



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 694 143

61 Int. Cl.:

C25B 11/04 (2006.01) C25C 1/12 (2006.01) C25C 7/02 (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 09.03.2006 E 15152488 (1)
 Fecha y número de publicación de la concesión europea: 01.08.2018 EP 2886680

(54) Título: Placas electrolíticas de acero inoxidable

(30) Prioridad:

09.03.2005 AU 2005901127

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 18.12.2018

(73) Titular/es:

XSTRATA QUEENSLAND LIMITED (100.0%) Riverside Centre, Level 9, 123 Eagle Street Brisbane, Queensland 4000, AU

(72) Inventor/es:

WEBB, WAYNE KEITH

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Placas electrolíticas de acero inoxidable

Solicitudes relacionadas

La presente solicitud internacional PCT reivindica prioridad de la solicitud de patente provisional australiana Nº 2005901127, presentada el 9 de marzo de 2005, que se incorpora en el presente documento como referencia. La solicitud de patente de Estados Unidos Nº 11/281.686, presentada el 16 de noviembre de 2005, también reivindica el beneficio del documento AU 2005901127.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a placas electrolíticas y, en particular, a placas de cátodo sustancialmente permanentes adecuadas para su uso en la recuperación electrolítica de metales.

La invención se ha desarrollado principalmente como una placa de cátodo de acero inoxidable sustancialmente permanente adecuada para su uso en la extracción electrolítica de cátodos de cobre. La adherencia operativa de una electrodeposición se potencia por las características del acabado superficial del cátodo; este desarrollo se describirá en lo sucesivo con referencia a la presente solicitud. Sin embargo, se apreciará que la invención no se limita a este campo de uso particular.

Antecedentes de la invención

15

35

40

45

50

Cualquier discusión del estado de la técnica en toda la memoria descriptiva no se debe considerar de ninguna forma como una admisión de que dicho estado de la técnica sea ampliamente conocido o forme parte del conocimiento general común en el campo.

El refinado electrolítico de cobre incluye disolver electrolíticamente cobre de ánodos impuros de aproximadamente 99,7 % de Cu, y entonces recubrir en baño selectivamente el cobre disuelto en forma pura sobre un cátodo. Esta reacción ocurre en una celda que contiene un electrolito, que es sustancialmente una mezcla de sulfato de cobre y ácido sulfúrico.

Existen diversos procesos y aparatos para el refinado electrolítico de metal. Para la extracción electrolítica de cobre, la mejor práctica de la industria actual es hacia la producción y el uso de placas de cátodo de acero inoxidable "permanente". Dicha práctica se basa en gran medida en el trabajo original (y patentes) de Jim Perry, *et al.* de Mount Isa Mines, Queensland, Australia. Dichas técnicas se conocen genéricamente en la industria como la tecnología ISA PROCESS®.

La tecnología ISA PROCESS® (también ISA PROCESS 2000™) es una marca registrada de Mount Isa Mines 30 Limited y ha sido autorizada en Australia, Austria, Bélgica, Canadá, Chile, China, Chipre, Egipto, Inglaterra, Alemania, India, Indonesia, Irán, Japón, Myanmar, México, Perú, Rusia, Sudáfrica, España, Suecia, Tailandia y EE.UU.

En este proceso, se sumergen las placas madre de cátodo de acero inoxidable en un baño electrolítico con ánodos de cobre. La aplicación de una corriente eléctrica provoca que el metal base sin refinar del ánodo se disuelva en el baño electrolítico y posteriormente se deposite en una forma refinada sobre una hoja de cátodo de la placa madre. El cobre electrolíticamente depositado se desprende entonces de la hoja flexionando primero la placa de cátodo para provocar que al menos parte del depósito de cobre se separe de la misma, y luego extrayendo con una cuña o chorreando con gas el resto del cobre de la hoja.

Dicha extracción se realiza usando hojas de tipo cuchilla o cuñas con borde en cuchilla insertadas entre la hoja de acero y el cobre depositado en el borde superior del cobre. Alternativamente, la extracción se puede realizar pasando automáticamente los cátodos cargados de cobre a través de una estación de martilleo en la que el cobre depositado se golpea rápidamente cerca de su borde superior desde ambos lados. Esto desprende el borde superior de cobre y entonces la extracción se acaba dirigiendo una o más corrientes de aire hacia el minúsculo espacio entre el acero y el borde superior desprendido del cobre. Sin embargo, la extracción se efectúa más preferentemente mediante el aparato de flexión desarrollado por los solicitantes y patentado como la patente australiana Nº AU 712.612, o mediante el método relacionado (patente de Estados Unidos Nº US 4.840.710).

La placa madre de cátodo generalmente consiste en una hoja de acero inoxidable, y una barra de suspensión conectada al borde superior de la hoja para sujetar y soportar el cátodo en el baño electrolítico.

ISA PROCESS® emplea un sistema de múltiples celdas, dispuestas en serie para formar secciones prácticas. En las celdas, los electrodos, el cobre anódico y los cátodos se conectan en paralelo.

Como una alternativa a ISA PROCESS®, otra metodología es el uso de láminas de inicio de cobre de mayor pureza, como sustrato de cátodo sobre el que se electrodeposita el cobre. Estas láminas de inicio se producen en celdas

electrolíticas especiales por una electrodeposición de 24 horas de cobre sobre cualquiera de piezas en bruto de cobre o de titanio laminadas en duro.

La preparación de la lámina de inicio incluye el lavado, alisado y refuerzo de la lámina. Las láminas se suspenden entonces de barras de suspensión de cobre laminado por bucles unidos de tiras de cobre.

La diferencia fundamental entre ISA PROCESS® y la tecnología convencional de láminas de inicio es que ISA PROCESS® usa una pieza en bruto de cátodo reutilizable 'permanente' en lugar de una lámina de inicio de cobre no reutilizable.

10

15

25

30

35

40

45

55

El elemento clave de la tecnología es el diseño patentado de la placa de cátodo ISA PROCESS®. La propia placa se fabrica de acero inoxidable "316L", soldada a una barra de suspensión de sección rectangular hueca de acero inoxidable. La barra de suspensión se encapsula con cobre electrolíticamente recubierto en baño para la conductividad eléctrica y la resistencia a la corrosión.

