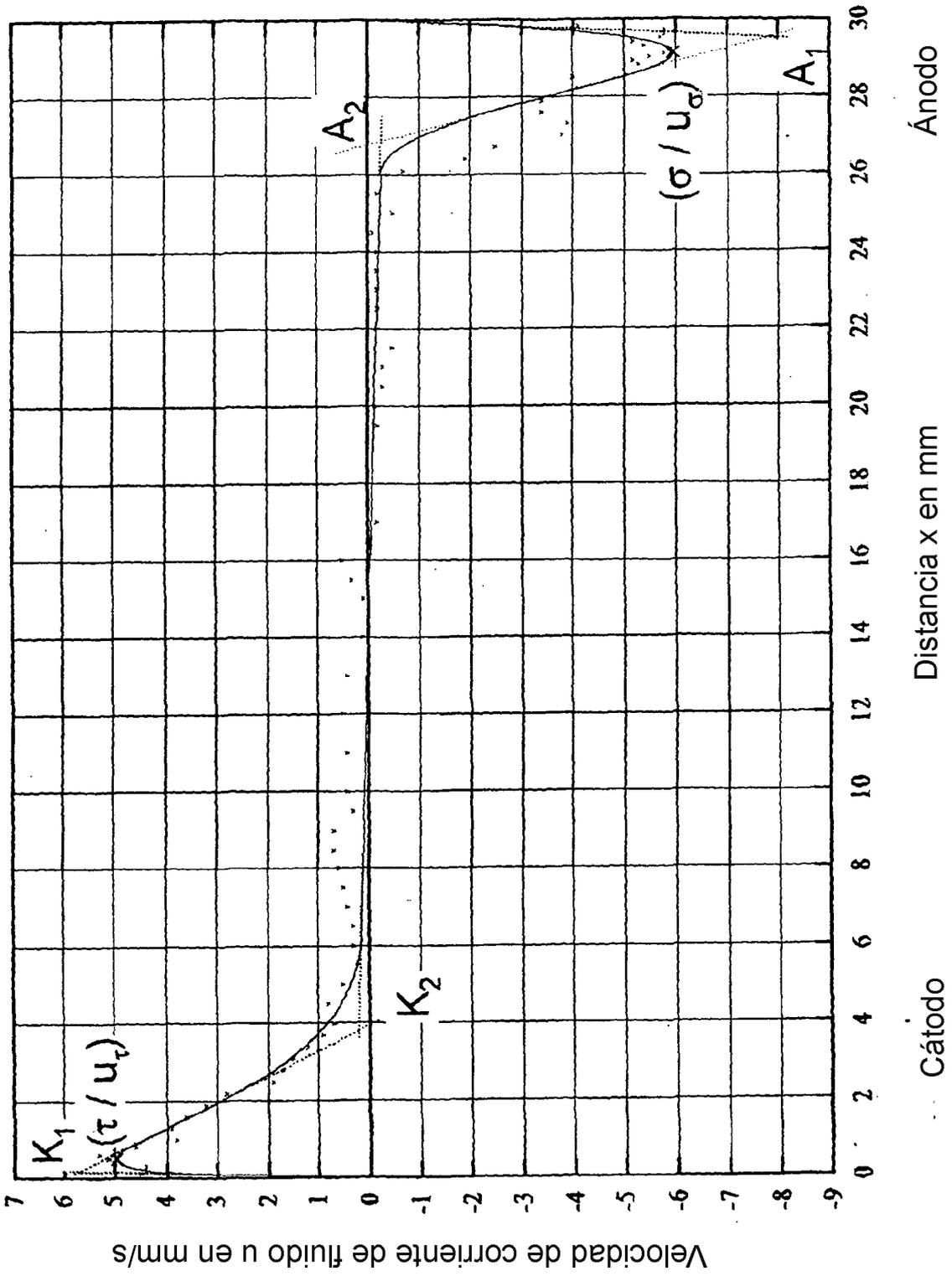


Fig. 1a

