

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 679 595**

51 Int. Cl.:

C25C 1/00 (2006.01)

C25C 7/02 (2006.01)

C25C 7/06 (2006.01)

C25C 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.02.2015 PCT/EP2015/052122**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.06.2015 WO15079072**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2015 E 15703939 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.04.2018 EP 3108037**

54 Título: **Estructura de ánodo para celdas metálicas de electrodeposición**

30 Prioridad:

19.02.2014 IT MI20140238

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

29.08.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

PRADO PUEO, FELIX

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 679 595 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

Estructura de ánodo para celdas metálicas de electrodeposición

Campo de la invención

5 La presente invención se relaciona con una estructura de ánodo adecuada para gestionar un crecimiento uniforme del depósito de metal, para evitar cortocircuitos o reducir el daño eléctrico del ánodo en células electrolíticas usadas en particular en plantas de electrodeposición o electrorrefinado de metales no ferrosos.

Antecedentes de la invención

10 La corriente suministrada a las celdas de plantas electroquímicas, con referencia particular a plantas de electrodeposición o electrorrefinado de metales, se puede distribuir a los electrodos de celdas individuales de una manera muy diversa y no homogénea, afectando negativamente a la producción. Este tipo de fenómenos pueden tener lugar debido a una serie de razones diferentes. Por ejemplo, en el caso particular de las plantas de electrodeposición o electrorrefinado de metales, los electrodos polarizados negativamente (cátodos) se retiran con frecuencia de sus asentamientos con el fin de permitir cosechar el producto depositado sobre los mismos, para volver a colocarlos posteriormente en un ciclo de producción posterior. Este manejo frecuente, que generalmente se lleva a cabo en un número muy elevado de cátodos, a menudo provoca un reposicionamiento imperfecto en las barras colectoras y lejos de contactos eléctricos perfectos, también debido a la posible formación de incrustaciones en los asientos correspondientes. También es posible que la deposición del producto tenga lugar de manera irregular en el electrodo, con la formación de gradientes de masa del producto que alteran el perfil de las superficies del cátodo. Cuando esto ocurre, se establece una condición de desequilibrio eléctrico debido al espacio ánodo-cátodo que de hecho ya no es constante a lo largo de toda la superficie: la resistencia eléctrica, que es una función del espacio entre cada par ánodo-cátodo, se vuelve variable empeorando el problema de la desigualdad en la distribución de corriente. Tal fenómeno se observa a menudo, por ejemplo, en el caso del cobre, en el que tiene lugar una deposición menor en la parte superior de los cátodos, donde está presente una mayor cantidad de gas, lo que provoca un aumento en la resistencia eléctrica.

15 20 Otro problema, particularmente común nuevamente en el caso del cobre, es la formación ocasional de depósitos dendríticos, que crece localmente a medida que disminuye el espacio de ánodo a cátodo local, hasta establecer una condición de cortocircuito. En el caso de cortocircuito, la corriente tiende a concentrarse en el cátodo con cortocircuito sustrayendo corriente a los cátodos restantes y obstaculizando seriamente la producción, que no se puede restaurar antes de que el cátodo en cortocircuito se desconecte de la celda.

25 30 Una distribución desigual de la corriente también genera una pérdida de calidad y capacidad de producción, como se menciona anteriormente, que desafía la integridad y la vida útil de los ánodos de concepción moderna fabricados con mallas de titanio.

35 En plantas industriales, dado el elevado número de celdas y electrodos presentes, las tareas de mantener una deposición uniforme, prevenir cortocircuitos o reducir el daño del ánodo debido a cortocircuitos son de alta complejidad y ejecución práctica difícil. El documento WO 2013/060786 A1 describe un compartimento anódico de una celda para la electrodeposición de metal equipado con un ánodo que consiste en un sustrato metálico que tiene una estructura mecánica que consiste en un par de mallas expandidas o placas perforadas dispuestas en paralelo y enfrentadas entre sí.

40 El documento EP 0 468 285 A1 describe la división de una superficie de ánodo de un conjunto de ánodo en al menos dos láminas móviles individualmente paralelas a la superficie opuesta de un cátodo para una separación de ánodo a cátodo más uniforme y una distribución de corriente más uniforme a través de la cara de un ánodo.

Resumen de la invención

45 La presente invención permite gestionar un crecimiento uniforme del metal depositado en la superficie del cátodo de las celdas de electrodeposición y/o evitar el cortocircuito o el daño del ánodo que puede producirse, por ejemplo, debido al fenómeno de las dendritas, el crecimiento de deposición irregular o por accidentes mecánicos que pueden poner ánodos y cátodos en contacto eléctrico directo.

Además, la presente invención permite mantener el ánodo en funcionamiento en el caso de las concurrencias anteriores, interrumpiendo selectivamente el flujo de corriente solo en correspondencia con porciones limitadas del ánodo, limitando las pérdidas de producción y optimizando el proceso de deposición de metal.

50 En consecuencia, la presente invención fomenta un aumento en la capacidad y calidad de la producción y preserva la estructura anódica.

Varios aspectos de la invención se exponen en las reivindicaciones adjuntas.

5 En un aspecto, la invención se relaciona con una estructura anódica para celdas de electrodeposición que comprende una barra de soporte de ánodo, una estructura de soporte hecha de material aislante eléctrico, al menos una malla de ánodo que comprende un sustrato de metal de válvula provisto con un recubrimiento catalítico, donde dicha al menos una malla de ánodo está subdividida en al menos dos submallas aisladas recíprocamente, donde dichas submallas están suministradas individualmente con corriente eléctrica a través de medios conductores conectados con dicha barra de soporte de ánodo, donde dicha estructura anódica está provista además con al menos un sistema electrónico que comprende al menos una sonda de corriente y al menos un actuador para medir y controlar individualmente el suministro de corriente a cada submalla individual.

10 El término "malla de ánodo" pretende definir un electrodo que se enfrenta a un cátodo correspondiente.

El término "submallas" pretende definir una serie de superficies geométricas proyectadas en las cuales se subdivide la malla del ánodo.

El término "malla" se usa para indicar una estructura foraminosa.

15 La estructura anódica de acuerdo con la invención puede comprender dos mallas de ánodo conectadas a una misma barra de soporte y situadas en lados opuestos de la estructura de soporte, en la que cada malla de ánodo está enfrentada a un cátodo correspondiente y en la que cada malla de ánodo está subdividida en al menos dos submallas. La estructura anódica puede comprender además un panel delgado intercalado entre dos mallas anódicas. El panel puede estar constituido por una pluralidad de subpaneles más pequeños. El panel puede tener un área total comparable con el área de superficie proyectada de la malla de ánodo y tener unos pocos milímetros de espesor;

20 puede estar hecha de un material, tal como plástico o resina, resistente al electrolito de ácido y apto para trabajar a las temperaturas de funcionamiento de la celda.