El acero inoxidable es un metal basado en hierro que contiene niveles muy bajos de carbono (en comparación con el acero dulce) y diversos niveles de cromo. El cromo se combina con oxígeno para formar una película superficial adherente que resiste a la oxidación. El acero inoxidable 316L de la placa de cátodo ISA PROCESS® tiene una composición aproximada de: <0,03 % de carbono, 16-18,5 % de cromo, 10-14 % de níquel, 2-3 % de molibdeno, <2 % de manganeso, <1 % de silicio, <0,045 % de fósforo, <0,03 % de azufre y el resto hierro.

El 316L austenítico es la calidad estándar para rodamientos de molibdeno. El molibdeno proporciona a 316L excelentes propiedades globales de resistencia a la corrosión, particularmente mayor resistencia a la corrosión por picaduras y por fisuras en entornos ácidos.

Sin embargo, la selección apropiada del acero no garantiza, por sí misma, el éxito. Las características de adherencia superficial deseadas de una placa de cátodo son que proporcione una tenacidad de unión suficiente entre la hoja de acero y el cobre depositado encima para evitar que el cobre se pele o desplome del acero voluntariamente.

Para este fin, al acero inoxidable 316L se le proporciona el acabado superficial "2B". El acabado 2B tiene brillo intermedio y mate, siendo una superficie gris plateada semi-brillante producida por laminado en frío, recocido y descascarillado, y luego laminado final ligeramente con rodillos pulidos. El resultado es una superficie gris semi-brillante que se denomina "laminado de temple" o "2B" ("B" = brillante) y tiene un índice de aspereza superficial (Ra) de entre 0,1 y 0,5 µm. El acero 2B se usa frecuentemente para equipos de proceso dentro de la industria alimentaria cuando se requiere una superficie que sea fácil de mantener limpia.

La suavidad y reflectividad de la superficie mejoran a medida que el material se lamina a tamaños cada vez más delgados. Cualquier temple que se necesite hacer para efectuar la reducción requerida del calibre, y el temple final, se efectúa en una atmósfera inerte muy estrechamente controlada. Por tanto, sustancialmente no ocurre oxidación o descascarillado de la superficie y no existe necesidad de decapado y pasivado adicionales.

Como se usa en ISA PROCESS®, la hoja de acero 316L con acabado 2B tiene 3,25 mm de espesor, que se suelda a una barra de suspensión de sección hueca de acero inoxidable (publicación de patente internacional número WO 03/062497; publicación de patente de EE.UU. Nº US 2005126906). Para mejorar la conductividad eléctrica, la barra de suspensión se encapsula con un recubrimiento de cobre recubierto electrolíticamente en baño de 2,5 mm. Los bordes verticales (patente australiana Nº AU 646.450) se marcan con tiras de borde de plástico (solicitud de patente internacional número PCT/AU00/00668) para evitar que el cátodo de cobre crezca alrededor de los bordes. El borde inferior se oculta con una delgada película de cera que, aunque evita que el cobre envuelva la placa, no proporciona un saliente para recoger la caída de fangos anódicos, que de otro modo contaminarían el cobre del cátodo.

Debido a que la fabricación y el cambio de láminas de inicio es cada vez más caro, las refinerías que operan a través de estos medios generalmente operan dos ciclos de cátodo por ciclo de ánodo, concretamente, cada uno de los cátodos de lámina de inicio se recubren en baño generalmente con cobre metálico durante 12 a 14 días antes de retirarlos; a continuación, se inserta una segunda lámina de inicio entre los ánodos. Por consiguiente, el ciclo del ánodo es generalmente del orden de 24 a 28 días. Al final del ciclo del cátodo, se retira el desecho del ánodo, se lava y se devuelve a la instalación de fundición para la fusión y la refundición en ánodos para ciclos adicionales de refinado electrolítico.

Aunque la tecnología de cátodo ISA PROCESS® se puede adaptar a tiempos de cátodos variables desde 5 hasta 14 días, generalmente se considera ideal un ciclo de cátodo de 7 días, ya que encaja con el horario de trabajo semanal y semanas de trabajo más cortas.

El ciclo más corto tiene numerosos beneficios para la calidad del cátodo. Cuando se extrae, una única placa de cátodo produce dos láminas individuales de cobre de cátodo puro. Esta tecnología de cátodo ha conducido a importantes avances en los sistemas de manipulación de electrodos de depósitos de cobre. Las placas de cátodo de acero inoxidable ofrecen precisión en la rectitud y la verticalidad de la placa de cátodo de acero inoxidable en comparación con la lámina de inicio delgada alternativa. El cátodo de acero inoxidable permanente tiene menos

posibilidades de atrapar los lodos descendentes y otras impurezas en el depósito del cátodo durante la electrólisis. En resumen, el uso de cátodos de acero inoxidable permanentes permite obtener eficiencias en los procesos que, de lo contrario, serian inalcanzables empleando láminas de inicio.

Además, el uso de una placa de cátodo de acero inoxidable mejora la eficiencia de corriente ya que se producen menos cortocircuitos y, por lo tanto, se forman menos nodulaciones de cobre. La calidad del cátodo también se mejoró mediante la eliminación de bucles de láminas de inicio.

La calidad química del cátodo es muy importante con las exigencias cada vez más estrictas (superiores a grado A de LME) que se imponen a los productores de varillas de cobre por cajones de alambre fino. Dichas exigencias de calidad deben comenzar necesariamente en la fuente de producción de cobre - las propias refinerías de cobre catódico.

A pesar de que los principales beneficios de ISA PROCESS® se han dado en las refinerías, se han obtenido beneficios secundarios tangibles para el usuario final, que obtiene un producto más consistente de mayor calidad. La intensidad del refino aumentó en gran medida por los beneficios del cátodo de acero inoxidable permanente. Se podría reducir el espacio entre electrodos entre el par ánodo/cátodo, aumentando de este modo el área activa para la electrólisis por unidad de longitud de celda.

