

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 186**

51 Int. Cl.:

C25C 7/02 (2006.01)

C25F 3/06 (2006.01)

C25C 7/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.12.2014 PCT/FI2014/051005**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092133**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014 E 14825164 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3084041**

54 Título: **Método para el mantenimiento de placas de cátodo permanente usadas**

30 Prioridad:

18.12.2013 FI 20136286

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

27.02.2019

73 Titular/es:

**OUTOTEC (FINLAND) OY (100.0%)
Rauhalanpuisto 9
02230 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**LINDGREN, MARI y
VIRTANEN, HENRI K.**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 702 186 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

Método para el mantenimiento de placas de cátodo permanente usadas

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método para el mantenimiento de placas de cátodo permanente usadas.

5 Antecedentes de la invención

10 Cuando la intención es fabricar metal puro como el cobre, se utilizan métodos hidrometalúrgicos como el refinado o recuperación electrolíticos. Los procesos de electrodeposición y electrorrefinado son métodos actuales para recuperar los metales, como cobre, cinc, cobalto o níquel. En el refinado electrolítico, los ánodos de metal impuro se disuelven electroquímicamente, y el metal disuelto de ellos se reduce sobre el cátodo. En la recuperación electrolítica, el metal se reduce directamente de la solución electrolítica. Los cátodos utilizados en el proceso pueden ser láminas de inicio hechas del metal a reducir, o cátodos permanentes de acero inoxidable, por ejemplo. Una transición hacia el uso de cátodos permanentes ha sido la tendencia predominante en las plantas electrolíticas durante mucho tiempo, y en la práctica, p. ej., todos los nuevos procesos de electrólisis de cobre se basan en esta tecnología.

15 Un cátodo permanente está formado por una placa catódica y una barra en suspensión unida mediante la cual el cátodo se pone en suspensión en el baño electrolítico. El metal depositado se puede extraer mecánicamente de las superficies de la placa de cátodo permanente, y los cátodos permanentes se pueden reutilizar. Los cátodos permanentes se pueden utilizar tanto en el refinado electrolítico como en la recuperación de metales. La resistencia a la corrosión del grado de acero utilizado como placa de cátodo permanente en el electrolito no es suficiente para garantizar que se cumplan las propiedades requeridas del cátodo. Se debe prestar una atención sustancial a las propiedades de adherencia de la superficie de la placa del cátodo. Las propiedades superficiales de una placa de cátodo permanente deben ser apropiadas para que el metal depositado no se desprenda espontáneamente de la superficie durante el proceso electrolítico, sino que se adhiera lo suficiente, sin evitar sin embargo que el metal depositado se retire utilizando, por ejemplo, una máquina de decapado.

20 Las propiedades más importantes requeridas de una placa de cátodo permanente incluyen la resistencia a la corrosión, la alineación y las propiedades de superficie con respecto a la adherencia y poder de extracción (decapado) del metal depositado.

30 Durante años en funcionamiento, las placas de cátodo permanente se deterioran por los efectos químicos (corrosión) y mecánicos (curvado y golpeteo durante el decapado) hasta tal punto que las propiedades de la superficie ya no pueden cumplir los requisitos de suficiente adherencia y poder de extracción. En funcionamiento, se forman protuberancias y motas en las superficies de la placa de cátodo permanente y la calidad de la superficie se deteriora durante la vida útil debido a arañazos y abolladuras que se generan durante el uso y la corrosión. Por lo tanto, el cátodo permanente ya no funciona de manera óptima y pueden aparecer problemas de adherencia.

35 Hasta ahora, la única solución para prolongar la vida útil de los cátodos permanentes ha sido el mantenimiento de las placas de cátodo permanente, sometiéndolas a reparaciones periódicas, donde se eliminan los residuos acumulados y los arañazos de las superficies mediante rectificado y se reemplaza el aislamiento del borde. La placa de cátodo permanente también se puede enderezar si es necesario. El problema con el método actual es que, en la práctica, se ha demostrado que un tratamiento de este tipo resuelve el problema solo momentáneamente.

40 Se sabe, que además de la macro rugosidad de la superficie, que es una característica comúnmente medida y que se modifica en el rectificado, también características de los límites de los granos tienen un papel importante para la adherencia y poder de extracción del metal depositado porque los límites de los granos en microescala sirven como puntos de adherencia para el metal depositado. La profundidad y la anchura de los límites del grano deben estar en una determinada relación entre sí, de manera que el metal depositado se adhiera lo suficiente pero no con demasiada fuerza a la superficie de la placa de cátodo permanente. Un documento WO 2012/175803 A2 de la técnica anterior describe dimensiones límite de grano preferibles para placas de cátodo permanente.

45 En funcionamiento, se precipitan impurezas y residuos en los límites del grano y en los interiores del grano y también la corrosión cambia la microestructura, de modo que los límites del grano se vuelven demasiado grandes, es decir, demasiado profundos y/o anchos, por lo que se pierden las características óptimas de la superficie.

50 En las figuras 1 a 4 se muestran ejemplos de las superficies deterioradas de las placas de cátodo permanente. La figura 1 muestra cómo se ve a simple vista una placa permanente usada y deteriorada. La placa está muy moteada. La figura 2 muestra una vista microscópica de la placa de cátodo permanente usada y deteriorada que muestra la capa de arseniuro de cobre que cubre la superficie. Los límites de los granos bajo la capa de suciedad son apenas visibles. La figura 3 muestra una vista microscópica de la placa de cátodo permanente usada y deteriorada que muestra una capa de suciedad en blanco y negro en la superficie. Los límites de los granos bajo la capa de suciedad son apenas visibles. La figura 4 muestra una vista microscópica de la superficie de la placa de cátodo permanente utilizada una vez

que se ha retirado la capa de suciedad. Puede apreciarse corrosión por picadura en los límites del grano haciendo demasiado anchos y profundos los límites del grano y no óptimos con respecto a la adherencia y decapado.