Las submallas en las que se subdivide la malla de ánodo pueden ser de área igual o diferente.

Preferiblemente, la estructura de soporte del material aislante, así como todos los elementos sumergidos en el electrolito durante el funcionamiento de la estructura anódica, deberían ser resistentes al entorno de electrolito ácido.

25 La estructura anódica de acuerdo con la invención puede tener la ventaja de permitir, a través de su sistema de control de corriente, el funcionamiento continuo del ánodo, incluso en el caso de dendritas o deposición altamente irregular de metal en el cátodo, desconectando solo las secciones de la malla del ánodo que están siendo afectadas por las irregularidades de corriente. Las submallas descritas anteriormente aquí pueden aislarse eléctricamente de manera recíproca con materiales tales como plásticos o resinas. Además, o en alternativa, las submallas pueden estar

30 recíprocamente aisladas por la presencia de un espacio físico entre ellas. El espacio físico, si lo hay, se puede elegir ventajosamente para que sea superior a 3 mm, por ejemplo, alrededor de 8 mm.

Se puede realizar la medición individual de la corriente suministrada a cada submalla individual con una medición directa o mediante una evaluación indirecta de la corriente que fluye hacia la submalla, tal como, por ejemplo, evaluación de las variaciones de temperatura locales o accionamiento de una respuesta eléctrica específica a la intensidad de corriente en componentes electrónicos pasivos (por ejemplo, termistores o fusibles reajustables, en la que cada uno puede actuar tanto como sonda de corriente como actuador del sistema electrónico).

35

En una realización de la estructura anódica de acuerdo con la invención, dicha al menos una malla de ánodo se subdivide en submallas de un área que oscila entre 25 cm² y 225 cm².

El término "área" pretende definir el área proyectada geométrica.

40 En una realización, los medios conductores de la estructura anódica de acuerdo con la invención son barras, placas o cables de metal. Los medios conductores pueden miniaturizarse y/o ensamblarse en uno o más circuitos electrónicos.

En una realización, las barras, placas o cables de metal de la estructura anódica de acuerdo con la invención están hechos de un material eléctricamente conductor con resistividad eléctrica de 1.5×10^{-8} a $3.0 \times 10^{-8} \Omega \times m$, como cobre, aluminio o aleaciones de los mismos. La resistividad eléctrica de los medios conductivos se refiere a una medición

45 realizada a 20 °C con un multímetro, que usa una configuración de medición de cuatro alambres.

En una realización, la estructura anódica de acuerdo con la invención tiene dichas submallas en aislamiento eléctrico recíproco aseguradas a dicha estructura de soporte de material aislante mediante medios de fijación.

En una realización adicional, la estructura anódica de acuerdo con la invención tiene dicho medio conductor y dicho al

menos un sistema electrónico empotrado y sellado dentro de la estructura de soporte por medio de materiales tales como resinas o plásticos.

En una realización adicional, cada submalla de la estructura anódica de acuerdo con la invención está equipada con al menos un sistema electrónico que controla individualmente la alimentación de corriente de la submalla.

- 5 En otra realización, el sistema electrónico comprende componentes activos, tales como transistores, MOSFETS, interruptores, interruptores de carga, amplificadores operacionales, unidades de microcontroladores (MCU), convertidores analógicos a digitales (ADC) y/o componentes electrónicos pasivos.

El uso de componentes activos puede tener la ventaja de permitir el control activo y proporcionar capacidades de registro y gestión de la corriente que fluye en las submallas.

- 10 Para alimentar estos componentes activos, es posible aprovechar la diferencia de potencial eléctrico entre la estructura anódica de acuerdo con la invención y la barra de intercelda catódica o barra de equilibrio, si la hay, del electrolizador. El sistema electrónico, o uno o más de sus componentes, puede estar conectado eléctricamente con medios conductores, tales como un cable de metal, que se extiende desde la estructura anódica y en contacto eléctrico con la barra de intercelda catódica o barra de equilibrio.

- 15 En otra realización, el sistema electrónico comprende componentes pasivos tales como termistores o fusibles reiniciables (tales como fusibles PPTC reiniciables, también conocidos como fusibles del Coeficiente de Temperatura Positivo Polimérico, polifusibles o poliinterruptores). Se ha descubierto que el uso de estos componentes pasivos puede simplificar la configuración del sistema. Los termistores y fusibles reiniciables son dispositivos pasivos autoaccionados que proporcionan una medición indirecta de la corriente que fluye a través de un circuito y ofrecen un medio simple para controlar y cancelar las sobreintensidades, que actúan tanto como la sonda de corriente como el actuador del sistema electrónico. Se caracterizan por una relación de respuesta altamente no lineal entre el voltaje y la corriente y evitan las fallas por sobrecorriente al accionar automáticamente la interrupción/activación del flujo de corriente en un circuito sin la necesidad de fuentes de alimentación externas o intervenciones de terceros. Estos componentes pasivos para el control de corriente se pueden implementar junto con componentes activos que se pueden usar para fines de registro y alerta.

- Según otro aspecto, la invención se relaciona con un sistema para la deposición de metal en una planta de electrodeposición de metal electroquímico que comprende al menos una estructura anódica como se describió aquí anteriormente. El sistema también se puede emplear en plantas de electrodeposición y electrorrefinado y se puede usar para la prevención de cortocircuitos, la reducción del daño del ánodo debido al contacto de la dendrita y/o para gestionar la deposición homogénea de metal. El sistema además permite mantener el ánodo en funcionamiento, incluso en la aparición de anomalías de corriente localizadas, al interrumpir solo porciones de la estructura anódica, gracias a la división de la malla de ánodo en al menos dos submallas. Se ha descubierto que al interrumpir selectivamente el suministro de energía a ciertas submallas a través del sistema electrónico, es posible retardar fuertemente el crecimiento de cualquier dendrita formada en el cátodo en la dirección perpendicular a la superficie del ánodo, así como obtener una deposición uniforme de metal en el cátodo.

