

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la  
Propiedad Intelectual  
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional  
27 de septiembre de 2012  
(27.09.2012)



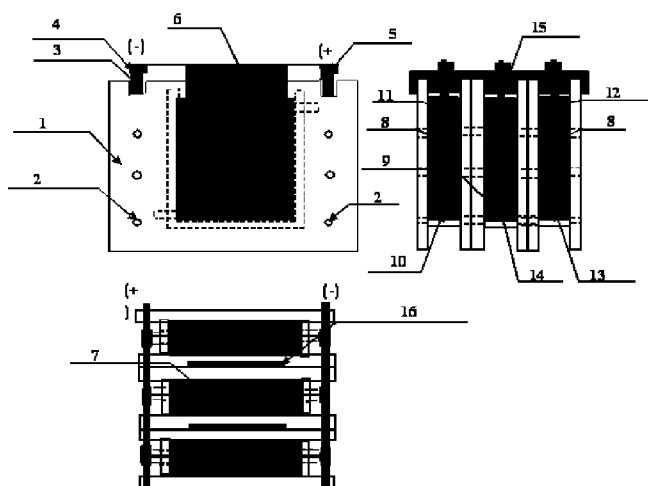
(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2012/127438 A2**

- (51) **Clasificación Internacional de Patentes:** Sin clasificar
- (21) **Número de la solicitud internacional:** PCT/IB2012/051369
- (22) **Fecha de presentación internacional:** 22 de marzo de 2012 (22.03.2012)
- (25) **Idioma de presentación:** español
- (26) **Idioma de publicación:** español
- (30) **Datos relativos a la prioridad:** 617-2011 23 de marzo de 2011 (23.03.2011) CL
- (71) **Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):** PROPIPE MAQUINARIAS LIMITADA [CL/CL]; Av. Vitacura 2771 Oficina 1501, Las Condes, Santiago 7550134 (CL).
- (72) **Inventores; e**
- (75) **Inventores/Solicitantes (para US solamente):** SIMPSON ALVAREZ, Jaime Roberto [CL/CL]; Av. Vitacura 2771 Oficina 1501, Las Condes, Santiago 7550134 (CL). ARAYA, Victor [CL/CL]; Av. Vitacura 2771 Oficina 1501, Las Condes, Santiago 7550134 (CL). CORTES
- (81) **Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continúa en la página siguiente]

(54) **Title:** ELECTROLYTIC CELL FOR THE WINNING OF METALS BY REACTIVE ELECTRODIALYSIS AND ELECTROLYTIC PROCESS FOR THE WINNING OF METALS THAT USES SAID CELL

(54) **Título :** CELDA ELECTROLITICA PARA LA OBTENCIÓN DE METALES, MEDIANTE ELECTRODIALISIS REACTIVA Y PROCESO ELECTROLITICO PARA OBTENCIÓN DE METALES QUE UTILIZA DICHA CELDA



(57) **Abstract:** Electrolytic cell for the winning of metals by reactive electro dialysis wherein it presents at least one basic unit consisting of three compartments of equal dimensions, separated by ionic interchange membranes, where two compartments will contain a dissolution called anolyte and a positively-polarized, plate-shaped electrode immersed in it (anode), and one compartment will contain a dissolution called catholyte and a negatively-polarized, plate-shaped electrode immersed in it (cathode), these compartments being overlapped, both solutions physically separated by ionic interchange membranes, which allow the electric conduction between both dissolutions.

(57) **Resumen:**

[Continúa en la página siguiente]



WO 2012/127438 A2

**Publicada:**

- *sin informe de búsqueda internacional, será publicada nuevamente cuando se reciba dicho informe (Regla 48.2(g))*

---

Celda electrolítica para la obtención de metales, mediante electrodiálisis reactiva que comprende al menos una unidad básica que consiste en tres compartimentos de iguales dimensiones, separados por membranas de intercambio iónico, en donde dos compartimentos contendrán una disolución denominada anolito y un electrodo en forma de placa inmerso en ella polarizado positivamente (ánodo) y un compartimento contendrá una disolución denominada catolito y un electrodo en forma de placa inmerso en ella polarizado negativamente (cátodo), encontrándose dichos compartimentos intercalados, separándose físicamente ambas disoluciones mediante membranas de intercambio iónico, que permite la conducción eléctrica entre ambas disoluciones.

## CELDA ELECTROLITICA PARA LA OBTENCIÓN DE METALES, MEDIANTE ELECTRODIALISIS REACTIVA Y PROCESO ELECTROLITICO PARA OBTENCIÓN DE METALES QUE UTILIZA DICHA CELDA

5

Se desea patentar una nueva celda de electro obtención de metales basada en electrodiálisis reactiva y el procedimiento de electro obtención de metales que la utiliza.

### Estado del Arte:

El proceso de electro obtención (EO) se lleva a cabo generalmente, en estanques  
10 rectangulares de concreto polimérico llamados celdas, en cuyo interior se disponen placas  
metálicas sumergidas en una solución ácida. Estas placas corresponden, alternadamente, a  
cátodo y ánodo. Actualmente se utilizan cátodos permanentes de acero inoxidable en la  
gran mayoría de las operaciones. Todas las placas se encuentran conectadas de manera de  
conformar un circuito por el que se hace circular una corriente eléctrica continua, desde  
15 ánodo a cátodo. El metal en solución, tal como el cobre, en estado de  $\text{Cu}^{2+}$ , es atraído por  
el cátodo, depositándose en la superficie del mismo como  $\text{Cu}^0$ .

Una vez transcurrido el ciclo de depósito del metal de interés (cinco a siete días, en  
el caso del cobre) desde que los cátodos sin el depósito ingresaran a las celdas, se efectúa  
la cosecha de los mismos. Siendo éstos lavados y luego llevados a las máquinas  
20 despegadoras de las láminas de metal depositadas en ambas caras. Volviéndose a utilizar el  
cátodo para un nuevo ciclo.

Los procesos electro dialíticos son métodos para separar y concentrar diversas  
especies iónicas, por lo que su uso se ha inclinado principalmente en el tratamiento de  
efluentes industriales, desalinización de agua de mar, producción de sustancias para  
25 elaboración de alimentos, etc. Estos procesos no producen contaminación y permiten,  
mediante el uso de membranas de intercambio iónico homopolares y un campo eléctrico  
perpendicular a ellas, separar especies iónicas (proceso conocido como electrodiálisis o  
ED), así como también sintetizar compuestos de valor comercial (electro hidrólisis o EH)  
mediante el uso de membranas bipolares.

La ED es un proceso de separación electroquímica en el que membranas de intercambio iónicas homopolares (con la propiedad de permitir el transporte selectivo de especies según su carga) y una diferencia de potencial eléctrico generado por la presencia de una corriente que circula a través de electrodos, son usadas para separar especies iónicas y otros componentes no cargados presentes en una solución acuosa. Cuando el objetivo del transporte selectivo de especies es propiciar la aparición de reacciones químicas específicas en los electrodos mientras se mantienen separadas algunas especies iónicas de otras, se habla de electrodiálisis reactiva (EDR), técnica que ha sido utilizada en la producción de cobre a nivel de laboratorio.