En consecuencia, se puede aumentar la densidad de corriente eléctrica para la electrólisis, y actualmente, las refinerías de ISA PROCESS® operan a aproximadamente 330 A/m², mientras que las refinerías de lámina de inicio convencionales normalmente operan a aproximadamente 240 A/m².

El inventario de cobre en el proceso es una consideración importante en una operación de refinería. En combinación, las diversas eficiencias de ISA PROCESS® aludidas anteriormente pueden reducir el cobre en el proceso del orden de 12 % - un resultado enormemente significativo.

En el documento "Database CA [Online] Chemical Abstracts Service, Columbus, Ohio, US; Urda-Kiel, M. et al.: "Nucleation and initial stages of growth of copper electrodeposited on anodized 304 stainless steel" se enseña el uso de la placa de acero inoxidable como lámina de inicio de cátodo para el depósito de cobre. Se enseña una relación entre la rugosidad y la adhesión de láminas de electrodo en el documento US 2 646 391 A. El documento US 3 883 411 A enseña la electrodeposición de depósitos de níquel sobre piezas en bruto de cátodo permanente. El documento WO 03/093538 A1 desvela una placa inoxidable 316L.

Objeto de la invención

10

15

25

30

50

Es un objeto de la presente invención vencer o mejorar al menos una de las desventajas del estado de la técnica, o proporcionar una alternativa útil.

Es un objeto de la invención en una forma preferida proporcionar una placa de cátodo de acero inoxidable dúplex sustancialmente permanente y/o de grado 304 adecuada para su uso en el refino electrolítico y/o extracción electrolítica de cátodos de cobre.

Es un objeto adicional de la presente invención en otra forma preferida proporcionar un método de producción de una placa electrolítica de acero dúplex adecuado para la electrodeposición y adherencia de un metal encima, y un método de producción de una placa electrolítica de acero de grado 304 adecuado para la electrodeposición y adherencia de un metal encima.

Divulgación de la invención

Se proporciona una placa electrolítica sustancialmente permanente y/o reutilizable adecuada como un sustrato para la electrodeposición de un metal, teniendo dicha placa al menos una superficie para la electrodeposición de dicho metal encima con un acabado superficial mejorado, teniendo dicha superficie una rugosidad superficial para producir la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa de un electrodepósito y su posterior manipulación, siendo dicha adhesión insuficientemente fuerte para prevenir la separación mecánica de dicho electrodepósito de la superficie, estando dicha placa al menos parcialmente comprendida de acero de "grado 304", en la que dicho acabado modificado es un acabado pulido definido por una rugosidad superficial Ra dentro del intervalo 0,6 a 2,5 µm.

Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una placa electrolítica adecuada como sustrato para la electrodeposición de un metal, estando dicha placa al menos parcialmente comprendida de acero de "grado 304".

En una realización, la placa electrolítica es sustancialmente permanente y/o reutilizable, por ejemplo, una placa madre de cátodo.

Preferentemente, el acero de grado 304 se caracteriza sustancialmente por una composición que incluye aproximadamente: <0,8 % de C; 17,5-20 % de Cr; 8-11 % de Ni; <2 % de Mn; <1 % de Si; <0,045 % de P; <0,03 % de S; el resto Fe.

En otra realización, el acero inoxidable de grado 304 se prepara con un acabado 2B.

5

En realizaciones del primer y segundo aspectos, la(s) superficie(s) de la placa electrolítica se modifica(n) para conferir sobre la placa características de adhesión predeterminadas. Se debe considerar que el término "características de adhesión predeterminadas" significa que una superficie sobre la que se busca la electrodeposición de metal tiene su rugosidad superficial modificada para producir la adherencia necesaria para permitir la adherencia operativa de un electrodepósito y su posterior manipulación, siendo la adherencia insuficientemente fuerte para impedir la separación mecánica del electrodepósito de la superficie modificada.

En una realización preferida, la placa electrolítica es un cátodo y la electrodeposición es de cobre, ya sea por refinado electrolítico o extracción electrolítica.

- 10 En otra realización, un acabado superficial pulido confiere sobre la placa características de adhesión predeterminadas. Preferentemente, el acabado superficial pulido es una superficie de recubrimiento en baño a la que se ha modificado su rugosidad para producir la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa de un metal electrodepositado y su posterior manipulación, sin embargo, insuficiente para impedir la separación mecánica del metal electrodepositado de la superficie modificada.
- 15 En una realización, el acabado modificado se define por una rugosidad superficial R<sub>a</sub> normalmente dentro del intervalo aproximado 0.6 a 2.5 μm.
  - En una realización particularmente preferida, el acabado pulido se define por una rugosidad superficial  $R_a$  normalmente dentro del intervalo aproximado 0,6 a 1,2  $\mu$ m.
- Preferentemente, el acabado pulido se puede aplicar mediante dispositivos tales como herramientas de desbarbado, amoladoras angulares, máquinas de lijado eléctricas o de accionamiento neumático, o una combinación de las mismas.
  - En otra realización, se forman una o más cavidades en la superficie de la placa, para así conferir sobre la placa las características de adhesión predeterminadas.
- En una realización, al menos algunas de las cavidades se extienden completamente a través de la profundidad de la placa, mientras que, en una realización alternativa, al menos algunas de las cavidades se extienden solo parcialmente a través de la profundidad de la placa.
  - En otra realización, las cavidades se separan de la línea superior de la deposición de metal electrodepositado de manera que el metal depositado encima de la cavidad más superior es relativamente fácil de retirar y el metal depositado en el nivel de la cavidad superior o por debajo de la misma es relativamente difícil de retirar.
- Preferentemente, las cavidades están situadas sustancialmente a 15 a 20 cm desde la parte superior de la placa, para así facilitar la formación de una parte metálica superior relativamente fácil de retirar y una parte metálica inferior relativamente difícil de retirar.
  - En una realización, el metal electrodepositado se puede retirar mediante un aparato de flexión acuñando primero entre la parte metálica superior y la placa.
- En otra realización, en la superficie de la placa se forman una o más partes de ranura para así conferir sobre la placa las características de adhesión predeterminadas. Las partes de ranura pueden ser sustancialmente de cualquier forma u orientación sobre la superficie de la placa, pero preferentemente son no horizontales debido a la limitación de ranura en V junto con el hecho de que el aparato de separación extrae el metal electrodepositado de arriba a abajo.
- 40 En otra realización, sobre la superficie de la placa están situadas una o más partes salientes, para conferir así sobre la placa las características de adhesión predeterminadas. Las partes salientes pueden ser sustancialmente de cualquier forma u orientación sobre la superficie de la placa. La(s) parte(s) saliente(s) sustancialmente horizontal(es), proporciona(n) mayor adherencia operativa, con la consiguiente compensación de que puede acumularse más lodo anódico sobre la(s) misma(s), comprometiéndose así la pureza de la electrodeposición.
- 45 En otra realización, la superficie de la placa se graba, para conferir así sobre la placa las características de adhesión predeterminadas. Preferentemente, el grabado se realiza por medios electroquímicos.
  - En otras realizaciones, la placa incluye tecnología de esquinas recortadas y/o tecnología de ranuras en V, para facilitar así la extracción del electrodepósito de la misma.
- Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un método de electrodeposición de un metal sobre una placa electrolítica según el primer aspecto y/o el segundo aspecto.

Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un método de producción de una placa electrolítica de acero dúplex adecuado para la electrodeposición y la adherencia de metales sobre la misma, incluyendo dicho método:

modificar la superficie de una placa de acero dúplex para obtener una superficie de recubrimiento en baño con rugosidad superficial modificada para producir la adhesión necesaria para permitir una adherencia operativa de un depósito de metal electrolítico y su posterior manipulación, siendo dicha adherencia lo insuficientemente fuerte

La tecnología de cátodo reutilizable empleada actualmente adolece de la desventaja del prohibitivo coste de las materias primas asociadas a ésta. Por consiguiente, el alcance para el uso de cátodos reutilizables es estrecho. Se ha descubierto de manera sorprendente que la combinación de nuevos materiales y un acabado superficial gestionado puede permitir ahorros tanto en la cantidad como en el coste de las materias primas utilizadas en la fabricación del cátodo. Las reducciones de coste, a su vez, pueden aumentar el alcance del mercado de cátodos reutilizables y puede existir el potencial de extender esto a la electrodeposición de otros metales.

Existe una oportunidad para el desarrollo de una placa de cátodo "permanente" alternativa viable. Desafortunadamente, dicho material no ha sido fácilmente inminente, debido al menos en parte a los problemas duales de proporcionar una placa de cátodo que simultáneamente presente:

1. Resistencia a la corrosión suficiente en el medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CuSO<sub>4</sub> fuertemente ácido; y

10

15

35

50

- 2. Adherencia de contacto operativa suficiente del depósito de cobre para permitir el transporte seguro de los electrodos recubiertos en baño hasta las máquinas de manipulación de electrodos, en las que la adherencia debe permitir la fácil separación por medios físicos del depósito sin daño químico o físico a la hoja del cátodo.
- Por consiguiente, existe la necesidad de materiales alternativos que presenten las anteriores características, para producir una placa de cátodo económicamente más viable. Se ha considerado el uso de aceros inoxidables austeníticos con menor contenido en níquel, al igual que el uso de aceros no austeníticos. Sin embargo, el uso de aceros dúplex de bajo contenido en níquel se consideró una placa de cátodo alternativa viable, en caso de que estuviera disponible en un acabado apropiado.
- El tipo de acero inoxidable más ampliamente usado es el acero inoxidable 'Austenítico'. Una estructura de acero "totalmente austenítico" tiene un contenido de níquel de al menos 7 %, lo que le da ductilidad, una gran escala de temperatura de trabajo, propiedades no magnéticas y buena soldabilidad. La gama de aplicaciones del acero inoxidable austenítico incluye artículos para el hogar, recipientes, tuberías y receptáculos industriales, fachadas arquitectónicas y estructuras de construcción.
- 30 El acero inoxidable 'ferrítico' tiene propiedades similares a las de acero dulce, pero con mejor resistencia a la corrosión. El más común de estos aceros incluye entre 12 y 17 % de cromo, usándose principalmente 12 % en aplicaciones estructurales y 17 % en artículos para el hogar, calderas, lavadoras y arquitectura de interiores.
  - El acero 'dúplex' tiene una estructura de dos fases de proporciones casi iguales de austenita y ferrita. La estructura dúplex ofrece tanto resistencia como ductilidad. Los aceros dúplex se usan principalmente en la industria petroquímica, del papel, la pulpa y de construcción naval. Se pueden usar diversas combinaciones de elementos de aleación para obtener este estado ferrítico/austenítico. La composición de los aceros dúplex más comunes está dentro de los límites: 22-26 % de Cr; 4-7 % de Ni; 0-3 % de Mo; con una pequeña cantidad de nitrógeno (0,1-0,3 %) para estabilizar la austenita. Un acero inoxidable dúplex comercial adecuado contiene aproximadamente 1,5 % de Ni; 21,5 % de Cr; 5 % de Mn; y 0,2 % de N.
- 40 Como se ha mencionado anteriormente, el conocimiento generalmente aceptado dentro de la industria del refinado electrolítico es que el acabado 2B es necesario en una placa de cátodo si se va a adherir suficientemente un metal electrodepositado a la misma. Aunque parte de los aceros inoxidables dúplex disponibles presentan resistencia a la corrosión de acuerdo con los requisitos de la industria de refinado electrolítico, estos materiales no están disponibles en un acabado 2B.
- Como el acabado 2B no se puede conferir sobre acero dúplex por fabricación, se pensó una alternativa viable para imitar sus características de adhesión superficial, concretamente, la producción de un acabado "similar a 2B " por pulido y/o cepillado de la superficie del acero dúplex.
  - Contrariamente al conocimiento aceptado que requiere un acabado 2B, los solicitantes han descubierto sorprendentemente que cuando se usa acero dúplex "tal cual" en una placa de cátodo para la extracción electrolítica de cobre, entonces la adherencia operativa del depósito a la placa es aceptablemente rápida como para permitir la posterior manipulación necesaria.

