

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 687 602**

51 Int. Cl.:

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: **30.07.2015 PCT/EP2015/067600**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.02.2016 WO16016406**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.07.2015 E 15752958 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3175020**

54 Título: **Celda para extracción electrolítica de metal**

30 Prioridad:

01.08.2014 IT MI20141416

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

26.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 687 602 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 para extracción electrolítica de metal

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un electrolizador que comprende una pluralidad de celdas elementales adecuadas para la extracción electrolítica de metales - en particular para la producción electrolítica de cobre y otros metales no ferrosos a partir de soluciones iónicas - y a la planta de extracción electrolítica en la que tal electrolizador está instalado.

10

Antecedentes de la invención

15 Las plantas electroquímicas para deposición de metales no ferrosos, tales como por ejemplo plantas para extracción electrolítica y refinación de metales, también conocidas respectivamente como plantas de extracción electrolítica y electrorrefinado, normalmente hacen uso de uno o más electrolizadores que comprenden una pluralidad de celdas elementales, cada una que contiene un ánodo y un cátodo.

20 En electrolizadores destinados a las plantas anteriormente mencionadas, los ánodos y los cátodos están dispuestos generalmente en el baño electrolítico en posiciones alternas y paralelos entre sí. Cada electrodo está conectado mecánica y eléctricamente a una barra de suspensión y se le suministra electricidad a través del contacto de su barra de suspensión respectiva con una barra colectora. En un electrolizador, la misma barra colectora se comparte entre los electrodos de la misma polaridad, conectados entre sí en paralelo.

25 En el caso por ejemplo de las plantas para la producción de metales no ferrosos tales como cobre, cobalto, zinc o níquel, el metal producido por la reacción electroquímica se deposita bajo la acción del paso de la corriente eléctrica sobre el cátodo de cada celda elemental. El producto depositado se cosecha a intervalos periódicos, normalmente de algunos días, tras la extracción de los cátodos del electrolizador correspondiente. La deposición de metal sobre la superficie del cátodo puede tener lugar de forma no uniforme dando lugar a depósitos localizados, también conocidos como dendritas o formaciones dendríticas, que crecen hacia el ánodo opuesto a velocidad creciente bajo el efecto del paso de corriente eléctrica, hasta el inicio de un cortocircuito eléctrico. En tal caso, el aumento de temperatura de la superficie anódica en correspondencia con el contacto con la formación dendrítica puede causar daños severos; en algunos casos, la formación dendrítica se suelda localmente a la superficie del ánodo, lo que dificulta la posterior extracción del cátodo y, en consecuencia, la operación de recolección del metal completo.

35 Los problemas antes mencionados relacionados con la formación de dendritas son particularmente relevantes en los ánodos de concepción moderna fabricados de sustratos de titanio, tales como mallas o láminas expandidas, provistos de un revestimiento de material catalítico. Aunque se prefieren tales ánodos debido a su eficacia incrementada en comparación con los ánodos de plomo convencionales, las condiciones de cortocircuito a menudo pueden crear daños extensos e irreparables a los mismos. Tal problema permanece sin resolver también con el tipo de ánodo avanzado descrito en la solicitud de patente WO2013060786, en la que una malla de titanio revestida con catalizador se inserta dentro de una envoltura que consiste en un material permeable, tal como un separador polimérico poroso o una membrana de intercambio iónico. El daño de los ánodos implica mayores costes de mantenimiento de la planta, pérdida de producción de metal y mayores daños asociados a la posible parada forzada de la planta.

45

Los documentos de la técnica anterior US 2010/258435 A1, WO 2011/123896 A1 y US 2014/209455 A1 divulgan celdas electrolíticas para la fabricación electrolítica en la que sondas o dispositivos detectores se utilizan para medir el flujo de corriente en la celda.

50 Por lo tanto, sería deseable proporcionar una forma de protección de los ánodos de las celdas elementales de un electrolizador en el caso de crecimiento de formaciones dendríticas. También es deseable identificar e informar rápidamente los ánodos individuales de un electrolizador en los que el crecimiento de una o más formaciones dendríticas constituye una amenaza potencial. Dado que las plantas de extracción electrolítica de metales son entornos poco saludables debido a las altas temperaturas y la posible presencia de neblinas ácidas en las cercanías de los electrolizadores, la detección y en particular la señalización de los ánodos individuales afectados por formaciones dendríticas también tiene el propósito de permitir una intervención más rápida por el personal de mantenimiento de la planta, reduciendo su tiempo de residencia dentro de la sala de electrólisis.