Los procesos electro dialíticos, se llevan a cabo en celdas especialmente diseñadas en las que se dispone, de manera alternada, membranas de intercambio iónico homopolares entre un ánodo y un cátodo. Las membranas aniónicas sólo permiten el paso de aniones y las catiónicas, el paso de cationes.

Una membrana catiónica es una lámina que contiene una matriz porosa de resina, a la cual están fijos grupos electronegativos. Estos grupos fijos son balanceados por iones móviles de carga positiva que son fácilmente transportados de un grupo a otro. Esta es la razón por la cual la membrana catiónica es capaz de permitir el flujo casi exclusivo de cationes. Análogamente, una membrana aniónica permitirá casi de forma exclusiva el paso de aniones, debido a que en su matriz porosa se encuentran fijos grupos de carga positiva, balanceados con grupos móviles negativos.

Las técnicas electro dialíticas no están exentas de dificultades ni limitaciones. Al utilizarse con sustancias orgánicas insolubles, es posible que éstas precipiten en la membrana, impidiendo su adecuado funcionamiento y elevando de manera drástica la tensión en la celda. A concentraciones muy altas o muy bajas de los electrolitos, los procesos electro dialíticos se vuelven menos factibles, debido a grandes pérdidas de energía y disminución en la conductividad de las disoluciones. Otro problema es la acidez o basicidad de las soluciones a tratar, pues a pH muy altos o muy bajos las membranas se deterioran.

Las soluciones dadas hasta el momento a estos problemas, corresponden a la adición de compuestos químicos, generación de mayor turbulencia en el electrolito,

inversión periódica de corriente, limpieza periódica de las membranas, ya sea en forma mecánica o en forma química, y pre tratamiento de los electrolitos.

Se ha propuesto el uso de ánodos DSA (por sus siglas en inglés, Dimensionally Stable Anodes), lo que permitiría disminuir el sobre potencial anódico y así el CEE (Consumo Específico de Energía) en aproximadamente un 3% (DSA@).

Se ha disminuido la distancia entre electrodos, para disminuir la caída de tensión por la conducción iónica. Para esto se utilizan hoy día cátodos de acero inoxidable o NTC (New Tech Copper S.A.) (Tecnología SELE®) que encapsula los electrodos asegurando la verticalidad y mejorando la hidrodinámica del sistema, aún así solo asegura una disminución del orden de 3 a 8% del CEE, operando con mayores densidades de corriente, sin eliminar la neblina ácida.

En todas las tecnologías mencionadas como solución se mantiene la reacción anódica de oxidación del agua. Lo que cambian son los diseños geométricos, y por lo tanto, hidrodinámicos de las celdas, los que mejoran la cinética del proceso, lo que en la práctica se ve reflejado en que para una misma densidad de corriente en el sistema se requiere un menor consumo específico de energía, o viceversa, una misma tensión permitiría alcanzar densidades de corriente superiores.

En las celdas de EO convencionales, la reacción que ocurre en el ánodo es la descomposición electrolítica del agua, que no afecta la eficiencia en el uso de la corriente debido a que no genera cationes que se puedan reducir en el cátodo (en el rango de densidades de corriente usadas en esta tecnología). Sin embargo, el uso de esta reacción anódica requiere de un elevado voltaje de celda, resultando esto en un alto consumo de energía. Además de la generación de la llamada neblina ácida en las naves de electro obtención. Se ha estudiado el uso de la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ , como reacción anódica en la EO de cobre. Sin embargo, el uso de esta reacción anódica en la EO convencional conlleva una disminución de la eficiencia de corriente catódica, debido a que una parte de la corriente se consume en la reducción de los iones de  $Fe^{3+}$  que se encuentran en las cercanías del cátodo. Por ello, las membranas de intercambio iónico son interesantes en esta técnica, ya que se pueden separar dos soluciones, una con los iones de cobre (catolito) y otra conteniendo iones de Fe (anolito), conservando la conductividad eléctrica entre ellas

por miedo del transporte selectivo de especies en solución y permitiendo que se lleve a cabo la electro deposición del cobre.

En la actualidad existen celdas de lecho fluidizado tales como, las celdas *Spouted Bed*, las celdas *Chemelec* y las celdas *EMEW*, que si bien no son de lecho fluidizado, mejora ostensiblemente la condición hidrodinámica.

Las celdas de lecho fluidizado están formadas en la mayoría de los diseños, por compartimentos independientes para anolito y catolito, separados entre sí por membranas de diafragma, también se ha intentado el uso de membranas de intercambio iónico, que a la vez sirve de soporte para el lecho. El metal que forma el cátodo debe ser el mismo que el que se desea recuperar, debido a que las partículas iniciales pasan a ser parte del producto final; por esto, en el caso del cobre, esta celda posee un lecho de partículas de cobre en el compartimento del catolito, el cual es puesto en suspensión por un flujo ascendente de solución que ingresa a la celda a través de un diafragma o de un distribuidor. Las partículas de cobre se polarizan catódicamente mediante un alimentador de corriente inserto en el lecho, y el circuito de la celda se completa con un ánodo de material catalítico para la reacción de oxidación presente en el compartimento del anolito. El cuerpo de este tipo de celdas puede ser rectangular o cilíndrico, pero, en ambos casos la alimentación del electrolito se realiza por la parte inferior del cuerpo, mientras que la descarga del mismo, se lleva a cabo por rebalse en la parte superior. Este tipo de celdas, se caracteriza por tener una gran superficie catódica, lo que les permite disponer de un área mayor para la deposición de cobre y operar a densidades de corriente más bajas, lo que conlleva a una reducción en la polarización del cátodo; por otra parte, la fluidización del lecho, genera una alta velocidad relativa entre la solución y el electrodo, con lo cual se incrementa la transferencia de masa.

Este tipo de celdas de lecho fluidizado, presentan problemas de resistencia mecánica del material que soporta al lecho, extensas zonas de disolución en el lecho, debido a la distribución del potencial y los elevados costos de bombeo para fluidizar altas cantidades de partículas. Todos problemas que han impedido que este tipo de celdas se masifique a nivel industrial.

Las *Spouted Bed Cell*, consisten en un lecho de partículas conductoras mantenido en un estado de movimiento lento, el cual es elevado por el electrolito a través de un tubo o canal de tiraje ubicado en el medio del lecho. Una vez que alcanzan la parte superior del tubo de tiraje, las partículas descienden lentamente a través del lecho hasta alcanzar la parte inferior del tubo, y son nuevamente elevadas a través del mismo por el electrolito. Existe un alimentador de corriente que polariza el lecho y el ánodo se mantiene separado de las partículas catódicas por un diafragma poroso o una membrana de intercambio iónico. El cuerpo de la celda puede ser cilíndrico o de geometría plana, ubicándose el ánodo al centro del cilindro en el caso del primero y en la parte trasera de la celda en el caso del segundo. A diferencia del lecho fluidizado, el lecho no se expande, por lo que el mayor contacto entre ellas y la mejor distribución de potencial, ha permitido alcanzar densidades de corriente eficiencias de corriente cercanas al 100%, con densidades de corriente superficial de más de 2000 A/m<sup>2</sup> y consumos específicos de energía (CEE) del orden de los ya existentes en las convencionales.