- En otro aspecto, la invención se relaciona con un sistema para deposición de metal en una planta de electrodeposición metálica, que comprende al menos una estructura anódica como se describió aquí anteriormente, en el que cada submalla está conectada eléctricamente en serie con al menos un sistema electrónico pasivo elegido entre los termistores de coeficientes de temperatura positivos o fusibles reiniciables. Con el fin de evitar fallas por sobrecorriente, se selecciona cada sistema electrónico pasivo de acuerdo con sus parámetros de corriente característicos. Cuando el sistema pasivo es un fusible reiniciable con coeficiente de temperatura positivo, se pueden elegir ventajosamente sus parámetros de corriente característicos como se describe aquí a continuación: 1) un valor de corriente de mantenimiento igual a la corriente nominal máxima que puede suministrarse en condiciones de operación a cada submalla secundaria; 2) un valor de corriente de disparo inferior a la corriente de seguridad máxima para cada submalla. Es aconsejable elegir un sistema electrónico pasivo en el que la caída de voltaje sea estable y de bajo valor bajo condiciones de operación nominales, con el fin de minimizar la pérdida de energía y el sobrecalentamiento cuando el dispositivo pasivo opera en corrientes por debajo de la corriente de mantenimiento.

Las siguientes definiciones se refieren a cantidades medidas a las temperaturas de funcionamiento de la estructura anódica como se describió anteriormente, típicamente de 45°C a 55°C.

- 50 El término "corriente de disparo" pretende definir el umbral de corriente característico del sistema electrónico pasivo en cuyo paso el sistema electrónico interrumpe el flujo de corriente. Solo valores pequeños de corrientes de fuga, conocidas como corrientes de fuga, pueden fluir a través del componente pasivo en un estado "disparado".

El término "corriente de mantenimiento" pretende definir el umbral de corriente característico por debajo o igual al cual se garantiza que el componente pasivo no activará el dispositivo.

El término "corriente de seguridad máxima" pretende definir la corriente máxima que no pone en peligro la seguridad y la conservación de las submallas y circuitos individuales.

El término "corriente nominal" pretende definir la corriente que fluye en las submallas bajo condiciones de funcionamiento ideales, es decir, en ausencia de criticidades relevantes que se producen en el proceso de producción.

- 5 Los termistores o fusibles reiniciables descritos aquí anteriormente pueden involucrarse en cámaras llenas de aire o espuma para aislarlos térmicamente del medio ambiente y garantizar su fiabilidad durante el funcionamiento.

10 El inventor ha encontrado que una interrupción selectiva y oportuna de la potencia suministrada a ciertas submallas por medio de sistemas electrónicos pasivos, tales como termistores o fusibles reajustables, evita daños de cortocircuito apreciables a la sub-malla de una manera simplificada ventajosamente, incluso en el caso de contacto de dendrita o desalineación de los contactos de ánodo/cátodo, ya que estos componentes pasivos no requieren fuentes de alimentación externas y su funcionamiento es autorregulado.

15 Se pueden emparejar los sistemas descritos aquí anteriormente con un sistema de registro de alerta y/o datos. Por ejemplo, la estructura del ánodo puede estar equipada con un Diodo Emisor de Luz (LED) que se puede usar para proporcionar una advertencia visual de una anomalía que ocurre en al menos una submalla de la estructura anódica. Además, o como alternativa, se puede equipar la estructura anódica de acuerdo con la presente invención con un dispositivo de comunicación inalámbrico que envía datos relativos al funcionamiento del sistema a un ordenador central principal.

20 Según otro aspecto, la invención se relaciona con un método para la deposición de metal en una planta de electrodeposición de metal, en el que para cada malla de ánodo, el sistema electrónico detecta la corriente en cada submalla a intervalos de tiempo predefinidos. El sistema electrónico, después de realizar la medición, determina para cada malla anódica la corriente máxima relativa que circula en sus submallas e interrumpe el suministro de corriente a la submalla, o las submallas, que corresponde al máximo relativo detectado. En dicha al menos una submalla, el sistema interrumpe la corriente hasta la medición posterior. Este método fomenta un crecimiento uniforme del metal depositado en la superficie del cátodo.

25 Como existe una diferencia de potencial eléctrico entre la estructura anódica y la submalla discontinua, cuyo potencial eléctrico corresponde al del electrolito, la persona experta puede usar esta diferencia de energía para potenciar, total o parcialmente, los componentes activos del sistema electrónico y/o los medios de alerta o registro de corriente. Según otro aspecto, la invención se relaciona con un método para la deposición de metal en una planta de electrodeposición de metal en el que para cada malla de ánodo el sistema electrónico detecta la corriente en cada submalla a intervalos de tiempo predefinidos. El sistema electrónico, después de llevar a cabo la medición, determina para cada malla de ánodo la corriente máxima relativa que circula en sus submallas y compara la corriente máxima relativa con un cierto valor predefinido. Si el valor de corriente máximo relativo excede dicho umbral preestablecido, el sistema electrónico interrumpe el suministro de corriente a la submalla, o submallas, que corresponde al máximo relativo detectado hasta la siguiente medición. Se puede redefinir el umbral de corriente preestablecido después de cada medición. Su valor puede definirse mediante una MCU, con base en, por ejemplo, en el historial de valores de corriente de las submallas.

En una planta de electrodeposición o electrorrefinación de metal, el método descrito aquí anteriormente puede emplearse ventajosamente, por ejemplo, para la deposición homogénea de metal, la prevención de cortocircuitos o la reducción del daño de cortocircuito al ánodo.

40 Según otro aspecto, la invención se relaciona con un método para deposición de metales en una planta para deposición metálica electroquímica, en el que para cada malla de ánodo, el sistema electrónico mide la corriente de cada submalla a intervalos de tiempo predefinidos y discontinúa la alimentación de corriente en esas submallas, si hay alguna, donde los valores de corriente exceden cierto umbral preestablecido. En dichas submallas, el sistema interrumpe la corriente hasta la medición posterior. También en este caso, el umbral de corriente preestablecido se puede redefinir después de cada medición y puede ser diferente para diferentes submallas. Para cada malla de ánodo, es posible preajustar un número máximo de submallas que se pueden desconectar durante la operación, para evitar cualquier riesgo de colapso del sistema. En este caso, se pueden elegir las submallas que se van a desconectar priorizando las submallas de acuerdo con su valor de corriente, posición relativa e historial de corriente anterior. Se puede emplear ventajosamente el método descrito aquí anteriormente, por ejemplo, para la prevención de cortocircuitos o para la reducción del daño de cortocircuito al ánodo.

