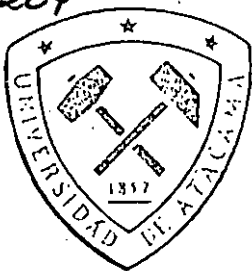


669.0284

C 118el

C.2



UNIVERSIDAD DE ATACAMA

"ELECTROMETALURGIA"

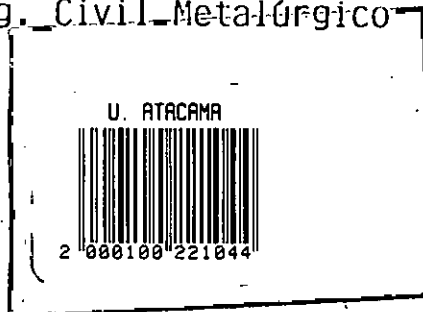


Prof.: GERMAN CACERES ARENAS
Dr. Ingeniero en
Electroquímica

HUGO CARCAMO GUTIERREZ
Ing. Civil-Metalúrgico

6W
2000

*
UNIVERSIDAD DE ATACAMA
BIBLIOTECA CENTRAL
INVENTARIO 22.104



FUNDAMENTOS DE LA ELECTROMETALURGIA

1.1. CONCEPTOS BASICOS

1.1.1 Definición

La ELECTROMETALURGIA consiste en la producción de depósitos metálicos mediante la aplicación de la ENERGIA ELECTRICA.

Se distingue:

- La Electrometalurgia en solución acuosa: aplicada fundamentalmente a la producción de Cu, Zn, Ni, Co, Pb, Ag, Au y otros metales menores (Cd, Cr, Mn, Ga, Tl, Te).

- La Electrometalurgia en sales fundidas:

Aplicada principalmente a la producción de Al, Li, Mg, Na, K y otros metales menores (Tierras raras, Ti, V, W, Zr, Th).

1.1.2 Procesos electrometalúrgicos

Según el tipo de depósito obtenido, se distinguen los siguientes PROCESOS ELECTROMETALURGICOS:

- Electroobtención (Electrowinning) de metales:

Consiste en la extracción de metales a partir de soluciones, en forma de depósitos metálicos puros, densos y compactos o depósitos metálicos en polvo (pulvi-electrometalurgia) o bien, depósitos de compuestos metálicos (óxidos, hidróxidos o sales).

- Electrorefinación (Electrorefining) de metales:



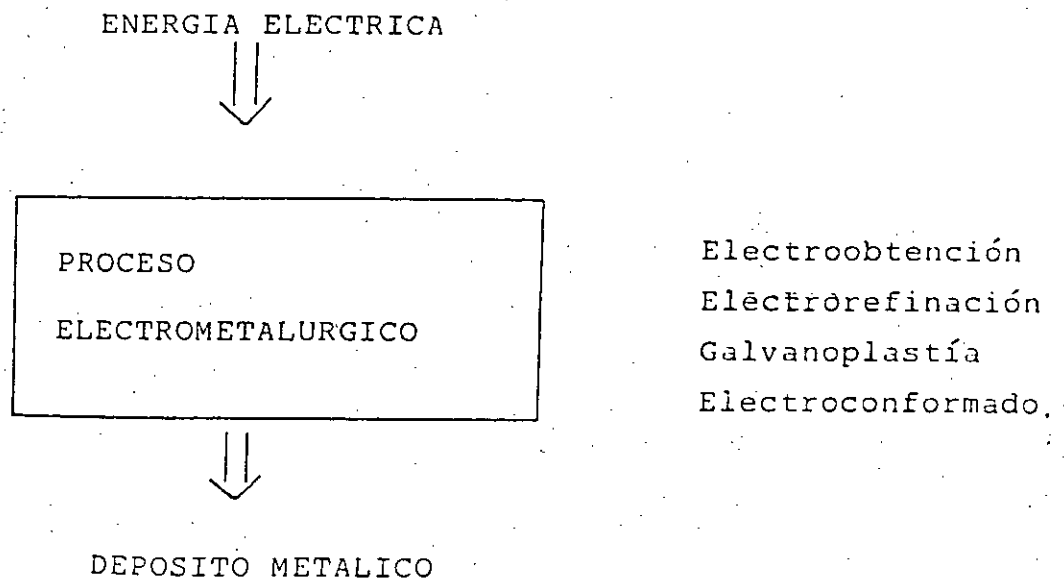
Consiste en la obtención de depósitos metálicos de alta pureza a partir de un metal impuro.

- Galvanoplastia (Electroplating):

Consiste en recubrimientos metálicos delgados con fines anticorrosivos estéticos (cromados).

- Electroconformado (Electroforming):

Consiste en la elaboración de piezas metálicas especiales por vía electrolítica.



Solución acuosa: Cu, Zn, Ni, Co, Ag, Au.

Sales fundidas : Al, Li, Mg, Na, K, TR, V, W.

Fig. 1:- PROCESO ELECTROMETALURGICO



1.1.3. Celdas de electrólisis

Los PROCESOS ELECTROMETALURGICOS tienen lugar en unidades llamadas CELDAS DE ELECTROLISIS, las cuales se agrupan para constituir la nave o planta electrolítica. A través de la celda de electrólisis circula la corriente eléctrica. Una celda de electrólisis está constituida por:

- La celda misma: Es un recipiente rectangular que contiene el electrolito y los electrodos.

- El electrolito: Es el conductor iónico que contiene los iones del metal a depositar.

- Los electrodos: Son los conductores electrónicos, sobre los cuales se realizan las reacciones electroquímicas; tienen diferentes polaridades:

El electrodo negativo, se denomina cátodo, y es el electrodo sobre el cual se obtienen los depósitos metálicos o depósitos catódicos, según una reacción de reducción catódica.

El electrodo positivo, se denomina ánodo, y es el electrodo sobre el cual se produce la disolución del metal (Electrorefinación) o el desprendimiento de gas (O_2 o Cl_2) (Electrocloración), según una reacción de oxidación anódica.



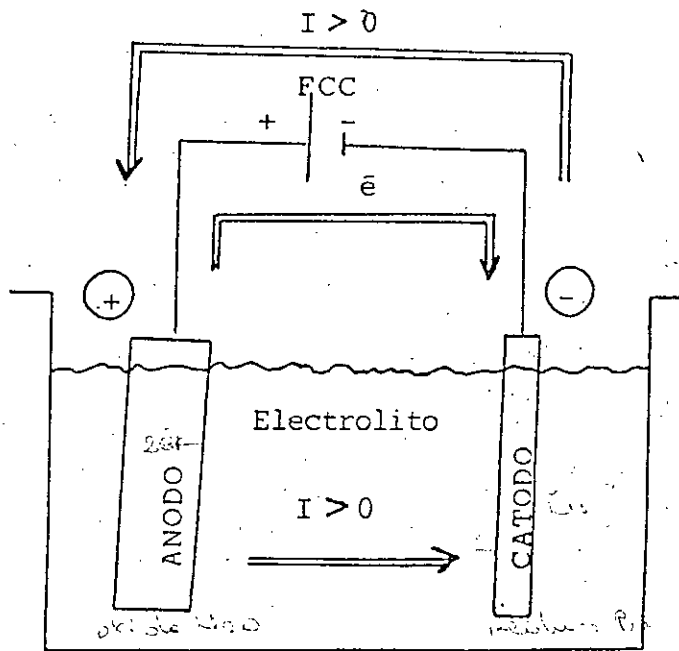


Fig.: 2 CELDA DE ELECTROLISIS

1.1.4 Ley de Faraday

La ley de Faraday establece que la masa de metal depositada es proporcional a la cantidad de corriente que circula a través de la celda y al tiempo de operación de la electrólisis.

Sē expresa así:

$$m = \frac{\beta M}{nF} \times I \times t \quad (1)$$

donde:

m: es la masa depositada en (g)

M: es el peso molecular del metal depositado

n: es la valencia del ion metálico en la solución

F: es la constante de Faraday
(96.487 Coulomb/equivalente)

I: es la corriente que circula en (A)

t: es el tiempo de operación de la electrólisis en (s)



1.2. ASPECTOS TERMODINAMICOS

Los aspectos termodinámicos de los PROCESOS ELECTROMETALURGICOS están basadas en la TERMODINAMICA ELECTROQUIMICA que estudia los procesos de electrodo en equilibrio y cuyas conclusiones más importantes, relacionadas con los procesos de electroobtención y electrorefinación de metales, se resumen en la escala normal de potenciales y en los diagramas de equilibrios potencial - pH (diagramas de POURBAIX); cuyos aspectos fundamentales recordaremos a continuación.

1.2.1 ESCALA NORMAL DE POTENCIALES

- Electrodo

Se llama electrodo, el sistema bi-fásico constituido por un conductor electrónico (metal o semiconductor) en contacto con un conductor iónico (electrolito).

Conductor
electrónico

conductor iónico

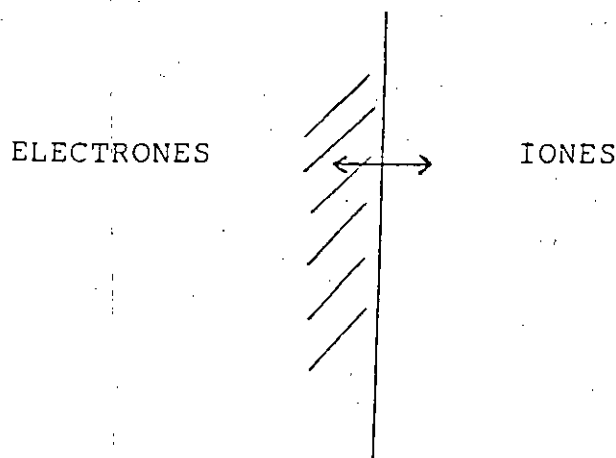


Fig. 3: ELECTRODO

Entre el conductor electrónico y el conductor iónico se establece una diferencia de potencial $\Delta \phi$:

$$\Delta \phi = \phi_{\text{Metal}} - \phi_{\text{Solución}} \quad (2)$$

Llamado potencial absoluto del electrodo, que no se puede medir y que sólo se puede comparar su valor con otro potencial absoluto de electrodo que sea fijo y reproducible, llamado potencial absoluto de referencia, $\Delta \phi_{\text{ref}}$.

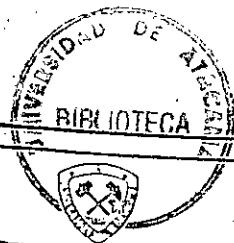
Se llama entonces potencial relativo o simplemente potencial del electrodo, la diferencia de potenciales absolutos de este electrodo y del electrodo de referencia:

$$E = \Delta \phi - \Delta \phi_{\text{ref}} \quad (3)$$

- Escala normal de potenciales

Para construir la escala normal de potenciales de electrodos, se tomó por convención el electrodo normal de hidrógeno al cual se le asignó el valor cero para su $\Delta \phi_{\text{ref}}$; y se midió entonces, en condiciones experimentales estandar, el potencial de electrodo E^0 , de todos los electrodos metálicos y no metálicos.

