



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 327 399**

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 34/36 (2006.01)

C22B 3/02 (2006.01)

C25C 5/00 (2006.01)

C25C 7/00 (2006.01)

C25C 7/02 (2006.01)

C25C 5/02 (2006.01)

C25B 11/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03007731 .7**

96 Fecha de presentación : **04.04.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1354968**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.10.2003**

54

Título: **Procedimiento de disolución electroquímica de polvos de aleaciones especiales de alto punto de fusión y celda de electrólisis adecuada para esto.**

30

Prioridad: **17.04.2002 DE 102 16 944**

73

Titular/es: **H.C. Starck GmbH
Im Schleeke 78-91
38642 Goslar, DE**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.10.2009

72

Inventor/es: **Olbrich, Armin;
Meese-Marktscheffel, Juliane;
Gille, Gerhard;
Stoller, Viktor y
Mathy, Wolfgang**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.10.2009

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Procedimiento de disolución electroquímica de polvos de aleaciones especiales de alto punto de fusión y celda de electrólisis adecuada para esto.

La presente invención concierne a un procedimiento de disgregación electrolítica de materias primas en forma de polvo, especialmente aleaciones de alto punto de fusión, tales como aleaciones de renio-wolframio, aleaciones de renio-molibdeno, aleaciones de renio-molibdeno-wolframio, superaleaciones y sistemas de aleaciones que contienen metales nobles, especialmente para la recuperación de los materiales valiosos contenidos en ellas, tales como renio, tántalo, hafnio y platino. Tales materias primas para la recuperación de materiales valiosos se producen durante la elaboración de aleaciones correspondientes, pero también durante la trituración de chatarra de piezas de maquinarias usadas hechas de tales aleaciones.

Para la recuperación de metales valiosos de estas chatarras de aleación se ha desarrollado una serie de procedimientos metalúrgicos e hidrometalúrgicos de tipo oxidativo, pero éstos presentan sobre todo la desventaja de un alto consumo de energía (por ejemplo, tostación a altas temperaturas) y/o requieren la utilización de reactivos contaminantes del medio ambiente.

Ofrecen una buena panorámica de las diferentes posibilidades de reciclado las publicaciones de Kenworthy *et al.*, "Experimental Extraction of Strategic Components ...", Report of Investigations 5786, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, 1976, y de K. Vadasdi, "Effluent Free Manufacture of Ammonium Paratungstate (APT) by Recycling the Byproducts", Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials 13 (1995) 45-59.

Además, se han desarrollado ya también procedimientos electrolíticos de disgregación de las aleaciones que se comentan también en las publicaciones citadas. Por motivos energéticos y ecológicos, se preferirán en general los procedimientos electrolíticos frente a los demás procedimientos.

El documento SU-A-1 057 432 revela un electrocoagulador que comprende una carcasa hecha de un material dieléctrico, un ánodo de relleno que consta de virutas, un cátodo perforado autoportante que está colocado además sobre una red dieléctrica, y una alimentación de corriente anódica, caracterizado porque, para reducir el consumo de corriente para la limpieza por reducción de la resistencia del ánodo, la alimentación de corriente anódica está dispuesta en una zona en la que el ánodo constituido por virutas experimenta una disolución anódica, y el ánodo está configurado de modo que estén presentes algunas varillas puntiagudas fabricadas en material conductor insoluble y fijadas al cátodo por medio de sujetadores dieléctricos.

El documento RU-C-2 039 710 revela un electrocoagulador para la separación electroquímica de medios líquidos y suspensiones y para el desdoblamiento de emulsiones. El electrocoagulador incluye una carcasa hecha de un material dieléctrico, un ánodo de relleno, una red de un material dieléctrico, un conductor de corriente anódica perforado horizontalmente situado y un cátodo en forma de una red de hilos conductores de corriente. El cátodo está unido con la red dieléctrica y forma un tejido flexible de dos capas. La superficie del tejido de dos capas es 1,5 a 2,5 veces mayor que la del conductor de la corriente anódica.