50 En otro aspecto, la invención se relaciona con un método para la deposición de metales en una planta de electrodeposición de metales, adecuado para la prevención de cortocircuitos o reducción del daño por cortocircuito al ánodo, que comprende al menos una estructura anódica como se describe aquí anteriormente, en el que para cada malla de ánodo, el sistema electrónico detecta la corriente en cada submalla en intervalos de tiempo predefinidos. Para cada malla de ánodo, el sistema electrónico calcula la corriente promedio que fluye en las submallas en que se subdivide la malla de ánodo y calcula su desviación relativa del promedio. Por desviación relativa se indica la diferencia

entre el valor de corriente de la submalla y el promedio, dividido por el valor de corriente promedio. El sistema interrumpe el suministro de corriente a las submallas en las que la desviación relativa supera un valor predefinido. En dicha submalla, el sistema interrumpe la corriente hasta la medición posterior. Dicho valor predefinido puede variar entre submallas y en el tiempo, por ejemplo, puede redefinirse mediante una MCU después de cada medición, y su valor puede basarse en el historial de valores de corriente y la posición de submalla.

Algunas implementaciones que ejemplifican la invención se describirán ahora con referencia a los dibujos adjuntos, que tienen el único propósito de ilustrar la disposición recíproca de los diferentes elementos con relación a dichas implementaciones particulares de la invención; en particular, los dibujos no están necesariamente dibujados a escala.

Breve descripción de los dibujos

10 La Figura 1 muestra una vista tridimensional de la estructura anódica de acuerdo con la invención que tiene ambas mallas de ánodo subdivididas en cien submallas.

La Figura 2 muestra un esquema de conexión de la submalla a la barra de soporte del ánodo y un posible sistema de ajuste/desconexión de la corriente activa asociado con el mismo.

15 La Figura 3 muestra un esquema de las conexiones de las submallas a la barra de soporte del ánodo y un posible sistema de ajuste/desconexión de corriente pasiva asociado con el mismo.

La Figura 4 muestra una representación esquemática de la estructura anódica de acuerdo con la invención que implementa un sistema de control pasivo con polifusibles, los paneles (I) y (II) muestran vistas frontales y laterales de la estructura anódica; los paneles (III) y (IV) respectivamente muestran el corte transversal designado de la estructura anódica y una ampliación de la porción designada del corte transversal.

20 La Figura 5 muestra una representación esquemática de la estructura anódica de acuerdo con la invención que implementa un sistema de control activo que comprende una MCU y transistores de potencia, los paneles (I) y (II) muestran vistas frontales y laterales de la estructura anódica; los paneles (III) y (IV) respectivamente muestran el corte transversal designado de la estructura anódica y una ampliación de la porción designada del corte transversal.

Descripción detallada de los dibujos

25 En la Figura 1 se muestra una barra 100 de soporte de ánodo, que soporta dos mallas de ánodo conectadas mecánicamente a una estructura de soporte de cinco barras 110 verticales. La malla 101 de ánodo frontal, que oculta parcialmente la malla de ánodo posterior (no referenciada), se subdivide en 100 submallas, tal como la submalla 102. También se muestran los cables 103 de conexión eléctrica, el espacio 104 de aislamiento entre submallas y el cátodo 106. Se puede colocar el sistema electrónico de ajuste de corriente en correspondencia con la ubicación 1051.

30 Además, o como alternativa, el sistema electrónico de ajuste de corriente puede colocarse directamente en correspondencia con la submalla que se va a controlar, tal como la posición 1052 para la submalla 102.

En la Figura 2 se muestra un diagrama esquemático de un microcircuito eléctrico activo que indica el área correspondiente al circuito 105 de sistema electrónico, conectado a la submalla 102 a través de un cable 103 de conexión pertinente, en un lado, y la barra 100 de soporte ánodo en el otro lado. El circuito 105 de sistema electrónico activo comprende una resistencia 109 y una combinación de control 107 y componente 108 activo. Este último componente puede ser, por ejemplo, un transistor, un MOSFET, un transistor de interruptor o un interruptor de carga.

35 Los elementos 107 y 108 pueden comparar la caída de voltaje en la resistencia con un voltaje de referencia predefinido; cuando la caída de voltaje de la resistencia es mayor que la referencia de voltaje durante un período de tiempo preestablecido, el elemento 107 activa el bloqueo de la compuerta del elemento 108.

40 En la Figura 3 se muestra un diagrama de un sistema eléctrico pasivo que indica el área correspondiente al dispositivo 101 electrónico pasivo, que puede ser un termistor de coeficiente de temperatura positivo o fusible reinicial, conectado a la submalla 102 a través del cable 103 de conexión pertinente, en un lado, y la barra 100 de soporte de ánodo en el otro.

45 En la Figura 4, los paneles I y II muestran, respectivamente, una vista frontal y lateral de una estructura anódica que implementa una sonda de corriente pasiva y componentes de control que comprenden una barra 100 de soporte conductora eléctricamente con contactos 101 terminales, y dos mallas anódicas cada una dividida en 36 submallas, tales como la submalla 102. La submalla 102 está conectada a los medios 110 de soporte a través de remaches 300 conductores y resistentes químicamente, que pueden fabricarse, por ejemplo, de titanio o aleaciones de los mismos. El panel III muestra el corte transversal de la estructura anódica del Panel I tomado a lo largo de la línea punteada. La región encerrada en el área punteada que comprende los medios 110 de soporte y la submalla 102 se agranda en el panel IV, que muestra una ampliación de la conexión entre la submalla 102 y los medios 110 de soporte. Los medios

110 de soporte, que están conectados eléctricamente a la barra de soporte de ánodo (no mostrada), comprenden una barra 500 conductora, que está fijada a la placa 450 de circuito impreso mediante remaches 350. La barra 500 conductora está conectada a un pivote de Polifusible 410 mediante la pista 550 de placa de circuito impreso. El segundo pivote de Polifusible 410 está en contacto eléctrico con la submalla 102 a través del remache 300. El Polifusible 410 está encerrado en la región 250 térmicamente aislante (que puede llenarse, por ejemplo, con espuma o aire térmicamente aislante). Una capa de material eléctricamente aislante y resistente a los productos químicos 200 sella, aísla y protege del electrolito los componentes y circuitos mencionados anteriormente, con la excepción del remache 300, que emerge parcialmente del medio de soporte y asegura la malla secundaria 102 a la estructura 110.

