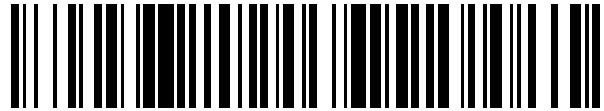


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 619 700**

51 Int. Cl.:

C25C 7/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2014 PCT/EP2014/056681**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO2014161929**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2014 E 14717432 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017 EP 2981638**

54 Título: **Celda electrolítica para la extracción por vía electrolítica de metales**

30 Prioridad:

04.04.2013 IT MI20130505

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

26.06.2017

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)
Via Bistolfi 35
20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**FIORUCCI, ALESSANDRO;
CALDERARA, ALICE;
IACOPETTI, LUCIANO y
FAITA, GIUSEPPE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 619 700 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

Celda electrolítica para la extracción por vía electrolítica de metales

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a una celda para extracción por vía electrolítica de metales, en particular útil para la producción electrolítica de cobre y otros metales no ferrosos a partir de soluciones iónicas.

10 **Antecedentes de la invención**

Los procedimientos electrometalúrgicos se llevan a cabo generalmente en celdas electroquímicas indivisibles que contienen un baño electrolítico y una multiplicidad de ánodos y cátodos; en dichos procedimientos, tal como la electrodeposición de cobre, la reacción electroquímica que tiene lugar en el cátodo, el cual usualmente se fabrica de acero inoxidable, conduce a la deposición del metal de cobre sobre la superficie del cátodo. Normalmente cátodos y ánodos están dispuestos de forma vertical, entrelazados en una posición cara a cara. Los ánodos se fijan a barras colgantes anódicas adecuadas, que a su vez están en contacto eléctrico con barras colectoras positivas integrales con el cuerpo de la celda; los cátodos están apoyados de manera similar por barras colgantes catódicas que están en contacto con las barras colectoras negativas. Los cátodos son extraídos a intervalos regulares, usualmente de unos pocos días, para efectuar la cosecha del metal depositado. Se espera que el depósito metálico se desarrolle con un espesor regular sobre la superficie completa de los cátodos, creándose el pasaje de corriente eléctrica, pero se sabe que algunos metales, tal como el cobre, están sujetos a la formación ocasional de depósitos dendríticos que se desarrollan de forma local a una velocidad incesantemente más alta a medida que su punta se acerca a la superficie del ánodo que enfrenta; en la medida en que la distancia local entre el ánodo y el cátodo disminuya, una fracción creciente de corriente tiende a concentrarse en el punto de desarrollo dendrítico, hasta que se produce el inicio de una condición de corto circuito entre el cátodo y el ánodo. Esto obviamente conlleva una pérdida de eficiencia farádica del procedimiento porque parte de la corriente suministrada se dispersa como corriente de corto circuito en vez de ser usada para producir más metal. Además, el establecimiento de una condición de corto circuito trae aparejado un incremento de la temperatura local en correspondencia con el punto de contacto, el cual a su vez es la causa del daño a la superficie anódica. Con los ánodos de la generación más vieja, producidos de láminas de plomo, el daño generalmente se limita a la fusión de una pequeña área alrededor de la punta dendrítica; sin embargo, la situación es mucho más seria cuando se usan ánodos de hoy en día producidos de estructuras foraminosas de titanio revestidas con catalizador tales como mallas o láminas expandidas. En este caso, la masa inferior y la capacidad térmica del ánodo, acoplada con el punto de fusión más alto, a menudo involucra daños extendidos, con un área anódica sustancial que se destruye por completo. Aun cuando esto no ocurra, existe el riesgo de que la punta de la dendrita, que abre su camino a través de las mallas del ánodo, pueda quedar soldada a la misma debido al cambio local en el potencial hacia los valores catódicos, haciendo la subsiguiente extracción de los cátodos problemática al momento de la cosecha del producto.