El documento SU-A-324 877 revela un procedimiento en el que una chatarra de wolframio que contiene impurezas, tales como, por ejemplo, La, Y y Th, es sometida a una disolución anódica para obtener wolframio puro. El material de chatarra, por ejemplo un alambre briquetado o un polvo prensado, se suspende como ánodo en un electrolito que se basa en una solución acuosa de amoniaco al 15-25% y que contiene 5 a 15 g/l de nitrato de amonio o cloruro de amonio. La disolución anódica se efectúa con una densidad de corriente anódica de 0,05 a 0,3 A/cm², una densidad de corriente catódica de 0,05 a 0,5 A/cm² y una temperatura del electrolito de 15 a 25°C. La solución saturada contiene 240 a 300 g/l de wolframio en forma de WO₃. Se eliminan por filtración las impurezas que no se disuelven en la solución. Después de la evaporación de la solución se calientan a una temperatura de 450 a 600°C los cristales de parawolframato de amonio obtenidos para producir trióxido de wolframio WO₃. A partir de éste se obtiene wolframio metálico según procedimientos conocidos.

El documento SU-A-1 774 958 revela un electrolizador que comprende una carcasa, un ánodo perforado que está fijado en un recipiente anódico, en forma de un sujetador desmontable con un dispositivo de posicionamiento, estando hecho el ánodo a base de un material eléctricamente conductor, un cátodo perforado que está montado de modo que se puede regular la distancia entre los electrodos, conducciones de corriente, tuberías para la alimentación y extracción del electrolito, un sistema de control y un sistema de refrigeración.

El dispositivo posee una cubeta cilíndrica, que está fijada a cierta distancia del fondo del cuerpo y que presenta agujeros en su parte superior, y una turbina. El recipiente del ánodo está posicionado en el fondo de la cubeta y está perforado. El cátodo está dispuesto en una escotadura de la pared de la cubeta. Para aumentar la producción, los álabes de la turbina están dispuestos a la altura de los agujeros de la cubeta, y el recipiente del ánodo consiste en un sujetador desmontable. El dispositivo es útil para el tratamiento de chatarras de metales refractarios y sus aleaciones por disolución anódica, y especialmente para la retirada de núcleos de molibdeno desde hélices de wolframio durante la fabricación de lámparas eléctricas de incandescencia eléctrica.

El documento SU-A-510 535 revela un electrolizador para el reciclado continuo de chatarras de metales refractarios por disolución anódica. El electrolizador posee un husillo que está incorporado en un estribo eléctricamente aislado. La parte inferior del cátodo se presenta en forma de un sector y la perforación de la parte inferior del cátodo amplifica la corriente de gas de escape proveniente de la zona de reacción. La parte superior del cátodo forma el soporte y posee unas incisiones para la fijación del husillo, mientras que el ánodo se presenta en forma de un tambor dotado de bridas en el que se carga el material del ánodo desde una tolva de llenado. El fango es extraído a través de un tubo de extracción y conducido a un tanque de sedimentación; el electrolito clarificado es alimentado a la zona de reacción. Se invierte la dirección de flujo para obtener una concentración óptima del metal disuelto, y el electrolito consumido es enviado a una instalación hidrometalúrgica. El procedimiento impide un cortocircuito.

El documento DE-A-26 50 474 revela un procedimiento para generar carbón activo gastado y especialmente un procedimiento para regenerar y tratar el carbón activo gastado, en el que se calienta el carbón activo gastado aplicando un paso directo de corriente eléctrica.

El documento US-A-4 597 842 revela un procedimiento de recuperación electrolítica de metales y un dispositivo de separación del metal de una solución con un pequeño contenido de metal, en donde se utiliza una celda de recuperación del metal en la que un lecho de metal está dispuesto sobre un componente perforado por encima del fondo de la celda, y el cátodo de la celda se extiende dentro del lecho para proporcionar una superficie catódica sustancialmente ilimitada, a través de la cual se filtra la solución tratada antes de retirarla de la celda.