En la Figura 5, los paneles I y II muestran, respectivamente, una vista frontal y lateral de una estructura anódica que implementa componentes de control de corriente activos que comprenden una barra 100 de soporte conductora eléctricamente con contactos 101 de terminal y dos mallas de ánodo que consisten en submallas 6x6, como la submalla 102. La estructura anódica comprende además al menos una MCU 130. La conexión 120 de cable conecta la MCU a la barra de intercelda catódica o sobre la barra de equilibrio catódico, si existe, en un lado, y a la barra 100 de soporte, en el otro lado (conexiones no mostradas). La submalla 102 está conectada a los medios 110 de soporte a través de remaches 300 conductores y resistentes químicamente, que pueden fabricarse, por ejemplo, de titanio o aleaciones de los mismos. El panel III muestra el corte transversal de la estructura anódica del Panel I tomada a lo largo de la línea punteada. La región encerrada en el área discontinua que comprende los medios 110 de soporte y la submalla 102 se amplía en el panel IV. El panel IV muestra una ampliación de la conexión entre la submalla 102 y los medios 110 de soporte. Los medios 110 de soporte, que están conectados eléctricamente a la barra de soporte del ánodo (no mostrada), comprenden una barra 500 conductora, que está fijada a la placa 450 de circuito impreso a través de remaches 350. La barra 500 conductora está conectada a un terminal del transistor 420 mediante la pista 550 de placa de circuito impreso. El transistor 420 está conectado además con resistencia 430 de derivación, que está en contacto eléctrico con la submalla 102 mediante el remache 300. La conexión entre la resistencia 430 de derivación y la MCU 130, y la conexión entre esta última y la puerta del transistor 420 no se muestran en la figura. Estas conexiones llevan respectivamente las señales de entrada y salida a/desde la MCU, que puede equiparse con un convertidor de análogo a digital (no mostrado). El transistor 420 y la resistencia 430 de derivación se pueden conectar de acuerdo con el diagrama de la Figura 2 a un transistor de control adicional (no mostrado). Una capa de material 200 eléctricamente aislante y resistente químicamente, como resina o plástico, sella, aísla y protege del electrolito de los componentes y circuitos mencionados anteriormente, con excepción del remache 300, que emerge parcialmente de los medios de soporte y asegura la submalla 102 a la estructura 110.

Algunos de los resultados más significativos obtenidos por el inventor se presentan en los siguientes ejemplos, que no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

Se llevó a cabo una campaña de prueba de laboratorio dentro de una celda de electrodeposición, que contiene un cátodo y un ánodo equipado con un sistema electrónico de control de corriente activa. Se usó una lámina de acero inoxidable AISI 316 de 3 mm de espesor, 50 mm de ancho y 1000 mm de alto como el cátodo; el ánodo consistía en una malla expandida de titanio de 2 mm de espesor, 150 mm de ancho y 1000 mm de alto, activada con un recubrimiento de óxidos mixtos de iridio y tántalo, subdivididos en submallas de 1 dm² cada una. El cátodo y el ánodo estaban enfrentados verticalmente entre sí con un espacio de 40 mm entre las superficies externas. Se produjo una dendrita artificialmente insertando un tornillo, como centro de nucleación, en la placa de acero inoxidable perpendicularmente al ánodo, con la punta del tornillo estando separada 4 mm del ánodo. Cada submalla se conectó eléctricamente a la barra de soporte del ánodo y al sistema electrónico de acuerdo con el diagrama de la Figura 2. Para cada submalla, el sistema electrónico comprendía dos transistores MOSFET diferentes, uno que funcionaba como el interruptor 108 de alimentación, y el otro como controlador 107. El interruptor de energía se caracterizó por un voltaje de ruptura de fuente de drenaje de -30V y una resistencia de encendido de 8 mΩ a un voltaje umbral de compuerta de -10 V. El transistor controlador se caracterizó por un voltaje de ruptura de fuente de drenaje de -30V, y una resistencia de encendido de 85 mΩ a un voltaje umbral de compuerta de 4.5 V. En lugar de la resistencia 109 de la Figura 2, se usó una resistencia de derivación de 2 mΩ. Una MCU de 32 bits y 67 MHz registró los valores actuales de cada submalla secundaria a intervalos de tiempo de 1 milisegundo, calculando la desviación relativa de la corriente promedio de cada submalla. La MCU se programó para interrumpir la corriente en las submallas donde la desviación relativa excedió el 5%. Además, se instaló un sistema de comunicación por radio ZigBee inalámbrico en el ánodo y se envió la información recopilada por la MCU a una computadora de control principal, para fines de administración y alerta. Después de 4 días de operación, se evidenció un crecimiento lateral de cobre en la dendrita, que no llegaba a la superficie del ánodo. La producción de cobre en las áreas enfrentadas a las submallas restantes no mostró irregularidades.

Contraejemplo 1

La estructura anódica del Ejemplo 1 se probó en las mismas condiciones sin activar el sistema de control electrónico. La dendrita alcanzó la superficie del ánodo después de 4 horas de operación, dañando irreparablemente el ánodo.

Ejemplo 2

Se llevó a cabo una campaña de pruebas de laboratorio en una celda de laboratorio que simulaba una celda de electrodeposición, que contenía un cátodo y una estructura anódica equipada con un sistema electrónico de control de corriente pasiva. Se usó una lámina de acero inoxidable AISI 316 de 3 mm de espesor, 150 mm de ancho y 1000 mm de altura como cátodo; el ánodo consistía en una barra de soporte de cobre de 180 mm de largo, 20 mm de ancho y 40 mm de alto, y una malla expandida de titanio de 1 mm de espesor, 155 mm de ancho y 1030 mm de alto, activada con una capa de óxidos mixtos de iridio, subdividida en 18 submallas, cada una de 75 mm de ancho y 110 mm de alto, con un espacio de 8 mm entre cada par de submallas. La estructura anódica también estaba equipada con un LED, un dispositivo de comunicación por radio ZigBee y un amplificador con un voltaje de salida de 3.3 V. El amplificador se usó para alimentar el LED y el dispositivo ZigBee, que se instalaron con fines de gestión de alerta y operación. Cada submalla se conectó eléctricamente a la barra de soporte del ánodo y al sistema electrónico de acuerdo con el diagrama de la Figura 3. Más específicamente, el sistema electrónico comprendía un polifusible de coeficiente de temperatura positivo caracterizado por especificaciones de corriente de mantenimiento y disparo a 23°C de 14.0 A y 23.8 A respectivamente (se llevó a cabo una caracterización dependiente de la temperatura de estos parámetros con el fin de evaluar y verificar el rendimiento del polifusible a las temperaturas de funcionamiento de la celda. La corriente de mantenimiento a 40°C fue de 12.2 A y la corriente de disparo fue 25.4 A). Cada submalla se conectó adicionalmente a un diodo. El total de 18 diodos se conectó para formar un circuito de diodo OR que suministró energía al amplificador y solo activó el LED en caso de contacto eléctrico entre una o más submallas y el cátodo.