En una generación más avanzada de ánodos, la malla de titanio revestida con catalizador se inserta dentro de una envoltura que consiste en un separador permeable, por ejemplo, una lámina porosa de material polimérico o una membrana de intercambio catiónico, que se fija a un marco y se remonta mediante un separador de partículas, como se describe en la solicitud de patente concurrente WO 2013060786. En este caso, el desarrollo de formaciones dendríticas hacia la superficie anódica conlleva el riesgo posterior de la penetración del separador permeable aun antes de que alcancen la superficie anódica, dando por resultado la inevitable destrucción del dispositivo.

El documento US 6352622 B1 describe un compuesto de electrodo para la extracción por vía electrolítica de metales que comprende una base de plomo en conexión eléctrica con una malla metálica de metal expandido.

De este modo, se ha hecho evidente la necesidad de proporcionar una solución técnica que evite las consecuencias dañinas que surgen del crecimiento sin control de los depósitos dendríticos sobre las superficies catódicas de las celdas de extracción por vía electrolítica de metales.

55 **Sumario de la invención**

En las reivindicaciones adjuntas se establecen varios aspectos de la invención.

En un aspecto, la invención se refiere a una celda de extracción por vía electrolítica de metales que comprende un ánodo con una superficie catalítica hacia la reacción del desprendimiento del oxígeno y un cátodo con una superficie adecuada para la deposición electrolítica del metal dispuesto en paralelo al mismo con una pantalla conductora eléctricamente porosa dispuesta entre ellos y opcionalmente en conexión eléctrica al ánodo a través de una resistencia dimensionada. La pantalla se caracteriza por una estructura suficientemente compacta pero porosa, de modo que permite el paso de la solución electrolítica sin interferir con la conducción iónica entre el cátodo y el ánodo. La pantalla porosa y el ánodo se ponen en comunicación a través de un microprocesador configurado para detectar un cambio de tensión de ánodo-a-pantalla. Esto tiene la ventaja de proporcionar una advertencia temprana cuando una dendrita crece desde las superficies de cátodo hasta entrar en contacto con la pantalla porosa, en tal

caso, el potencial eléctrico de la pantalla porosa eléctricamente conductora se mueve hacia un valor más catódico de modo que la tensión entre el ánodo y la pantalla porosa de repente aumenta. En una realización, el microprocesador está configurado para comparar la tensión de ánodo-a-pantalla respecto de un valor de referencia y enviar una señal de alerta cuando la diferencia entre la tensión detectada y el valor de referencia excede un umbral predeterminado. Esto puede tener la ventaja de advertir oportunamente a los operadores de la planta que la celda correspondiente necesita mantenimiento; aunque una pantalla de porosidad adecuada puede ser utilizada con eficacia para detener el crecimiento de una dendrita entrante, un mantenimiento preventivo evita el riesgo de una soldadura local de la punta de la dendrita a la misma pantalla, lo que podría dificultar la extracción del cátodo en el momento de la recolección del producto

En una realización, la pantalla porosa está provista de un medio de desplazamiento vertical accionado por el microprocesador cada vez que la tensión detectada de ánodo-a-pantalla en comparación con un valor de referencia excede un umbral predeterminado. Esto puede tener la ventaja de romper la punta de la dendrita antes de que pueda soldarse a la superficie de la pantalla. Los medios de desplazamiento vertical pueden consistir, por ejemplo en una barra que conecta mecánicamente la pantalla a un resorte accionado por un solenoide comandado por el microprocesador, pero otros tipos de medios de desplazamiento pueden ser diseñados por una persona experta en la técnica sin apartarse del alcance de la invención.

En una realización, la pantalla porosa y el ánodo no están en conexión eléctrica recíproca y el microprocesador tiene una impedancia de entrada más alta que 100Ω , por ejemplo de al menos $1 \text{ k}\Omega$ y más preferiblemente de al menos $1 \text{ M}\Omega$. Esto puede tener la ventaja de proporcionar una medición de tensión de ánodo-a-pantalla más limpia y más fiable, menos dependiente de la variación de las condiciones de proceso tal como movimientos convectivos de electrolitos y concentración de electrolitos local.