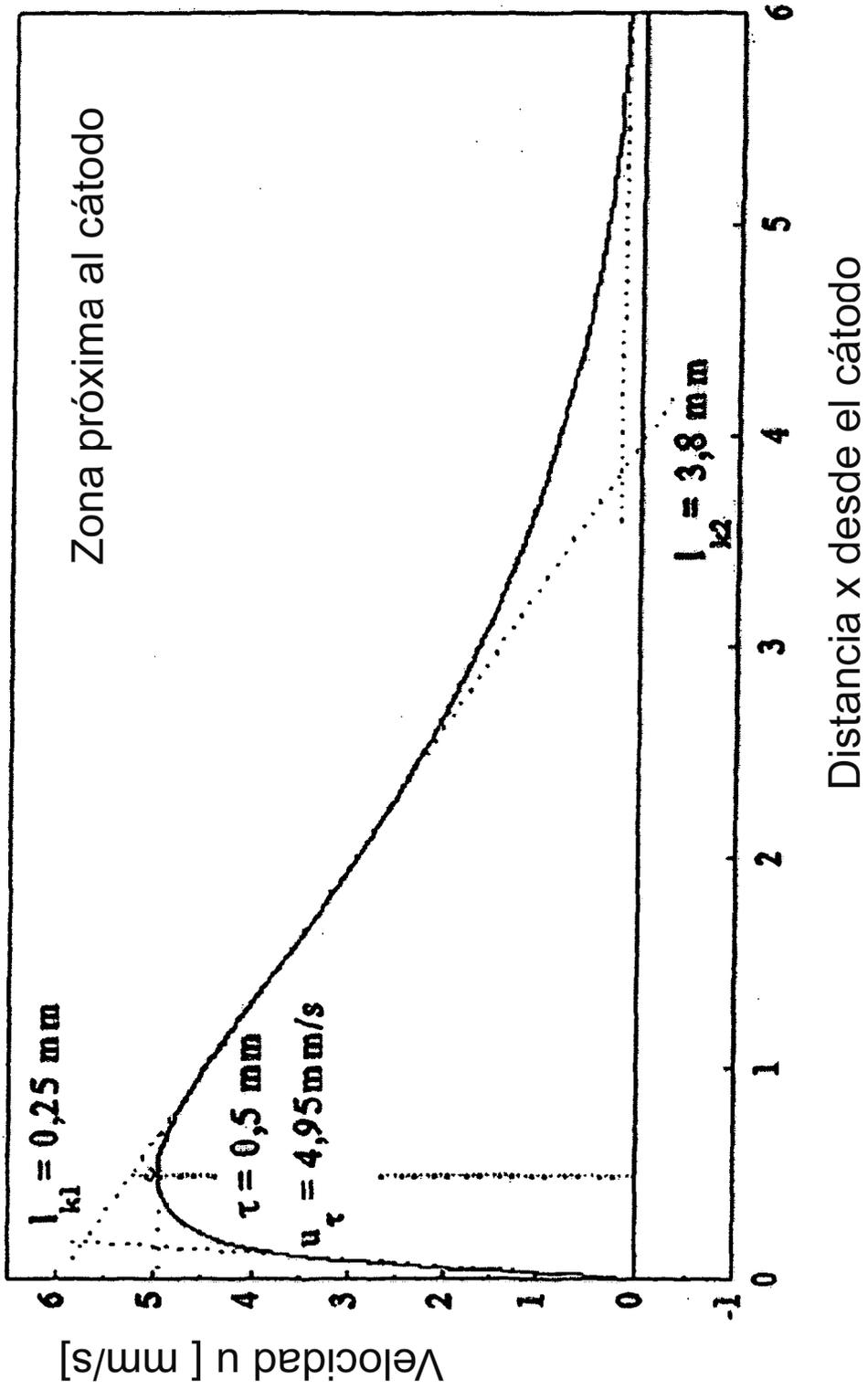


Fig. 1b