Sin embargo, se han desarrollado dos modificaciones adicionales dentro del alcance de la presente invención de manera que se amplíe la eficacia de las placas de cátodo de acero dúplex.

En primer lugar, a la superficie del cátodo se puede aplicar un "bloqueo físico", tal como salientes, ranuras y/u orificios. Los salientes y/o ranuras pueden ser horizontales, verticales, diagonales o cualquier combinación de los mismos a través de una o más superficies del cátodo. Opcionalmente, el (los) saliente(s) y/o ranura(s) se puede(n) disponer sustancialmente horizontal(es) a través de la anchura de la parte del pie tanto de la cara anterior como posterior del cátodo. El (Los) saliente(s) y/o ranura(s) sirve(n) para evitar el "enrollado" de un depósito de cobre de extracción electrolítica proporcionando una superficie contra la que un depósito sólido no pueda "deslizar" por gravedad. Sin embargo, un saliente sustancialmente horizontal adolece del problema mencionado anteriormente de proporcionar una superficie sobre la que puede acumularse lodo anódico, y una ranura sustancialmente horizontal confiere una limitación de ranuras en V sobre la superficie del cátodo.

- Preferentemente, la(s) ranura(s) se dispone(n) sustancialmente verticalmente a lo largo de sustancialmente la longitud de la placa. Esta preferencia surge del modo de funcionamiento normal del dispositivo de retirada de flexión ISA PROCESS®, que funciona de arriba a abajo. En caso de que las ranuras se dispongan horizontalmente, entonces la limitación de ranuras en V resultante puede provocar que el metal electrodepositado retirado de la superficie se fracture alrededor de la ranura.
- Similarmente, la colocación de uno o más orificios en la(s) superficie(s) de la placa de cátodo permite que el cobre recubra en baño el interior de los orificios, proporcionando así una mejor adherencia al cátodo. El (Los) orificio(s) se puede(n) extender total o parcialmente a través de la profundidad/anchura de la placa, y preferentemente están situados 15-20 cm desde la parte superior de la placa para permitir la deposición de una parte revestida en baño superior por encima del orificio más superior, y una parte revestida en baño inferior en el nivel del orificio más superior y por debajo del mismo.

La parte chapada superior será relativamente fácil de retirar, ya que su adhesión a la placa no se potencia con respecto a la placa no perforada. Sin embargo, la parte recubierta en baño inferior será relativamente difícil de retirar ya que la mayor adherencia operativa provocada por el recubrimiento en baño metálico dentro de una o más cavidades potencia la adherencia operativa. Por consiguiente, el dispositivo de retirada, que funciona de arriba a abajo sobre la superficie de la placa electrolítica, hace cuña entre la parte recubierta en baño superior y la propia placa para facilitar más la retirada posterior de la parte recubierta en baño inferior.

25

30

50

55

La placa queda sujeta y flexionada en la primera etapa de retirada del depósito de cobre. Preferentemente, un depósito formado dentro de un orificio y la adherencia proporcionada por éste puede romperse con una máquina. Por consiguiente, el tamaño/número/colocación/profundidad óptimo de los orificios puede variar según la escala, duración del ciclo del cátodo y el metal que se refina.

Un segundo medio para proporcionar mejor adherencia operativa es grabar electroquímicamente la superficie del cátodo para crear una superficie grabada a la que pueda adherirse mejor un depósito de cobre de extracción electrolítica. Dicho grabado electroquímico debe retener, sin embargo, la verticalidad sustancial de la placa de acero inoxidable de manera que a partir de ésta todavía pueda producirse una hoja de cobre sustancialmente plana.

35 Una ventaja obvia de las placas de cátodo de acero dúplex se confirma en el coste. El acero dúplex es generalmente más barato que el acero 316L. Además, el acero dúplex es mucho más fuerte que el acero 316L usado actualmente en placas de cátodo, que significa que las placas de cátodo dúplex previsiblemente podrán producirse más delgadas, sin comprometer su funcionalidad esencial. Necesariamente una placa debe ser lo suficientemente fuerte como para someterse a una flexión de separación del electrodepósito desde la superficie del cátodo. Mientras que 40 las placas de cátodo 316L tienen normalmente un espesor del orden de 3,25 mm, el acero dúplex es, en principio, lo suficientemente fuerte como para sostener una placa de cátodo de un espesor de aproximadamente 1 mm. Sin embargo, la colocación selectiva de salientes, ranuras y/u orificios sobre la(s) superficie(s) de la placa de cátodo significa que dichas placas tienen un espesor preferentemente del orden de entre 2,0 y 2,25 mm. Independientemente, con los precios actuales, un cátodo de acero inoxidable dúplex de 2,25 mm de espesor 45 representa un ahorro de coste significativo adicional respecto a la placa de cátodo 316L de 3,25 mm de espesor funcionalmente equivalente. No se debe subestimar la importancia de este ahorro en términos de eficiencia económica de refinerías electrolíticas a escala industrial.

Un mercado adicional para la placa de cátodo de acero inoxidable dúplex es como una lámina de inicio. Se ha descrito anteriormente la tecnología de láminas de inicio, y las ventajas de obtener una lámina de inicio de acero dúplex apropiada se manifiestan tanto en los costes como en las eficiencias de proceso.

Un desarrollo adicional dentro del alcance de la presente invención ha sido el uso de un acero "304" de menor calidad como la placa de cátodo. El acero de grado 304 tiene una composición típica de: <0,8 % de C; 17,5-20 % de Cr; 8-11 % de Ni; <2 % de Mn; <1 % de Si; 0,045 % de P; <0,03 % de S; y el resto en Fe.

304 es el acero inoxidable más versátil y ampliamente usado. La estructura austenítica equilibrada del 304 permite embutirlo severamente sin recocido intermedio, lo que ha hecho que esta calidad sea dominante en la fabricación de piezas inoxidables embutidas tales como fregaderos, piezas huecas y cacerolas. La grado 304 se forma fácilmente por doblado o enrollado en una variedad de componentes para aplicaciones en campos industriales, arquitectónicos y de transporte. La estructura austenítica también le da al 304 una excelente tenacidad.