Las dificultades que se obtienen de la aplicación de este tipo de celdas corresponden a altas densidades de corriente, alto costo de mantención y operación compleja; el sistema particulado que usa como electrodo, presenta una alta resistividad y se tiende a ensuciar la membrana, generándose una capa pasiva.

Las celdas *Chemelec*, son celdas que consideran un sistema particulado no conductor para aportar agitación y cátodo de malla, se aplican fundamentalmente a soluciones diluidas (dónde han encontrado aplicaciones industriales).

Los problemas que presentan este tipo de celdas corresponden a bajas eficiencias de corriente con altos costos energéticos por impulsión.

Finalmente se tienen las celdas EMEW que permiten alcanzar altas densidades de corriente y buenas eficiencias de corriente, pero que en términos energéticos no es significativo su efecto.

Por ello es necesario, la obtención de una nueva celda de electro obtención, que permita disminuir el consumo de agua, eliminar la generación de neblina ácida, operar a

mayores densidades de corriente (depositando con ello una mayor cantidad de metal por área de depósito) y un menor consumo de energía.

### **Problema de la Técnica:**

5 El problema principal de la tecnología convencional que actualmente se aplica en la industria, es el alto consumo energético que demanda la electro deposición de metales puros. Por ejemplo, en el caso del cobre el CEE fluctúa entre 1900 a 2300 kWh/ton Cu catódico. En el caso del cinc este valor es de alrededor de 3100 kWh/ton Zn catódico.

Los problemas secundarios corresponden a:

- 10 ➤ Generación de Neblina ácida: la descomposición de agua debido a la reacción anódica produce neblina ácida, contaminando el ambiente laboral y produciendo corrosión en equipos y estructuras circundantes.
- Consumo de agua: por lo general depositar 1 mol de metal consume un mol de agua, insumo cada vez más escaso en el norte de Chile, además el agua que debe adicionarse debe tratarse previamente para asegurar su pureza.
- 15 ➤ Limitaciones en los caudales y condiciones hidrodinámicas de la celda: la tecnología actual, tal y como está concebida, no permite operar a caudales de alimentación a celdas altos, provocando que la densidad de corriente límite sea baja fomentando el “gigantismo” en este tipo de plantas.

### **La Invención:**

20 El producto que se desea patentar es una nueva celda de electro obtención de metales basada en electrodiálisis reactiva. La unidad básica de la celda consiste en tres compartimentos de iguales dimensiones separados por membranas de intercambio iónico.

25 El proceso consiste en recuperar contenidos metálicos desde una disolución acuosa por medio de la aplicación de un potencial eléctrico o voltaje entre dos electrodos polarizados, incorporando una (o un sistema de) membrana(s) de intercambio iónico entre ellos, de acuerdo a las nuevas celdas de electro obtención. Los metales que se pueden

recuperar con esta nueva tecnología son el cinc, cobre, oro, plata, cadmio, níquel y otros más.

### **Figuras:**

Figura 1: Celda de acuerdo a la invención, vistas frontal, lateral y planta.

5 Figura 2: Extensión de una celda unitaria de acuerdo a la invención.

Figura 3: Transformación de celdas convencionales en celdas de acuerdo a la invención. I) esquema convencional; II) sistema co-corriente; III) sistema contra-corriente.

Figura 4: Proceso con el uso de las celdas de la invención.

Figura 5: Proceso con el uso de las celdas de la invención sin el uso de SX.

### 10 **Descripción Detallada de la Invención:**

La unidad básica de la celda consiste en tres compartimentos de iguales dimensiones separados por membranas de intercambio iónico, tal como se muestra en la Figura 1, en donde se presentan las vistas, frontal, lateral y planta.

15 Dos de los compartimentos (“extremos” o “tapas” **1**) contendrán una disolución denominada anolito y un electrodo inmerso en ella polarizado positivamente (ánodo **6**). El otro compartimento contiene una disolución denominada catolito y un electrodo inmerso en ella polarizado negativamente (cátodo **7**). Ambas disoluciones se mantienen físicamente separadas por membranas de intercambio iónico **16**, que permiten la conducción eléctrica entre ambas disoluciones. Los compartimentos quedan unidos entre sí mediante pernos de  
20 apriete, los cuales se introducen a través de orificios de entrada (**2**) y son soltados para realizar los cambios de las membranas iónicas cuando es necesario.

En la disposición de la unidad básica de esta celda, el compartimento del catolito **9** siempre se ubicará entre los dos compartimentos del anolito **8**, separado en las paredes que enfrentan a los ánodos **6** por una o un conjunto de membranas de intercambio iónico **16**.

25 Las dimensiones de cada compartimento dependen de la geometría de los electrodos, por ejemplo, si se trata de una placa plana, cuya superficie de reacción sea de 1m por 1m, el compartimento debe tener un ancho de 1,15 m y una altura de 1,20 m; el

espesor interior es de 12 mm. La membrana de intercambio iónico debe tener una dimensión de 1,05 m por 1,05 m, enfrentando a ambos electrodos.

Cada compartimento considera la inyección de la disolución respectiva a través de una tubería ubicada en la parte inferior de la celda (**10, 12, 14**) y el ángulo de entrada depende de cada aplicación en particular. El diseño de la celda contempla una condición hidrodinámica muy cercana a la condición de mezcla perfecta.

La parte superior de la celda EDR puede ser abierta o cerrada a la atmósfera, según se requiera cargar o descargar electrodos. En la parte superior también se ubica una tubería que permite la salida de la disolución que se alimentó por la parte inferior (**11, 13, 15**). Por el costado de la celda se instalan barras conductoras **3** sobre las que se soportan los electrodos. Para evitar el contacto eléctrico entre un electrodo y la barra conductora (es decir, cuando se debe aislar el contacto entre ellos), se considera una pieza aislante (**4**) apoyada sobre la barra, y sobre la cual descansa el electrodo. El electrodo que debe contactar a la barra, requiere de una pieza conductora (**5**) que permite nivelar el electrodo en contacto con la barra con respecto al otro extremo aislado.

Esta unidad puede ampliarse fácilmente intercalando unidades básicas, esquema presentado en la Figura 2 por medio de la vista lateral de una celda con tres compartimentos anódicos **8** y dos compartimentos catódicos **9**; la ampliación se logra agregando un compartimento catódico **9** y un compartimento anódico **8**, como los presentados en la Figura 1. El anolito que sale del primer compartimento alimentado corresponde a la disolución alimentada al segundo compartimento y así sucesivamente. Ocurre lo mismo con el catolito. Las celdas EDR se pueden alimentar en forma co-corriente (ver Figura 3) o contra-corriente (ver Figura 4) dependiendo del sistema en proceso; esto quiere decir que los flujos de anolito y catolito se alimentarán contrariamente cuando las condiciones del proceso, y en específico las caídas de potencial o resistencias parciales, sean significativas en las distintas unidades básicas de la celda. Si las resistencias parciales entre compartimentos no son significativas se podrá alimentar en la modalidad más adecuada para el diseño.