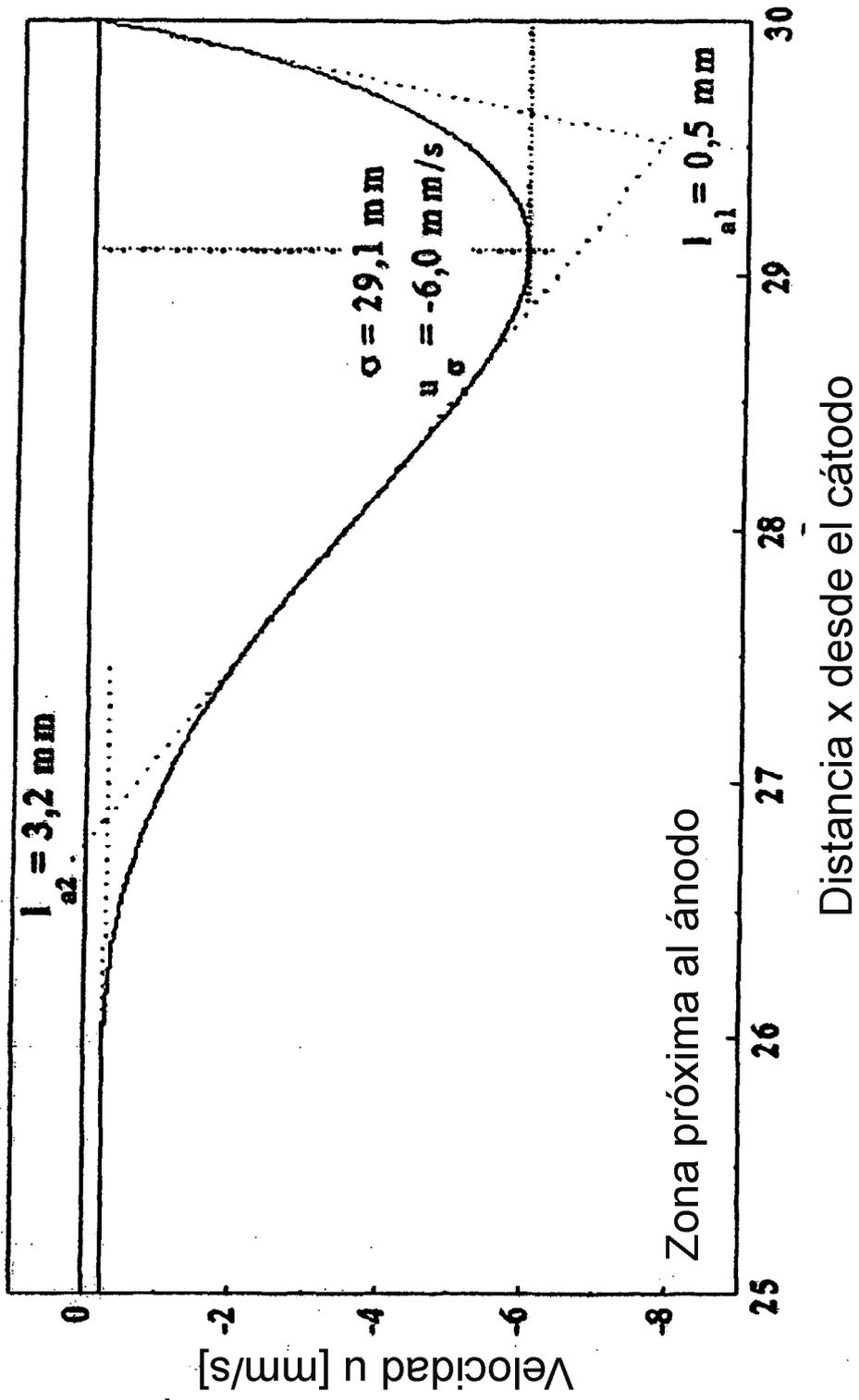


Fig. 1c

