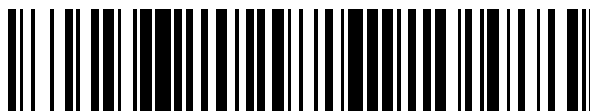


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 622 058**

51 Int. Cl.:

**C25C 7/02** (2006.01)

**C25C 1/12** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2014 PCT/EP2014/056680**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14161928**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2014 E 14718531 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2981637**

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

30 Prioridad:

**04.04.2013 IT MI20130505**

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

**05.07.2017**

73 Titular/es:

**INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (100.0%)**

**Via Bistolfi 35**

**20134 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**FIORUCCI, ALESSANDRO;**

**CALDERARA, ALICE y**

**IACOPETTI, LUCIANO**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

ES 2 622 058 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 electrolítica de metales

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a una celda para la extracción 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 procesos electrometalúrgicos en general se realizan en celdas electroquímicas no divididas que contienen un baño electrolítico y diversos ánodos y cátodos; en dichos procesos, tal como la electrodeposición de cobre, la reacción electroquímica que tiene lugar en el cátodo, que normalmente está fabricado de acero inoxidable, da lugar a la deposición de cobre metálico sobre la superficie del cátodo. Normalmente los cátodos y ánodos se disponen verticalmente, intercalados en posiciones enfrentadas. Los ánodos están fijados a barras de suspensión anódica adecuadas, que a su vez están en contacto eléctrico con barras colectoras positivas integrales con la estructura de la celda; los cátodos están soportados de forma similar mediante barras de suspensión catódicas que están en contacto con las barras colectoras negativas. Los cátodos se extraen a intervalos regulares, normalmente de unos pocos días, para realizar la recolección del metal depositado. Se espera que el depósito metálico crezca con un espesor regular sobre toda la superficie de los cátodos, acumulándose con el paso de corriente eléctrica, pero se sabe que algunos metales, tal como el cobre, están sometidos a la formación ocasional de depósitos dendríticos que crecen localmente a una velocidad cada vez mayor a medida que su punta se aproxima hacia la superficie del ánodo; en la medida en que se reduce la distancia local entre el ánodo y cátodo, una mayor fracción de corriente tiende a concentrarse en la punta de crecimiento dendrítico, hasta que se produce el inicio de condiciones de cortocircuito entre el cátodo y el ánodo. Esto obviamente entraña una pérdida de eficiencia farádica del proceso debido a que parte de la corriente suministrada se dispersa como corriente de cortocircuito en lugar de usarse para producir más metal. Además, el establecimiento de unas condiciones de cortocircuito provoca un incremento local de temperatura en correspondencia con el punto de contacto, que a su vez es la causa del daño de la superficie del ánodo. Con los ánodos de una generación más antigua, fabricados de láminas de plomo, el daño en general se limita a la fusión de una pequeña zona en torno a la punta dendrítica; no obstante, la situación es más grave cuando se usan ánodos modernos fabricados de estructuras foraminosas de titanio revestidas de catalizador tales como mallas o láminas expandidas. En este caso, la menor masa y capacidad térmica del ánodo, junto con el mayor punto de fusión, con frecuencia acarrea daños generalizados, quedando completamente destruida una zona anódica sustancial. Incluso cuando esto no ocurre, existe el riesgo de que la punta de la dendrita, que se abre camino a través de las mallas anódicas, pueda quedar soldada a la misma, dificultando la posterior extracción de los cátodos en el momento de la recolección del producto.

En una generación de ánodos más avanzada, la malla de titanio revestida de catalizador se inserta dentro de una cubierta que consta de un separador permeable –por ejemplo, una lámina porosa de material polimérico o una membrana de intercambio de cationes– fijada a un bastidor y rematada por un separador de partículas, como se describe en la solicitud de patente WO 2013/060786 concurrente. En este caso, el crecimiento de las formaciones dendríticas hacia la superficie anódica conlleva el riesgo adicional de perforación del separador permeable incluso antes de que alcancen la superficie anódica, lo que resulta en la destrucción inevitable del dispositivo.

El documento US 6352622 B1 describe un electrodo compuesto para la extracción electrolítica que comprende una base de plomo y una malla superpuesta que proporciona un efecto protector utilizando un elemento de malla que presenta un bajo potencial operativo y que opcionalmente está provisto de un revestimiento electroquímico.