El cátodo y el ánodo se enfrentaron verticalmente entre sí con un espacio de 35 mm entre las superficies externas. Se produjo una dendrita artificialmente insertando un tornillo, como un centro de nucleación, en la placa de acero inoxidable catódica perpendicularmente a la malla del ánodo; la punta del tornillo está espaciada a 4 mm del ánodo. Después del 1 día de operación en condiciones potencioestáticas, con un voltaje de celda de 1.8V, el cobre depositado en la punta del tornillo entraría en contacto con la submalla del ánodo enfrentada, lo que resultaría en una deposición de cobre en la submalla específica, la iluminación del LED y una señal de advertencia del dispositivo de comunicación ZigBee a un ordenador central principal. La prueba continuó durante 60 horas y durante dicho transiente el cobre crecería a lo largo de los bordes del panel de submalla. Al final de la prueba, no hubo daños mecánicos debido al cortocircuito en la malla del ánodo; la corriente estaría en el intervalo de 55-65 A. Eventualmente, la producción de cobre en las áreas que enfrentaban las submallas restantes no mostró irregularidades.

Contraejemplo 2

Se probó una estructura anódica similar a la del Ejemplo 2 en las mismas condiciones sin proveerla con el sistema de control electrónico. La dendrita alcanzó la superficie del ánodo después de 1 día de operación, dañando irreparablemente la malla del ánodo.

La descripción previa no debe considerarse como limitativa de la invención, que puede usarse de acuerdo con diferentes realizaciones sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión está únicamente definida por las reivindicaciones adjuntas.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprender" y variaciones del mismo tales como "que comprende" y "comprende" no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o pasos de proceso adicionales.

REIVINDICACIONES

- 5 1. La estructura anódica para celdas de electrodeposición que comprende una barra de soporte de ánodo, una estructura de soporte de material aislante, al menos una malla de ánodo que tiene un sustrato de metal de válvula provisto con un recubrimiento catalítico, donde dicha al menos una malla de ánodo está subdividida en al menos dos submallas aisladas recíprocamente, donde dichas submallas están suministradas individualmente con corriente eléctrica a través de medios conductores conectados con dicha barra de soporte de ánodo, donde la estructura anódica está provista además con al menos un sistema electrónico que comprende al menos una sonda de corriente y al menos un actuador para medir y controlar individualmente el suministro de corriente a cada una de dichas submallas.
- 10 2. La estructura anódica de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha al menos una malla de ánodo está subdividida en submallas de un área que varía de 25 cm² a 225 cm².
3. La estructura anódica de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la que dichos medios conductores son placas, barras o cables de metal.
- 15 4. La estructura anódica de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dichas barras, placas o cables de metales están hechos de material conductor eléctricamente con resistividad eléctrica a 20°C de 1.5×10^{-8} a $3.0 \times 10^{-8} \Omega \times m$.
5. La estructura anódica de acuerdo con la reivindicación 4, en la que dicho material conductor eléctricamente se elige entre cobre, aluminio o aleaciones de los mismos.
6. La estructura anódica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dichas submallas aislada de manera recíproca están aseguradas a dicha estructura de soporte de material aislante mediante medios de fijación.
- 20 7. La estructura anódica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que dichos medios conductores y dicho al menos un sistema electrónico están empotrados y sellados dentro de dicha estructura de soporte aislante por medio de resinas o plásticos.
8. La estructura anódica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que cada submalla está equipada con dicho al menos un sistema electrónico.
- 25 9. La estructura anódica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicho sistema electrónico comprende componentes electrónicos activos o pasivos.
10. La estructura anódica de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dichos componentes electrónicos pasivos son termistores o fusibles reiniciables.
- 30 11. Sistema para deposición de metal en una planta de electrodeposición de metal que comprende al menos una estructura anódica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Sistema para deposición de metal de acuerdo con la reivindicación 11, en el que cada submalla está equipada con al menos un sistema electrónico que comprende al menos un fusible reiniciable, donde cada fusible reiniciable está **caracterizado por:**
- un coeficiente de temperatura positivo;
- 35 - un valor de corriente de mantenimiento igual a un valor de corriente predefinido, en el que dicho valor de corriente predefinido corresponde a la corriente nominal máxima que se suministra a cada submalla individual;
- un valor de corriente de disparo inferior a la corriente de seguridad máxima para cada malla secundaria.
13. El método para la deposición de metal en una planta de electrodeposición de metal que comprende al menos una estructura anódica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende los pasos de:
- 40 - detectar la corriente en cada submalla de cada malla de ánodo a intervalos de tiempo predefinidos por medio del sistema electrónico;
- interrumpir el suministro de corriente a las submallas seleccionadas hasta la detección posterior,

en el que las submallas seleccionadas se determinan de acuerdo con uno de los siguientes criterios:

(i) las submallas de cada malla de ánodo que corresponden a un máximo relativo de corriente;

(ii) las submallas de cada malla de ánodo que corresponden a un máximo relativo de corriente que excede un umbral predefinido;

5 (iii) las submallas en las cuales la corriente excede un umbral predefinido;

(iv) las submallas en las que la diferencia entre la corriente detectada y una corriente promedio calculada para cada malla de ánodo en las submallas, expresada en porcentaje de la corriente promedio de cada malla de ánodo, excede un umbral predefinido.