Las ventajas de las variantes de disgregación electrolítica de chatarras residen generalmente en la perfecta y elegante conducción del proceso que, asegura bajos costes del mismo a rendimientos de la corriente en torno al 100% y que representa la mejor elección atendiendo a criterios medioambientales.

La gran desventaja de los procedimientos de electrólisis resulta evidente cuando deben disgregarse chatarras que se presentan en forma de polvo, típicamente con tamaños de partículas inferiores a 1000 μm , por ejemplo con tamaños medios de partículas de 10 a 500 μm , preferiblemente hasta 200 μm , con inclusión de tamaños de partículas de hasta 1 μm . Aparte del problema fundamental de la manipulación de tales polvos en una celda de electrólisis, por ejemplo el contactado de una partícula de polvo con el ánodo, se presenta especialmente el problema adicional de que tales polvos tienen tendencia a la pasivación superficial, la cual conduce a la aniquilación casi completa de los procesos de oxidación anódica. Dentro de breves tiempos de electrólisis se producen un aumento antieconómicamente elevado de la tensión de electrólisis y, debido a esto, una descomposición del agua. Mientras que tales efectos de pasivación en la electrólisis de chatarra en trozos grandes pueden afrontarse con ayuda de medidas adecuadas de ajuste del valor del pH, la composición del electrolito y el cambio de polaridad de la corriente (J. Electrochem. Soc. India, 1986, 35-2, 127, se tiene que en rellenos de polvo los efectos de capa límite con fuertes gradientes del valor del pH adquieren la supremacía debido a un movimiento demasiado pequeño del electrolito y llevan a la extinción de la reacción deseada.

La presente invención se ha basado en el problema de proporcionar, teniendo en cuenta aspectos económicos, un procedimiento electrolítico de disgregación de polvos y una celda de electrólisis adecuada para la electrólisis de polvos.

Es objeto de la invención un procedimiento de disgregación electroquímica de materias primas en forma de polvo introduciendo un relleno de polvo entre dos electrodos de una celda de electrólisis permeables al líquido, que se caracteriza porque los electrodos están dispuestos horizontalmente y la distancia entre los electrodos viene determinada por la altura del relleno de polvo, la placa catódica está aislada frente al relleno de polvo por medio de un separador y está montada en la carcasa en forma verticalmente móvil, el relleno de polvo es atravesado por el electrolito en dirección perpendicular a las superficies de los electrodos, el electrolito es rebombeado o aspirado a través del relleno de polvo y descargado parcialmente del circuito de bombeo para mantener una composición de salmuera eficaz y es sustituido por electrolito fresco, y la celda presenta al menos en el lado de salida de la salmuera una disposición que consta de una placa agujereada de apoyo, una placa de electrodo provista de perforaciones y una tela filtrante dispuesta entre la placa agujereada de apoyo y la placa anódica.

Preferiblemente, el relleno de polvo descansa sobre la placa anódica o está aplicado a ésta para garantizar el contacto eléctrico con el ánodo. Para evitar un cortocircuito, la placa catódica está aislada con respecto al relleno de polvo por medio de un separador. Como separador es adecuado un tejido estable frente al electrolito, por ejemplo a base de PTFE (a base de politetrafluoroetileno), o una placa o lámina perforada de material estable frente al electrolito.

Según una forma de realización de la invención, la celda de electrólisis es recorrida por el electrolito desde el cátodo hasta el ánodo, siendo presionado el relleno de polvo contra el ánodo, además de por la fuerza de la gravedad, por la presión del líquido necesaria debido a la resistencia al flujo.

Debido al peso propio de la placa de electrodo o debido a fuerzas adicionales ejercidas sobre la placa de electrodo, el relleno de polvo puede ejercer presión sobre el propio relleno a fin de garantizar el contacto eléctrico con la placa anódica y entre las partículas de polvo del relleno, impidiéndose un cortocircuito por medio del separador dispuesto en el cátodo por el lado de la celda.