El mantenimiento actualmente disponible mediante rectificado afecta solo a la macrorrugosidad de la superficie de la placa de cátodo permanente, teniendo dicha macrorrugosidad solo una función secundaria para la funcionalidad de la placa de cátodo permanente. Además, las formaciones microscópicas cortantes en la superficie causadas por el rectificado son desventajosas desde el punto de vista de la suciedad de suciedad, la resistencia a la corrosión y la distribución de la corriente, lo que puede explicar la rápida degradación de la calidad de la superficie meramente rectificada en uso. Por lo tanto, la prolongación de la vida útil de los cátodos permanentes solo por el método actualmente disponible no proporciona un resultado duradero y prolongado.

10 **Objetivo de la invención**

El objetivo de la invención es aliviar los inconvenientes mencionados anteriormente.

En particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método que produzca una calidad de superficie óptima para la placa de cátodo permanente usada que corresponda a la calidad de superficie de una placa de cátodo permanente sin usar con características adecuadas de adherencia y decapado, proporcionando así una prolongación significativa de la vida útil de la placa de cátodo permanente.

Compendio de la invención

Según un aspecto, la presente invención proporciona un método para el mantenimiento de placas de cátodo permanente usadas, dicha placa catódica usada tiene arañazos, formaciones de suciedad y límites de grano de gran tamaño en una superficie de la placa del cátodo, comprendiendo el método una etapa de eliminación de arañazos y suciedad acumulada procedente de la superficie de la placa catódica. Según la invención, el método comprende eliminar sustancialmente por completo los límites de grano de gran tamaño de la superficie, y luego regenerar los límites de grano de la superficie de la placa catódica hasta una anchura límite de grano promedio de 1 a 3 μm y una profundidad límite del grano promedio menor de 1 μm .

La ventaja de la invención es que las viejas placas de cátodo permanente usadas que de otro modo estarían al final de su vida útil se pueden reparar para que correspondan sustancialmente a las nuevas con el fin de prolongar su vida útil. Por ejemplo, una planta de electrólisis tiene normalmente alrededor de 30.000 placas de cátodo permanente. Si todas estas llegan al mismo tiempo al final de su vida útil, supone una gran inversión renovar todas estas. Con la ayuda del método de la presente invención es posible asignar costes de inversión de renovación de las placas de cátodo permanente para varios años.

El método es adecuado para mantener placas de cátodo permanente hechas de acero inoxidable, como acero inoxidable ferrítico, austenítico o dúplex.

En una realización de la invención, el método comprende un tratamiento alcalino de la superficie de la placa catódica para eliminar la capa de suciedad acumulada antes de eliminar los límites de grano de gran tamaño de la superficie de la placa catódica.

En una realización de la invención, el método comprende el rectificado mecánico de la superficie de la placa catódica para eliminar la capa de suciedad acumulada.

En una realización de la invención, el método comprende el rectificado mecánico de la superficie de la placa catódica para eliminar los límites de grano de gran tamaño.

En una realización de la invención, el rectificado mecánico se lleva a cabo en dos fases que comprenden una primera fase de rectificado hasta la rugosidad de la superficie R_a de aproximadamente 0,9-1,1 mm y después una segunda fase de rectificado hasta la superficie de la rugosidad R_a de aproximadamente 0,2 - 0,4 μm .

En una realización de la invención, el rectificado mecánico se lleva a cabo mediante rectificado de cinta y/o rectificado circular.

En una realización de la invención, el tratamiento alcalino de la superficie comprende someter la superficie a sosa cáustica líquida (NaOH) que tiene un pH > 10 o a hidróxido de potasio (KOH).

En una realización de la invención, el tratamiento alcalino de la superficie comprende someter la superficie a sosa cáustica líquida 10 M (NaOH) a una temperatura de 50°C.

En una realización de la invención, la regeneración de los límites de grano de la superficie de la placa catódica se realiza química o electroquímicamente.

En una realización de la invención, la regeneración electroquímica de los límites de grano comprende grabar la superficie de la placa con una solución al 60% de ácido nítrico (HNO_3) utilizando una corriente de 15 - 40 As/cm^2 , preferiblemente 20 As/cm^2 .

5 En una realización de la invención, la regeneración química de los límites de grano comprende someter la superficie de la placa a ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) o a ácido sulfúrico (H_2SO_4) o a electrolito de cobre con ácido sulfúrico.

En una realización de la invención, la regeneración electroquímica de los límites de grano comprende someter la superficie de la placa a un electrolito a base de ácido sulfúrico obtenido a partir de la electrólisis. El electrolito a base de ácido sulfúrico es ventajoso porque está fácilmente disponible en plantas de electrólisis.

10 En una realización de la invención, la regeneración electroquímica de los límites de grano comprende grabar la superficie de la placa con electrolito a base de ácido sulfúrico usando una corriente de 10 a 40 As/cm^2 , preferiblemente 20 As/cm^2 .

En una realización de la invención, el método comprende la pasivación de la superficie después de la regeneración de los límites de grano.

15 En una realización de la invención, la pasivación de la superficie comprende sumergir la placa del cátodo en ácido nítrico (HNO_3) o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

En una realización de la invención, el método comprende neutralizar y lavar la superficie para neutralizar y lavar el ácido nítrico o ácido cítrico después de la pasivación.