Esta configuración también se puede lograr a través de la modificación de una celda convencional; modificación presentada en la Figura 3. La celda convencional (I) presenta

un único compartimento en donde son dispuestos de manera alternada los electrodos, y sumergidos en una única solución. En el esquema I de la Figura 3 se observa, de izquierda a derecha, que se ubican en primer lugar un ánodo (A) y luego un cátodo (C) hasta ubicar en el extremo derecho un último ánodo (A); el proceso muestra la entrada de un flujo de electrolito rico (31) para luego descargar un electrolito pobre (32) con una concentración inferior al flujo de entrada tras el depósito del metal de interés. Esta celda se podría adaptar ubicando separaciones que contengan membranas de intercambio iónico (M) entre los electrodos para entregar una continuidad eléctrica en la totalidad de la celda, tal como se observa en el esquema II de la Figura 3 con proceso en co-corriente. En el esquema III se observa otra posibilidad de modificación, pero, considerando un proceso en contra-corriente de las soluciones de anolito y catolito, y tal como en el esquema II, hace ingreso al primer compartimento de la celda (compartimento anódico) un flujo de anolito (33) el cual recorre los siguientes compartimentos anódicos hasta la salida de un flujo producto desde el último (34). En el primer compartimento catódico (segundo compartimento de la celda en esquema II, y penúltimo compartimento de la celda en esquema III ingresa el flujo de catolito como un electrolito rico en el metal de interés (35), recorriendo los siguientes compartimentos hasta salir como un electrolito pobre (36) (segundo compartimento de la celda en esquema III, y penúltimo compartimento de la celda en esquema II).

Los materiales del ánodo y del cátodo utilizados con la celda EDR son:

- a) Material catódico: Se define de acuerdo al metal que se desea depositar y sobre la base de la electrocinética que presenta. Ejemplos clásicos corresponden a: acero inoxidable, aluminio, cátodos iniciales del metal de interés (por ejemplo para la electro obtención de Cobre con cátodos iniciales de Cobre) y Titanio entre otros.
- b) Material anódico: Para la Celda EDR de la invención, los materiales anódicos son más específicos: 1) Ánodos DSA (Titanio recubierto con óxidos de metales nobles como Iridio, Rutenio), 2) Platino, 3) Grafito, 4) Carbón coque compactado y 5) Titanio.

El proceso consiste en recuperar contenidos metálicos desde una disolución acuosa por medio de la aplicación de un potencial eléctrico o voltaje entre dos electrodos polarizados, incorporando una (o un sistema de) membrana(s) de intercambio iónico entre ellos. Los

metales que se pueden recuperar con esta nueva tecnología son el cinc, cobre, oro, plata, cadmio, níquel y otros más.

Las reacciones electroquímicas que ocurren sobre la superficie de los electrodos son de oxidación (reacción anódica sobre el electrodo polarizado positivamente), y en el otro, 5 la reacción de reducción (reacción catódica sobre el cátodo), correspondiente a la electro deposición del metal.

Para lograr la deposición del metal, se necesita que los potenciales de los electrodos estén fuera del equilibrio, es decir, que la reacción anódica sea más positiva y la reacción catódica sea más negativa.

10 En la mayoría de los procesos conocidos de electro obtención de metales desde disoluciones, se utiliza la reacción de descomposición del agua como reacción anódica, requiriendo así altos niveles energéticos, este alto consumo específico de energía ( $\text{KWh}/t_{\text{metal depositado}}$ ) se debe fundamentalmente a la demanda de energía de la reacción de oxidación del agua y generando además neblina ácida en el entorno, causando así 15 problemas ambientales y daño por corrosión en equipos, partes, piezas y estructuras de las plantas; sin dejar de mencionar que hay un consumo de agua, que requiere ser repuesto con agua tratada por alguna planta de osmosis a un elevado costo. La innovación en este proceso consiste en reemplazar la reacción anódica de descomposición del agua por otra reacción que requiera un menor nivel energético, que no consuma agua, que no genere 20 neblina ácida y en que no se vea afectada la eficiencia de corriente, esto se logra gracias a la presencia de un sistema de membranas de intercambio iónico.

Por ejemplo, para el caso de cinc y del cobre, se ha utilizado exitosamente la oxidación de Fe (II) a Fe (III) contenido en el anolito que se circula independientemente del catolito gracias a la presencia de membrana de intercambio iónico que permite mantener la 25 conductividad eléctrica entre ambas disoluciones e impide que los iones Fe (II) o Fe (III) pasen al catolito. De esta manera se ha logrado una reducción de la energía eléctrica del sistema de sobre un 60% con respecto a un proceso convencional, disminuyendo con ello los costos operacionales asociados al consumo de energía eléctrica en la nave de electro obtención, principal costo asociado a la operación, otro efecto que se debe considerar es la

disminución de el índice de producción de gases invernadero y mejora de la eficiencia energética.

Los materiales anódicos que se han probado a nivel laboratorio son  $\text{PbO}_2$ , Coke, grafito, titanio, platino y DSA (Dimensionally Stable Anode). El  $\text{PbO}_2$  no cataliza la  
5 reacción electroquímica de oxidación de ferroso a férrico. La selección del material anódico se define por una serie de ensayos electroquímicos.

Las densidades de corriente estudiadas a nivel laboratorio, para el caso de electro  
deposición de cobre fueron de 100 a 600  $\text{A/m}^2$ , variándose la temperatura entre 30 y 60 °C.  
El caudal de alimentación a celdas se movió dentro del rango: 600  $\text{cm}^3/\text{min}$  a 1200  
10  $\text{cm}^3/\text{min}$ . La acidez de ambas disoluciones varió entre 50 y 190 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; la concentración de Fe total en el anolito varió entre 0,3 y 1 M y para el catolito se utilizaron electrolitos sintéticos entre 20 y 50 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$ , electrolitos reales y PLS cuya concentración fluctuó entre 10 y 20 g/L de  $\text{Cu}^{2+}$  y 30 a 50 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En los casos de  
15 electrolitos de EO, las tensiones registradas fluctuaron entre 0,58 a 1 V. Esto representó una disminución del consumo específico de energía entre un 40% y un 70% con respecto al proceso convencional, haciendo hincapié que se consume menos agua, se elimina la neblina ácida y se puede operar a mayores densidades de corriente sin afectar la eficiencia de corriente.

A niveles industriales la densidad de corriente aplicada se encuentra entre 200 y 1500  
20  $\text{A/m}^2$ . El caudal de electrolito a celdas se mueve entre 200 a 1000 L/min, la acidez de anolito y catolito de 50 a 190 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el catolito con una concentración de 20 a 50 g/L  $\text{Cu}^{+2}$ , el anolito de 0,3 a 1,0 Molar en concentración de Hierro Total y la tensión de celda entre 0,5 y 2,5 Volts.

Una alternativa para aplicar este proceso con la celda EDR de la invención, es  
25 utilizando el mismo circuito de Lixiviación – Extracción por Solventes – Electro obtención, en la que las celdas EDR de la invención reemplazan a las celdas convencionales (Figura 4). Otra posibilidad es eliminar la extracción por solventes aplicándola directamente sobre un PLS o tratando directamente efluentes con contenidos metálicos (Figura 5).