El acero de grado 304 ha sufrido, sin embargo, el estigma de ser considerado demasiado susceptible a la corrosión como para ser eficaz como placa de cátodo. Está sujeto a corrosión por picaduras y por fisuras en entornos de cloruro templado; se considera resistente al agua potable con cloruros de hasta aproximadamente 200 mg/l a temperatura ambiente, reduciéndose a aproximadamente 150 mg/l a 60 °C. Por estos motivos, el acero de grado 304 ha sido ignorado en gran medida como potencial placa de cátodo sustancialmente permanente.

Sin embargo, el acero de grado 304 se puede producir en un acabado 2B, y los solicitantes han descubierto sorprendentemente que las placas de cátodo con acabado 2B realizadas en acero 304 hasta un espesor de 3,0-3,25 mm son inesperadamente eficaces cuando se usan en la extracción electrolítica de cobre.

Los solicitantes han desarrollado un acabado pulido o desbarbado, adecuado para producir adherencia operativa suficiente de un depósito de cobre de extracción electrolítica, y aún así permitir la separación inmediata del depósito con maquinaria de retirada de cátodo ISA PROCESS® ahora convencional.

El acero inoxidable se puede "pulir" antes o después del montaje en una configuración de cátodo. Por consiguiente, el equipo usado en cada caso será diferente. Lo principal es utilizar una de las herramientas comerciales disponibles para desbastar o pulir metales. Éstas pueden ser herramientas de desbarbado, amoladoras angulares, máquinas de lijado eléctricas o de accionamiento neumático, etc. La elección de los medios de pulido y la selección de la velocidad del dispositivo utilizado es crucial para obtener el acabado correcto de la superficie de recubrimiento en baño del diseño del cátodo previsto.

Otro desarrollo previsible dentro del alcance de la presente invención es la aplicación de la tecnología de cátodo de esquinas recortadas a la(s) placa(s) de cátodo(s) dúplex y/o de grado 304. La tecnología de cátodo de esquinas recortadas se desvela en la solicitud de patente internacional de los solicitantes Nº PCT/AU2004/000565. La periferia lateral y la periferia inferior de la hoja del cátodo terminan cerca de las respectivas periferias inferior y lateral con partes de borde de esquina que se extienden entre y que conectan extremos opuestos del borde inferior a los respectivos bordes laterales.

Además, se prevé que las placas de cátodo dúplex y/o de grado 304 de la presente invención se puedan utilizar conjuntamente con la tecnología de ranuras en V. Las partes del borde inferior y/o del borde de esquina de la placa de cátodo incluyen una ranura tal como una ranura en V para ayudar en la separación del cobre de la hoja del cátodo en dos láminas separadas.

Breve descripción de los dibujos

5

15

20

35

40

45

50

A continuación, se describirá una realización preferida de la invención, solamente a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos en los que:

La Figura 1 es una vista frontal de una placa electrolítica según una realización de la presente invención, que muestra una pluralidad de cavidades dentro de la superficie frontal de la placa para aumentar la adherencia operativa de un electrodepósito;

la Figura 2 es una vista en sección tomada en la línea 2-2 de la Figura 1, que muestra las cavidades que se extienden por toda la profundidad de la placa electrolítica;

la Figura 3 es una vista frontal de una placa electrolítica según otra realización de la presente invención, que muestra una parte de una ranura horizontal que se extiende sustancialmente a través de la anchura de la placa;

la Figura 4 es una vista en sección tomada en la línea 4-4 de la Figura 3, que muestra la profundidad relativa a la que se puede formar la parte de la ranura;

la Figura 5 es una vista frontal de una placa electrolítica según otra realización de la presente invención, que muestra una parte saliente horizontal que se extiende sustancialmente a través de la anchura de la parte del pie de la placa;

la Figura 6 es una vista lateral de la placa electrolítica mostrada en la Figura 5, que muestra la parte saliente que se extiende tanto a la cara delantera como trasera de la placa;

la Figura 7 es una vista frontal de una realización particularmente preferida de la presente invención, que incorpora la realización mostrada en las Figuras 1 y 2 con tecnología de esquinas recortadas;

la Figura 8 es una vista lateral ampliada de la parte de pie de otra realización particularmente preferida de la presente invención, que incorpora tecnología de ranuras en V; y

la Figura 9 es una fotografía de una placa de ensayo fabricada según la presente invención.

Realización preferida de la invención

Haciendo referencia a los dibujos, la placa electrolítica 1 adecuada como sustrato para la electrodeposición de un metal 2 está compuesta de acero inoxidable dúplex o acero de grado 304.

Si se requiere una placa electrolítica de acero inoxidable dúplex, el acero apropiado es un acero con bajo contenido en níquel y/o bajo contenido en molibdeno con respecto a un acero inoxidable 316L y la placa es adecuada para su uso como pieza en bruto de cátodo de lámina de inicio.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Si se requiere una placa electrolítica de acero de grado 304, la placa es sustancialmente permanente y/o reutilizable. En una realización particularmente preferida, el acero de grado 304 se prepara con un acabado 2B.

Si el acero dúplex o bien de grado 304 es suficiente, la(s) superficie(s) de la placa electrolítica 1 se modifica(n) para conferir sobre la placa unas "características de adhesión predeterminadas". Se debe entender que este término significa que se ha modificado la rugosidad superficial de la superficie 3 de la placa electrolítica 1 sobre la que se busca la electrodeposición del metal 2 para producir la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa del metal electrodepositado 2 y su posterior manipulación, siendo la adherencia insuficientemente fuerte para evitar la separación mecánica de la electrodeposición 2 de la superficie modificada 3.

En una realización particularmente preferida, la placa electrolítica 1 es un cátodo y el metal electrodepositado 2 es cobre de extracción electrolítica.