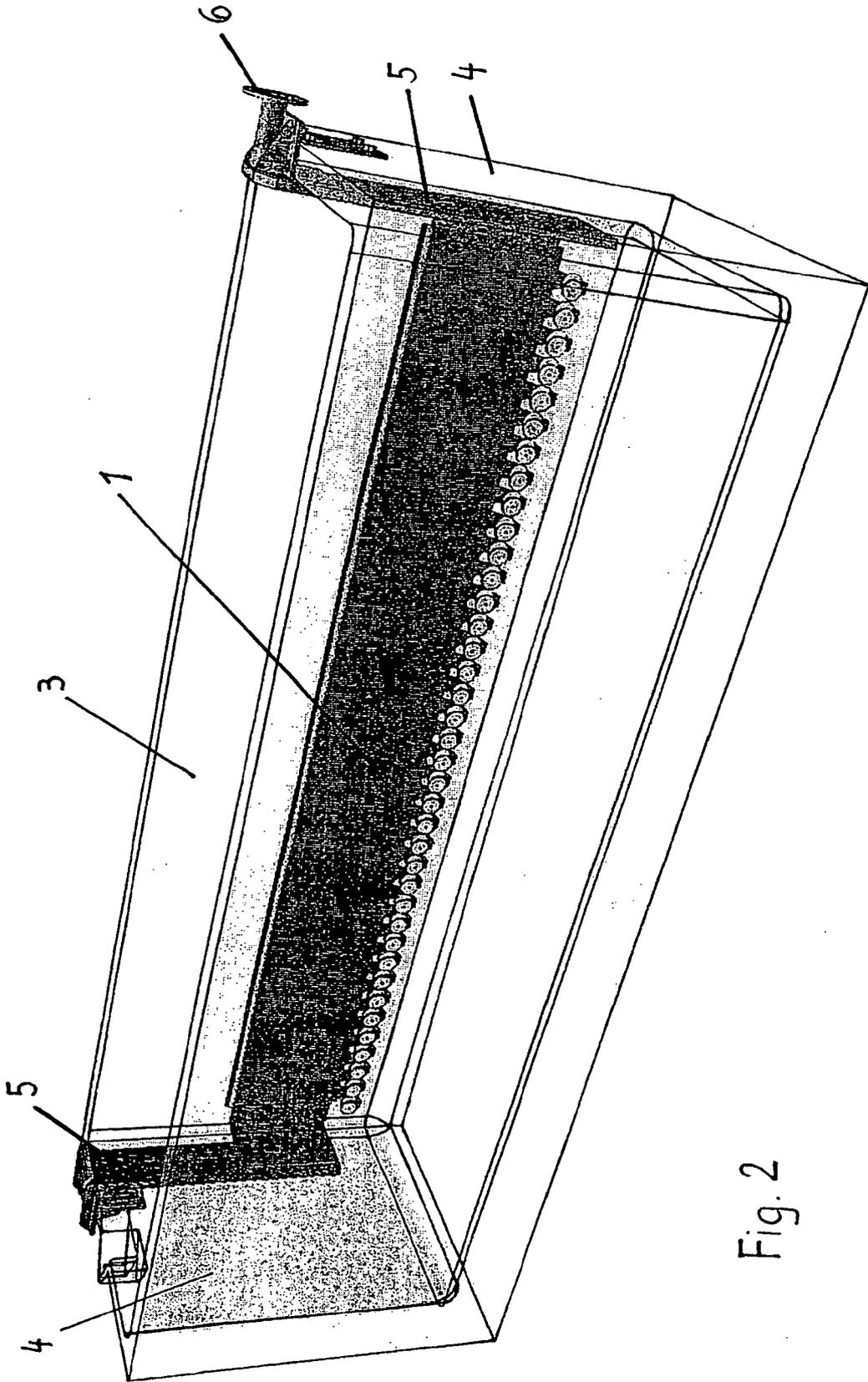