Se estableció así, la siguiente escala de potenciales, cuyos valores de los elementos más comunes en electrometalurgia se muestran en la Fig. 4



ESCALA NORMAL DE POTENCIALES, E° (Volts)
(En soluciones ácidas, PH = 0)

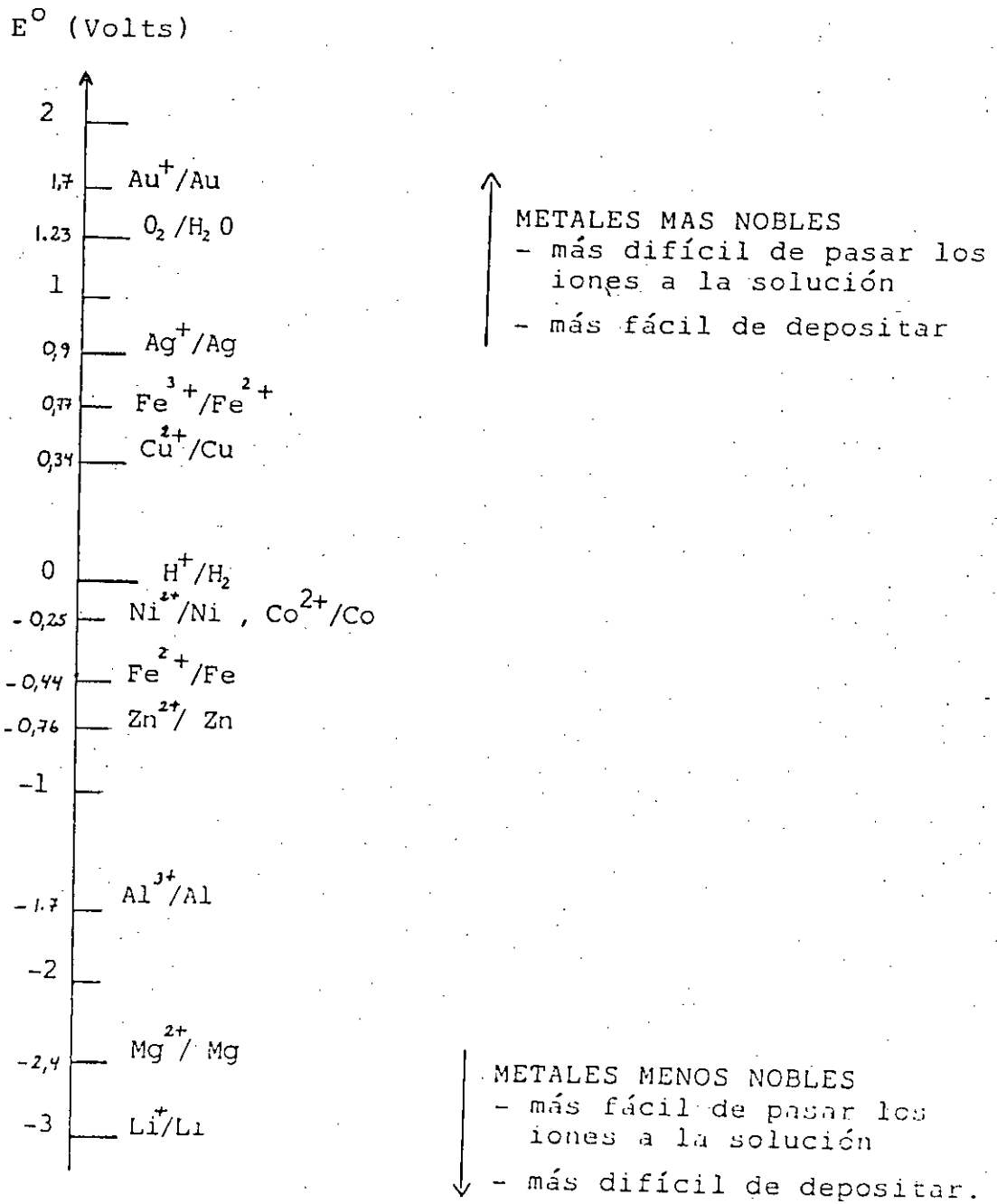


Fig. 4: ESCALA NORMAL DE POTENCIALES



1.2.2 DIAGRAMAS DE EQUILIBRIOS POTENCIAL - pH (Diagramas de POURBAIX)

Los diagramas de equilibrios potencial - pH o diagramas de POURBAIX, corresponden a métodos gráficos que permiten visualizar todos los equilibrios físico-químicos de reacciones posibles donde intervienen protones y/o electrones.

Estos diagramas, permiten determinar las zonas de inmunidad (estabilidad termodinámica del metal), corrosión (tanto ácida como básica) y pasivación; en función del potencial de electrodo y del pH de la solución.

- Fórmula de NERNST

Consideremos la reacción de equilibrio electroquímico.



La condición de equilibrio para este sistema es:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_{\text{Ox}} |\text{OX}|}{j_{\text{Red}} |\text{Red}|} \quad (5)$$

Esta ecuación constituye la fórmula de NERNST donde:

E : es el potencial del electrodo (Volt)



E° : es el potencial normal del electrodo (Volt)

R : es la constante de los gases
(1,987 cal/Volt-eq.)

T : es la temperatura absoluta (K)

n : es el número de electrones

F : es la constante de Faraday
(96.487 cb/eq. = 23060 col/eq. volt)

$|OX|$: es la actividad de la especie oxidada

ν_{ox} : es el coeficiente estequiométrico de la especie
OX

$|Red|$: es la actividad de la especie reducida

ν_{red} : es el coeficiente estequiométrico de la especie
Red.

Expresada la ec.(5), en términos de logaritmos decimales
y a 25° C, queda:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,06}{n} \log \frac{|OX|^{\nu_{ox}}}{|Red|^{\nu_{red}}} \quad (6)$$

donde: $\frac{2,303 \times 1,987 \times 298}{23.060} = 0,059 \text{ Volt} \approx 0,06 \text{ Volt}$

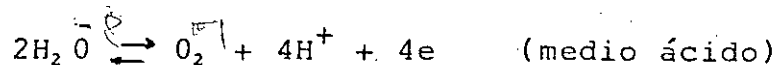
la ec. (6) es la ecuación que se usa para construir los diagramas de POURBAIX.



- Diagramas potencial - pH Ejemplos simples
- Diagrama de equilibrios del agua.

El H_2O puede participar en dos reacciones:

Reacción de oxidación del H_2O , según:



con:

$$E_{\text{ox}} = E^\circ - 0,06 \text{ pH} \quad ; \quad \text{pH} = - \log [H^+]; \quad E^\circ = 1,23 \text{ V}$$

o sea:

$$E_{\text{ox}} = 1,23 - 0,06 \text{ pH} \quad (7)$$

Reacción de reducción del H_2O , según:



con:

$$E_{\text{Red}} = E^\circ - 0,06 \text{ pH} \quad ; \quad E^\circ = 0 \text{ V}$$

o sea:

$$E_{\text{Red}} = - 0,06 \text{ pH} \quad (8)$$

Por lo tanto E_{ox} y E_{Red} del H_2O (ec. 7 y ec.8) son rectas en función del pH y de pendiente negativa e igual a $- 0,06$.



En la Fig. 5, se muestra el diagrama de POURBAIX del H_2O .

De la misma manera; se muestra en la Fig. 6, el diagrama potencial - pH del Cu.

1.3. ASPECTOS CINÉTICOS

Los aspectos cinéticos de los PROCESOS ELECTROMETALURGICOS están basados en la CINÉTICA ELECTROQUÍMICA que estudia los procesos de electrodos cuando éstos se encuentran fuera del equilibrio; es decir, cuando a través del electrodo circula una corriente I .

En este caso el potencial del electrodo E depende de la corriente I que circula y se establece en todo momento una relación $E = f(i)$, llamada curva de polarización.

i es la densidad de corriente $= \frac{I}{S}$ (A/m^2)

(S es la superficie del electrodo) y representa la velocidad de la reacción que se produce sobre el electrodo.

En consecuencia; "el paso de corriente I , o mejor el paso de la densidad de corriente i , modifica el potencial de equilibrio del electrodo o potencial termodinámico, E_{th} (dado por la fórmula de NERNST) en un valor denominado sobre potencial, η dado por:

$$\eta = E - E_{th} \quad (9)$$



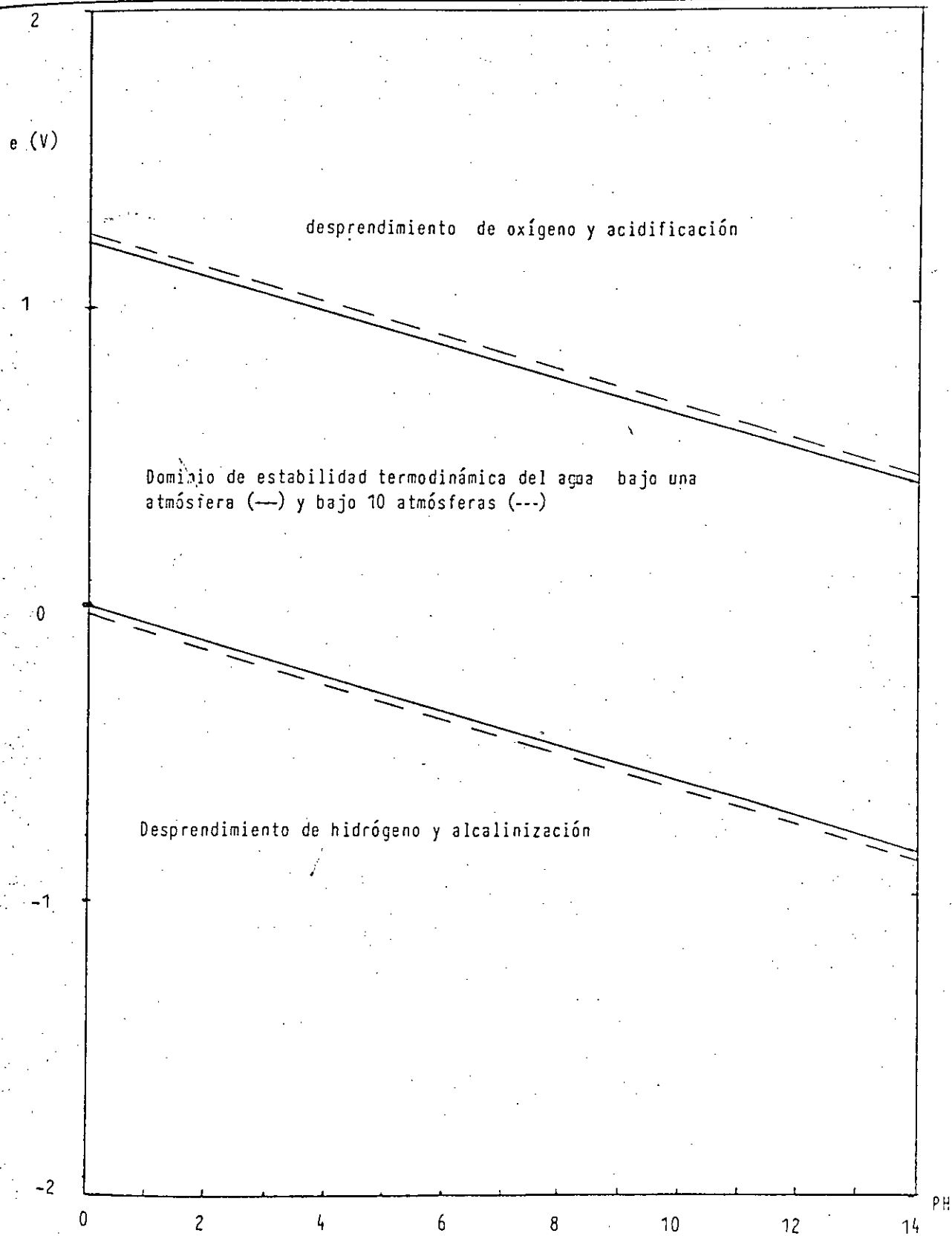


Fig.: 5. DOMINIO DE ESTABILIDAD TERMODINAMICA DEL AGUA BAJO UNA PRESION DE UNA ATMOSFERA (—) Y 10 ATMOSFERAS (---) A 25°C