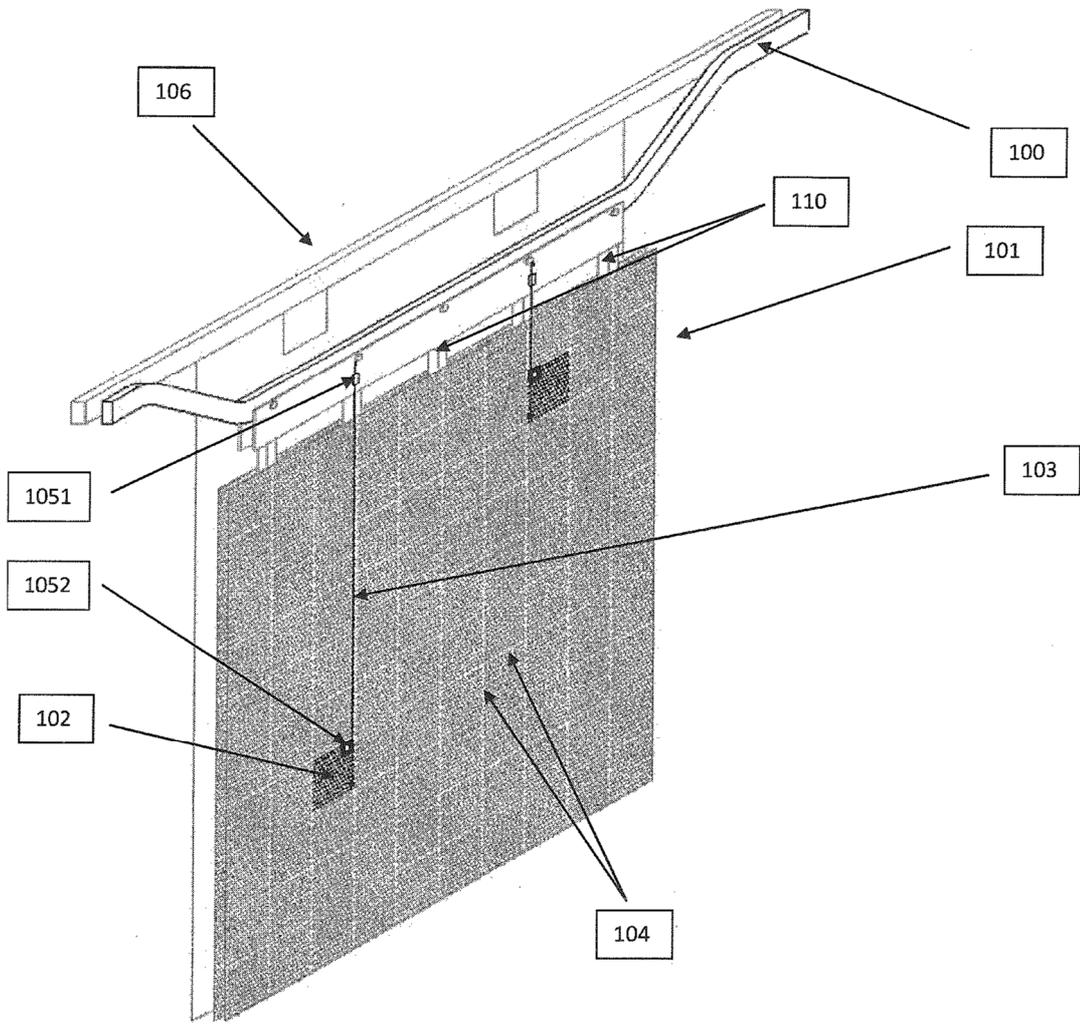


Fig. 1

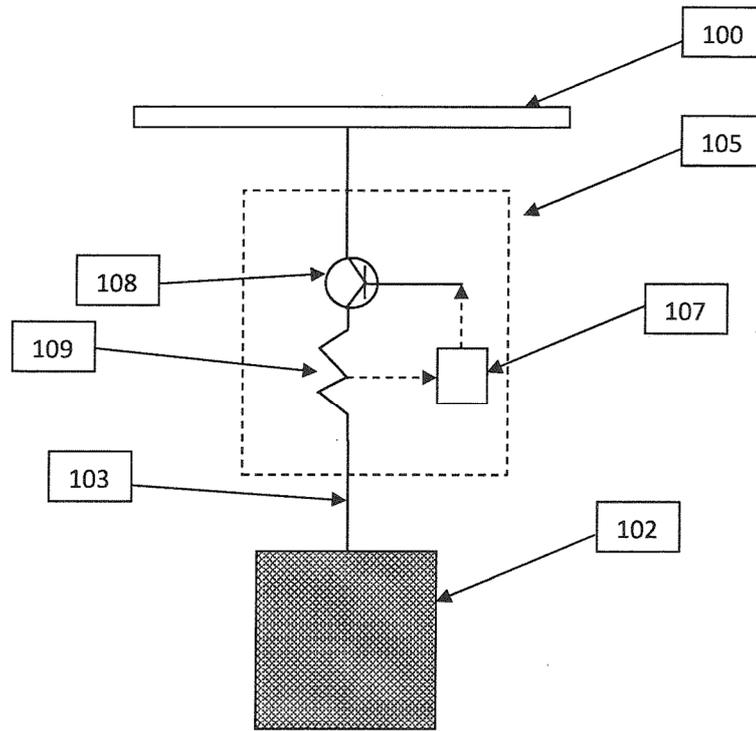


Fig. 2

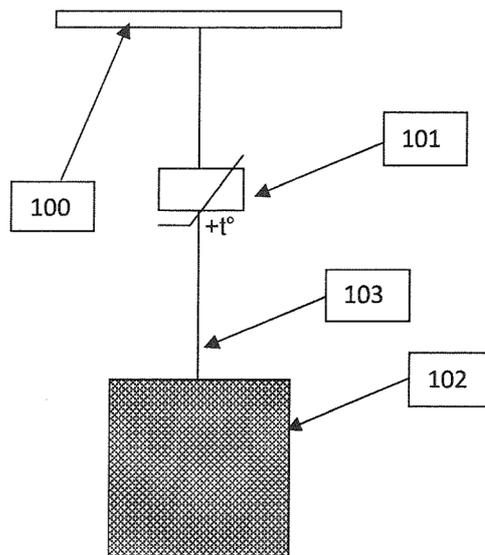