En la Figura 4 se muestra un proceso de acuerdo a la invención, en donde se tiene una piscina de solución de riego (53) que va a la pila de lixiviación, a la cual se alimenta ácido sulfúrico (41) y solución de refino recirculada (42) proveniente de la etapa de EO. Obteniéndose una alimentación (43) para irrigar la pila de lixiviación (54) que contiene el metal a extraer. Luego de la etapa de lixiviación se obtiene una solución producto o PLS (44) que se acumula en una piscina de solución PLS (55), la cual alimenta a un estanque de recirculación y alimentación (58), mediante el flujo 45. A este estanque 58 se alimenta además electrolito descargado (46) proveniente de la etapa de EO. Al mezclar los flujos de PLS (45) y de electrolito descargado (46), se obtiene el flujo de alimentación (47) a las celdas EDR de la invención (57), las cuales conforman la etapa de EO, con 9 compartimentos (4 catódicos y 5 anódicos). A los compartimentos anódicos se alimenta solución rica en ión ferroso, Fe (II) (52), proveniente de un contenedor (56) de regeneración de solución rica en Fe (II), al cual se alimenta chatarra de hierro (50) y solución rica en ión férrico, Fe (III), proveniente de la recirculación de la etapa de EO (51). Mientras que a los compartimentos catódicos se alimenta electrolito 47. Finalmente, luego de la etapa de EO, se obtiene cobre catódico (49), el cual es posteriormente comercializado.

En la Figura 5, se muestra una alternativa del proceso, en donde se elimina la etapa de extracción por solvente. En esta modalidad de la invención se tiene un estanque de almacenamiento (72) de efluente, el cual es alimentado por una mezcla de ácido sulfúrico (61) y un efluente (62) que contiene el metal a extraer. Desde el estanque de almacenamiento 72 se conduce un flujo de electrolito (63) hacia un estanque de recirculación y alimentación de catolito (73) que va a la etapa de EO, en conjunto con un electrolito pobre, ya descargado y proveniente de la etapa de EO (64). Los flujos 63 y 64, forman la alimentación (65) a los compartimentos catódicos de la etapa de EO que utiliza las celdas EDR de la invención (75). La etapa de EO está compuesta por nueve compartimentos (4 catódicos y 5 anódicos), en donde los compartimentos anódicos reciben una solución rica en ión ferroso, Fe (II) (70), proveniente de un contenedor (74) de regeneración de solución rica en Fe (II), al cual se alimenta chatarra de hierro (68) y solución rica en ión férrico, Fe (III), proveniente de la recirculación de la etapa de EO (69). Mientras que a los compartimentos catódicos se alimenta electrolito 65. Finalmente, luego

de la etapa de EO, se obtiene cobre catódico (71), el cual es posteriormente comercializado y se obtiene un electrolito descargado (66) desde la etapa de EO, en donde parte de este electrolito descargado (66) es conducido hacia el tanque 73 y parte es eliminado del circuito como un efluente tratado (67).

- 5 La nueva tecnología presentada, soluciona los problemas del estado de la técnica y presenta varias ventajas comparativas, las cuales se adjunta en la Tabla I.

**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

10 La celda EDR logra un mejor rendimiento energético, con un consumo específico de energía eléctrica muy bajo en comparación al convencional y eficiencias de corriente similares. No hay neblina ácida y consecuentemente hay un ahorro significativo de agua.

Las ventajas comparativas obedecen a que las celdas EDR de la invención permiten:

- 15 ➤ Una operación con mayores densidades de corriente lo que permitirá depositar mayor cantidad del metal en cuestión por área efectiva de depósito (menos espacio).
- Se tendrá un menor consumo de energía específica para alcanzar igual densidad de corriente (para producir lo mismo por unidad de área: en el caso del cobre 2100 kWh/ton para el convencional versus 600 kWh/ton).
- 20 ➤ Operar sin generación de neblina ácida, y por lo tanto, no se presentarán los problemas en la instalación asociados a este punto (contaminación ambiental, corrosión, mayor consumo de agua).
- Hay menor contaminación del cátodo.
- Disminuye los gases Invernadero y mejora la eficiencia de corriente.
- Se genera Fe (III), reactivo esencial para la lixiviación.
- 25 ➤ Mejora la calidad de los cátodos.
- Se puede eliminar el proceso de SX.
- Si se elimina el proceso de SX, se puede lixiviar con soluciones más ácidas, mejorando sustancialmente la extracción del proceso global y la cinética del proceso.

Aplicando valores numéricos, las ventajas que otorgan las nuevas celdas de EO corresponden a:

- 5 ➤ Con la tecnología EDR, para obtener 1 tonelada de Cobre Catódico a una temperatura de 55 °C, se consumen 573 kWh de energía eléctrica. Mientras que para la tecnología convencional la misma tonelada de Cobre catódico bajo condiciones similares de operación (temperatura y caudal) se tendrá un consumo de 2.000 kWh aproximadamente.
- 10 ➤ Por otra parte, para ese mismo consumo específico de energía (573 kWh/ton cátodo depositado), las mismas condiciones de operación, y aplicando una densidad de corriente de operación de 300 A/m<sup>2</sup>, la tensión de celda requerida para la tecnología convencional sería de aproximadamente unos 2,0 Volts, mientras que para la tecnología EDR es de aproximadamente unos 0,67 Volts.
- 15 ➤ Si se desea operar a una densidad de corriente de 600 A/m<sup>2</sup>, en la celda convencional no es posible debido a que estas celdas tienen borra en el fondo (restos de PbO<sub>2</sub> y PbSO<sub>4</sub>) que se pueden arrastrar, suspender y contaminar el cátodo; esta situación restringe el caudal de alimentación a celdas y con esto la densidad de corriente límite es baja. En las celdas EDR se puede operar a caudales mucho más altos lo que tiene como respuestas altas densidades de corriente límite.
- 20 ➤ Si se mejoraran las condiciones hidrodinámicas en las celdas convencionales (con jets de solución, bolitas de vidrio o cualquier otra modificación) logrando llegar a los 600 A/m<sup>2</sup>, la tensión de celda de la tecnología convencional será muy superior a 2,0 volts, mientras que la tecnología EDR alcanzará recién la tensión de celda de 1,0 volts. Esto quiere decir que para una misma tensión de celda y tamaño de la nave de electro obtención (área efectiva de depósito), eventualmente, se podrá
- 25 alcanzar una producción en torno al doble de la tecnología convencional.

La invención fue descrita en torno a los ejemplos, los cuales no corresponden a una limitación de la misma, estando ésta enmarcada en torno a las reivindicaciones presentadas a continuación.

**REIVINDICACIONES:**

1.- Celda electrolítica para la obtención de metales, mediante electrodiálisis reactiva **CARACTERIZADA** por presentar al menos una unidad básica que consiste en tres  
5 compartimentos de iguales dimensiones, separados por membranas de intercambio iónico, en donde dos compartimentos contendrán una disolución denominada anolito y un electrodo en forma de placa inmerso en ella polarizado positivamente (ánodo) y un compartimento contendrá una disolución denominada catolito y un electrodo en forma de  
10 placa inmerso en ella polarizado negativamente (cátodo), encontrándose dichos compartimentos intercalados, separándose físicamente ambas disoluciones mediante membranas de intercambio iónico, que permite la conducción eléctrica entre ambas disoluciones.