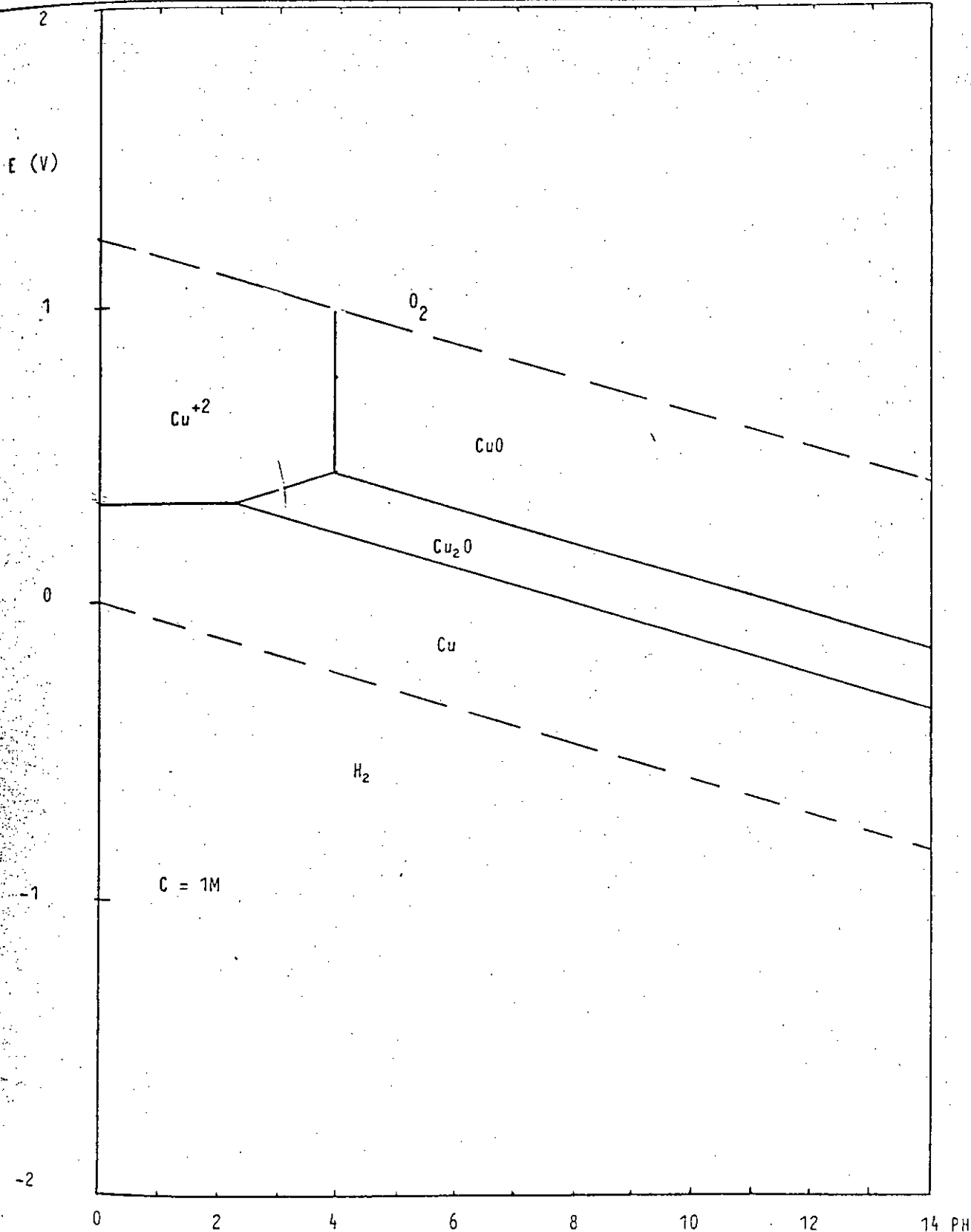


Fig. 6: Diagrama de equilibrios potencial-PH del sistema cobre-agua a 25°C y actividad Unitaria



η depende de i (fig.7)

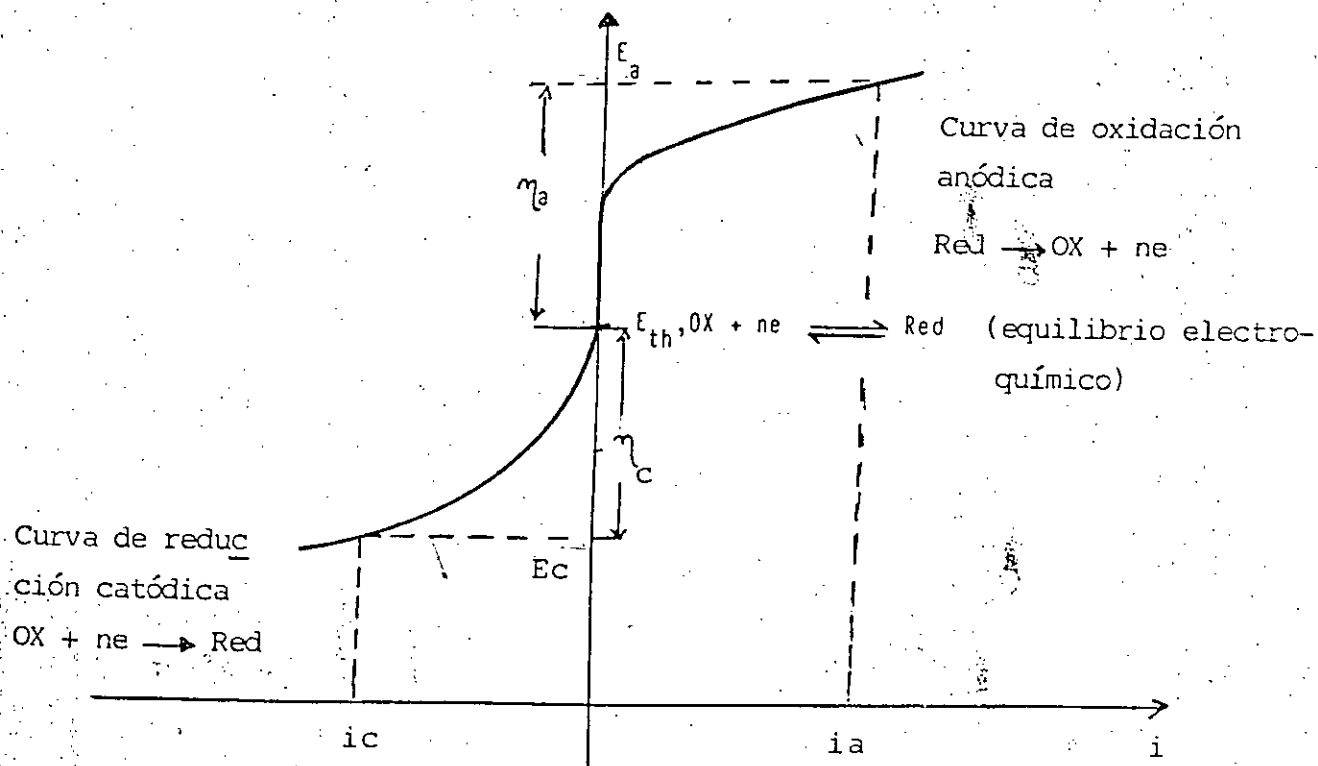


Fig. 7: Curva de polarización



ELECTROREFINACION Y ELECTROOBTENCION DE COBRE

2.1. CONCEPTOS BASICOS

2.1.1. Definiciones

- La ELECTROREFINACION DE COBRE consiste en la disolución anódica del cobre impuro y el posterior depósito catódico de cobre puro.

Es el proceso de refinación acuosa más importante, pues prácticamente toda la producción mundial de cobre (~8 millones de toneladas/año) es electrorefinada.

La electrorefinación de cobre, tiene dos objetivos:

- eliminar las impurezas que perjudican las propiedades eléctricas y mecánicas del cobre, tales como: As, Sb, Bi, O, S, Se, Te, Fe, Co, Ni, - Pb.

- recuperar las impurezas valorizables, como: Au, Ag, Metales del grupo del Pt, y Sn

Los ánodos son de cobre impuro (99,4 a 99,8% Cu) y los cátodos son láminas de cobre puro (99,98% Cu).

El electrolito es una solución ácida de sulfato de cobre que contiene entre 40 y 50 g/l de Cu^{2+} y 180 a 200 g/l de H_2SO_4 .



La temperatura de trabajo es del orden de 60°C y la densidad de corriente varía entre 180 y 250 A/m^2 .

Se presenta en la Tabla 1 los rangos de composición industrial de ánodos y cátodos de cobre.

Durante la electrólisis, el cobre y los metales menos nobles que él: As, Sb, Bi, Fe, Co, Ni, Pb, pasan desde el ánodo a la solución; mientras que los metales más nobles como oro y plata, y los sulfuros, selenuros y telurios de cobre y plata, muy refractarios a la disolución electroquímica; pasan al barro anódico.

El cobre es depositado sobre el cátodo; mientras que los metales menos nobles como Fe, Ni, y As permanecen en la solución. Un circuito de purificación del electrolito permite eliminar estos elementos y evitar así que su concentración aumente en la solución.

Además; como la concentración de cobre aumenta en el electrolito, debido a la disolución química del óxido cuproso contenido en el ánodo; es necesario que una parte del electrolito sea sometida al proceso de electroobtención para mantener la concentración de cobre constante en la solución.

Finalmente; para mejorar la calidad del depósito catódico, se agrega al electrolito sustancias orgánicas en pequeñas cantidades, llamadas inhibidores de cristalización, tales como: tiourea, cola, avitone.



TABLA 1.

Rangos de composición industrial de ánodos y
cátodos de cobre

Elemento	Ánodos (rango de %)	Cátodos (rango de %)
Cu	99.4-99.8	99.99+
O	0.1-0.3	(no incluido en análisis)
Ni	0-0.5	trazas - 0.0010
Pb	0-0.1	trazas - 0.0005
As	0-0.3	trazas - 0.0002
Sb	0-0.3	trazas - 0.0002
Se	0-0.02	trazas - 0.0002
Fe	0.002-0.03	0.0002 - 0.0020
Te	0-0.001	trazas - 0.0001
S	0.001-0.003	0.0004 - 0.0010
Bi	0-0.01	trazas - 0.0001
Ag	trazas 0.1	0.0005 - 0.001
Au	0-0.005	0 - 0.00001



- La ELECTROOBTENCION DE COBRE

Consiste en extraer el cobre contenido en las soluciones de lixiviación, en forma de cátodos por electrodeposición, en medio ácido sulfúrico, utilizando ánodos insolubles, de Pb-Sb-Ag, Pb-Sn-Sr, o Pb-Ca y cátodos de cobre.

Dado que el cobre es más bien un metal noble ($E^{\circ} = 0,34$ V), el proceso de electroobtención es relativamente simple. Además, la electrólisis puede ser realizada a partir de soluciones altamente ácidas y a temperaturas mayores que la ambiente, sin peligro de desprendimiento de hidrógeno.

El electrolito es una solución ácida de sulfato de cobre que contiene entre 20 y 50 g/l de Cu^{2+} y 130 a 160 g/l de H_2SO_4 ; la temperatura de trabajo es del orden de 40°C .

2.1.2 Celdas de electrólisis.

En la fig.8, se muestra un esquema de celdas de electrólisis para electrorefinación y electroobtención de cobre. Se presenta además las reacciones de electrodos, las curvas de polarización, el voltaje de celda y el consumo de energía eléctrica para ambos procesos.