Así, se ha puesto en evidencia la necesidad de proporcionar una solución técnica que permita impedir las consecuencias perjudiciales que resultan del crecimiento incontrolado de depósitos dendríticos sobre superficies catódicas de celdas de extracción electrolítica de metales.

55 **Sumario de la invención**

En las reivindicaciones anexas se exponen diversos aspectos de la invención.

En un aspecto, la invención se refiere a una celda de extracción electrolítica de metales que comprende un ánodo con una superficie catalítica hacia una reacción de desprendimiento de oxígeno y un cátodo que tiene una superficie adecuada para la deposición electrolítica de un metal dispuesto en paralelo a la misma con una pantalla porosa eléctricamente conductora dispuesta entre las mismas y opcionalmente una conexión eléctrica al ánodo a través de un resistor con las dimensiones adecuadas, la pantalla porosa que tiene una actividad catalítica sensiblemente inferior hacia el desprendimiento de oxígeno que el ánodo. Por actividad catalítica sensiblemente inferior en el presente documento se quiere decir que la superficie de la pantalla se caracteriza por un potencial de desprendimiento de oxígeno al menos 100 mV superior al de la superficie del ánodo en condiciones típicas del proceso, por ejemplo, a una densidad de corriente de 450 A/m<sup>2</sup>. Aparte de la elevada sobretensión con respecto a la

descarga anódica de oxígeno, la pantalla se caracteriza por una estructura suficientemente compacta pero porosa, de tal forma que permite el paso de la solución electrolítica sin interferir con la conducción iónica entre el cátodo y el ánodo. De forma sorprendente los inventores han comprobado que al realizar la electrólisis con un diseño de celda como el descrito, las dendritas que se pueden formar se detienen eficazmente antes de que alcancen la superficie del ánodo hacia el que están orientadas de forma que esencialmente se bloquea su crecimiento. La alta sobretensión anódica que caracteriza la superficie de la pantalla impide que funcione como ánodo durante la operación de una celda normal, permitiendo que las líneas de corriente sigan alcanzando inalteradas la superficie del ánodo. Por otra parte, si creciese una dendrita de la superficie del cátodo, solo sería capaz de evolucionar hasta que entrase en contacto con la pantalla. Una vez tiene lugar el contacto, se cierra un circuito de conductores de primeras especies (cátodo/dendrita/pantalla/barra colectora anódica), de forma que el crecimiento de la dendrita hacia el ánodo se vuelve menos ventajoso. La posible deposición de metal sobre la superficie de la pantalla puede incluso incrementar su conductividad en un cierto grado, por lo que es objeto de flujos de corriente de cortocircuito. La resistencia de la pantalla se puede calibrar hasta un valor óptimo mediante la selección de los materiales de construcción, sus dimensiones (por ejemplo, inclinación y diámetro de los cables en el caso de estructuras textiles, diámetro y abertura de la malla en el caso de redes) o la introducción de más o menos insertos conductores. En una realización, la pantalla puede estar fabricada de tejidos de carbono del espesor adecuado. En otra realización, la pantalla puede consistir en una malla o una lámina perforada de un metal resistente a la corrosión, por ejemplo titanio, dotado de un revestimiento catalíticamente inerte hacia la reacción de desprendimiento de oxígeno. Esto puede tener la ventaja de depender de la naturaleza química y el espesor del revestimiento para conseguir una resistencia eléctrica óptima, dejando a la red o a la placa perforada la tarea de conferir las características mecánicas necesarias. En una realización, el revestimiento catalíticamente inerte puede ser a base de estaño, por ejemplo, en forma de óxido. Los óxidos de estaño, por encima de una cierta carga específica (por encima de 5 g/m<sup>2</sup>, normalmente de 20 g/m<sup>2</sup> aproximadamente o superior) han demostrado ser particularmente adecuados para conferir una resistencia óptima en ausencia de actividad catalítica hacia el desprendimiento anódico de oxígeno. Otros materiales adecuados para conseguir un revestimiento catalíticamente inerte incluyen tántalo, niobio y titanio, por ejemplo en forma de óxidos. En una realización, la restricción de la corriente de cortocircuito se consigue mediante la conexión mutua del ánodo y de la pantalla porosa a través de un resistor calibrado, por ejemplo, que tiene una resistencia de 0,01 a 100 Ω. Un ajuste adecuado de la resistencia eléctrica de la pantalla permite que el dispositivo funcione aprovechando las ventajas de la invención en su grado máximo; una resistencia muy baja podría dar lugar al drenaje de una cantidad excesiva de corriente, que de alguna forma disminuiría el rendimiento global de la deposición de cobre; por otra parte, una cierta conductividad de la pantalla es útil para romper el "efecto punta" – causa principal del crecimiento de dendritas– y dispersar el flujo de corriente desde la dendrita a lo largo del plano, evitando su crecimiento a través de las aberturas de la pantalla y el consiguiente riesgo de interferencia mecánica en el procedimiento posterior de extracción del cátodo. El punto de regulación óptimo de la resistencia eléctrica de la pantalla y del resistor en serie opcional básicamente depende del tamaño global de la celda y el experto en la materia lo puede calcular fácilmente.