55

Sumario de la invención

60

Diversos aspectos de la invención se definen en las reivindicaciones adjuntas. En un aspecto, la invención se refiere a un electrolizador para la extracción electrolítica de metales hecha de una pluralidad de celdas elementales, cada celda comprende un ánodo y un cátodo con una pantalla porosa eléctricamente conductora interpuesta entre ellas, estando provisto el ánodo de una superficie catalítica hacia la reacción de desprendimiento del oxígeno y el cátodo siendo adecuado para la deposición de metal desde un baño electrolítico. La celda comprende además una barra de suspensión anódica eléctricamente conductora, conectada

65

- eléctrica y mecánicamente al ánodo, y una barra de suspensión catódica eléctricamente conductora, conectada eléctrica y mecánicamente al cátodo. Cada celda elemental también comprende un dispositivo adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica que fluye a través de la barra de suspensión anódica correspondiente. El electrolizador también está equipado con una barra colectora anódica, conectada eléctricamente a las barras de suspensión anódica de cada celda y una barra colectora catódica conectada eléctricamente a las barras de suspensión catódica de cada celda. El electrolizador también puede comprender una barra de equilibrio catódico colocada en paralelo y en la proximidad de la barra colectora anódica.
- La pantalla poroso conductor, interpuesta entre el ánodo y el cátodo de la celda elemental es una estructura que puede presentar diferentes grados de compacidad y está hecho de tal manera como para permitir el paso de la solución electrolítica sin interrumpir la conducción iónica entre el cátodo y el ánodo.
- Al llevar a cabo la electrólisis con un diseño electrolizador como se describe anteriormente en esta memoria, las dendritas que se pueden formar en uno o más cátodos de las celdas elementales entran en contacto con la pantalla porosa frente antes de que puedan llegar a la popa de la superficie anódica de modo que su crecimiento se detiene o, en cualquier caso, se ralentiza. Se observó que en caso de que una formación dendrítica entre en contacto con la pantalla porosa, parte del metal producido en la celda se deposita directamente sobre la pantalla como un revestimiento, siempre que la pantalla tenga cierta conductividad eléctrica. En este caso, el conjunto formado por cátodo, dendrita y pantalla porosa, en virtud de la conexión eléctrica existente entre estos elementos, realiza adicionalmente la función del nuevo cátodo de la celda elemental, además se coloca más cerca del ánodo que la original. En esta situación, la menor caída óhmica en el electrolito asociado al espacio reducido entre el nuevo cátodo y el ánodo provoca un aumento en la corriente eléctrica que fluye a través de la barra de suspensión anódica relevante. Se encontró que el grado de este aumento actual se puede usar como una indicación del crecimiento de la dendrita.
- En una realización, la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica que fluye en cada barra de suspensión anódica se puede efectuar en la barra de sí mismo, o en elementos conectados eléctricamente a la misma, por medio de un dispositivo de detección capaces de medir las variaciones de tensión o de temperatura.
- En una realización, la medición de la variación de tensión se efectúa a través de la conexión del dispositivo de detección a la barra colectora anódica relevante en un lado y a la barra de suspensión catódica en el otro lado por medio de un contacto conductor de la electricidad y, opcionalmente, de presión flexible. Esta configuración puede brindar la ventaja de evitar conexiones eléctricas fijas en la barra de suspensión anódica, lo que facilita las operaciones de mantenimiento posteriores de la celda.
- En una realización adicional, la medición de la variación de tensión se efectúa a través de la conexión del dispositivo de detección a la barra de suspensión anódica correspondiente en dos puntos, que se encuentra a una cierta distancia a lo largo del eje mayor de la misma.
- En una realización, la medición de la variación de temperatura se puede efectuar por medio de un dispositivo termosensible, por ejemplo, un termopar. Esta medición puede realizarse, por ejemplo, con el dispositivo termosensible instalado en cada barra de suspensión anódica, preferiblemente en correspondencia con la porción terminal del mismo, o alternativamente en la barra colectora anódica en correspondencia con cada punto de contacto con las barras de suspensión anódicas. El dispositivo termosensible puede estar equipado con un revestimiento resistente a los productos químicos, adecuado para proteger y/o aumentar su aislamiento térmico del entorno circundante.
- En otra realización, la medición de la variación de temperatura se puede efectuar a través del uso de pinturas termocrómicas que cambian su color cuando la temperatura excede un umbral predeterminado. Tales pinturas se aplican en la barra de suspensión anódica o en la barra colectora anódica en correspondencia con el punto de contacto con la barra de suspensión anódica. Esta realización puede tener la ventaja de hacer situaciones potencialmente críticas determinadas por el crecimiento de formaciones dendríticas inmediatamente evidentes para el personal que trabaja dentro de la planta electroquímica, permitiendo también una identificación rápida del electrolizador y del ánodo o ánodos en dicho electrolizador donde ocurren estas situaciones.
- En una realización, cada dispositivo de detección puede conectarse a su propio microprocesador configurado para la comparación entre la medición realizada por el dispositivo y un intervalo de referencia predeterminado; si la medida no cae dentro del intervalo de referencia, el microprocesador puede activar uno o más sistemas de señalización que actúen de forma secuencial o simultánea. El microprocesador y/o el sistema de señalización pueden apagarse durante la operación de extracción del cátodo, por ejemplo, en vista de la recolección del producto. El microprocesador se puede integrar con el sistema de señalización y/o el dispositivo de detección dentro de una sola unidad.
- En una realización, el microprocesador es activado por el proceso de tensión eléctrica, a fin de evitar el uso de baterías lo que requeriría una sustitución periódica. En particular, el microprocesador se puede conectar directamente a la barra colectora anódica y a la barra equilibradora catódica en caso de que el electrolizador esté equipado con la misma. Si el electrolizador no incluye una barra de equilibrio catódica y se desea evitar el cableado