Un medio de conferir las buscadas características de adhesión predeterminadas al cátodo 1 es a modo de un acabado superficial pulido. El acabado superficial pulido es una superficie chapada 3 a la que se ha modificado su rugosidad superficial para producir la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa del depósito de cobre de extracción electrolítica 2 y su posterior manipulación, aún insuficiente para impedir la separación mecánica del cobre de extracción electrolítica de la superficie modificada 3. El acabado pulido se define por una rugosidad superficial R<sub>a</sub> normalmente dentro del intervalo aproximado 0,6 a 2,5 µm, y más preferentemente dentro del intervalo aproximado 0,6 a 1,2 µm. Dispositivos tales como herramientas de desbarbado, amoladoras angulares, máquinas de lijado eléctricas o de accionamiento neumático, o una combinación de las mismas, pueden aplicar el acabado pulido.

Haciendo referencia específicamente a las Figuras 1 y 2 de los dibujos adjuntos, que resumen otra realización preferida, en la superficie 3 de la placa 1 se forman una o más cavidades 4, para así conferir las características de adhesión predeterminadas sobre la placa. Las dimensiones y características físicas de dichas cavidades se seleccionan de manera que se evite eficazmente un puente o unión entre las dos partes.

Las cavidades se pueden extender completamente a través de la profundidad de la placa (Figura 2), o solo parcialmente a través de la profundidad de la placa. Las cavidades 4 están separadas de la línea de deposición superior 5 del metal electrodepositado 2 de manera que el metal depositado encima de la cavidad más superior 4 es relativamente fácil de retirar y el metal depositado en el nivel de dicha cavidad más superior o por debajo de la misma es relativamente difícil de retirar. Las cavidades 4 se encuentran sustancialmente 15 a 20 cm de la parte superior 6 de la placa 1, para así facilitar la formación de una parte de metal superior que se retira de una manera relativamente fácil 7 y una parte metálica inferior que se retira de una manera relativamente difícil 8. El metal electrodepositado 2 se puede retirar mediante un aparato de flexión 9 haciendo cuña primero entre la parte metálica superior 7 y la superficie chapada 3.

Haciendo referencia específicamente a las Figuras 3 y 4 de los dibujos adjuntos, que resumen otra realización preferida, en la superficie 3 de la placa 1 se forman una o más partes de ranura 10, para así conferir las características de adhesión predeterminadas sobre la placa. Las partes de ranura pueden ser sustancialmente de cualquier forma u orientación sobre la superficie de dicha placa. Sin embargo, una parte de ranura sustancialmente horizontal confiere una limitación inherente de ranuras en V sobre la superficie chapada 3.

Haciendo referencia específicamente a las Figuras 5 y 6 de los dibujos adjuntos, que resumen todavía otra realización preferida, en la superficie 3 de la placa 1 se forman una o más partes salientes 11, para así conferir las características de adhesión predeterminadas sobre la placa. Las partes salientes pueden ser sustancialmente de cualquier forma u orientación sobre la superficie de la placa.

En otra realización preferida adicional, las características de adhesión predeterminadas se confieren en la superficie de la placa 3 por grabado electroquímico.

Haciendo referencia específicamente a la Figura 7, que resume todavía otra realización preferida, la placa electrolítica 1 puede incorporar tecnología de esquinas recortadas 12.

Haciendo referencia específicamente a la Figura 8, que resume todavía otra realización preferida, la placa electrolítica 1 puede incorporar tecnología de ranuras en V 13.

En uso, se evita que el cobre de extracción electrolítica 2 depositado sobre el cátodo 1 se desacople de la placa por una o más de modificación (modificaciones) superficial(es) según una o más realizaciones de la invención, como se ha descrito anteriormente.

También se proporciona un método de producción de una placa electrolítica de acero 1 de acero inoxidable dúplex o de grado 304 adecuado para la electrodeposición y la adherencia de metal 2 sobre la misma, incluyendo el método modificar la superficie 3 de la placa 1 para obtener una superficie recubierta en baño 3 con rugosidad superficial modificada para producir la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa de un depósito de metal electrolítico 2 y su posterior manipulación, siendo la adherencia insuficientemente fuerte como para evitar la separación mecánica del metal electrodepositado 2 de la superficie modificada 3.

Se apreciará que la invención ilustrada proporciona una placa de cátodo de acero inoxidable dúplex sustancialmente permanente y/o de grado 304 adecuada para su uso en refinado electrolítico y/o extracción electrolítica de cátodos de cobre.

- Aunque la invención se ha descrito con referencia a un ejemplo específico, los expertos en la técnica apreciarán que la invención puede realizarse de muchas otras formas.
  - A menos que el contexto lo requiera claramente de otro modo, en toda la descripción y las reivindicaciones, las palabras 'comprender', 'que comprende', y similares, se deben interpretar en un sentido incluyente a diferencia de un sentido excluyente o exhaustivo; es decir, en el sentido de "que incluye, pero no se limita a".
- Como se usa en todas las reivindicaciones, se debe considerar que el término "características de adhesión predeterminadas" significa que la superficie de la placa electrolítica sobre la que se busca la electrodeposición tiene su rugosidad superficial modificada para producir la adherencia necesaria para permitir la adherencia operativa de una electrodeposición y su posterior manipulación, siendo dicha adherencia insuficientemente fuerte para impedir la separación mecánica de la electrodeposición de la superficie modificada.

20

5

#### **REIVINDICACIONES**

1. Una placa electrolítica (1) sustancialmente permanente y/o reutilizable adecuada como un sustrato para la electrodeposición de un metal (2), teniendo dicha placa (1) al menos una superficie (3) para la electrodeposición de dicho metal (2) encima con un acabado superficial mejorado, teniendo dicha superficie (3) una rugosidad superficial para producir la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa de un electrodepósito y su posterior manipulación, siendo dicha adhesión insuficientemente fuerte para prevenir la separación mecánica de dicho electrodepósito de la superficie (3), estando dicha placa (1) al menos parcialmente comprendida de acero de "grado 304", en la que dicho acabado modificado es un acabado pulido definido por una rugosidad superficial R<sub>a</sub> dentro del intervalo 0,6 a 2,5 μm.