PROCESOS

	ELECTROREFINACION DEL COBRE	ELECTROOBTENCION DEL COBRE
CELDA DE ELECTROLISIS		
REACCIONES SOBRE ELECTRODOS	<p>ANODO (+): $Cu_{impura} \rightarrow Cu^{+2} + 2e$</p> <p>CATODO (-): $Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu_{pura}$</p> <p>GLOBAL: $Cu_{impura} \rightarrow Cu_{pura}$</p>	<p>ANODO (+): $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e$</p> <p>CATODO (-): $Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$</p> <p>$Cu^{+2} + H_2O \rightarrow Cu + \frac{1}{2} O_2 + 2H^+$</p> <p>$2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow H_2SO_4$</p> <p>GLOBAL: $Cu^{+2} + H_2O \rightarrow Cu + \frac{1}{2} O_2 + H_2SO_4$</p>
CURVAS DE POLARIZACION		
DIFERENCIA DE POTENCIAL DE LA CELDA (V)	<p>$V = E + R_{el} \cdot i + \text{Pérdidas}$</p> <p>$V = E_{th} + \eta_a + \eta_c + R_{el} \cdot i + \text{Pérdidas}$</p>	<p>$V = E + R_{el} \cdot i + \text{Pérdidas}$</p> <p>$V = E_{th} + \eta_a + \eta_c + R_{el} \cdot i + \text{Pérdidas}$</p> <p>$E_{th} = E_C - E_A$</p>
CONSUMOS DE ENERGIA (kwh/kg)	<p>$W = 0.34 \frac{V}{f_1}$</p> <p>$f_1 = \text{Eficiencia de corriente}$</p> <p>$f_2 = \text{rendimiento teorico}$</p>	<p>$W = 0.68 \frac{V}{f_1}$</p> <p>$f_1 = \text{Eficiencia de corriente}$</p> <p>$f_2 = \text{rendimiento teorico}$</p>
CONSUMOS TÍPICOS DE ENERGIA ELECTRICA EN LA ELECTROMETALURGIA DEL COBRE	<p>Densidad de corriente (i): 210 A/m²</p> <p>Eficiencia de corriente (f₁): 97 %</p> <p>Componentes del voltaje de celda:</p> <p>Diferencia de potencial termodinámico E_{th}: 0</p> <p>Superpotencial catódico (η_c): ~ 80 mV</p> <p>Superpotencial anódico (η_a): ~ 30 mV</p> <p>Caida óhmica en el electrolito (R_{el}): ~ 100 mV</p> <p>Caida óhmica en conductores: ~ 10 mV</p> <p>Voltaje promedio Celda (V): ~ 230 mV</p> <p>Consumo de Energía Eléctrica (W) ~ 0.25 kWh/kg.</p>	<p>i = 200 A/m²</p> <p>f₁ = 85 %</p> <p>E_{th} = 0.33 V</p> <p>η_c = 0.05 V</p> <p>η_a = 0.13 V</p> <p>R_{el} = 0.63 V</p> <p>R_{cond} = 0.05 V</p> <p>V = 2.03 V</p> <p>W = 2.00 kWh/kg.</p>

$H_2O - \frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e$

Fig.: 6. PROCESOS DE ER Y EO DE COBRE.



2.2. CONSIDERACIONES DE DISEÑO DE PLANTAS

Diseñar una refinera electrolítica de cobre para producir 120.000 t/año (capacidad de la Refinería de POTRERILLOS).

* Cálculo de la cantidad de corriente requerida I : se calcula a partir de la ley de Faraday.

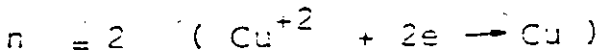
$$m = \frac{M}{nF} I \times t \times \beta_I$$

$$I = \frac{m \times nF}{M \times t \times \beta_I} \quad (A) \quad (10)$$

m : es la masa en (g)

$$m = 120.000 \text{ t} \times 1000 \frac{\text{kg}}{\text{t}} \times 1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}}$$

$$m = 120.000 \times 10^6 \text{ (g)}$$



$$F = 96500 \text{ Coulomb (A.s)}$$

$$t = 1 \text{ año} = 360 \times 24 \times 3600 \text{ (s)}$$

β_I : Eficiencia de corriente

$$\beta_I = 0,93$$

Por lo tanto:



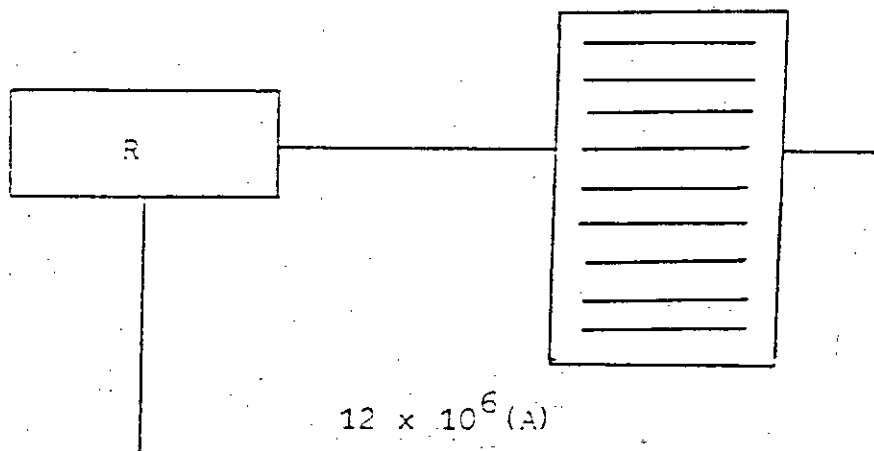
$$I = \frac{120.000 \times 10^6 \times 2 \times 96.500}{63,54 \times 360 \times 24 \times 3600 \times 0,98} =$$

$$I = 11.957.738 \text{ (A)} \approx 1,20 \times 10^7 \text{ (A)}$$

$$I \approx 12 \times 10^6 \text{ (A)} \quad \& \text{ Es razonable este valor? : NO}$$

Ello sería verdad, si sólo se usa una celda.

1 Celda



R: Rectificador⁷

Fig.9: Rectificador con 1 celda de Elec
trólisis.

Si nosotros usamos 2 celdas con la misma corriente, pod
ríamos duplicar la producción; o bien, producir la misma canti
dad a $\frac{1}{2} I$

En la práctica, los rectificadores no entregan una canti



dad de I tan elevada.

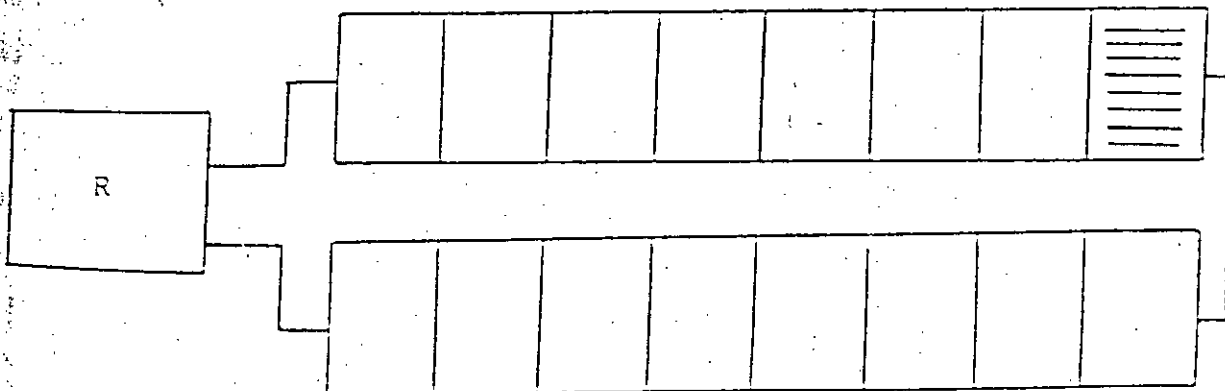
Supongamos que el Rectificador tiene una capacidad de 10.000 A.

Por lo tanto el número de celdas es:

$$\text{Nº de celdas} = \frac{11.957.738 \text{ (X)}}{10.000 \text{ (X/ celda)}}$$

Nº de celdas = 1.196 celdas, conectadas en serie.

ó 10.000(A) a través de 1.196 celdas.



R: Rectificador Fig.10: Rectificador con 1.196 celdas de electrólisis conectada en serie

*Cálculo del voltaje requerido.

Si sólo se tiene una celda, se requeriría 0,25 a 0,30 Volts; pero, como se tiene 1196 celdas, se requiere

$$0,30 \times 1.196 = 359 \text{ (V)}$$



este valor es un poco elevado, a pesar que los valores normales de rectificadores varían entre 200 y 400(V). Se puede usar varios rectificadores de misma corriente; pero, voltaje más pequeño. Por ejemplo:

$$I = 10.000 \text{ A}$$

dos rectificadores de: $V = 180 \text{ (V)}$

o un rectificador de mayor corriente y menos voltaje, por ejemplo:

$$I = 40.000 \text{ (A)}$$

$$V = 90 \text{ (V)}$$

La elección depende del diseño y del costo de la planta.

*Cálculo del área catódica por celda.

Densidad de corriente: es la segunda premisa básica del diseño; y su valor normal en refinerías electrolíticas varía entre 200 y 250 A/m^2 .

Si nosotros elegimos $i = 225 \text{ A/m}^2$; el área catódica requerida, si sólo se usa una celda, será de:

$$\frac{11.957.738 \text{ (A)}}{225 \text{ (A/m}^2)} = 53.146 \text{ (m}^2)$$

pero, como se tiene 1196 celdas, este área catódica se reparte entre estas celdas y entonces se tiene que el área catódica por celda será de: $\frac{53.146 \text{ (m}^2)}{1196 \text{ celdas}} = 44,44 \text{ (m}^2/\text{ celda)}$



Por lo tanto cada una de las 1196 celdas tendrá una área catódica de $44,44 \text{ m}^2$.

- Cálculo del número de cátodos por celda y del área de cada cátodo.

La tercera premisa básica del diseño es la cantidad de corriente que puede ser transportada por cada electrodo. Con una barra conductora triangular, en la línea de contacto pueden pasar alrededor de 500(A) como máximo.

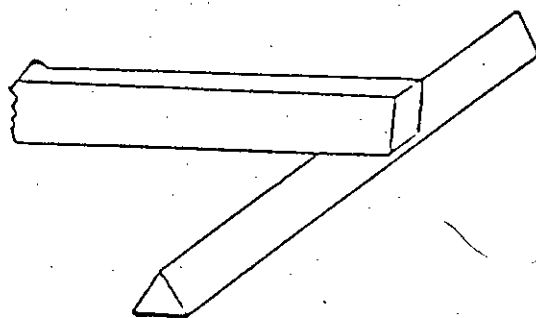


Fig.: 11. LINEA DE CONTACTO BARRA - ELECTRODO

Por lo tanto se elige por seguridad un valor de 350 a 400 (A) por electrodo; lo cual determina que el número de cátodos requeridos en cada una de las 1196 celdas, será de:

$$\frac{10.000 \text{ (A)}}{350 \text{ (A/cátodo)}} = 29 \text{ cátodos por celda}$$

Y el área de cada cátodo será de:

$$\frac{44.44 \text{ (m}^2\text{)}}{29 \text{ cátodo}} = 1,53 \text{ m}^2 / \text{cátodo}$$

o sea $0,77 \text{ m}^2$ por cada cara del cátodo, con lo cual se calcula las dimensiones del cátodo. Por ejemplo, un cátodo de $0,80 \times 0,96 \text{ m} = 0,77 \text{ m}^2$.

Las tres premisa básicas del diseño: ley de Faraday, densidad de corriente, y corriente por electrodo; analizadas anteriormente, determinan esencialmente, el diseño de la nave electrolítica.

Esto es:

- la capacidad del rectificador
- el número de celdas
- el número de electrodos en cada celda, y
- las dimensiones de cada electrodo

Otros factores, tales como el layout de las celdas, la distancia entre electrodos y el sistema de circulación del electrolito pueden ser considerados como detalles del diseño.

2.3. DIAGRAMA DE FLUJO DE UNA REFINERIA ELECTROLITICA.

En la fig. 12, se presenta un diagrama de flujo simplificado de una refinera electrolítica.