fijo que podría interferir con las operaciones de la planta, el microprocesador dirigido para monitorear una cierta barra de suspensión anódica se puede conectar a la barra colectora anódica y a la barra de suspensión del cátodo adyacente a través de un contacto de presión preferiblemente flexible.

5 En una realización, el microprocesador acciona al menos un sistema de señalización que consta de un diodo emisor de luz que puede ser acoplado a una fibra óptica, ya sea directamente o a través de un dispositivo de acoplamiento óptico. La fibra óptica, opcionalmente forrada con un material polimérico, permite transferir la señal de luz a las porciones terminales de cada barra de suspensión anódica o incluso mejor al exterior del electrolizador, facilitando así su identificación por parte del personal operativo de la planta y permitiendo detectar rápidamente el electrolizador y el ánodo o ánodos correspondientes que presentan valores de corriente directa o indirecta fuera del intervalo de valores predeterminados.

15 En una realización, la pantalla porosa puede estar hecha de telas de carbono de espesor adecuado. En otra realización, la pantalla porosa puede consistir en una malla o lámina perforada hecha de un metal resistente a la corrosión, por ejemplo, titanio, provisto de un recubrimiento catalíticamente inerte frente a la reacción de desprendimiento del oxígeno. En una realización, el revestimiento catalíticamente inerte puede estar basado en estaño, tántalo, niobio o titanio, por ejemplo, en forma de óxidos. En una realización, los ánodos se obtienen a partir de mallas de titanio o láminas expandidas revestidas con un material catalítico. En otra realización más, 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, fijada a un marco y coronada por un separador de partículas.

20 La brecha de superficie óptima porosa de pantalla a ánodo depende de las características de proceso y el tamaño total de la planta. En las plantas utilizadas para verificar la invención, se obtuvieron los mejores rendimientos con celdas que empleaban ánodos y cátodos separados entre 25 y 100 mm y pantallas porosas situadas a una distancia de 1-20 mm de los ánodos enfrentados.