En una realización, la celda de extracción electrolítica comprende un separador poroso no conductor adicional, situado 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 flujo de corriente asociado al ánodo y el extraído por la pantalla. El separador no conductor también puede ser una red de material aislante, una malla de material plástico, una serie de espaciadores o una combinación de los elementos anteriores. En el caso de ánodos situados dentro de una envoltura constituida por un separador permeable, como se describe en la solicitud de patente concurrente WO 2013/060786, dicho papel también puede ser desempeñado por el mismo separador.

El experto en la materia será capaz de determinar la distancia óptima de la pantalla porosa desde la superficie del ánodo dependiendo de las características del proceso y de las dimensiones globales de la planta. Los inventores han obtenido los mejores resultados trabajando con celdas que tienen ánodos separados de 25 a 100 mm respecto al cátodo hacia el que están orientados, con la pantalla porosa situada a 1-20 mm del ánodo.

En otro aspecto, la invención se refiere a un electrolizador para la extracción electrolítica a partir de un baño electrolítico que comprende una pila de celdas como se ha descrito anteriormente en mutua conexión eléctrica, por ejemplo, que consiste en pilas de celdas en paralelo, conectadas en serie entre ellas. Como será evidente para el experto en la materia, una pila de celdas implica que cada ánodo está emparedado entre dos cátodos hacia los que está orientado, delimitando dos celdas adyacentes con cada una de sus dos caras; entre cada cara del ánodo y del cátodo pertinente al que está orientado, a continuación se intercala una pantalla porosa y un separador poroso no conductor opcional.

En otro aspecto, la invención se refiere a un proceso de fabricación de cobre mediante electrólisis de una solución que contiene cobre en forma iónica dentro de un electrolizador como se ha descrito anteriormente.

Ahora se describirán algunas implementaciones que ejemplifican la invención con referencia a los dibujos adjuntos, que tienen el único propósito de ilustrar la disposición recíproca de los diferentes elementos con respecto a dichas implementaciones particulares de la invención; en particular, el dibujo no necesariamente está representado a escala.

**Breve descripción de la figura**

La Figura 1 representa una vista en despiece de un detalle interno de un electrolizador de acuerdo con una realización de la invención.

5

**Descripción detallada de la figura**

La Figura 1 muestra la unidad de repetición mínima de una pila modular de celdas que constituye un electrolizador de acuerdo con una realización de la invención. Dos celdas electrolíticas adyacentes están delimitadas por un ánodo central (100) y dos cátodos (400) orientados hacia el mismo; entre los cátodos (400) y las dos caras del ánodo (100), están interpuestos los respectivos separadores porosos no conductores (200) y las pantallas porosas conductoras (300). Las pantallas porosas conductoras (300) están en conexión eléctrica con el ánodo (100) por medio de una conexión (500) a través de una barra de suspensión del ánodo (110) usada para suspender el propio ánodo (100) a la barra colectora anódica del electrolizador (no mostrado).

10

15

Los siguientes ejemplos se incluyen para demostrar realizaciones particulares de la invención, cuya puesta en práctica se ha verificado en gran medida en el intervalo de valores reivindicado. Los expertos en la materia deben apreciar que las composiciones y técnicas desveladas en los ejemplos siguientes representan composiciones y técnicas descubiertas por los inventores que funcionan bien en la práctica de la invención; no obstante, en vista de la presente divulgación, los expertos en la materia deben apreciar que se pueden introducir muchos cambios en las realizaciones específicas que se desvelan y aun así obtener resultados parecidos o similares sin apartarse del ámbito de la invención.