DIAGRAMA DE FLUJO - REFINERIA ELECTROLITICA

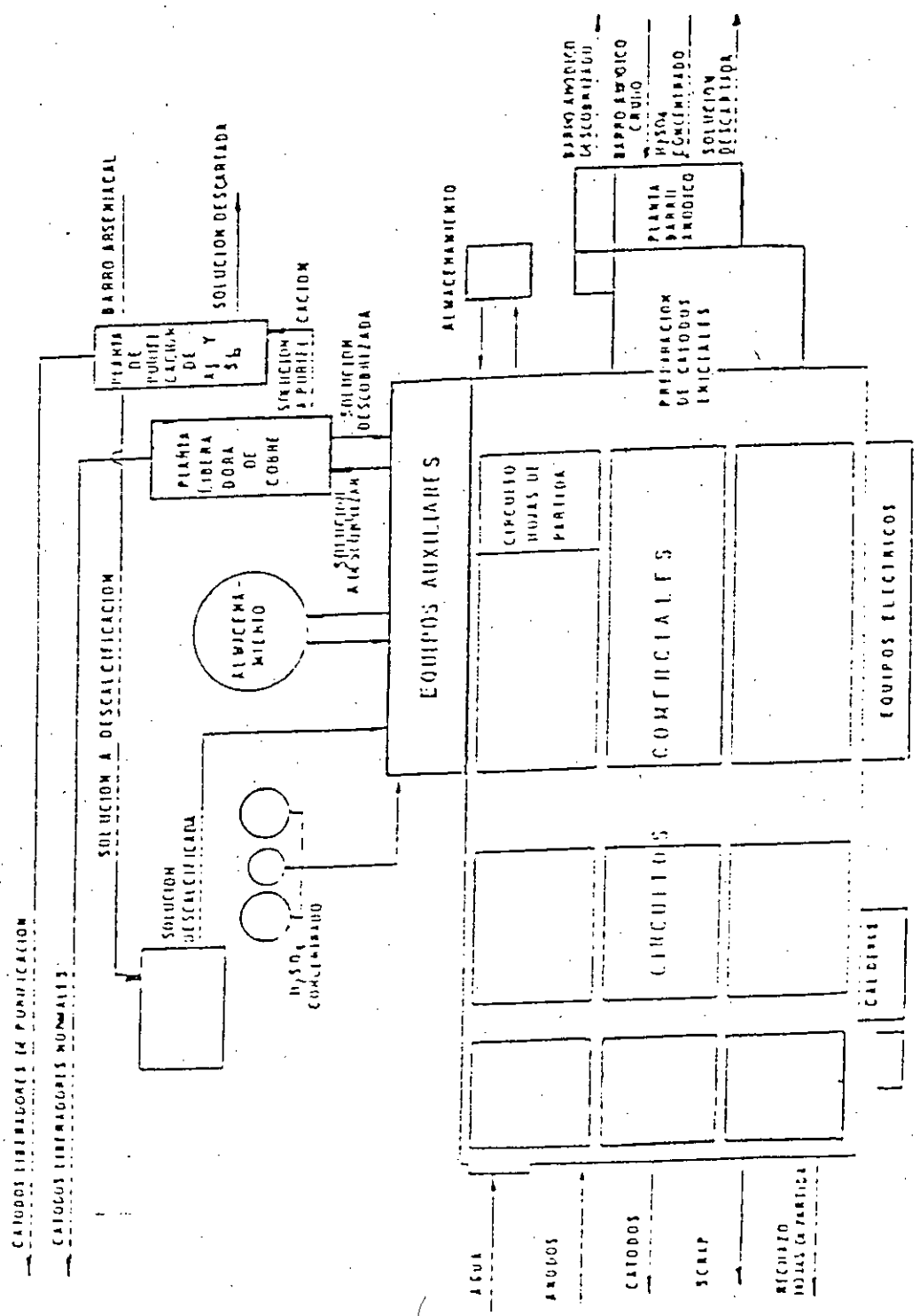


FIG.: 12. DIAGRAMA DE FLUJO - REFINERIA ELECTROLITICA



2.4. COMPORTAMIENTO Y CONTROL DE IMPUREZAS EN ELECTROREFINACION DE COBRE.

2.4.1. Introducción

OBJETIVO: Cátodos de alta pureza y bajo costo.

a) Teluro > Selenio > Bismuto > Antimonio > Arsénico

Efecto negativo sobre el "recocido" y "temperatura de recristalización": alambón, colada continua.

b) Metales preciosos y Metales del grupo del platino: importancia económica.

c) Plomo, azufre, Metales del grupo del Hierro.

d) Contaminación de cátodos:

-Barro anódico.

-Electrolito.

-Co-depositación.

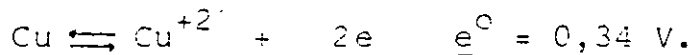
e) Impurezas en:

-Anodos

-Electrolito

-Cátodos

2.4.2. Comportamiento y control de impurezas.



MPt	Au	Ag	Se	Te	S	Pb	Sb	As	Bi	Ni	Fe	Zn
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
B	B	B	B	B	B	B	B	pE	pE	E	E	E



Notación: B : Barro anódico
 pE: principalmente Electrolito
 E : Electrolito

a) Metales del grupo del Platino (Pt, Pd), oro y plata.



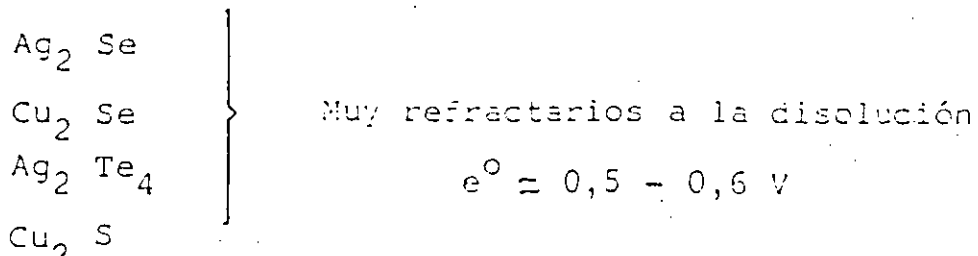
Mpt y Au

- No se disuelven
- No se encuentran en el electrolito
- No se depositan en el cátodo
- PASAN AL BARRO ANODICO.

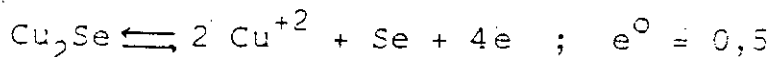
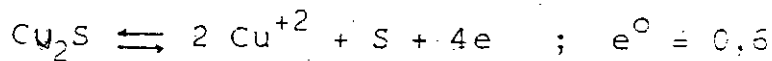
Ag

- Pequeña cantidad se disuelve
 (Ag, Se, Te: Selenuros y telururos de cobre y plata)
- Algo precipita como AgCl
 (30 mg/l de Cl^-)
- Algo se deposita en el cátodo.

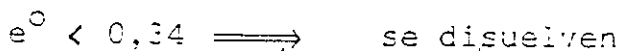
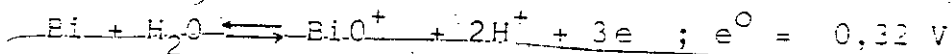
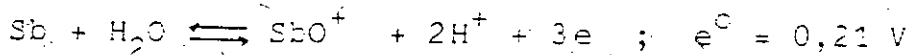
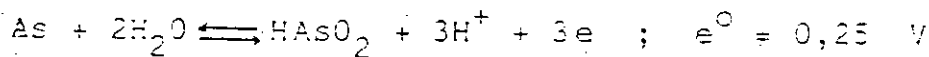
b) S, Se y Te



- No se disuelven
- PASAN AL BARRO ANODICO



c) As, Sb y Bi



- Se disuelven
- parte precipita como

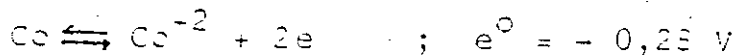
Arsenatos de Sb y Bi :

- . en suspensión \implies contaminan el cátodo
- . barro anódico

- Parte eliminada en circuitos de purificación:

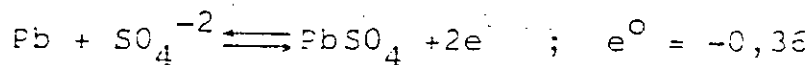
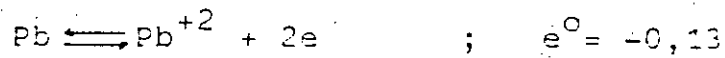
- . Barros arseniacales.

d) Fe, Co y Ni



- Se disuelven
- Pasan a la solución
- No se co-depositan con el Cu
- Son eliminados en circuitos de purificación

e) Plomo



- Se disuelve:
- Precipita como PbSO_4
- PASA AL BARRO ANODICO

2.4.3. Rangos de contenidos de impurezas en Anodos-Electrolítico y Cátodos.

36 Refinerías / 16 países

Producción Occ.

COMPOSICIÓN DE ANODOS

Cu (%)	98,0	- 99,8
Ag (ppm)	90	- 7.000
Se	8	- 2.200
Te	1	- 1.000
As	20	- 2.700
Sb	3	- 2.200
Bi	3	- 300
Pb	7	- 4.300
Ni	14	- 6.700



O ₂	130	- 4.000
Au	n.i.	

* n.i. : no indicado

COMPOSICION ELECTROLITO

Cu (g/l)	35	- 50
H ₂ SO ₄	130	- 210
As	0,01	- 20
Sb	0,01	- 0,5
Bi	0,01	- 0,3
Ni	1	- 30
Cl ⁻	0.02	- 0.06

COMPOSICION DE CATODOS

Cu (%)	99,99
Ag (ppm)	1 - 20
Se	< 1
Te	< 1
As	0,1 - 3
Sb	0,1 - 15
Bi	0,1 - 1
Pb	0,5 - 10
Ni	0,3 - 20



2.5. ADITIVOS ORGANICOS

Los metales que tienen una sobretensión catódica elevada, por ejemplo el níquel, pueden ser depositados en forma compacta y microcristalina en ausencia de aditivos, debido a que la alta sobretensión facilita la nucleación. Los metales que tienen una baja sobretensión catódica, tales como Ag, Pb, y en alguna medida el Cu, tienden a producir depósitos cristalinos gruesos cuya rugosidad aumenta con el aumento de espesor. Esto se debe a la relativamente difícil nucleación a baja polarización, lo cual hace que el nuevo metal crezca preferencialmente sobre los pocos núcleos existentes. En la mayoría de las celdas de refinación con electrodos verticales es, sin embargo, importante que los depósitos alcancen un espesor adecuado sin llegar a ser rugosos, dendríticos y porosos. Esto se logra mediante la adición en el electrolito de varios inhibidores para la reacción catódica.

Estos inhibidores, generalmente llamados agentes de adición o nivelación, son adsorbidos sobre el cátodo, aumentando así la sobretensión de la reacción catódica, y por consiguiente facilitando la nucleación.



Una adsorción preferencial sobre los sitios de crecimiento más activo ayuda también a inhibir el crecimiento de grandes cristalitas, las cuales tienen la tendencia a transformarse en dendritas.

En la refinación de cobre, el más importante agente de adición es la cola animal, la cual de alguna u otra forma, es usada en la mayoría de las refineras. Una dosificación típica (30-100 gr/ton de cátodo) aumenta la polarización catódica entre 30 a 50 mV, debido a la adsorción de moléculas orgánicas no conductoras; esto provoca un aumento del consumo de energía durante la refinación, pero la ventaja de obtener un mejor depósito catódico justifica el leve aumento en los costos de energía. Sin embargo, la cola es inestable en el electrolito de refinación de cobre fuertemente ácido y caliente, y se hidroliza gradualmente, lo cual destruye eventualmente sus efectos benéficos (la actividad de la cola en el electrolito de refinación se destruye completamente mediante calentamiento a 95°C durante 40 minutos). Por otra parte, también se producen pérdidas de cola debido a su incorporación en el depósito y por adsorción sobre los barros anódicos.

Otro agente usado en todas las refineras de cobre es el ión cloruro, el cual es mantenido a una concentración entre 10 y 40 mg/lt. en el electrolito. Este anión aumenta también la



polarización catódica, pero a una concentración sobre 40 mg/lt., la calidad del depósito se deteriora rápidamente, probablemente debido a la precipitación de CuCl.