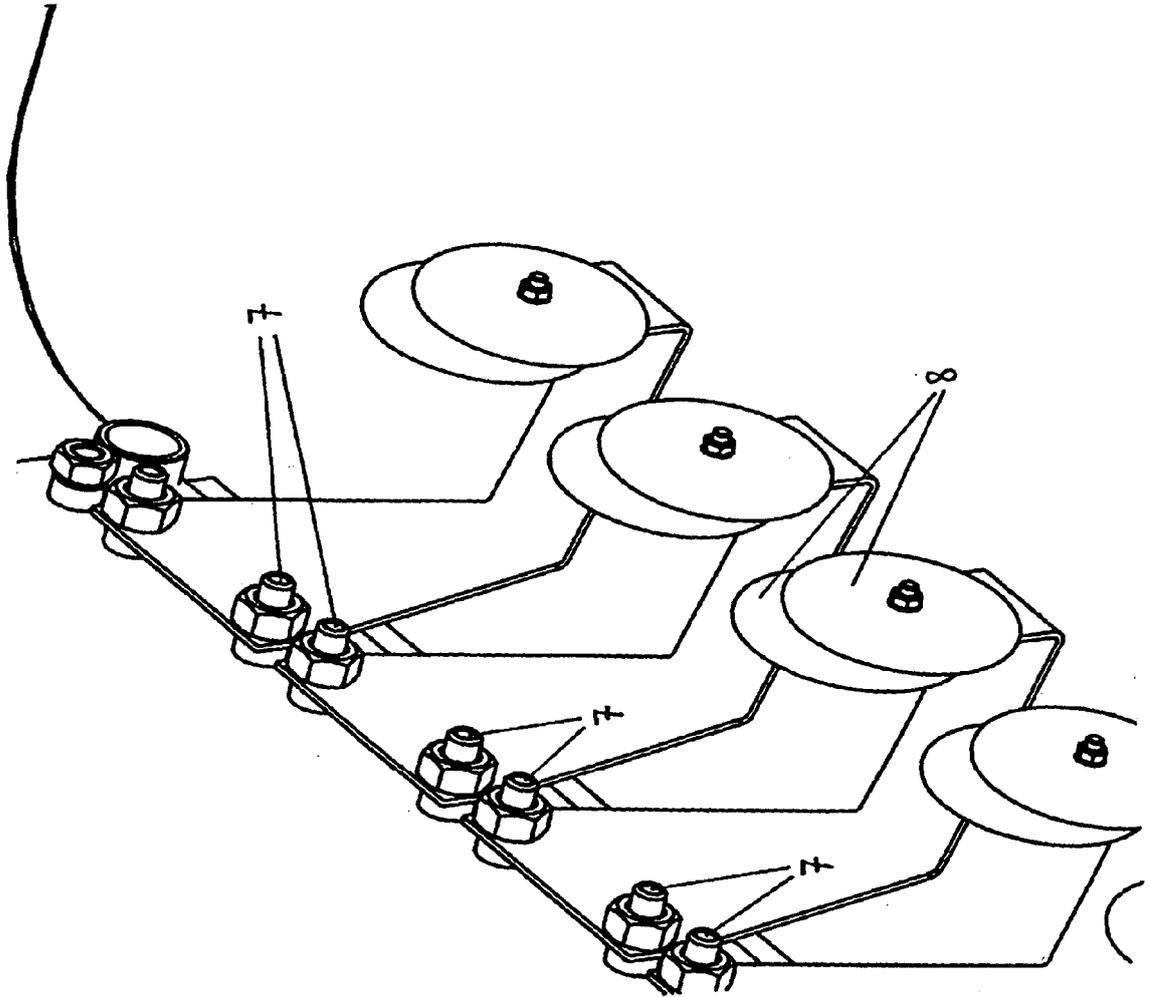


Fig. 2

Fig. 3