20 Debe entenderse que los aspectos y realizaciones de la invención descritos anteriormente pueden usarse en cualquier combinación entre sí. Varios de los aspectos y realizaciones pueden combinarse juntos para formar otra realización de la invención.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es una imagen fotográfica de una placa de cátodo permanente usada y deteriorada,

la figura 2 es una imagen microscópica que muestra una vista microscópica de la superficie de la placa de cátodo permanente usada y deteriorada con restos de arseniuro de cobre en la superficie,

25 la figura 3 es una imagen microscópica que muestra una vista microscópica de la superficie de la placa de cátodo permanente usada y deteriorada con restos en blanco y negro en la superficie, y

la figura 4 es una imagen microscópica que muestra una vista microscópica de la superficie de la placa de cátodo permanente usada y deteriorada con corrosión por picadura en los límites del grano.

30 La figura 5 es una imagen microscópica que muestra una vista microscópica de la superficie del cátodo permanente utilizada después del rectificado mecánico,

la figura 6 es una imagen microscópica que muestra una vista microscópica de una réplica de cobre de la superficie del cátodo permanente tratada en la que el tiempo demasiado largo en el grabado electrolítico ha creado límites de grano demasiado profundos, y

35 la figura 7 es una imagen microscópica que muestra la modificación de los límites de grano con el tiempo cuando se graba electrolíticamente en electrolito de cobre.

Descripción detallada de la invención

Una placa de cátodo permanente usada tiene arañazos, formaciones de suciedad y límites de grano demasiado grandes en la superficie de la placa catódica. Por lo tanto, en el método para el mantenimiento de placas de cátodo permanente usadas, los arañazos y la suciedad acumulada se eliminan en primer lugar de la superficie de la placa catódica. La eliminación de la suciedad puede realizarse por tratamiento alcalino de la superficie de la placa de cátodo permanente. En el tratamiento alcalino, la superficie de la placa de cátodo permanente puede someterse a sosa cáustica (NaOH) líquida 10 M con un $\text{pH} > 10$ a la temperatura de 50°C . Alternativamente, el tratamiento alcalino se puede hacer sometiéndolo a la superficie de la placa del cátodo permanente a hidróxido de potasio (KOH). El tratamiento alcalino no es necesario si la superficie de la placa del cátodo permanente se somete a un rectificado mecánico que se puede usar para eliminar los arañazos, las formaciones de suciedad y también los límites de grano de la superficie. Es esencial eliminar sustancialmente por completo los límites de grano de gran tamaño de la superficie. El rectificado mecánico se realiza preferiblemente en dos fases que comprenden una primera fase de rectificado a la rugosidad de la superficie R_a de aproximadamente $0,9$ a $1,1 \mu\text{m}$ y, a continuación, una segunda fase de rectificado a la rugosidad de la superficie R_a de aproximadamente $0,2$ a $0,4 \mu\text{m}$. El rectificado mecánico se puede realizar mediante rectificado por banda o rectificado circular o cualquier otro método de rectificado adecuado.

Después de eliminar los límites de grano, los límites de grano de la superficie de la placa del cátodo se regeneran hasta sus dimensiones óptimas, con un ancho promedio de límite de grano de 1 a 3 μm y una profundidad promedio del límite de grano de menos de 1 μm . La regeneración de los límites de grano se puede realizar electroquímica o químicamente. La regeneración electroquímica de los límites de grano del acero inoxidable 316L comprende someter la superficie de la placa a una solución al 60% de ácido nítrico (HNO_3) usando una corriente de 15 a 40 As/cm^2 , preferiblemente 20 As/cm^2 .

Alternativamente, la regeneración química de los límites del grano comprende someter la superficie de la placa a ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) o a ácido sulfúrico (H_2SO_4) o a electrolito a base de ácido sulfúrico.

Cuando la regeneración de los límites de grano se realiza grabando la superficie de la placa con un electrolito a base de ácido sulfúrico, se utiliza una corriente de 10 - 40 As/cm^2 , preferiblemente 20 As/cm^2 . El electrolito a base de ácido sulfúrico es ventajoso porque está fácilmente disponible en plantas de electrólisis. Normalmente, el contenido de ácido del electrolito es de 140 a 200 g/l y el contenido de cobre de 30 a 60 g/l.

Después de la regeneración de los límites del grano, la superficie puede pasivarse aún más. La pasivación de la superficie puede incluir sumergir la placa del cátodo en ácido nítrico (HNO_3) o en ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$). Después de la pasivación, puede ser apropiado neutralizar y lavar la superficie para neutralizar y lavar el ácido.

La placa de cátodo permanente utilizada sujeta al método de mantenimiento de la invención es sustancialmente tan buena como una nueva y, por lo tanto, su vida útil puede prolongarse durante otros 10 a 15 años.

Ejemplos

Ejemplo 1

Una superficie de cátodo permanente usada se limpió en primer lugar con un rectificado mecánico para eliminar la suciedad acumulada. La figura 5 muestra una imagen al microscopio óptico de la superficie rectificada. Cuando esta superficie rectificada se probó en una prueba de refinado y decapado de cobre a pequeña escala, la fuerza de decapado necesaria para el cobre depositado fue de solo 0,5 N/mm^2 . Este valor es demasiado bajo en comparación con el valor típico de 1,0 N/mm^2 para una nueva superficie de cátodo permanente. A continuación, la superficie se grabó electrolíticamente en ácido nítrico al 60% utilizando una densidad de corriente de 18 mAs/cm^2 y una corriente total de 20 As/cm^2 para modificar los límites de grano. Después del grabado, se realizó una prueba de electrorrefinado y decapado similar a la superficie rectificada desnuda. La fuerza de decapado medida del depósito de cobre era ahora de 1,1 N/mm^2 , lo que está bastante cerca del valor medido para el depósito de cobre de una nueva superficie de cátodo permanente.