30 En otro aspecto, la invención se refiere a un elemento anódico para las celdas elementales de electrolizadores de extracción electrolítica de metal que comprende un ánodo que tiene una superficie catalítica hacia la reacción de desprendimiento de oxígeno, una pantalla porosa, una barra de suspensión anódica conectada mecánica y eléctricamente al ánodo y un dispositivo adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica que fluye a través de la barra de suspensión del ánodo. El dispositivo adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica puede realizarse como se describe anteriormente y puede conectarse opcionalmente a un microprocesador adecuado para comparar el valor detectado con un intervalo predeterminado de valores y accionar una o más señales de alerta en el caso de que el valor detectado no está comprendido en el intervalo preestablecido. La señal de alerta puede ser acústica, visual, electromagnética o de cualquier otra naturaleza, y puede consistir en una combinación de múltiples señales.

40 En otro aspecto, la invención se refiere a una celda elemental de un electrolizador de extracción electrolítica de metal, que comprende:

- un ánodo con una superficie catalítica hacia la reacción de desprendimiento del oxígeno;
- un cátodo adecuado para la deposición de metal desde un baño electrolítico dispuesto paralelo a dicho ánodo;
- una pantalla porosa interpuesta entre dicho ánodo y dicho cátodo;
- 45 – una barra de suspensión anódica eléctricamente conductora, integral con el ánodo y conectada eléctricamente a la misma;
- un dispositivo adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica que fluye a través de la barra de suspensión anódica;
- una barra de bus anódica, eléctricamente conductiva y conectada eléctricamente a la barra de suspensión anódica.

55 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de cobre a partir de una solución que contiene iones cuprosos y/o cúpricos que comprenden electrólisis de la solución dentro de un electrolizador como se describe anteriormente en esta memoria.

60 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 relativamente a dicho implementaciones particulares de la invención; en particular, los dibujos no están necesariamente dibujados a escala.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra esquemáticamente una celda elemental de un electrolizador para la extracción electrolítica de metal que representa una realización de la invención.

65

La figura 2 muestra esquemáticamente un posible sistema para señalar el crecimiento de formaciones dendríticas en una celda elemental de un electrolizador para la extracción electrolítica de metal que representa otra realización de la invención.

5 Descripción detallada de las realizaciones

La figura 1 muestra esquemáticamente una celda elemental de un electrolizador para la extracción electrolítica de metal que comprende un ánodo (100) y un cátodo (200) adecuado para la deposición de metal desde un baño electrolítico dispuesto paralelo al ánodo, una pantalla porosa (300) interpuesto entre ánodo y cátodo, una barra de suspensión anódica (400) integral con el ánodo y conectada eléctricamente a ella, una barra de suspensión catódica (450), un dispositivo (500) adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica que fluye a través de la barra de suspensión anódica (400), una barra colectora anódica eléctricamente conductora (600) en conexión eléctrica con la barra de suspensión anódica (400). El dispositivo (500) adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica se puede conectar a un microprocesador (700) configurado para comparar la cantidad detectada por el dispositivo (500) con un intervalo predeterminado de valores. El microprocesador (700) está conectado a un sistema de señalización (800) accionado en caso de que la detección proporcione un valor fuera del intervalo de referencia.

La figura 2 muestra un dispositivo (500) adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica conectada a un microprocesador (700) para comparar dicha detección con un intervalo predeterminado de valores. El microprocesador (700) está configurado para activar el sistema de señalización (800) en caso de que la detección proporcione un valor fuera del intervalo de referencia. El sistema de señalización (800) puede consistir en un diodo emisor de luz (801) que emite una señal de luz en caso de accionamiento por un microprocesador (800). La señal del diodo (801) es transportada por una fibra óptica (803), opcionalmente acoplada a un diodo (800) a través de un sistema de acoplamiento óptico (802).

La extremidad de la fibra de la que se emite la señal de la luz (803) se coloca en una posición adecuada, posiblemente fácil de identificar por el personal (900) que funciona en la planta. La descripción anterior no debe ser considerada como limitativa de la invención, que puede usarse de acuerdo con diferentes formas de realización sin apartarse de los alcances de la misma, y cuya extensión está únicamente definida por las reivindicaciones adjuntas.