En una realización, la pantalla porosa tiene una actividad catalítica sensiblemente inferior hacia el desprendimiento de oxígeno que el ánodo. Por actividad catalítica notablemente inferior se pretende en el presente documento que la superficie de la pantalla esté caracterizada por una potencial de desprendimiento de oxígeno de al menos 100 mV más alta que la de la superficie del ánodo en las condiciones típicas de proceso, por ejemplo, bajo una densidad de corriente de 450 A / m^2 . El alto sobrevoltaje anódico que caracteriza la superficie de la pantalla evita que ésta trabaje como ánodo durante la operación normal de la celda, permitiendo que las líneas de corriente continúen alcanzando la superficie anódica sin alteraciones. La resistencia de la pantalla puede ser calibrada hasta un valor óptimo a través de la selección de los materiales de construcción, su dimensionamiento (por ejemplo, paso y diámetro de los cables en el caso de estructuras textiles, diámetro y apertura de la malla en el caso de mallas) o la introducción de más o menos insertos conductores. En una realización, la pantalla puede ser fabricada de telas de carbono de espesor apropiado. En otra realización, la pantalla puede consistir en una malla o lámina perforada de un metal resistente a la corrosión, por ejemplo, titanio, provista con un revestimiento catalíticamente inerte hacia la reacción de desprendimiento del oxígeno. Esto puede tener la ventaja de confiar en la naturaleza química y el espesor del revestimiento para obtener una resistencia eléctrica óptima, dejando la tarea de impartir las características mecánicas necesarias a la malla o a la placa perforada. En una realización, el revestimiento catalíticamente inerte puede tener una base de estaño, por ejemplo, en la forma de óxido. Los óxidos de estaño por encima de una cierta carga específica (más de 5 g/m^2 , normalmente alrededor de 20 g/m^2 o más) han demostrado ser particularmente adecuados para impartir una resistencia óptima en ausencia de actividad catalítica hacia el desprendimiento anódico del oxígeno. Una pequeña adición de óxido de antimonio puede utilizarse para ajustar la conductividad eléctrica de las películas de óxido de estaño. Otros materiales adecuados para obtener un revestimiento catalíticamente inerte incluyen tantalio, niobio y titanio, por ejemplo, en forma de óxidos u óxidos mixtos de rutenio y titanio.

En una realización, la celda de extracción por vía electrolítica comprende un separador poroso no conductor adicional, posicionado entre el ánodo y la pantalla. Esto puede tener la ventaja de interponer un conductor iónico entre dos conductores planos de la primera especie, estableciendo una separación clara entre el caudal de corriente asociado al ánodo y el que es drenado por la pantalla. El separador no conductor puede ser una tela de material aislante, una malla de material plástico, un conjunto de espaciadores o una combinación de los elementos anteriores. En el caso de los ánodos colocados dentro de una envoltura que consiste en un separador permeable, como se describe en la solicitud de patente concurrente WO 2013060786, dicho rol también puede ser llevado a cabo por el mismo separador.

El experto en la técnica podrá determinar la distancia óptima de la pantalla porosa de la superficie anódica dependiendo de las características del procedimiento y del dimensionamiento general de la planta. Los inventores han obtenido los mejores resultados trabajando con celdas que tienen ánodos espaciados en 25 a 100 mm desde el cátodo que enfrentan, con la pantalla porosa colocada a 1-20 mm del ánodo.

En otro aspecto, la invención se refiere a un electrolizador para extracción por vía electrolítica del metal a partir de un baño electrolítico que comprende una pila de celdas como se describió en la presente memoria anteriormente en conexión eléctrica, por ejemplo, que consiste en pilas de celdas en paralelo, conectadas mutuamente en serie. Como será evidente para un experto en la técnica, una pila de celdas implica que cada ánodo está atrapado entre dos cátodos que se enfrentan, delimitando dos celdas adyacentes con cada una de sus dos caras; entre cada cara del ánodo y el cátodo que enfrenta relevante, una pantalla porosa y un separador poroso no conductor opcional se

entrelazará posteriormente.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para fabricar cobre por electrólisis de una solución que contiene cobre en forma iónica dentro de un electrolizador como se describió en la presente memoria anteriormente.