ES 2 327 399 T3

En caso de que se forme la celda con un cátodo verticalmente móvil, la distancia entre electrodos viene determinada por la altura del relleno de polvo, la cual decrece en el transcurso de la realización de la disgregación electroquímica. Se prefiere una altura inicial del relleno de polvo de 1 a 50 cm.

- 5 Cuando la distancia entre electrodos ha descendido hasta menos de 10%, se abre la celda y se la carga nuevamente con un relleno de polvo.

Según otra forma de realización de la invención, la celda de electrólisis con electrodos horizontales presenta una distancia fija entre los electrodos, dispersándose periódica o continuamente en el electrolito el polvo que se ha de disgregar e introduciéndose éste en la celda a través del electrodo perforado del lado de alimentación de corriente por medio de una conducción tubular aislada. Esto permite un funcionamiento continuo. Según otra forma de realización de la invención, la celda con electrodos horizontales presenta un electrodo verticalmente móvil por medio del cual se ejerce presión sobre el relleno de polvo, aumentándose discontinuamente la distancia entre los electrodos, por ejemplo cada 10 a 50 horas, efectuándose una reposición de polvo por medio de una dispersión del mismo en el electrolito a través del electrodo perforado del lado de alimentación de corriente y colocándose a continuación el electrodo verticalmente móvil sobre el relleno de polvo acumulado.

Preferiblemente, la celda de electrólisis con electrodos horizontales es recorrida de arriba abajo por el electrolito. El electrodo inferior es también preferiblemente el ánodo, el cual presenta por el lado de salida de la corriente una tela filtrante retenida por un fondo agujereado.

La selección del electrolito se efectúa en función de la composición del polvo que se ha de disgregar.

Si el polvo de aleación consiste sustancialmente en metales, especialmente wolframio, molibdeno y/o renio y sus aleaciones, que forman metalatos alcalinos solubles en un medio alcalino acuoso, se utiliza preferiblemente como electrolito una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino. Preferiblemente, se mantendrá una concentración de hidróxido de metal alcalino de al menos 0,1 moles por litro. La concentración de hidróxido de metal alcalino deberá ser, de manera especialmente preferida, de 1 a 6 moles por litro. En caso de que como polvos a disgregar se utilicen polvos de superaleaciones a base de los componentes de aleación principales níquel, cobalto y/o cromo, especialmente los que contienen, además, componentes de materiales tales como Hf, Ta, Nb, Mo, W, Re y/o metales de platino, se emplea preferiblemente como electrolito un ácido inorgánico acuoso, preferiblemente ácido clorhídrico.

Es también objeto de la presente invención una celda de electrólisis que consta de una carcasa eléctricamente aislante y dos electrodos dispuestos en la carcasa e impermeables al líquido, en donde al menos uno de los electrodos presenta una estructura que consta de una placa agujereada de apoyo, una placa de electrodo provista de perforaciones y una tela filtrante dispuesta entre la placa agujereada de apoyo y la placa de electrodo, y el cátodo está apantallado con respecto al interior de la celda por medio de un separador constituido por un material no conductor e impermeable al líquido, estando previstas también por el lado del cátodo una cámara distribuidora para el electrolito y por el lado del ánodo una cámara colectora para el electrolito, una tubería de recirculación tendida por fuera de la celda entre la cámara colectora y la cámara distribuidora, y unos medios para transportar el electrolito a través de la tubería de recirculación desde la cámara colectora hasta la cámara distribuidora, y en la tubería de recirculación puede estar intercalado un intercambiador de calor externo que puede ser hecho funcionar discrecionalmente en régimen de calentamiento o de refrigeración.

Preferiblemente, los electrodos de la celda de electrólisis están dispuestos horizontalmente uno sobre otro y a distancia uno de otro, formando el ánodo el electrodo inferior y formando el cátodo el electrodo superior. Más preferiblemente, el cátodo está dispuesto en la carcasa en forma verticalmente móvil.