2.- Celda electrolítica, de acuerdo a la reivindicación 1 **CARACTERIZADA** porque el compartimento del catolito siempre se ubicará entre los dos compartimentos del  
15 anolito.

3.- Celda electrolítica, de acuerdo a la reivindicación 2 **CARACTERIZADA** porque el compartimento del catolito se encuentra separado en las paredes que enfrentan a los ánodos por una o un conjunto de membranas de intercambio iónico.

4.- Celda electrolítica, de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores  
20 **CARACTERIZADA** porque la o las membranas de intercambio iónico tienen un tamaño mayor a la superficie de reacción de los electrodos dentro de los compartimentos.

5.- Celda electrolítica, de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores **CARACTERIZADA** porque cada compartimento presenta una tubería ubicada en la parte inferior para la inyección de la disolución respectiva.

25 6.- Celda electrolítica, de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores **CARACTERIZADA** porque la parte superior de la celda se encuentra abierta a la atmósfera.

7.- Celda electrolítica, de acuerdo a las reivindicaciones 1 a la 5 **CARACTERIZADA** porque la parte superior de la celda se encuentra cerrada a la atmósfera.

5 8.- Celda electrolítica, de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores **CARACTERIZADA** porque cada compartimento presenta una tubería ubicada en la parte superior para la descarga de la disolución respectiva.

9.- Celda electrolítica, de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores **CARACTERIZADA** porque al costado de los compartimentos se ubican barras conductoras que soportan los electrodos.

10 10.- Celda electrolítica, de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores **CARACTERIZADA** porque los cátodos son seleccionados de acero inoxidable, aluminio, titanio y cátodos iniciales del metal a obtener.

15 11.- Celda electrolítica, de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 9 **CARACTERIZADA** porque los ánodos son seleccionados de DSA (de titanio recubierto con óxidos de metales nobles como Iridio o Rutenio), de platino, de grafito, de carbón coque compactado y de titanio.

20 12.- Celda electrolítica, de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones anteriores **CARACTERIZADA** porque la unidad básica se puede ampliar, agregándose un compartimento catódico y un compartimento anódico tantas veces como se requiera, siempre manteniendo dentro de la celda un compartimento anódico más que los compartimentos catódicos.

13.- Celda electrolítica, de acuerdo a la reivindicación 12 **CARACTERIZADA** porque la alimentación se puede efectuar en forma co-corriente o contra-corriente.

25 14.- Proceso electrolítico para la obtención de metales, mediante electrodiálisis reactiva **CARACTERIZADO** porque consiste en recuperar contenidos metálicos desde una disolución acuosa por medio de la aplicación de un potencial eléctrico entre dos electrodos, en forma de placa, polarizados, cada uno de los cuales se encuentra al interior de un compartimento separados por una (o un sistema de) membrana(s), en donde existen una unidad básica con al menos tres compartimentos, dos de ellos con un electrodo

polarizado positivamente (compartimento anódico que contiene al anolito y ánodo) y uno de ellos con electrodo polarizado negativamente (compartimento catódico que contiene al catolito y cátodo), separados por una (o un sistema de) membrana(s) de intercambio iónico.

5 15.- Proceso electrolítico, de acuerdo a la reivindicación 14 **CARACTERIZADO** porque el compartimento del catolito siempre se ubicará entre los dos compartimentos del anolito.

16.- Proceso electrolítico, de acuerdo a la reivindicación 15 **CARACTERIZADO** porque el compartimento del catolito se encuentra separado en las paredes que enfrentan a los ánodos por una o un conjunto de membranas de intercambio iónico.

10 17.- Proceso electrolítico, de acuerdo a la reivindicación 16 **CARACTERIZADO** porque los metales que se pueden recuperar corresponden a cobre, zinc, oro, plata, cadmio y níquel entre otros.

15 18.- Proceso electrolítico, de acuerdo a las reivindicaciones 14 a la 17 **CARACTERIZADO** porque en el compartimento anódico se reemplaza la reacción anódica de descomposición del agua por una reacción que requiere menor nivel energético, que no consume agua, que no genera neblina ácida y que no afecta la eficiencia energética.

20 19.- Proceso electrolítico, de acuerdo a la reivindicación 18 **CARACTERIZADO** porque la reacción anódica utilizada corresponde a la oxidación de Fe (II) a Fe (III) contenido en el compartimento anolítico, el cual circula independientemente del catolito gracias a la presencia de la(s) membrana(s) de intercambio iónico.

25 20.- Proceso electrolítico, de acuerdo a las reivindicaciones 14 a la 19 **CARACTERIZADO** porque las condiciones de operación son: densidad de corriente entre 100 y 1500 A/m<sup>2</sup>, caudal de electrolito entre 200 y 1000 L/min, acidez entre 50 y 190 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, concentración de hierro total en el anolito entre 0,3 y 1 M, concentración de cobre en el catolito entre 3 y 15 g/L de Cu<sup>2+</sup> y una tensión entre 0,5 y 2,5 Volts.

21.- Proceso electrolítico, de acuerdo a las reivindicaciones 14 a la 20 **CARACTERIZADO** porque el proceso electrolítico es parte de un circuito de lixiviación, extracción por solvente y electro obtención.

22.- Proceso electrolítico, de acuerdo a las reivindicaciones 14 a la 20 **CARACTERIZADO** porque el proceso electrolítico es parte de un circuito de lixiviación y electro obtención, en donde se ha eliminado la etapa de extracción por solvente y el proceso electrolítico se aplica directamente sobre un PLS o se tratan efluentes con contenido metálico directamente.