Algunas implementaciones que ejemplifican la invención se describirán a continuación con referencia al dibujo adjunto, el cual tiene la única finalidad de ilustrar la disposición recíproca de los diferentes elementos de forma relativa con dichas implementaciones particulares de la invención; en particular el dibujo no necesariamente está hecho a escala.

Breve descripción de las figuras

La Fig. 1 muestra un paquete anódico que incluye un ánodo y dos pantallas porosas de acuerdo a una realización de la invención.

La Fig. 2 muestra los elementos internos de una celda electrolítica de metal de acuerdo a una realización de la invención con las conexiones pertinentes.

Descripción detallada de las figuras

La Fig. 1 muestra un paquete anódico adecuado para una celda electrolítica de metal en la que **1** indica una barra de suspensión anódica para la conexión al polo positivo de la fuente de alimentación, **2** los soportes de conexión, **3** y **3'** dos pantallas porosas verticalmente dispuestas cara a cara a ambos lados de ánodo de malla **4**.

La Fig. 2 muestra un detalle de una celda de prueba para extracción electrolítica de metal que incluye un ánodo de malla **4** y el cátodo correspondiente **5** dispuesto verticalmente en paralelo a una superficie principal de la misma sobre la cual se deposita el metal producto (por ejemplo, cobre), con una pantalla porosa de frente **3** dispuesta en el medio; en este caso no se proporciona ningún cátodo o pantalla porosa que mire a la otra superficie principal de la malla de ánodo **4**, sin embargo, una persona experta en la técnica comprenderá fácilmente la disposición recíproca de las unidades repetitivas que forman un electrolizador completo, que en principio puede estar compuesto de cualquier número de celdas elementales. **6** indica la barra colectora catódica conectada al polo negativo de la fuente de alimentación **10**, por ejemplo un rectificador; **14** indica el microprocesador utilizado para detectar valores de tensión eléctrica de ánodo-a-pantalla, para la comparación de los mismos con un conjunto de valores de referencia y para emitir una señal de alerta -que puede ser acústica, visual o cualquier otro tipo de señal de alerta o combinación de señales de alerta de diferentes tipos- siempre que la tensión de ánodo-a-pantalla detectada exceda un umbral preestablecido; **20** y **21** indican las conexiones de microprocesador **14** con la pantalla **3** y el ánodo **4**, respectivamente; **7**, **8** y **9** indican los contactos eléctricos calibrados para la pantalla **3** de cortocircuito al polo negativo de la fuente de alimentación **10** y por lo tanto al cátodo **5**. Condiciones de cortocircuito se pueden establecer mediante el accionamiento de los interruptores **11**, **12** y **13**.

El siguiente ejemplo se incluye para mostrar realizaciones particulares de la invención, cuya practicidad ha sido enormemente verificada en el intervalo de valores reivindicado. Los expertos en la técnica deben apreciar que las composiciones y técnicas divulgadas en el ejemplo que sigue representan composiciones y técnicas divulgadas por los inventores para que funcionen bien en la práctica de la invención; sin embargo, los expertos en la técnica deben, a la luz de la presente divulgación, apreciar que se pueden realizar muchos cambios en las realizaciones específicas que se divulgan y todavía obtener un resultado igual o similar sin apartarse del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo una campaña de prueba de laboratorio dentro de una celda de extracción por vía electrolítica de ensayo de acuerdo a la realización que se muestra en la Fig. 2, con una sección cruzada general de 170 mm x 170 mm y una altura de 1500 mm. Una lámina de acero inoxidable AISI 316 de 3 mm de espesor, 150 mm de ancho y 1000 mm de alto se usó como cátodo **5**; el ánodo **4** consistía en una lámina expandida de titanio grado 1, de 2 mm de espesor, 150 mm de ancho y 1000 mm de alto, activada con un revestimiento de mezcla de óxidos de iridio y tantalio. El cátodo y el ánodo se posicionan de forma vertical cara a cara espaciados por una distancia de 40 mm entre las superficies externas.