La mayoría de las refinerías de cobre usa, al menos, un agente de adición más, seleccionado desde los siguientes grupos: a) tiourea, 2) aditivos relacionados con la lignina, (Goulac, Bindereno o Lignone, Orzano A), 3) Avitone (producto sulfonado del petróleo), 4) Safranina, y 5) Caseina.

La tiourea (NH_2CSNH_2) es quizás el agente de adición más ampliamente usado de estos grupos. Ella aumenta la polarización a través de un film de sulfuro sobre el cátodo, lo cual provoca la incorporación del orden de 10 ppm. de S en los cátodos de cobre.



2.6. TRATAMIENTO DE BARROS ANODICOS.

2.6.1. Definición

Los barras anódicos son precipitados que se depositan en el fondo de la celda y que están fundamentalmente constituidas por:

- el metal que se refina; en nuestro caso , cobre.
- los metales más nobles que el metal a refinar: en el caso del cobre, son el oro, la plata y los metales del grupo del platino.
- Los compuestos insolubles, que contienen algunas impurezas y que no se disuelven electroquímicamente en el ánodo: la plata, el azufre, el selenio y el telurio están presentes en ánodos de cobre como sulfuros, selenuros y telurios de cobre y plata muy refractarios a la disolución anódica.
- otros compuestos que precipitan: AgCl , NiO , PbSO_4 y sales básicas insolubles de arsénico, antimonio y bismuto que permiten la eliminación parcial de estas impurezas.

Por su importancia económica, estos barras anódicos son recuperados y tratados en una serie de operaciones complejas para recuperar los elementos valorizables, tales como oro, plata, metales de grupo del platino, selenio y telurio.





2.6.2 Tratamiento de los barras (1)

El barro anódico que se recoge en las celdas se denomina barro anódico crudo y se produce entre 1 y 1,5 Kg/tonelada de cobre catódico.

La composición de los elementos mayoritarios del barro anódico crudo, en refinera de cobre, varía en los rangos siguientes:

Elementos	%
Cobre	10 - 35
Plata	10 - 45
Oro	0,5 - 2,0
Selenio	5 - 15
Arsénico	2 - 5
Antimonio	2 - 10
Teluro	0,5 - 5
Metales del grupo del platino	50-100 ppm
Oxidos refractarios (SiO ₂ , CaO, Al ₂ O ₃)	1 - 2

En una refinera, el barro anódico crudo, se retira de las celdas en cada cosecha de cátodos, se decanta y filtra y luego es sometido al siguiente tratamiento:



- Descubrización : por lixiviación con ácido sulfúrico vapor y aire, del barro anódico crudo.
- Deselenización : por tostación sulfatante con ácido sulfúrico, del barro descubrizado; reducción del óxido de selenio obtenido y luego purificación del selenio producido.
- Fusión en Horno Doré: la calcina descubrizada y deselenizada es sometida a fusión en Hornos Doré y aquí se obtiene un ánodo de metal doré, cuya composición es:

Plata : 94 - 97 %

Oro : 1 - 3 %

Cobre : 0,1 - 0,5 %

Metales Pt : cantidades menores.

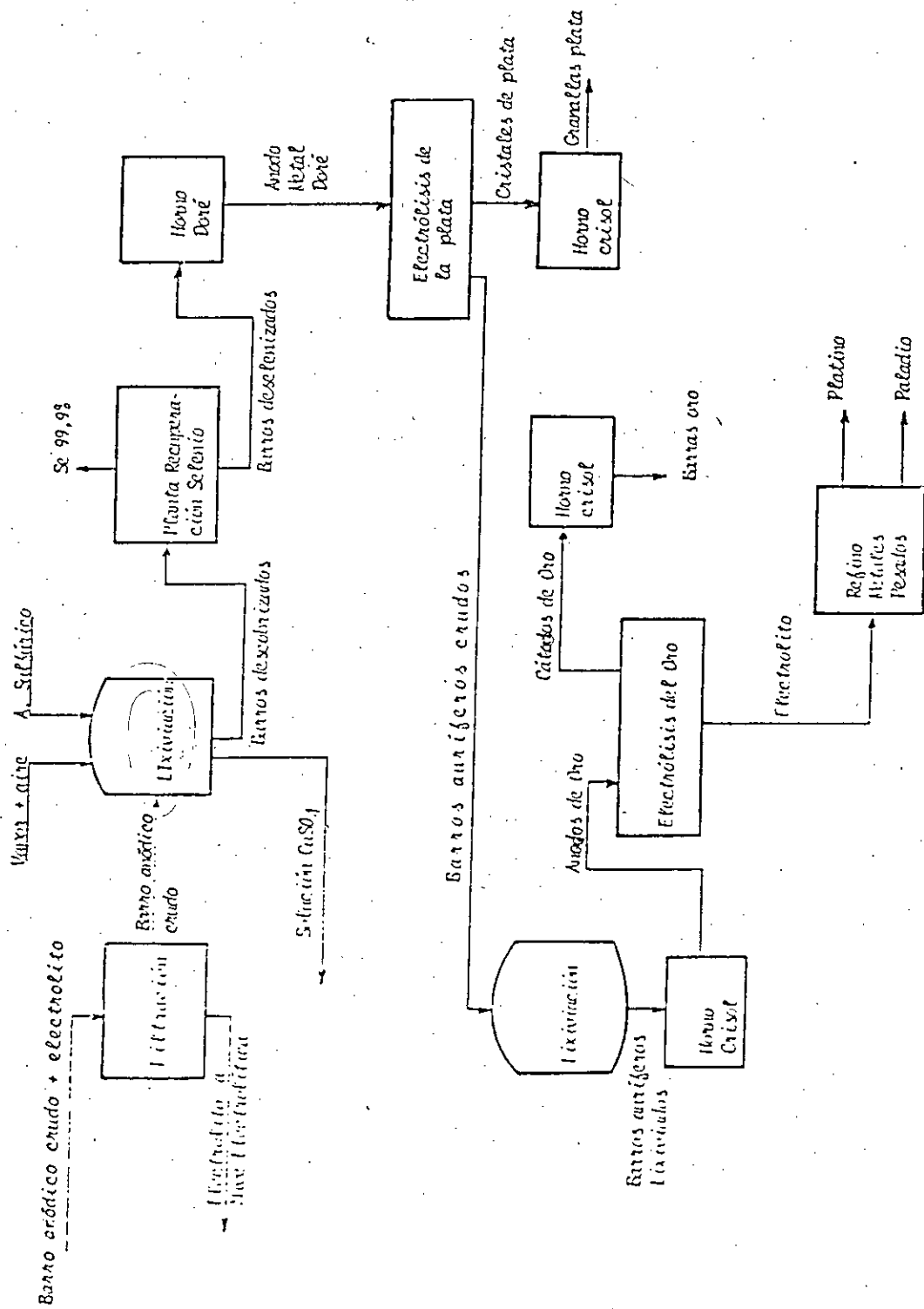
Electrorefinación de plata y oro y recuperación de Metales del grupo del Platino. (Pt, Pd)

- En la Fig. 13 , se muestra un esquema simplificado del tratamiento de barras anódicas de refinación de cobre.



PROCESO DE LOS METALES NOBLES

Fig. 13:



2.7. ANALISIS DEL PROCESO CONVENCIONAL Y DEL PROCESO PCR (Periodic Current Reversal) DE ELECTROREFINACION DE COBRE. (2)

En la figura 14 se muestra un esquema del proceso de Fundición y Electrorefinación de Cobre y en la figura 15, se presenta un esquema del Proceso de Electrorefinación de Cobre en forma separada.

Debido a los grandes tonelajes involucrados, la Electrorefinación de Cobre es uno de los procesos que consume mayor cantidad de energía, aunque el consumo específico de energía eléctrica (KWh/kg de cátodo de cobre) es muy pequeño.

En la figura 16, se muestra los componentes de la energía de dos procesos de refinación: el proceso convencional y el proceso de corriente periódica reversa. Los componentes del voltaje están en el eje horizontal y las fracciones de corriente están representadas sobre el eje vertical; de tal manera que la áreas de los rectángulos son proporcionales a los componentes de la energía.

Se constata que el requerimiento de energía del proceso PCR es alrededor de 50% mayor que el del Proceso Convencional y aún resulta ser más económico en su totalidad, debido a que permite disminuir en alrededor de un 25% los costo de capital, tal como se muestra en la figura 17.





PROCESO DE FUNDICION Y ELECTROREFINACION DE COBRE.