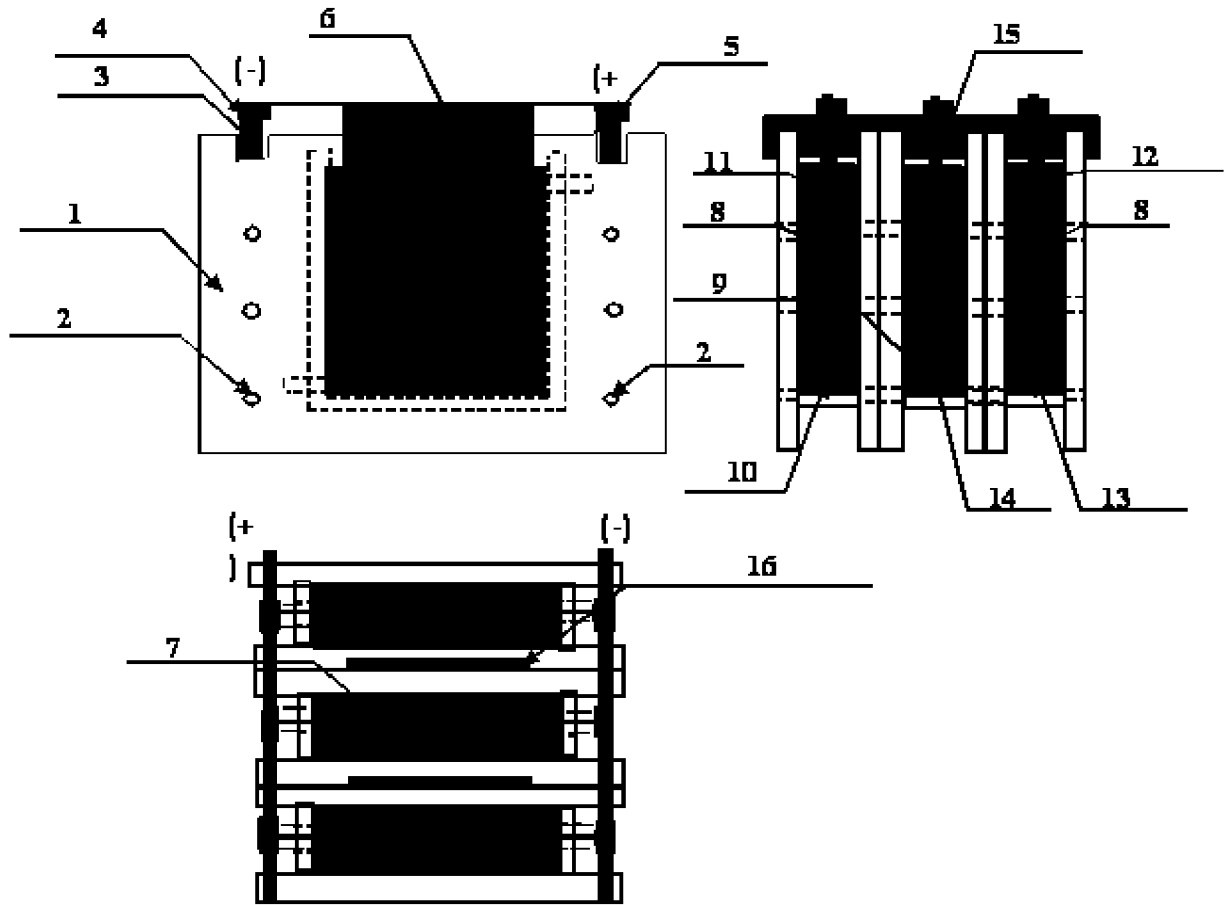
23.- Proceso electrolítico, de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 21 ó 22 **CARACTERIZADO** porque en la etapa de electro obtención, la unidad básica se puede ampliar, agregándose un compartimento catódico y un compartimento anódico tantas veces como se requiera, siempre manteniendo dentro de la celda un compartimento anódico más que los compartimentos catódicos.

24.- Proceso electrolítico, de acuerdo a las reivindicaciones 14 a la 23 **CARACTERIZADO** porque se lleva a cabo en co-corriente.

25.- Proceso electrolítico, de acuerdo a las reivindicaciones 14 a la 23 **CARACTERIZADO** porque se lleva a cabo en contra-corriente.

26.- Proceso electrolítico, de acuerdo a la reivindicación 24 **CARACTERIZADO** porque el anolito que sale del primer compartimento anódico, corresponderá a la alimentación del segundo compartimento anódico y así sucesivamente, ocurriendo lo mismo con el catolito.

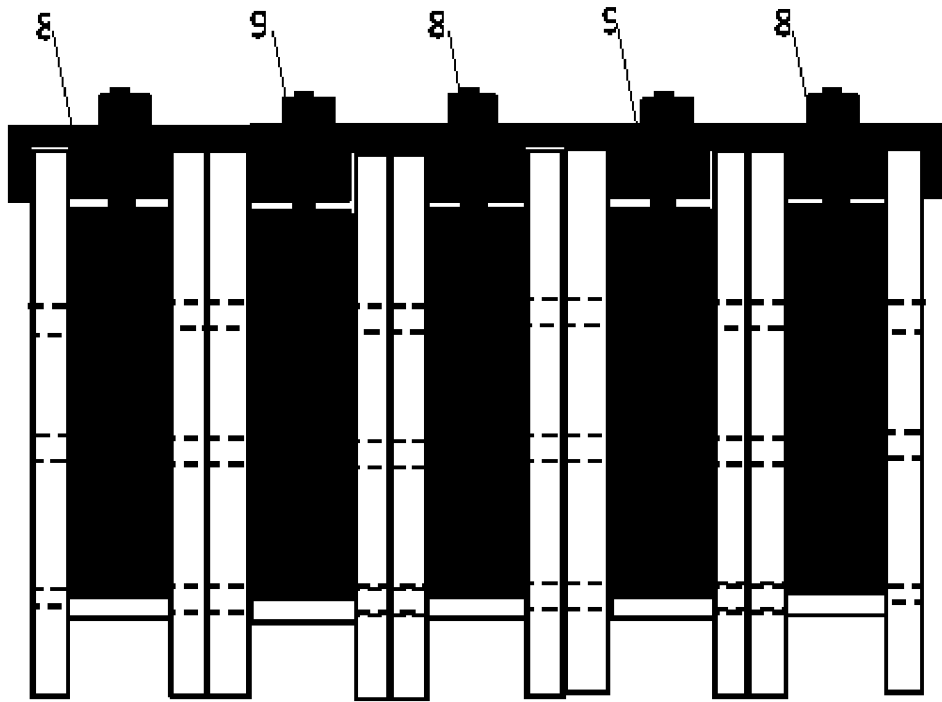
27.- Proceso electrolítico, de acuerdo a la reivindicación 25 **CARACTERIZADO** porque el anolito ingresa en el primer compartimento anódico y recorre los siguientes compartimentos anódicos hasta la salida desde el último, y en sentido contrario, el catolito ingresa en el primer compartimento catódico (ubicado en el extremo opuesto al primer compartimento anódico) con una solución electrolítica rica en el metal de interés, recorriendo los siguientes compartimentos catódicos hasta salir desde el último compartimento catódico como una solución electrolítica pobre en el metal de interés.