Dentro de la brecha entre el ánodo **4** y el cátodo **5**, se posicionó una pantalla **3** que consiste en una lámina expandida de titanio grado 1, de 0,5 mm de espesor, 150 mm de ancho y 1000 mm de alto revestida con una capa de 10 μm de óxido de estaño, espaciada en 5 mm desde la superficie del ánodo **4**.

El ánodo **4** y la pantalla **3** se conectaron a través de un microprocesador **14** con una impedancia de entrada de 1,5 M Ω , por lo tanto, prácticamente aisladas entre sí. La pantalla se equipó con contactos calibrados **7** y **8**, respectivamente, situados en correspondencia de una esquina superior y una esquina inferior y **9** situado en el centro de un borde vertical, como se muestra en la Fig. 2: dichos contactos podrían ponerse en cortocircuito con el cátodo por medio de interruptores **11**, **12** y **13**.

La celda se operó con un electrolito que contiene 150 g/l de H_2SO_4 , 50 g/l de cobre como Cu_2SO_4 , 0,5 g/l de Fe^{++} y 0,5 g/l de Fe^{+++} a una velocidad de flujo de 30 l/h, manteniendo la temperatura alrededor de 50 °C y se suministró una corriente directa de 67,5 A, correspondiente a una densidad de corriente de 450 A/m². Durante tales condiciones de electrólisis con interruptores **11**, **12** y **13** en una posición abierta (ninguna condición de cortocircuito) una tensión de celda de ánodo-a-pantalla de aproximadamente 1 V fue detectada por el microprocesador **14**, cuando uno de los interruptores **11**, **12** o **13** se cerró, simulando la formación de una dendrita que puenteaba la brecha de cátodo-a-pantalla, la tensión de celda saltó a alrededor de 1,4 V. El mismo experimento se repitió cambiando el recubrimiento de óxido de estaño de la pantalla de titanio con otros recubrimientos, respectivamente a base de Ta_2O_5 y en una mezcla de óxidos de rutenio y titanio: el tiempo de respuesta se desaceleró en el primer caso y se aceleró en el segundo, pero la tensión de ánodo-a-pantalla detectada por el microprocesador **14** en condiciones de cortocircuito es muy reproducible. Mediante la programación del microprocesador **14** con un umbral predeterminado de 1,2 V, se obtuvo una señal de alerta fiable en cada corrida de la campaña de prueba, con las tres diferentes composiciones de revestimiento de pantalla. La señal de alerta fue reproducible también cuando se alteraron las condiciones del proceso tal como velocidad de flujo de electrolitos y relación Fe^{+++} y Fe^{++} . La señal de alerta permite a los operadores suspender la operación de una celda individual cada vez que se detecta una dendrita, antes de que la punta de la dendrita se suelde a la pantalla de protección o comience a crecer más allá de la misma. En este sentido, se observó que el tiempo útil para interrumpir el funcionamiento de la celda afectada se puede ampliar con menos recubrimientos resistivos. La resistividad de los revestimientos de pantalla a base de óxido puede ser reducida por la adición de elementos de valencia adecuada, por ejemplo, mediante el dopaje de revestimientos de óxido de estaño con un pequeño porcentaje de antimonio y similares. El microprocesador **14** puede ser operado por baterías o directamente alimentado por la tensión de la celda de electrólisis tal como será claro para una persona experta en la técnica.

La descripción anterior no está destinada a limitar la invención, la cual puede ser usada de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión se define únicamente mediante las reivindicaciones adjuntas.