En toda la descripción y reivindicaciones de la presente solicitud, el término "comprende" y variaciones de los mismos, tales como "que comprende" y "comprendiendo" no pretenden excluir la presencia de otros elementos, componentes o etapas de proceso adicionales.

La descripción de documentos, actos, materiales, dispositivos, artículos y similares se incluye en esta memoria descriptiva únicamente con el propósito de proporcionar un contexto para la presente invención. No se sugiere o representa que alguno o todos estos asuntos formaron parte de la base de la técnica anterior o eran conocimientos generales comunes en el campo relevante para la presente invención antes de la fecha de prioridad de cada reivindicación de esta solicitud.

REIVINDICACIONES

1. Celda elemental de un electrolizador para extracción electrolítica de metal, que comprende:
- 5 - un ánodo con una superficie catalítica hacia la reacción de desprendimiento del oxígeno;
 - un cátodo adecuado para la deposición de metal desde un baño electrolítico dispuesto paralelo a dicho ánodo;
 - una pantalla porosa eléctricamente conductora interpuesta entre dicho ánodo y dicho cátodo;
 - una barra de suspensión anódica eléctricamente conductora, integral con el ánodo y conectada eléctricamente a la misma;
 - 10 - un dispositivo adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica que fluye a través de la barra de suspensión anódica;
 - una barra colectora anódica, eléctricamente conductiva y conectada eléctricamente a la barra de suspensión anódica.
- 15 2. La celda de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho dispositivo adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica incluye medios para la evaluación de una cantidad física seleccionada entre tensión y temperatura.
3. La celda de acuerdo con la reivindicación 2, en la que dichos medios para la evaluación de una cantidad física son un medio para la medición de la temperatura usando una pintura termocrómica o un dispositivo termosensible.
- 20 4. La celda de acuerdo con la reivindicación 3, en la que dicho dispositivo termosensible es un termopar.
5. La celda de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en la que dichos medios para la medición de la temperatura están situados en dicha barra de suspensión anódica en correspondencia con la porción terminal de la misma.
- 25 6. La celda de acuerdo con las reivindicaciones 3 o 4, en la que dichos medios para la medición de la temperatura están situados en dicha barra colectora anódica en correspondencia con los puntos de contacto con la barra de suspensión anódica.
- 30 7. La celda de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además un microprocesador conectado a dicho dispositivo de detección y al menos un sistema de señalización, estando configurado dicho microprocesador para comparar dicha detección de corriente eléctrica con un intervalo de referencia predeterminado, estando configurado al menos un sistema de señalización para ser activado siempre que dicha detección proporcione un valor fuera de dicho intervalo de referencia.
- 35 8. La celda de acuerdo con la reivindicación 7, que comprende, además:
- 40 - una barra de suspensión catódica eléctricamente conductora, integral con el cátodo y conectada eléctricamente a la misma;
 - una barra de equilibrio catódica.
9. La celda de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el suministro de potencia a dicho microprocesador la proporciona la tensión eléctrica del proceso.
- 45 10. La celda de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicha fuente de alimentación se obtiene conectando a dicha barra colectora anódica y a dicha barra de equilibrio catódica.
11. La celda de acuerdo con la reivindicación 9, en la que dicha fuente de alimentación se obtiene por conexión a dicha barra colectora anódica y por contacto de presión con dicha barra de suspensión catódica.
- 50 12. La celda de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en la que dicho sistema de señalización comprende un diodo emisor de luz accionado por dicho microprocesador, estando dicho diodo emisor de luz preferiblemente conectado a una fibra óptica.
- 55 13. Electrolizador para la extracción primaria de metal de un baño electrolítico que comprende una laminación de celdas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en conexión eléctrica mutua.
14. Procedimiento para obtener 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 13.
- 60 15. Elemento anódico para celdas de extracción electrolítica metálica que comprende un ánodo que tiene al menos una superficie catalítica hacia la reacción de desprendimiento de oxígeno, al menos una pantalla porosa eléctricamente conductora, una barra de suspensión anódica conectada mecánica y eléctricamente al ánodo y un dispositivo adecuado para la detección directa o indirecta de la corriente eléctrica que fluye a través de dicha barra de suspensión anódica.
- 65