Ejemplo 2

Una superficie de cátodo permanente 316L usada se rectificó y grabó eléctricamente en ácido nítrico al 60% utilizando una densidad de corriente de 18 mAs/cm^2 y una corriente total de 41 As/cm^2 . Después del grabado, se realizó una prueba de electrorrefinado y decapado de cobre a pequeña escala. La fuerza de extracción medida para el depósito de cobre fue superior a 3,0 N/mm^2 que es demasiado alta. La superficie del depósito de cobre junto a la superficie grabada del cátodo permanente se observó al microscopio para ver qué ha ocurrido a los límites de grano durante el grabado. Se puede ver que la profundidad de los límites de grano ha aumentado demasiado y ésta fue la razón de la fuerza de decapado demasiado alta obtenida. La figura 6 muestra una réplica de cobre de la superficie cuyos límites de grano se grabaron demasiado profundos.

Ejemplo 3

Ya que el ácido nítrico no se usa frecuentemente en las refinerías de cobre y tiene un intervalo de tiempo relativamente pequeño para producir una superficie de cátodo óptima, se realizó un grabado electrolítico en 150 g/l de ácido sulfúrico con 50 g/l de cobre que corresponde al electrolito que se usa normalmente en electrólisis de cobre. El grabado con corrientes de 10 a 60 As/cm^2 influyó en la anchura y la profundidad de los límites de grano en función del tiempo como se demuestra en la figura 7. La densidad de corriente y el tiempo de tratamiento son específicos para un determinado grado de acero inoxidable, pero se pueden seleccionar en función de las dimensiones de los límites del grano.

Cuando se utiliza electrolito de cobre en el grabado electrolítico, se pueden usar placas de acero inoxidable como cátodos. El cobre se depositará en ellas, pero si es necesario, pueden disolverse o decaparse mecánicamente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para el mantenimiento de placas de cátodo permanente usadas, dicha placa catódica usada que tiene arañazos, formaciones en suciedad y límites de grano de gran tamaño en una superficie de la placa catódica, método que comprende
- 5 - eliminación de arañazos y restos acumulados de la superficie de la placa del cátodo, caracterizada porque el método comprende además
- eliminar sustancialmente por completo los límites de grano de gran tamaño de la superficie, y después
 - regenerar los límites de grano de la superficie de la placa del cátodo hasta una anchura de límite de grano promedio de 1 a 3 μm y una profundidad de límite de grano promedio inferior a 1 μm .
- 10 2. El método según la reivindicación 1, caracterizado porque el método comprende un tratamiento alcalino de la superficie de la placa catódica para eliminar la suciedad acumulada antes de eliminar los límites de grano de gran tamaño de la superficie de la placa catódica.
3. El método según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el método comprende el rectificado mecánico de la superficie de la placa catódica para eliminar la suciedad acumulada.
- 15 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el método comprende el rectificado mecánico de la superficie de la placa catódica para eliminar los límites de grano de gran tamaño.
5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el rectificado mecánico se realiza en dos fases que comprenden una primera fase de rectificado hasta la rugosidad de la superficie Ra de aproximadamente 0,9 – 1,1mm y después una segunda fase del rectificado hasta rugosidad de la superficie Ra de aproximadamente 0,2 – 0,4 μm .
- 20 6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el rectificado mecánico se realiza mediante rectificado de cinta y/o rectificado circular.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el tratamiento alcalino de la superficie comprende someter la superficie a soda cáustica líquida (NaOH) que tiene un pH > 10 o hidróxido de potasio (KOH).
- 25 8. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque el tratamiento alcalino de la superficie comprende someter la superficie a sosa cáustica (NaOH) líquida 10 M a una temperatura de 50°C.
9. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la regeneración de los límites del grano de la superficie de la placa catódica se realiza química o electroquímicamente.
- 30 10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la regeneración electroquímica de los límites del grano comprende grabar la superficie de la placa con solución de ácido nítrico (HNO_3) al 60% utilizando una corriente de 15 a 40 As/cm^2 , preferiblemente 20 As/cm^2 .
11. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la regeneración química de los límites del grano comprende someter la superficie de la placa a ácido oxálico ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) o a ácido sulfúrico (H_2SO_4) o a electrolito de cobre en ácido sulfúrico.
- 35 12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la regeneración electroquímica de los límites del grano comprende someter la superficie de la placa a un electrolito a base de ácido sulfúrico obtenido a partir de la electrólisis.
13. El método según una cualquiera la reivindicación 12, caracterizado porque la regeneración electroquímica de los límites del grano comprende grabar la superficie de la placa con electrolito a base de ácido sulfúrico usando una corriente de 10 a 40 As/cm^2 , preferiblemente 20 As/cm^2 .
- 40 14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque el método comprende la pasivación de la superficie después de la regeneración de los límites de grano.
15. El método según la reivindicación 14, caracterizado porque la pasivación de la superficie comprende sumergir la placa del cátodo en ácido nítrico (HNO_3) o ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).
- 45 16. El método según la reivindicación 15, caracterizado porque el método comprende neutralizar y lavar la superficie para neutralizar y lavar el ácido nítrico o ácido cítrico después de la pasivación.