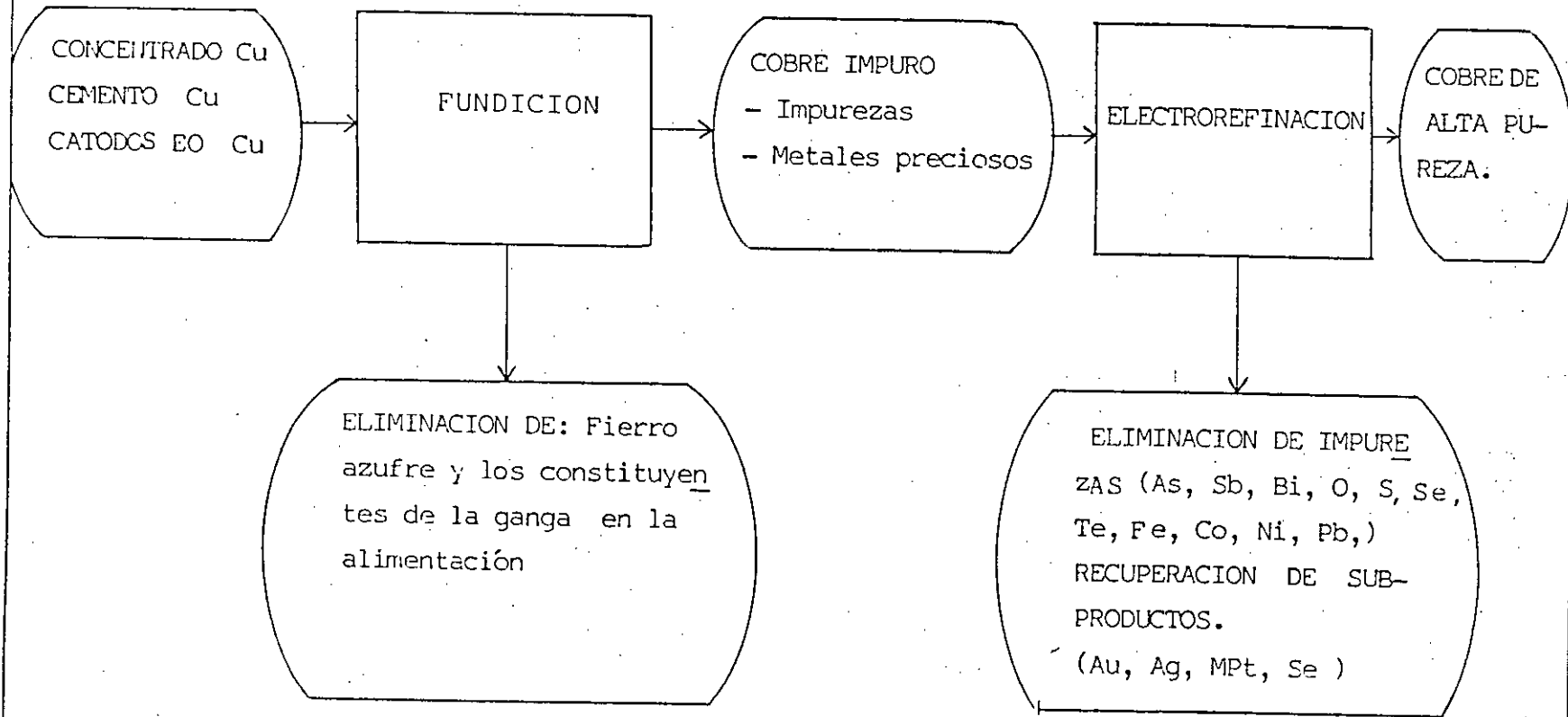
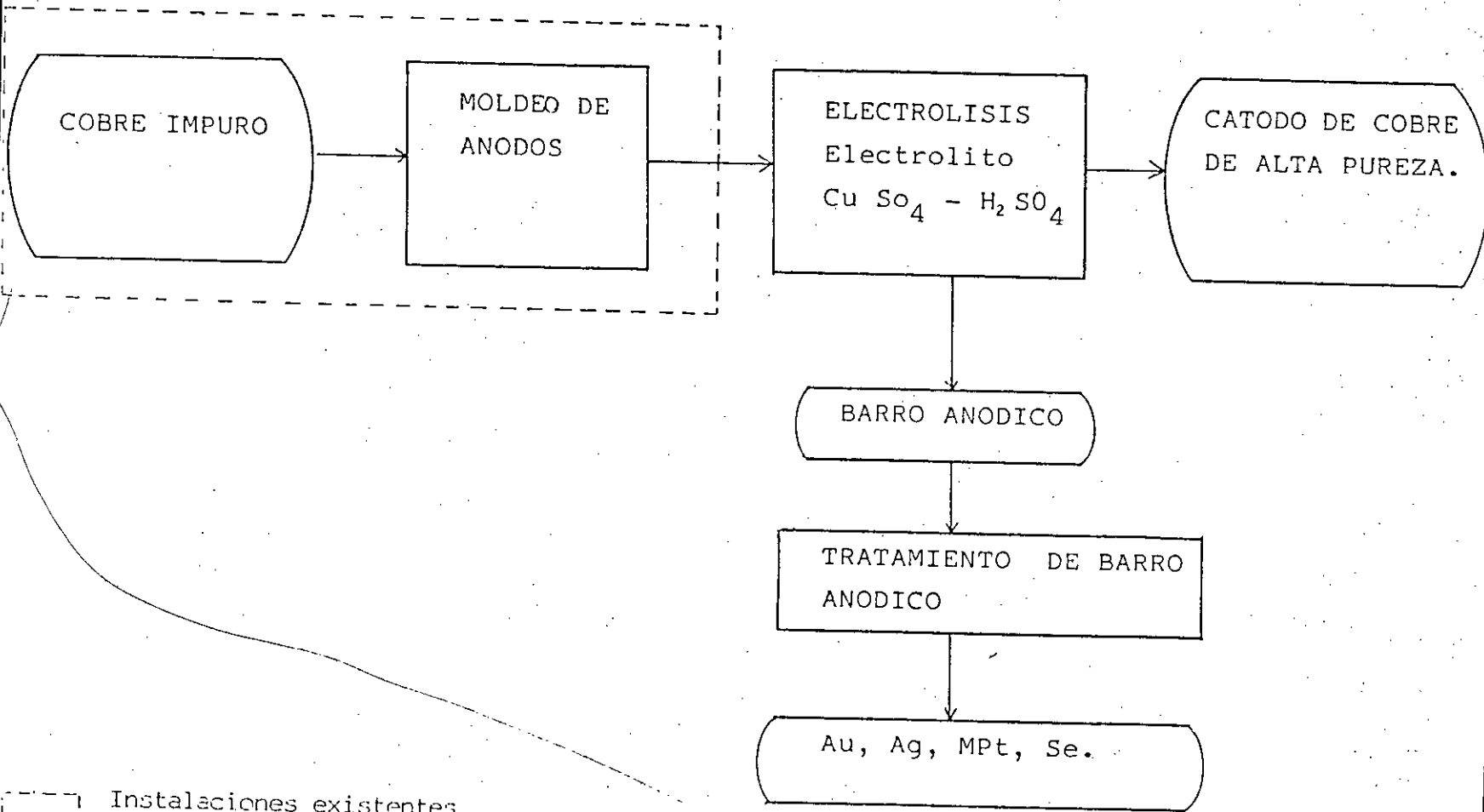


Fig.: 14. PROCESO DE FUNDICION Y ELECTROREFINACION DE COBRE.



PROCESO DE ELECTROREFINACION DE COBRE

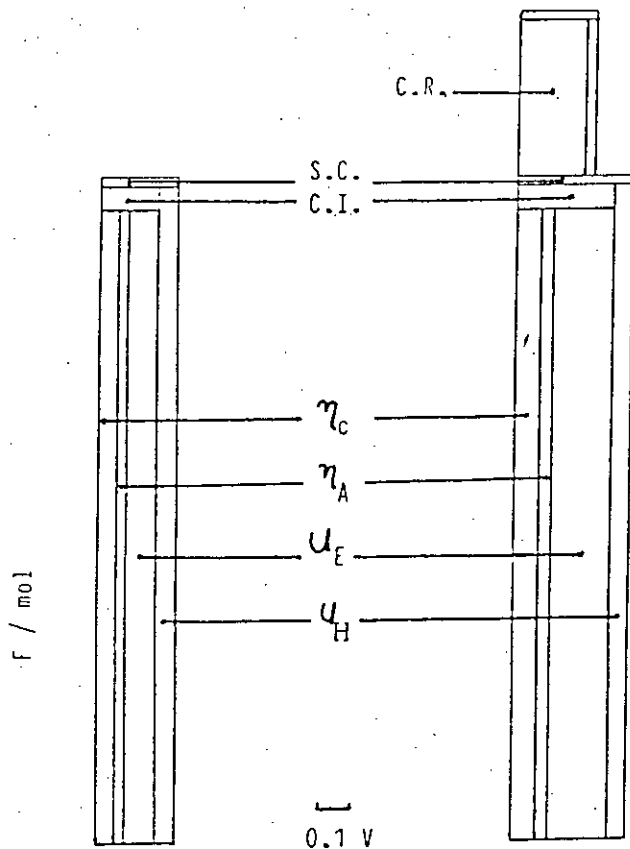


Instalaciones existentes en la actualidad en Función HVL de PAIPOTE.

Fig.: 15. PROCESO DE ELECTROREFINACION DE COBRE.

CONVENCIONAL

PCR



ER. 0.25
 CV. 0.28
 CD. 210
 CE. 97%

0.40 kWh/kg
 0.34 v²
 340 A/m²
 ~ 90%

Fig.: 16.

Componentes de la energía de procesos convencional y PCR de Electrorefinación de cobre.

Abreviaciones y Símbolos:

- S.C. : Pérdida de corriente en la nave.
- C.R. : Corriente reserva.
- C.I. : Ineficiencia de corriente.
- E.R. : Requerimiento de energía.
- C.V. : Voltaje de Celda.
- C.D. : Densidad de Corriente.
- C.E. : Eficiencia de Corriente.
- U_E : Caída ohmica en el electrolito.
- U_H : Caída ohmica en conductores de la celda.
- η_c : Sobrepotencial catódico.
- η_a : Sobrepotencial anódico.

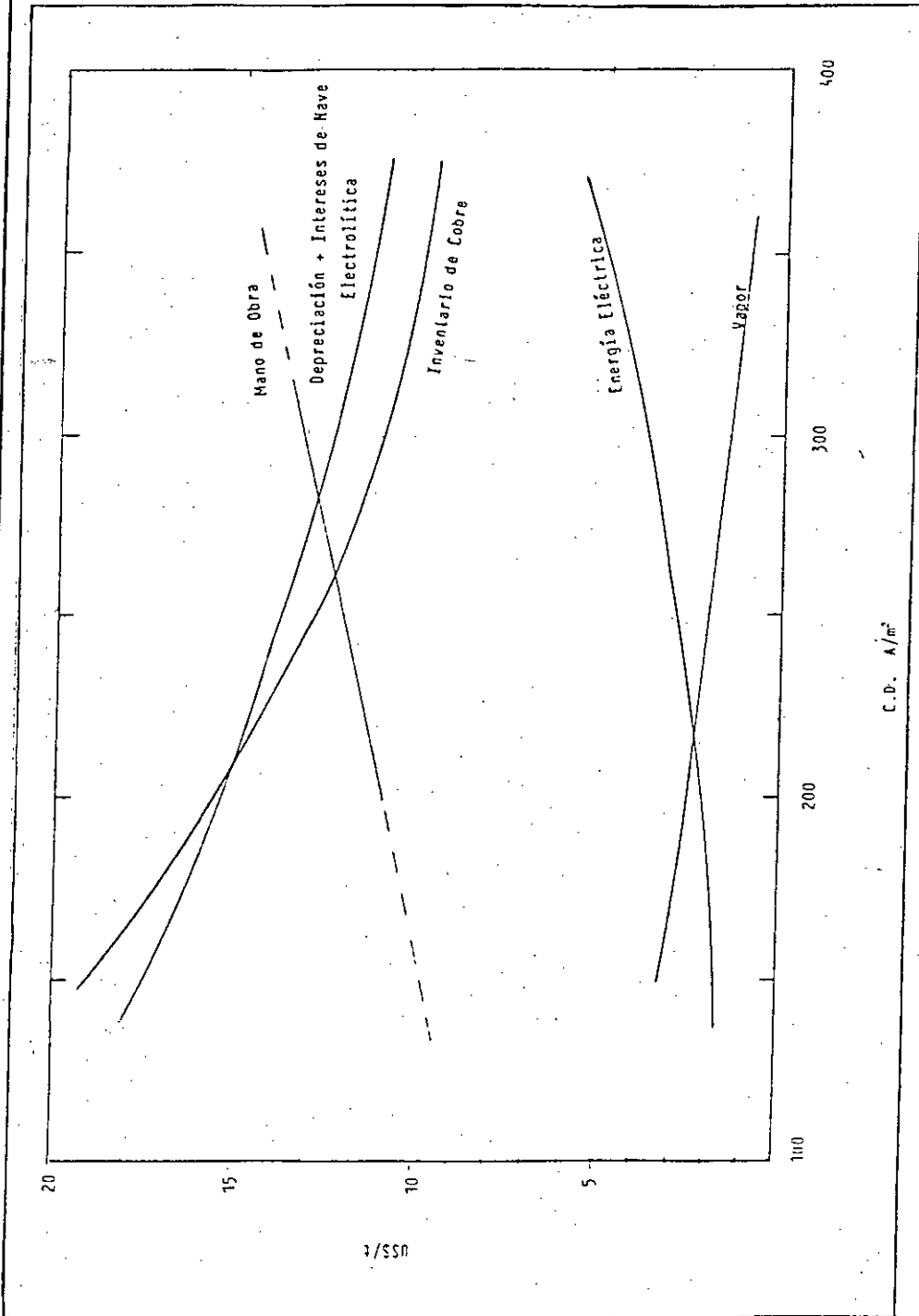


Fig. 17 : COMPONENTES DEL COSTO DE ELECTROREFINACION

- Energía eléctrica : 1 ¢/kWh
- Vapor : 5 US\$/t
- Intereses : 10%
- Depreciación : 15 años, lineal
- Mano de obra : 10 US\$/kWhh
- Precio del cobre : 2000 US\$/t (91 ¢/lb)



En efecto; los costos relacionados con el capital, tales como depreciación e interés son en la actualidad más relevantes que el costo de energía eléctrica.

El costo de operación total de una refinera típica de USA, debería ser minizada alrededor de 400 A/m^2 y de esta manera el proceso PCR, intensivo en el uso de la energía; se justifica económicamente.

Por otra parte; en la refinera japonesa de ONAHAMA, se usó una técnica más interesante, para reducir los costos de capital: en vez de aumentar la densidad de corriente, ellos redujeron el espesor de los ánodos desde el valor convencional de 4,4 cm a 1,3 cm. Esto redujo el inventario de cobre en un 50% y al mismo tiempo permitió colocar 20% más de ánodos en la celda; lo cual, a su turno, redujo el tamaño y costo de la nave electrolítica.