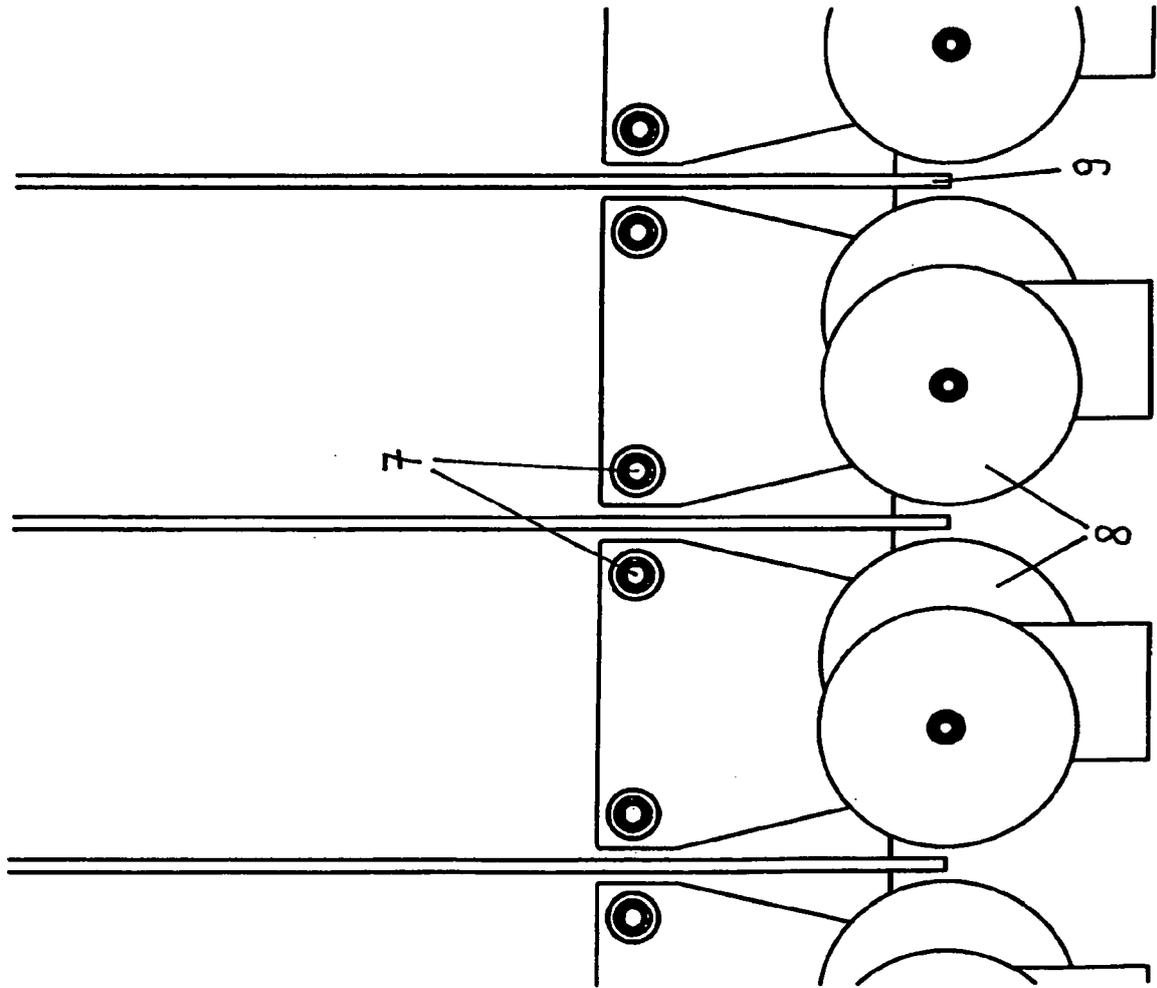


Fig.4