Fig. 1

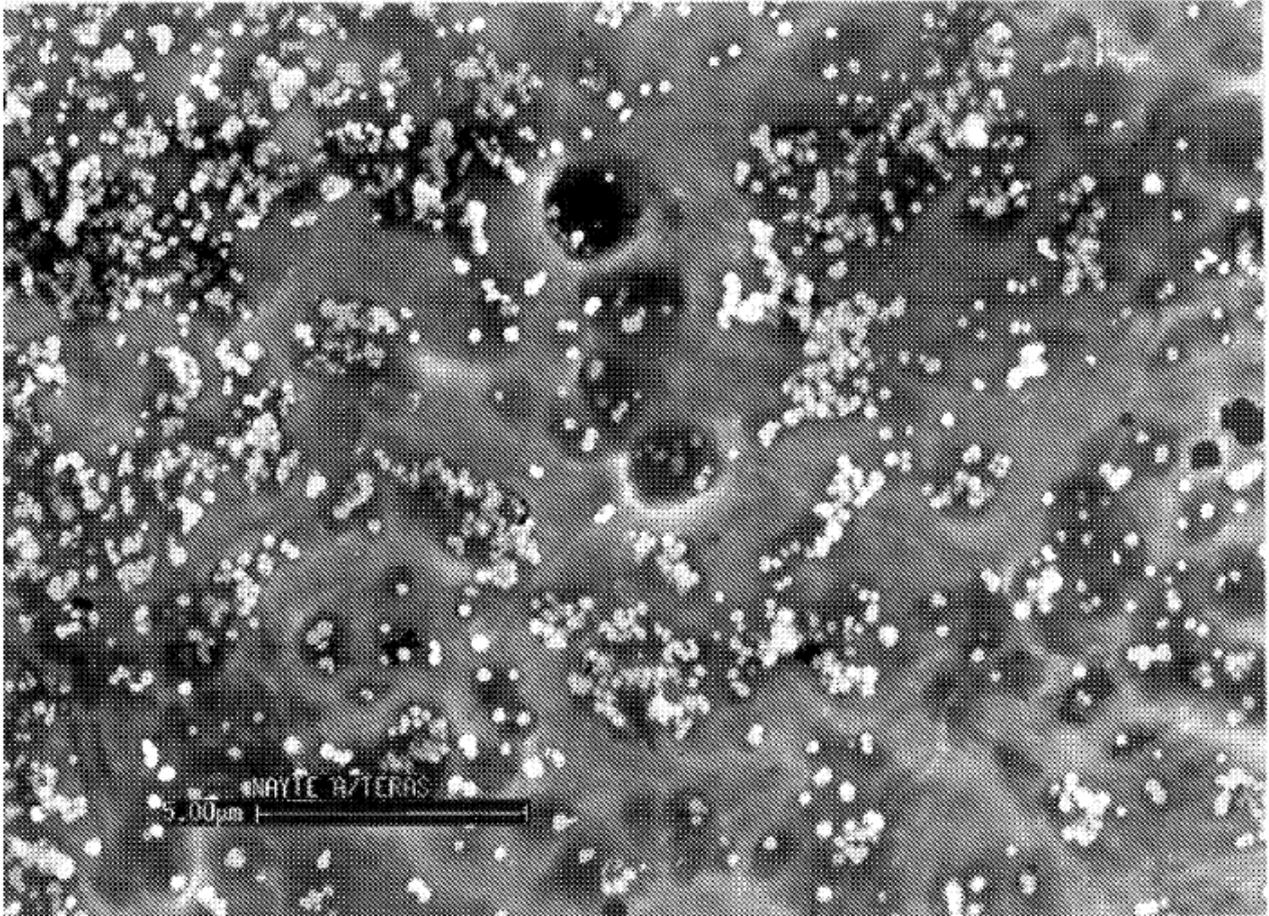


Fig. 2