En la cámara distribuidora, la cámara colectora y/o la tubería de recirculación están previstos unos medios para la descarga parcial de salmuera de electrólisis y para la alimentación de electrolito fresco. Asimismo, la cámara distribuidora presenta medios para la retirada de gases electrolíticamente generados, especialmente hidrógeno.

Se explica la invención con más detalle ayudándose de la figura 1 siguiente:

La figura 1 muestra una celda de electrólisis 1 según la invención que está constituida por una carcasa eléctricamente aislante 2 en la que está ubicado un ánodo 3 horizontalmente dispuesto y provisto de perforaciones. Contra el ánodo 3 se aplica una tela filtrante 4 que es mantenida contra dicho ánodo 3 por medio de una placa de apoyo agujereada 5. El cátodo 6, que presenta un separador 7 en su lado vuelto hacia el ánodo 3, está dispuesto dentro de la carcasa 2 de la celda en forma verticalmente móvil. La distancia entre el ánodo 3 y el cátodo 6 viene determinada por la altura del relleno de polvo 9 existente entre los electrodos. Por encima del cátodo 6 se encuentra la cámara distribuidora 10 para el electrolito. Por debajo del ánodo 3 se encuentra la cámara colectora 11 para la salmuera de electrólisis. La salmuera es rebombada a través de la tubería de recirculación 12 por medio de una bomba 13 de tubo flexible esquemáticamente insinuada. Discrecionalmente, puede estar antepuesto un recipiente de suministro que funcione a presión reducida (vacío) y desde el cual pueda alimentarse nuevamente el electrolito a la celda con una bomba adecuada y con regulación del nivel de llenado. Una parte de la salmuera de electrólisis es descargada continua o periódicamente a través de 14 y sustituida por electrolito fresco, tal como se insinúa por medio de la flecha 15. De la cámara distribuidora 10, que se ha dibujado aquí abierta, escapa también hidrógeno 16 generado en el cátodo 6. Otra forma de realización para el funcionamiento de la celda según la invención consiste en hacer que el electrolito circule

ES 2 327 399 T3

desde abajo hacia arriba contra el ánodo y retirar después el electrolito preferiblemente a través de un rebose libre dispuesto por encima del cátodo de la celda y retornarlo al circuito.

Ejemplo 1

En un equipo de electrólisis de la invención según la figura 1 con una superficie de fondo circular de 154 cm^2 se vierten 3059 g de chatarra de Re/W en forma de polvo (3% de Re, 97% de W, tamaño medio de partículas de aproximadamente $100 \mu\text{m}$) sobre una placa metálica perforada (por ejemplo, de Ni) conectada como ánodo, y se cubre la superficie del polvo primero con un separador y luego con una placa metálica catódicamente conectada, también perforada, verticalmente móvil y que desciende por sí misma debido a su peso propio. Debajo de la placa metálica anódica está tensada una tela filtrante que a su vez, a efectos de estabilización, descansa sobre un fondo agujereado. Este equipo básico reúne en sí mismo tanto la función de una celda de electrólisis como la función de un filtro de vacío, y en lo que sigue se le denomina en forma unitaria celda de electrólisis y filtración. La celda de electrólisis y filtración está provista de un circuito interno en el que se aspira a través del lecho de polvo y por medio de una bomba el electrolito alcalino con un volumen de circulación de $40 \text{ ml/h}\cdot\text{cm}^2$. Entre el ánodo y el cátodo se ajusta una corriente continua regulada a 20 A y se realiza una electrólisis durante 125 h. Durante la electrólisis la tensión está en el intervalo de 2,8 V (principio) - 3,1 V (fin), ajustándose una temperatura de electrólisis de 30 a 35°C . Se añaden dosificadamente cada hora al sistema de electrólisis 210 ml de una solución de lejía de sosa con un contenido de 100 g/l y se separan a través de un rebose aproximadamente 210 ml de lejía producto (105 g/l de W y 3,5 g/l de Re). Una vez concluida la electrólisis se lava, se seca y se pesa el contenido remanente de la celda: resulta una cantidad disuelta de chatarra en polvo de 2845 g, lo que corresponde a un rendimiento de corriente de Faraday del 100%. El consumo de energía por kg de chatarra en polvo disuelta está, dependiendo de la tensión, entre 2,46 y 2,72 kWh.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de disgregación electroquímica de materias primas en forma de polvo introduciendo un relleno de polvo entre dos electrodos de una celda de electrólisis permeables al líquido, **caracterizado** porque los electrodos están dispuestos en posición horizontal y la distancia entre los electrodos viene determinada por la altura del relleno de polvo, la placa catódica está aislada por un separador con respecto al relleno de polvo y está montada dentro de la carcasa en forma verticalmente móvil, el relleno de polvo es recorrido por el electrolito en dirección perpendicular a las superficies de los electrodos, el electrolito es rebombeado o aspirado a través del relleno de polvo y, para mantener una composición de salmuera eficaz, es descargado parcialmente del circuito de rebombeo y sustituido por electrolito fresco, y la celda presenta al menos en el lado de salida de la salmuera una disposición que consta de una placa agujereada de apoyo, una placa de electrodo provista de perforaciones y una tela filtrante dispuesta entre la placa agujereada de apoyo y la placa anódica.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el relleno de polvo es presionado contra el ánodo por el peso propio del cátodo para establecer el contacto eléctrico con dicho ánodo.