5

10

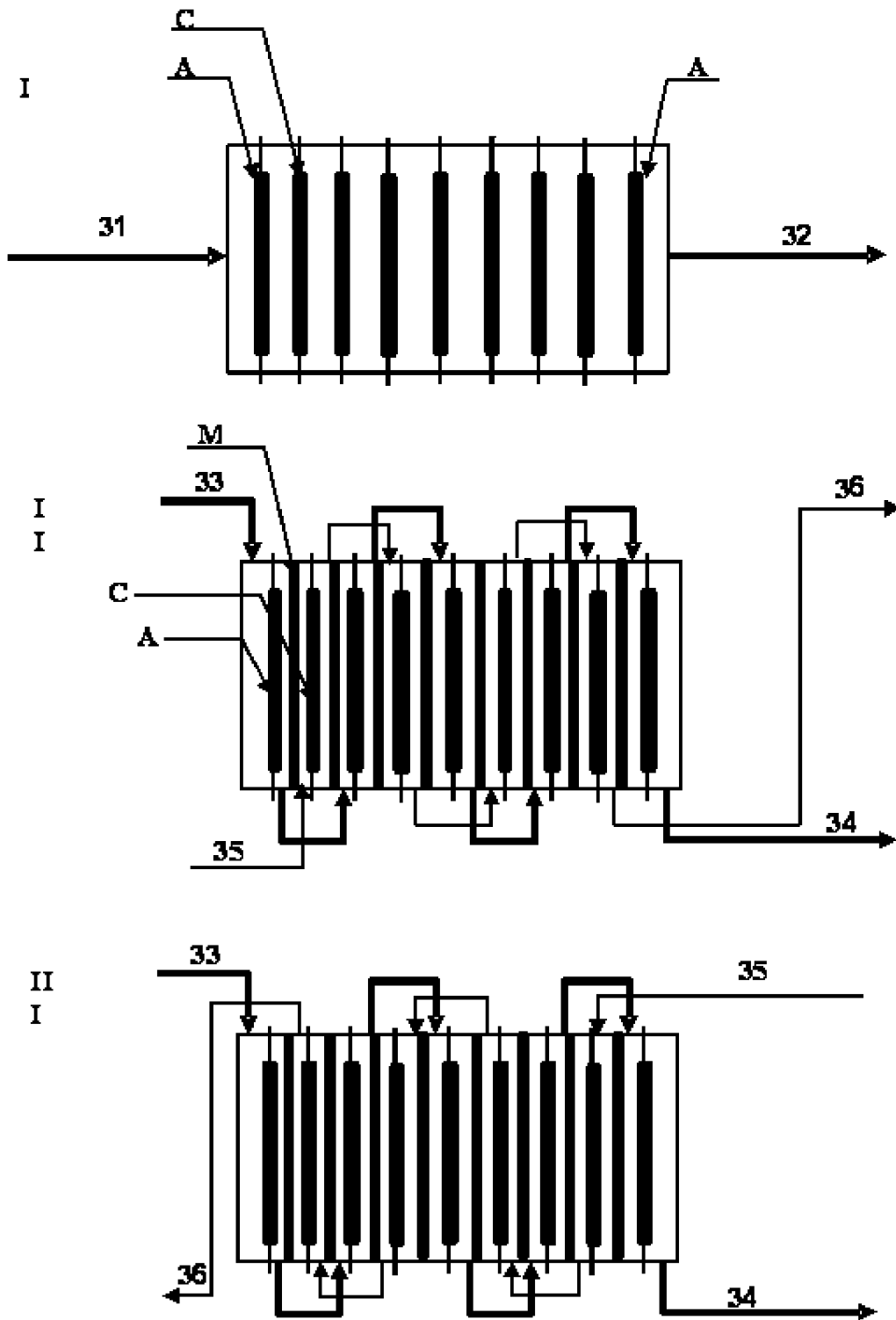
Figura 1: Celda EDR unitaria.



5

Figura 2: Extensión de Celda Unitaria.

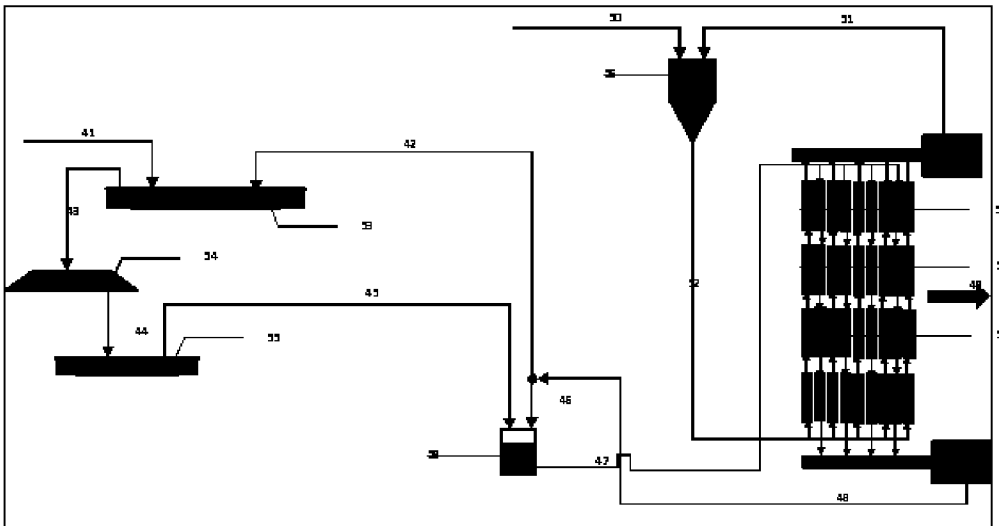
10



5

Figura 3: Transformación de celdas convencionales en celdas EDR.

5



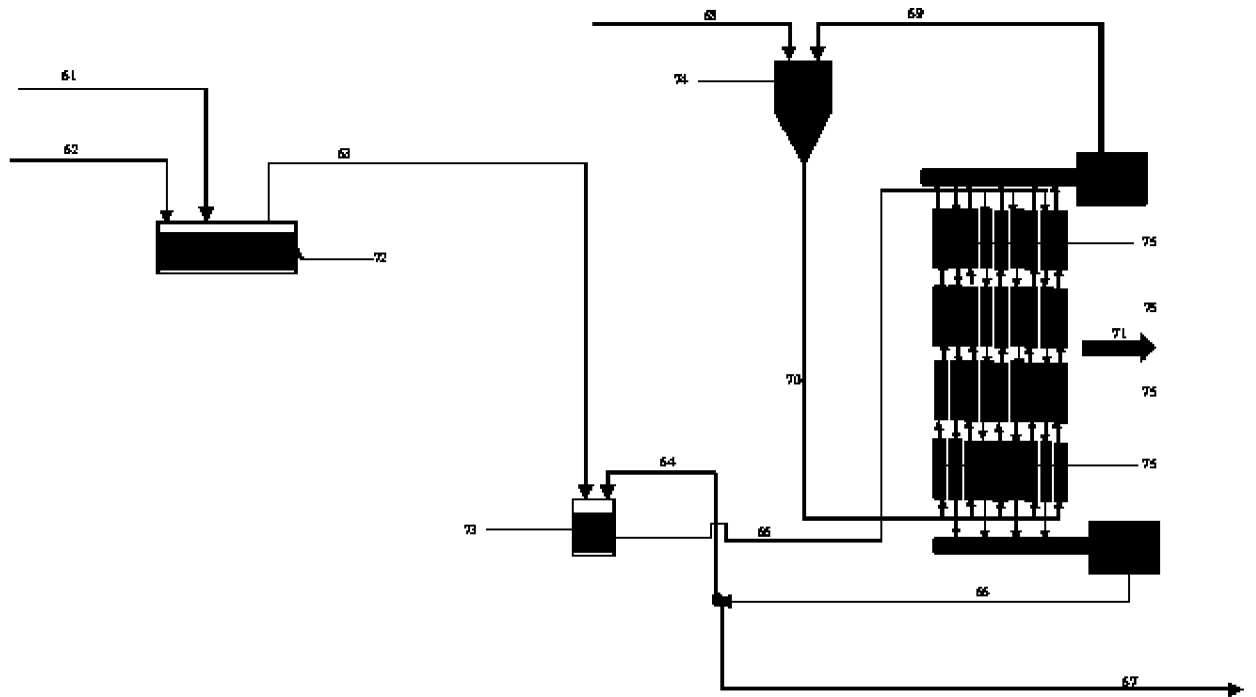
10

15

20

Figura 4

5



10

Figura 5.