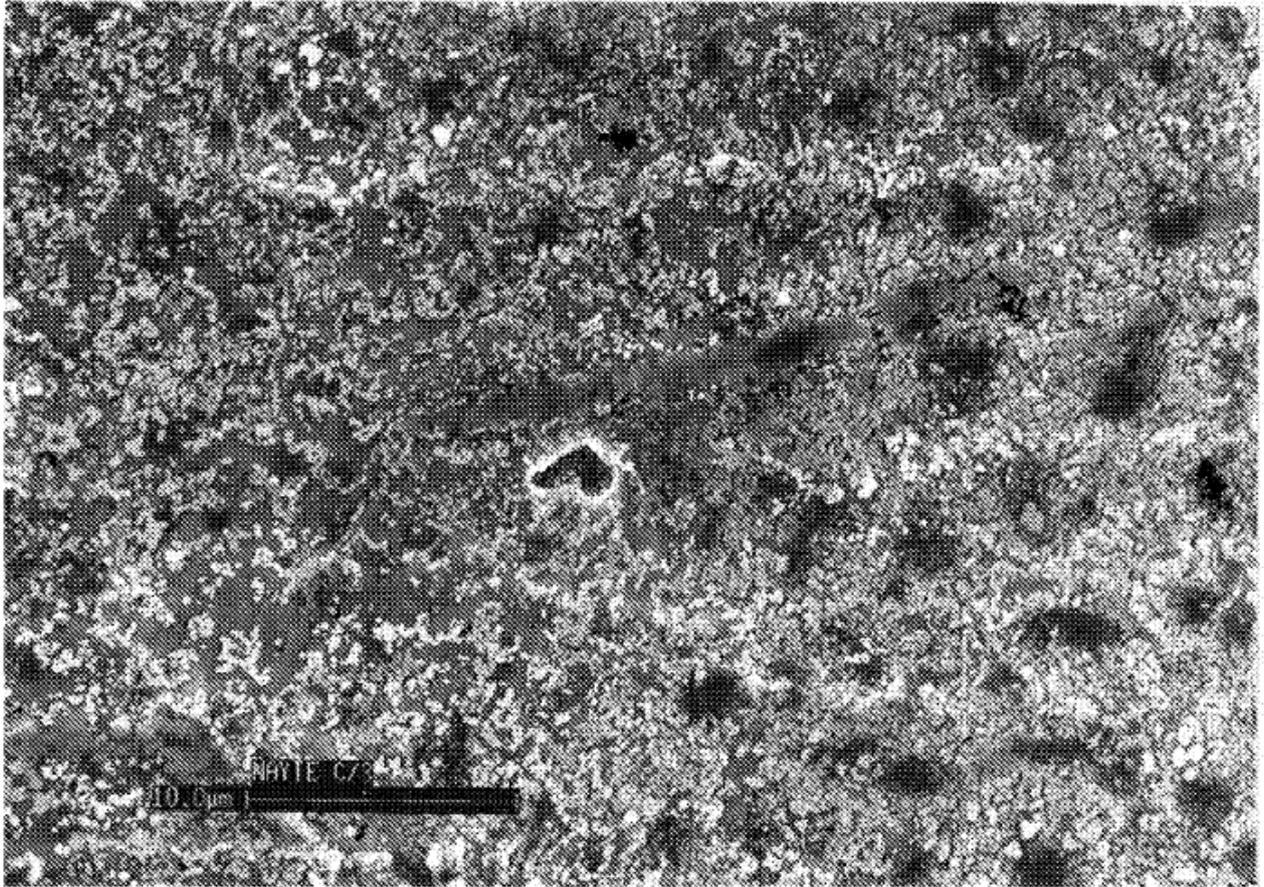


Fig. 3

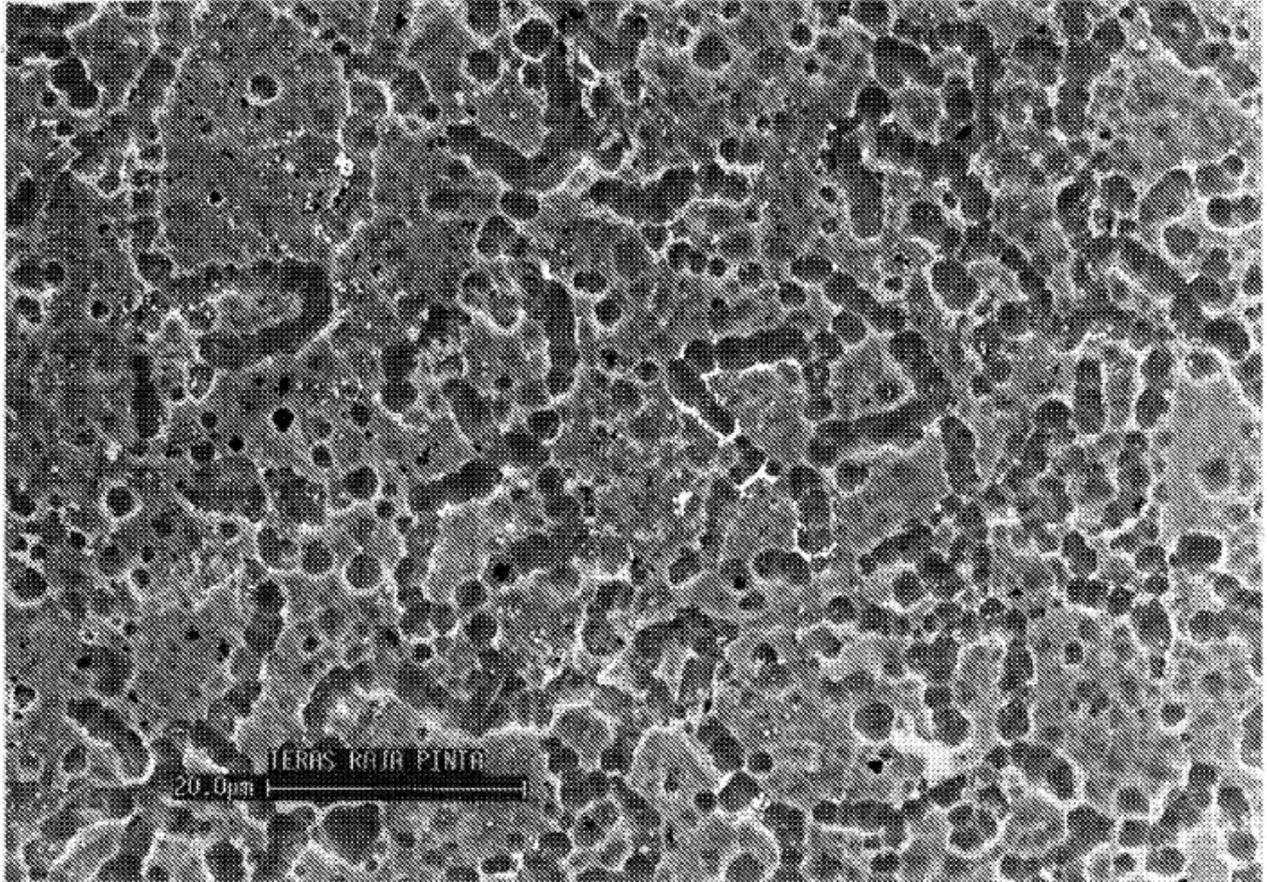