20 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque el relleno de polvo consiste en metales que forman metalatos alcalinos solubles en un medio alcalino acuoso, especialmente W, Mo, Re y sus aleaciones, y como electrolitos se utiliza una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque en la salmuera de electrólisis se mantiene una concentración de hidróxido de metal alcalino de al menos 0,1 moles/l.

25 5. Procedimiento según la reivindicación 4, **caracterizado** porque el electrolito alcalino acuoso presenta una concentración de hidróxido de metal alcalino de 1 a 6 moles/l.

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, **caracterizado** porque el electrolito alcalino circula del cátodo al ánodo.

30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque el relleno de polvo consiste en superaleaciones, especialmente superaleaciones con los componentes de aleación principales Ni, Co y/o Cr, especialmente aquéllas que, además, contienen todavía componentes valiosos tales como Hf, Ta, Nb, Mo, W, Re y/o metales de platino, y como electrolitos se utiliza un ácido inorgánico acuoso.

35 8. Celda de electrólisis (1) que consta de una carcasa eléctricamente aislante (2) y dos electrodos paralelos (3 y 6) permeables al líquido, en donde al menos un electrodo (3) presenta una estructura que consta de una placa agujereada de apoyo (5), una placa de electrodo (3) provista de perforaciones y una tela filtrante (4) dispuesta entre la placa agujereada de apoyo (5) y la placa de electrodo (3), y la estructura (6) del cátodo está apantallada con respecto a la celda por medio de un separador (7) de material eléctricamente aislante permeable al líquido, estando previstas por el lado del cátodo una cámara distribuidora (10) para el electrolito y por el lado del ánodo una cámara colectora (11) para el electrolito, una tubería de recirculación (12) dispuesta fuera de la celda y unos medios para transportar el electrolito (13) de vuelta de la cámara colectora (11) a la cámara distribuidora (10), y estando previstos en la cámara distribuidora (10), la cámara colectora y/o la tubería de recirculación (12) unos medios para la descarga parcial (14) de salmuera de electrólisis y para la alimentación (15) de electrolito fresco.

40 9. Celda de electrólisis según la reivindicación 8, en la que los electrodos están dispuestos horizontalmente uno sobre otro, el ánodo forma el electrodo inferior y el cátodo está dispuesto dentro de la carcasa en forma verticalmente móvil de tal manera que la distancia entre los electrodos viene determinada por la altura del relleno de materia sólida entre los electrodos.

50 10. Celda de electrólisis según cualquiera de las reivindicaciones 8 ó 9, en la que están previstos en la cámara distribuidora unos medios para extraer hidrógeno.

55

60

65

Fig. 1