A través de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprender" y sus variantes tales como "que comprende" y "comprende" no intentan excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas de procedimientos adicionales.

La discusión de los documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente a los fines de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni manifiesta que alguno o todos estos asuntos formaron parte de la base de la técnica anterior o fueron de conocimiento general en el campo relevante a la presente invención antes de la fecha de la prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Dispositivo anódico para celdas de extracción por vía electrolítica de metales, que comprende

- 5 – un ánodo que tiene una superficie catalítica orientada hacia la reacción de desprendimiento de oxígeno,
- una pantalla porosa dispuesta de forma paralela a dicho ánodo,

en el que dicho ánodo está conectado a dicha pantalla porosa mediante un microprocesador configurado para detectar una tensión entre dicha pantalla porosa y dicho ánodo.

10

2. Celda de extracción por vía electrolítica de metales, que comprende:

- un dispositivo anódico de acuerdo con la reivindicación 1;
- 15 – un cátodo adecuado para la deposición de metales a partir de un baño electrolítico, dispuesto paralelo al ánodo de dicho dispositivo anódico;

en la que la pantalla porosa eléctricamente conductora de dicho dispositivo anódico está intercalada entre dicho ánodo y dicho cátodo.

20

3. La celda de acuerdo a la reivindicación 2 en la que dicho microprocesador está configurado para comparar dicha tensión detectada entre dicha pantalla porosa y dicho ánodo con respecto a un valor de referencia y enviar una señal de alerta cuando la diferencia entre dicha tensión detectada y dicho valor de referencia exceda un umbral predeterminado.

25

4. La celda de acuerdo a la reivindicación 3 en la que dicha pantalla porosa comprende además un medio de desplazamiento vertical accionado por dicho microprocesador cuando la diferencia entre dicha tensión detectada y dicho valor de referencia exceda un umbral predeterminado.

30

5. La celda de acuerdo a la reivindicación 4 en la que dicho medio de desplazamiento vertical comprende una barra que conecta dicha pantalla porosa a un resorte accionado a través de dicho microprocesador.

35

6. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 en la que dicho microprocesador tiene una impedancia de entrada de al menos 1 kΩ.

40

7. La celda de acuerdo con la reivindicación 6 en la que dicho microprocesador tiene una impedancia de entrada de al menos 1 MΩ.

45

8. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7 en la que dicha pantalla porosa tiene una superficie que tiene un potencial de desprendimiento de oxígeno al menos 100 mV superior a la de dicho ánodo para una densidad de corriente de 450 A/m².

50

9. La celda de acuerdo con la reivindicación 8 en la que dicha pantalla porosa consiste en una malla de titanio o una lámina perforada provista de un revestimiento catalíticamente inerte hacia la reacción de desprendimiento del oxígeno.

55

10. La celda de acuerdo con la reivindicación 9 en la que dicho revestimiento catalíticamente inerte comprende un óxido seleccionado del grupo que consiste en óxidos de estaño, óxidos de estaño dopado con antimonio, óxidos de tantalio y óxidos mixtos de rutenio y titanio, a una carga específica más alta de 5 g/m².

60

11. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10 que comprende además un separador poroso no conductor intercalado entre dicho ánodo y dicha pantalla porosa.

65

12. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 11 en la que dicho ánodo está insertado dentro de una envoltura que consiste en un separador permeable remontado por un separador de partículas.

70

13. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 12 en la que dicho ánodo y dicho cátodo están dispuestos a una distancia mutua de 25-100 mm y dicho ánodo y dicha pantalla porosa están dispuestos a una distancia mutua de 1-20 mm.

75

14. Electrolizador para extracción de metal primario a partir de un baño electrolítico que comprende una pila de celdas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 13 en conexión eléctrica mutua.

80

15. Proceso para la fabricación de cobre que parte de una solución que contiene iones cuprosos y/o cúpricos que comprende la electrolización de la solución dentro de un electrolizador de acuerdo con la reivindicación 14.

85