Fig. 4

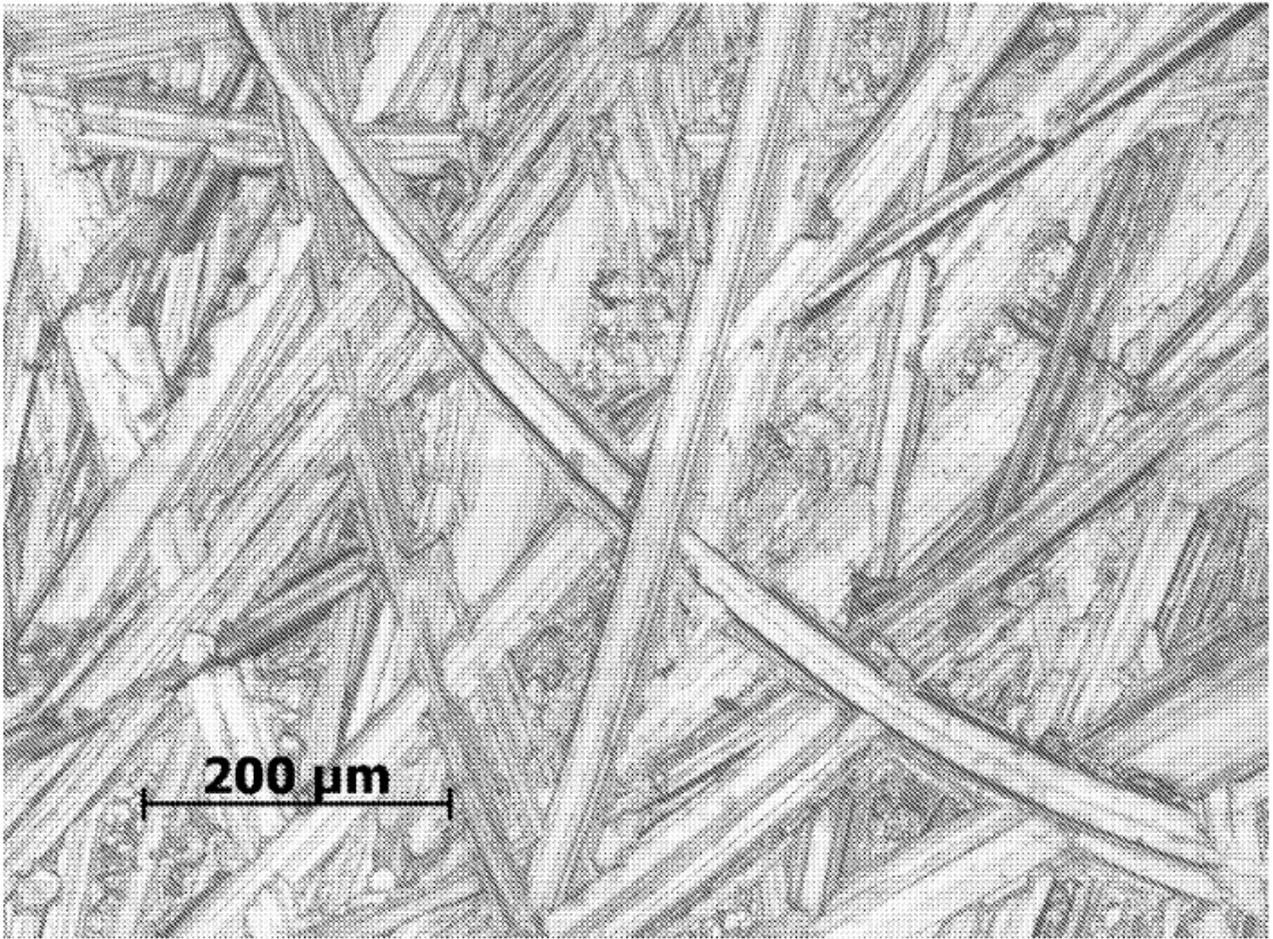


Fig. 5

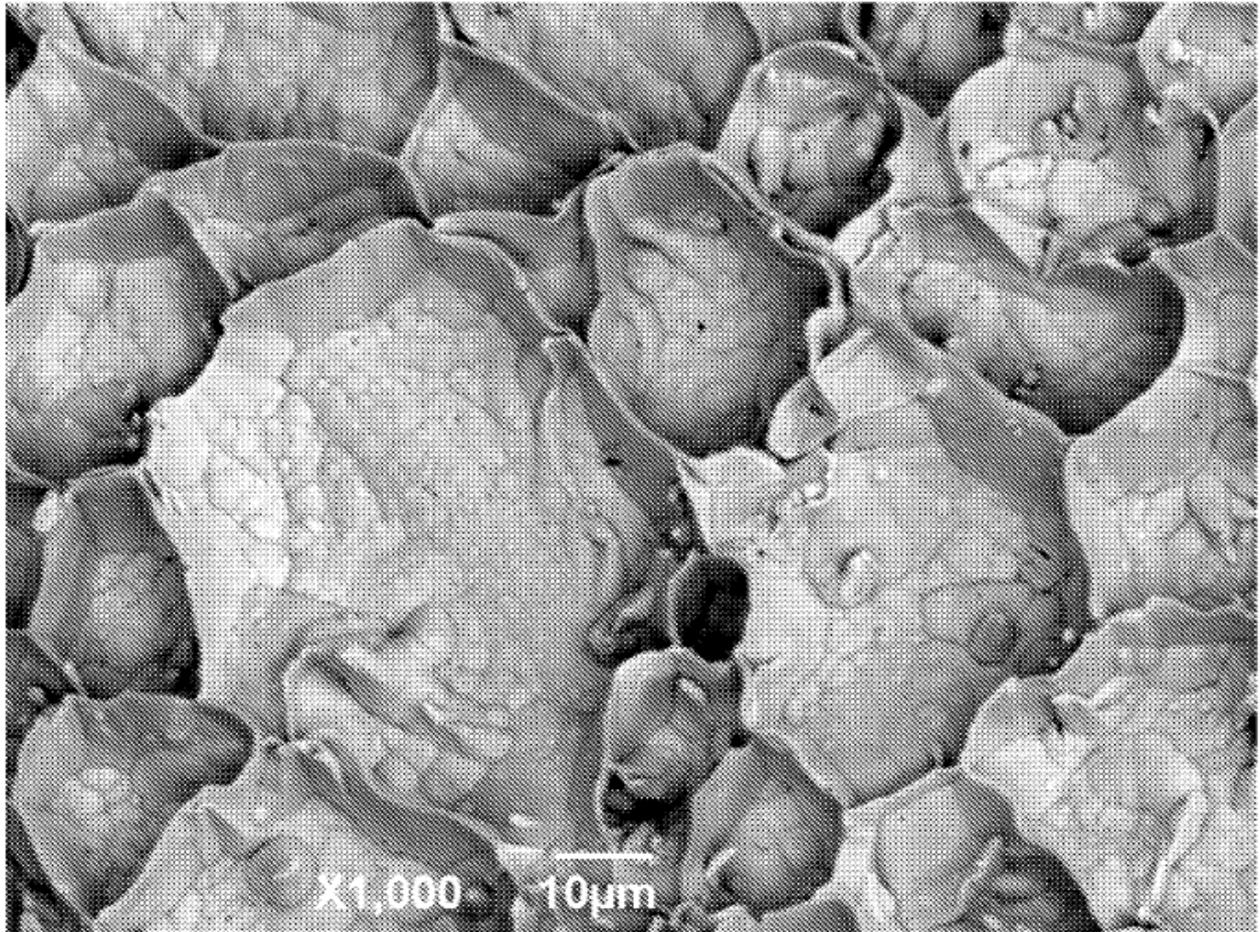