20

**Ejemplo 1**

25

Se realizó una campaña de ensayos de laboratorio dentro de una celda individual de extracción electrolítica que tiene una sección transversal de 170 mm × 170 mm y una altura de 1500 mm, que contiene un cátodo y un ánodo. Como cátodo se usó una lámina de acero inoxidable AISI 316 de 3 mm de espesor, 150 mm de ancho y 1000 mm de altura; el ánodo consistía en una lámina expandida de titanio de grado 1 de 2 mm de espesor, 150 mm de ancho y 1000 mm de altura, activada con un revestimiento de óxidos mixtos de iridio y tántalo. El cátodo y el ánodo se colocaron verticalmente enfrentados separados por una distancia de 40 mm entre las superficies externas.

30

Dentro de la separación entre el ánodo y cátodo, se colocó una pantalla que consiste en una lámina expandida de titanio de grado 1 de 0,5 mm de espesor, 150 mm de anchura y 1000 mm de altura revestida con una capa de 21 g/m<sup>2</sup> de óxido de estaño, separada 10 mm de la superficie del ánodo y conectada eléctricamente al ánodo a través de un resistor que tiene una resistencia eléctrica de 1 Ω.

35

La celda se hizo funcionar con un electrolito que contiene 160 g/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y 50 g/l de cobre en forma de Cu<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; se suministró una corriente directa de 67,5 A, correspondiente a una densidad de corriente de 450 A/m<sup>2</sup>, con el comienzo del desprendimiento de oxígeno en el ánodo y deposición de cobre en el cátodo. Durante dichas condiciones de electrólisis se verificó, observando el desprendimiento de burbujas de gas, que la reacción anódica tuviese lugar selectivamente sobre la superficie del ánodo y no sobre la pantalla que está orientada hacia el mismo, debido al elevado sobrepotencial del revestimiento a base de estaño hacia la reacción del desprendimiento de oxígeno. Esto también se confirmó midiendo la corriente eléctrica a lo largo de la pantalla, para la que se detectó un valor nulo.

40

45

Durante la mayor parte de los ensayos, se observó que el depósito de cobre puede ser no homogéneo y en particular de naturaleza dendrítica; en un caso, por ejemplo, se observó el crecimiento sobre la superficie del cátodo de una dendrita de 10 mm de diámetro aproximadamente, que prosiguió hasta entrar en contacto con la pantalla. La corriente de evolución de la dendrita se drenó a través de un circuito que consiste en conductores de primera especie: a lo largo del punto de contacto, la pantalla de titanio revestida de óxido de estaño, el resistor y la conexión a la barra colectora anódica se detectó una corriente de 2 A, correspondiente a 13 A/m<sup>2</sup>, un valor muy por debajo de la densidad de corriente de electrólisis de 450 A/m<sup>2</sup>. Esto muestra que la pérdida de eficiencia de la celda es extremadamente baja, en particular si se compara con la típica de cortocircuitos en celdas sin pantallas protectoras. Dichas condiciones permanecieron estables durante 8 horas aproximadamente sin mostrar problemas significativos.

50

55

**Contraejemplo 1**

Se repitió el ensayo del Ejemplo 1 en ausencia de blindaje protector interpuesto entre el cátodo y el ánodo. Después de dos horas de ensayo aproximadamente, creció una formación dendrítica con un diámetro de 12 mm aproximadamente hasta entrar en contacto con la superficie del ánodo. El paso de corriente a través del cortocircuito generado de esta manera estaba por encima de 500 A, que constituía el límite del rectificador empleado, provocando una corrosión masiva de la estructura anódica con formación de un orificio de un diámetro correspondiente al de la estructura dendrítica. El ensayo se tuvo que detener a la fuerza.

60

65

La descripción anterior no se debe interpretar como una limitación de la invención, que se puede usar de acuerdo

con diferentes realizaciones sin apartarse de su ámbito, y cuyo alcance únicamente está definido por las reivindicaciones adjuntas.

5 A lo largo de la descripción y de las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprender" y sus variaciones tales como "que comprende" y "comprende" no están destinados a excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas del proceso adicionales.

10 La descripción de documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente con el fin de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere ni está representado que alguna o todas estas materias formasen parte de la base de la técnica anterior o fuesen de conocimiento general en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