Fig. 3

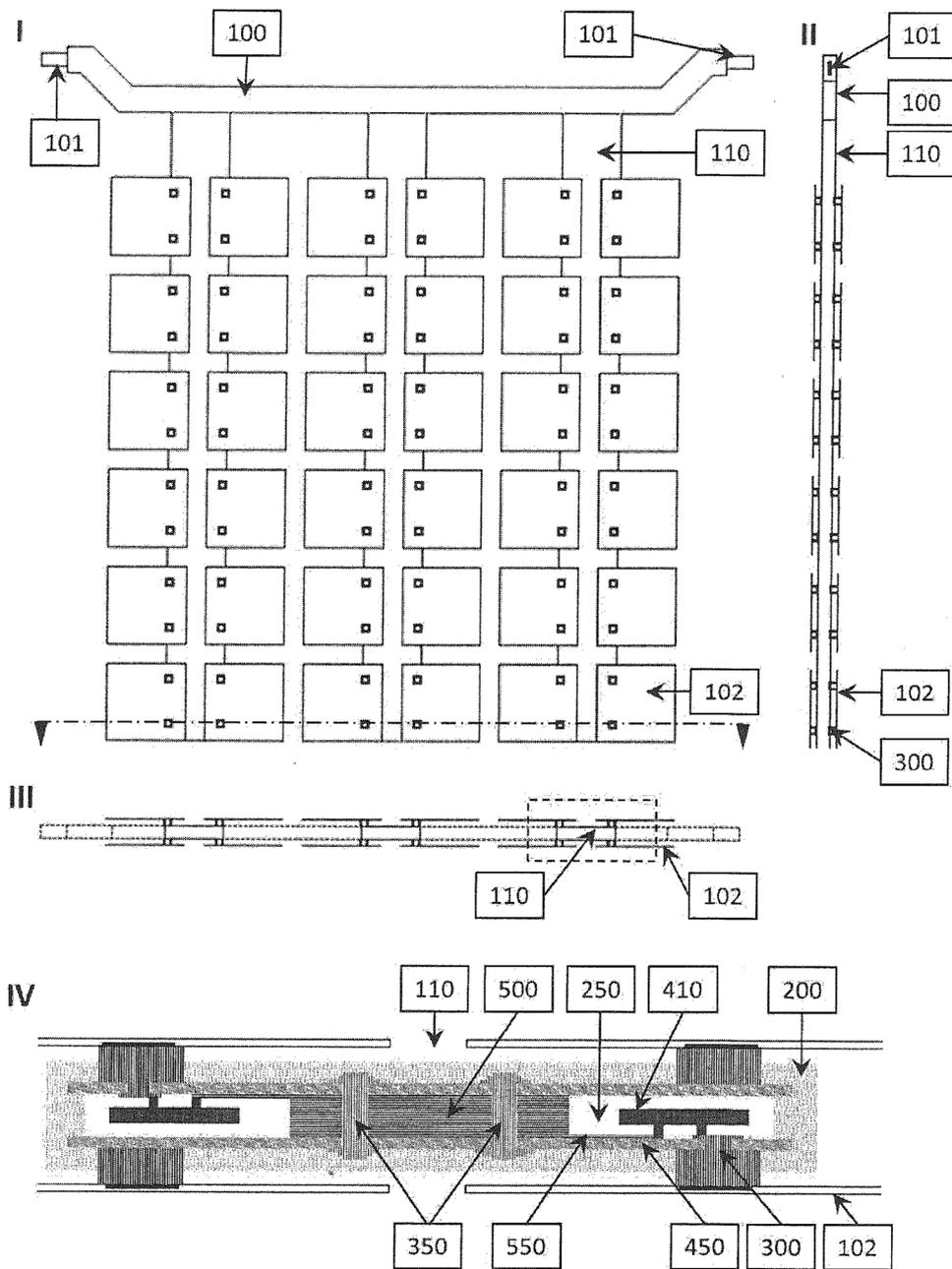


Fig. 4

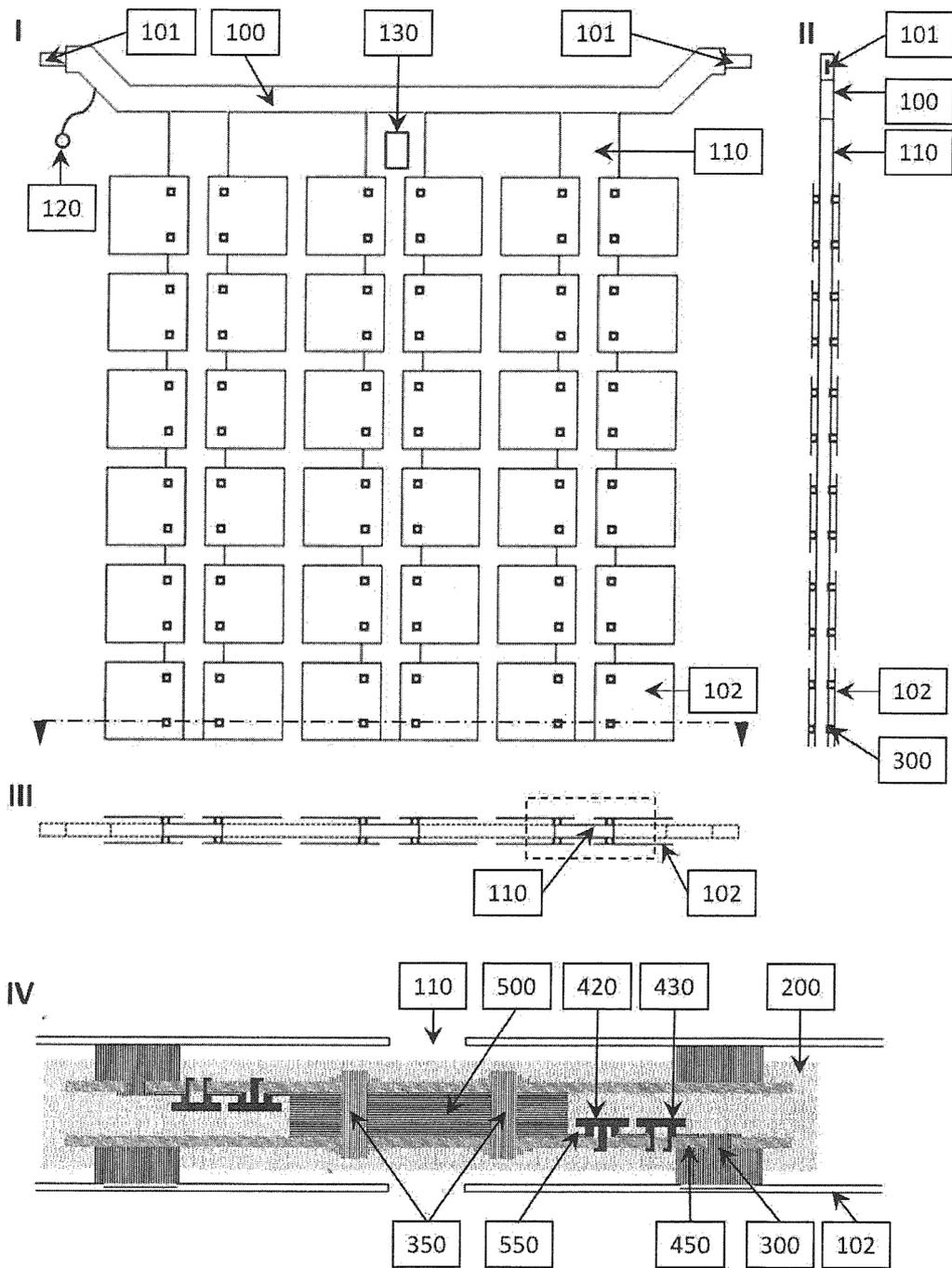


Fig. 5