5

20

25

30

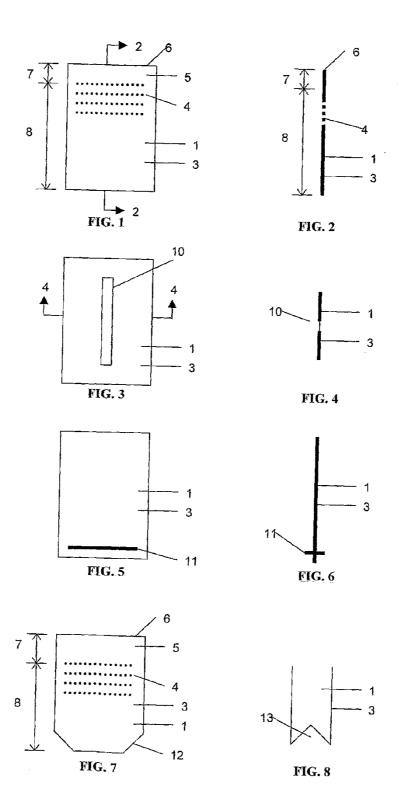
35

55

- 2. Una placa electrolítica (1) según la reivindicación 1, en la que dicho acero de grado 304 se caracteriza sustancialmente por una composición que comprende aproximadamente: <0,8 % de C; 17,5-20 % de Cr; 8-11 % de Ni; <2 % de Mn; <1 % de Si; <0,045 % de P; y <0,03 % de S, en la que el resto de dicha composición, en particular, comprende Fe y dicho acero inoxidable de grado 304, en particular, se prepara con un acabado "2B".
- Una placa electrolítica (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha placa
  electrolítica (1) es un cátodo y dicha electrodeposición es de cobre, ya sea por refinado electrolítico o extracción electrolítica.
  - 4. Una placa electrolítica (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicho acabado modificado es un acabado pulido definido por una rugosidad superficial  $R_a$  dentro del intervalo 0,6 a 1,2  $\mu$ m y en la que dicho acabado modificado, en particular, es un acabado pulido que se puede aplicar por dispositivos tales como una herramienta de desbarbado, amoladora angular, máquina de lijado eléctrica/de accionamiento neumático, o una combinación de las mismas.
  - 5. Una placa electrolítica (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que en la superficie (3) de dicha placa (1) se forman una o más cavidades (4), para así conferir sobre dicha placa (1) la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa de un electrodepósito y su posterior manipulación, siendo dicha adhesión insuficientemente fuerte para evitar la separación mecánica de dicho electrodepósito de la superficie (3).
  - 6. Una placa electrolítica (1) según la reivindicación 5, en la que al menos algunas de dichas cavidades (4) se extienden completamente o solo parcialmente a través de la profundidad de dicha placa (1).
  - 7. Una placa electrolítica (1) según la reivindicación 5, en la que dichas cavidades (4) están separadas de la línea de deposición superior de dicho metal electrodepositado (2) de manera que el metal depositado (2) encima de dicha cavidad más superior (4) es relativamente fácil de retirar y el metal depositado (2) en el nivel de dicha cavidad más superior (4) o por debajo de la misma es relativamente difícil de retirar.
  - 8. Una placa electrolítica (1) según una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, en la que dichas cavidades (4) están situadas sustancialmente a 15 a 20 cm desde la parte superior de dicha placa (1), para así facilitar la formación de una parte metálica superior relativamente fácil de retirar (7) y una parte metálica inferior relativamente difícil de retirar (8).
  - 9. Una placa electrolítica (1) según la reivindicación 8, en la que dicho metal electrodepositado (2) se puede retirar mediante un aparato de flexión acuñando primero entre dicha parte metálica superior (7) y dicha placa (1).
- 10. Una placa electrolítica (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que en la superficie (3) de dicha placa (1) se forman una o más partes de ranura, para así conferir sobre dicha placa (1) la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa de un electrodepósito y su posterior manipulación, siendo dicha adhesión insuficientemente fuerte para evitar la separación mecánica de dicho electrodepósito de la superficie (3), en la que dichas partes de ranura, en particular, pueden ser sustancialmente de cualquier forma u orientación sobre la superficie (3) de dicha placa (1).
- 11. Una placa electrolítica (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que en la superficie (3) de dicha placa (1) se sitúan una o más partes salientes, para así conferir sobre dicha placa (1) la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa de un electrodepósito y su posterior manipulación, siendo dicha adhesión insuficientemente fuerte para prevenir la separación mecánica de dicho electrodepósito de la superficie (3), en la que dichas partes salientes, en particular, pueden ser sustancialmente de cualquier forma u orientación sobre la superficie (3) de dicha placa (1).
- 50 12. Una placa electrolítica (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que se graba la superficie (3) de dicha placa (1), para así conferir sobre dicha placa (1) la adhesión necesaria para permitir la adherencia operativa de un electrodepósito y su posterior manipulación, siendo dicha adhesión insuficientemente fuerte para prevenir la separación mecánica de dicho electrodepósito de la superficie (3).
  - 13. Una placa electrolítica (1) según la reivindicación 12, en la que dicho grabado se realiza por medios electroquímicos.

- 14. Una placa electrolítica (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha placa (1) incluye tecnología de esquinas recortadas.
- 15. Una placa electrolítica (1) según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que dicha placa (1) incluye tecnología de ranuras en V.

5



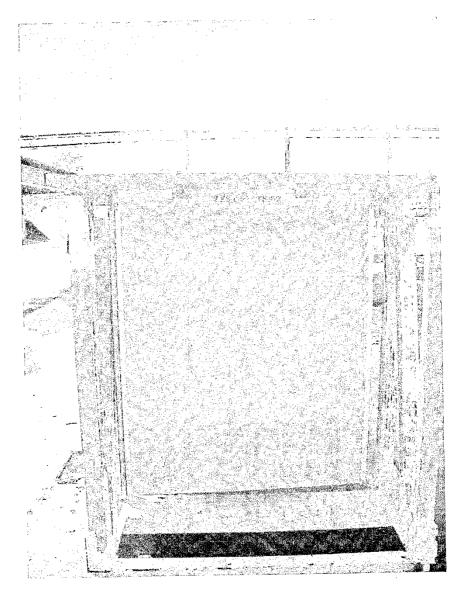


FIG. 9