**REIVINDICACIONES**

1. Dispositivo anódico para celdas de extracción electrolítica de metales que comprende
- 5 - un ánodo con una superficie catalítica hacia la reacción de desprendimiento de oxígeno;  
- una pantalla porosa eléctricamente conductora y conectada eléctricamente a dicho ánodo, teniendo dicha pantalla porosa un potencial de desprendimiento de oxígeno de al menos 100 mV más alto que el de dicho ánodo a una densidad de corriente de 450 A/m<sup>2</sup> y que está dispuesta paralela a dicho ánodo.
- 10 2. Celda de extracción electrolítica de metales que comprende:
- un dispositivo anódico de acuerdo con la reivindicación 1;  
- un cátodo adecuado para la deposición de metales en un baño electrolítico, dispuesto en paralelo al ánodo de dicho dispositivo anódico, en donde la pantalla porosa eléctricamente conductora de dicho dispositivo anódico está interpuesta entre dicho ánodo y dicho cátodo.
- 15 3. La celda de acuerdo con la reivindicación 2 en la que dicho ánodo consiste en un sustrato metálico, opcionalmente fabricado de titanio, revestido con un catalizador que contiene óxidos de metales nobles.
- 20 4. La celda de acuerdo con las reivindicaciones 2 o 3 en la que dicha pantalla porosa consiste en una malla o una lámina perforada de titanio provistas de un revestimiento catalíticamente inerte hacia la reacción de desprendimiento de oxígeno.
- 25 5. La celda de acuerdo con la reivindicación 4 en la que dicho revestimiento catalíticamente inerte comprende óxido de estaño a una carga específica superior a 5 g/m<sup>2</sup>.
6. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5 en la que dicho ánodo y dicha pantalla porosa están conectadas eléctricamente a través de un resistor que tiene una resistencia eléctrica de 0,01 a 100 Ω.
- 30 7. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6 que además comprende un separador poroso no conductor interpuesto entre dicho ánodo y dicha pantalla porosa.
8. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7 en la que dicho ánodo está insertado dentro de una envoltura que consiste en un separador permeable rematado por un separador de partículas.
- 35 9. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8 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.
- 40 10. Electrolizador para la extracción de metales primarios a partir de un baño electrolítico, que comprende una pila de celdas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9 en conexión eléctrica mutua.
- 45 11. Proceso para la fabricación de cobre a partir de una solución que contiene iones cuprosos y/o cúpricos que comprende la electrólisis de la solución dentro de un electrolizador de acuerdo con la reivindicación 10.

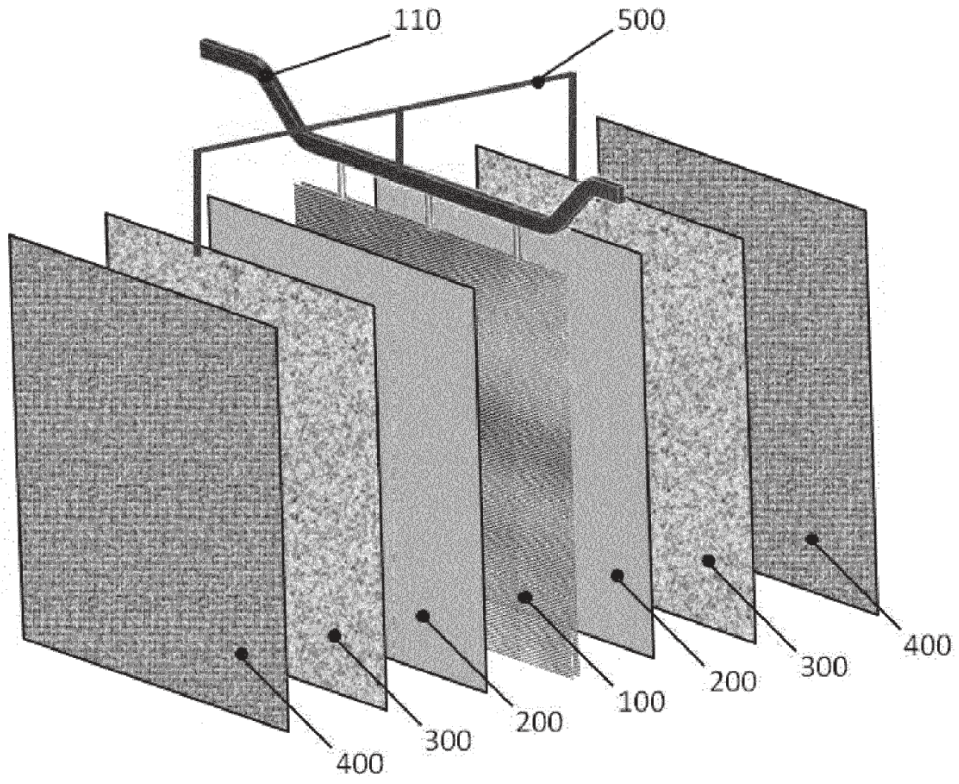


Fig. 1