Fig. 6

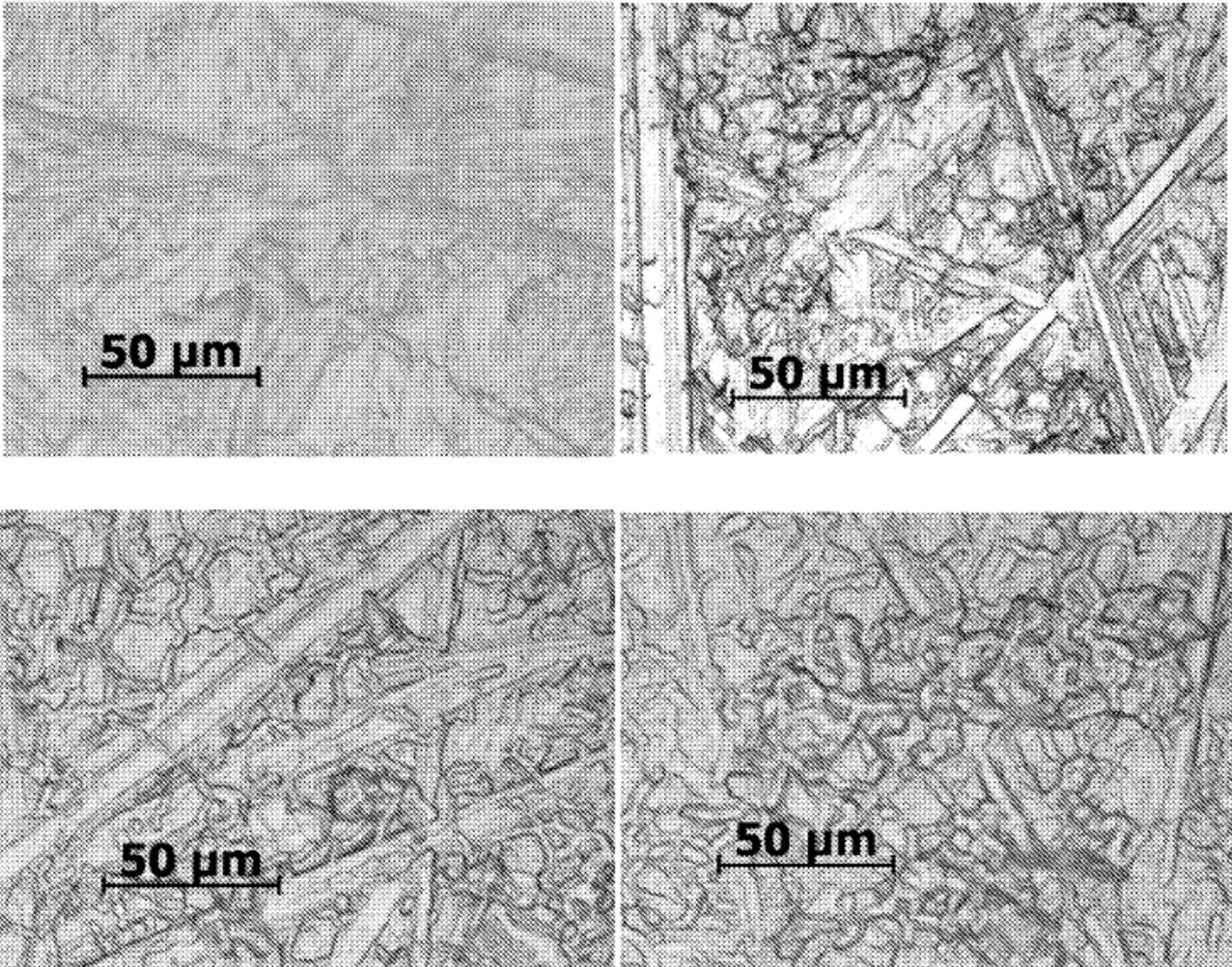


Fig. 7