Completamente aparte del ahorro en mano de obra; ellos fueron capaces de lograr a través de esta distribución, que la suma de los costos de energía y de capital sean menores que en una nave convencional.

Los valores indicados en la tabla 2, demuestran que ambos procesos el PCR y el sistema de Onahama N°3 son más económicos que el proceso convencional y no son entre ellos comparativamente diferentes.

Sin embargo; si un costo de energía de 2 ¢/KWh es usado en el mismo cálculo; entonces el sistema de Onahama es más económico.



El moldeo continuo de ánodos delgados, puede ser aún más caro que el moldeo convencional de ánodos; pero este costo deberá ser más fácilmente reducido en el futuro que el costo de la energía eléctrica consumida en el Proceso PCR.

TABLE 2— Components of Refining Cost in \$/t

	Conventional Practice (210 A/m ²)	PCR (350 A/m ²)	Onahama #3 (200 A/m ²)
Energy at 1¢/kWh.....	2.3	4.0	2.8
Steam at \$5/t.....	3.0	1.5	3.0
Tankhouse deprec. + int.....	15.5	11.5	13.0
Cu inventory int.....	15.0	9.5	7.5
TOTAL.....	36.3	26.5	26.3
Same but energy at 2¢/kWh TOTAL.....	38.8	30.5	28.8





2.8. CONCEPTOS DE ANALISIS, SIMULACION Y OPTIMIZACION DE PROCESOS EN ELECTROREFINACION DE COBRE.

2.8.1. Conceptos básicos:

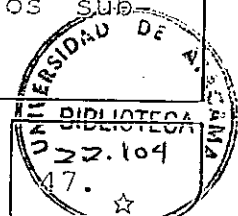
El análisis de procesos consiste en la aplicación de métodos científicos al reconocimiento y definición de problemas así como al desarrollo de procedimientos para su solución.

Esta técnica se puede aplicar tanto a procesos existentes como al diseño de nuevas plantas. Puede usarse para determinar capacidad disponible de algún proceso, investigar configuraciones alternativas de equipos de una planta, o determinación de condiciones óptimas de operación: ésto es, buscar el conjunto de parámetros óptimos que den como resultado un producto con el más bajo costo o con el máximo beneficio económico.

Para ello el análisis de procesos utiliza técnicas como la simulación y optimización de procesos, creando herramientas matemáticas ayudadas computacionalmente.

La estrategia general del análisis de procesos complejos consta de las siguientes etapas:

- Formulación del problema y establecimiento de objetivos y criterios.
- Inspección preliminar y clasificación del proceso con el fin de descomponerlo en subsistemas.
- Determinación preliminar de las relaciones entre los subsistemas.



- Análisis de las variables y relaciones para obtener un conjunto tan sencillo y consistente como sea posible.
- Establecimiento de un modelo matemático de las relaciones en función de las variables. y parámetros.
- Evaluación de la forma en que el modelo representa al proceso real.
- Aplicación del modelo (simulación, optimización).

En esta parte del apunte, se pretende dar una visión general de los aspectos del Análisis, Simulación y Optimización de procesos en electrorefinación de cobre.

Se pondrá especial énfasis al análisis de variables del proceso, orientado hacia la confección de modelos (balances de masa y energía), estudio de tiempos, la obtención del simulador y su posterior aplicación a la optimización del proceso.

2.8.2. Análisis de variables del proceso.

Una refinera electrolítica, consiste básicamente de circuitos de láminas, circuitos comerciales y circuitos liberadores de cobre y/o purificadores del electrolito.

En la figura 18, se presenta un modelo simplificado de una refinera electrolítica.



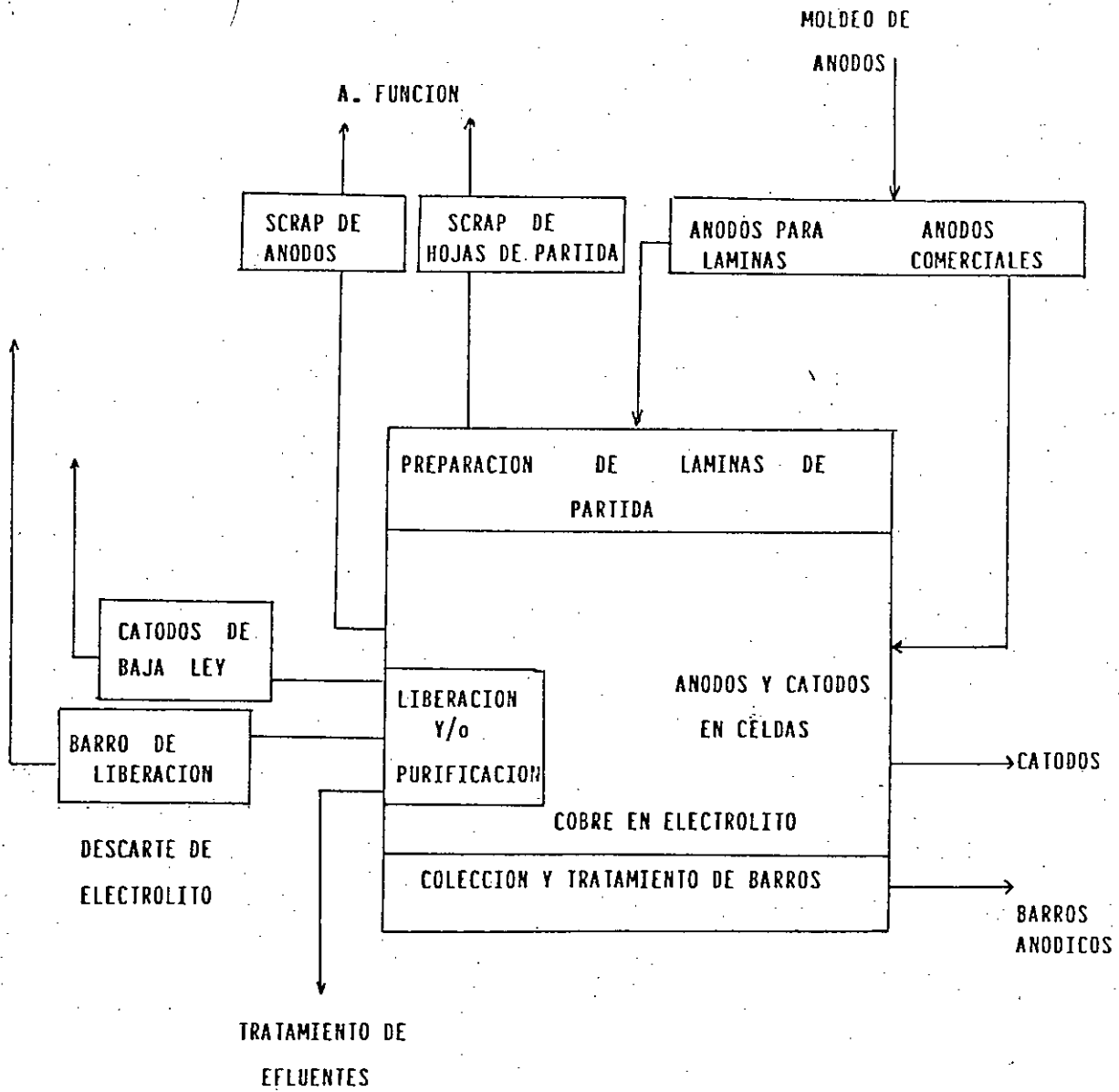


FIG.: 18. MODELO SIMPLIFICADO DE UNA SUPERFICIE ELECTROLITICA



Así, en primer lugar se debe definir el sistema a estudiar y el objetivo que se pretende alcanzar.

Dependiendo de esto se pueden establecer las variables del proceso.

Ellas pueden ser, por ejemplo, para un circuito dado:

- La temperatura del electrolito.
- Flujo de electrolito a las celdas.
- Concentración del electrolito en las especies que sea de interés.
- Análisis químico de ánodos, cátodos, scrap, barro anódico, electrolito descargado, etc.
- Duración de los ciclos anódicos y catódico.
- etc.

Estos están relacionadas con las entradas y salidas del sistema.

- Entradas:

- Anodos a refinar.
- Cátodos iniciales.
- Corriente eléctrica.
- Aditivos agregados.
- Electrolito alimentado.
- Agua alimentada.
- etc.

- Salidas:

- Cátodos electrorefinados.
- Scrap de ánodos.
- Barro anódico.



- Electrolito descartado.
- Agua evaporada.
- etc.

2.8.3. Confección de modelos.

Un modelo es un conjunto de ecuaciones, algebraicas o diferenciales que representan cuantitativamente un proceso, o algún aspecto del proceso.

Estos modelos pueden ser:

- Modelos fenomenológicos (basados en principios teóricos).
- Modelos de balance de población.
- Modelos empíricos.

Las etapas en la Construcción de modelos son:

-Definición:

En general, dado que la electrorefinación de cobre responde a principios electroquímicos bien determinados, es posible plantear modelos del tipo fenomenológicos. Por ejemplo, para electrorefinación de cobre, según la ley de Faraday (para un balance de masa):

$$m = \frac{M}{nF} I \times t \times \rho_I \times \rho_M$$

donde:

- m : masa depositada
- I : corriente eléctrica impuesta.
- t : tiempo efectivo de depósito.
- ρ_I : eficiencia de corriente.
- ρ_M : eficiencia de máquina (factor de utilización de equipo).



M : peso molecular

n : número de electrones en la reacción electroquímica

F : constante de Faraday

- Validación:

Una vez establecido el modelo matemático a usar, éste debe ser validado.

Para ello, se debe pasar necesariamente por la etapa de adquisición de información del proceso.

Esta etapa es de la mayor importancia y la confiabilidad de los datos obtenidos depende de la metodología utilizada (manual, automática) y de la redundancia de datos disponibles.

En estas etapas se requiere la utilización de técnicas estadísticas de análisis de datos.

- Mejoras del modelo:

Se debe disponer de un estimador adecuado de modo de establecer la calidad del ajuste del modelo, y si satisface éste los requerimientos para alcanzar los objetivos generales establecidos.

- Aplicación:

El modelo, debe permitir realizar las aplicaciones para las que fue diseñado, estas pueden incluir: escalamiento, diseño, operación, control, u optimización del proceso.



Una de las fallas principales en modelación, es la extrapolación del modelo más allá del rango de validez de éste.

Otros problemas asociados a la modelación son: la disponibilidad de datos o coeficientes en las ecuaciones de proceso, y limitaciones en las técnicas matemáticas empleadas.

Por otro lado, no se debe olvidar que un modelo es una representación de una realidad, por lo tanto los resultados del modelo son tan buenos como las suposiciones utilizadas en su construcción.

2.8.4. Estudio de tiempos.

En una celda electrolítica, dada su operación semi-continua, existen tiempos en los cuales no está en producción, ya sea por operaciones de carga y descarga o por operaciones de mantenimiento (eficiencia de tiempo y eficiencia operacional respectivamente).

Estas eficiencias son susceptibles de mejorar y dependen de los sistemas de operación de la nave electrolítica: esto es del grado de mecanización del manejo de electrodos.

Estas posibilidades de optimizar la operación deben incorporarse en el programa de modo de evaluar estas alternativas en conjunto con todo el sistema.

2.8.5. Obtención del simulador

El conjunto de modelos para el sistema completo,



compuesto por cada uno de los subsistemas, constituye el simulador matemático del proceso.

El objetivo de la simulación, es entonces, reproducir, sobre el modelo existente, las condiciones bajo las cuales se desea conocer el comportamiento que presenta el proceso real.

Esta simulación puede ser estática o dinámica, según los objetivos planteados.

El conjunto de ecuaciones matemáticas, algebraicas o diferenciales, que han dado origen a los distintos modelos del proceso, y así al simulador, deben ser resueltas. Para ello se utilizan técnicas del tipo iterativo, ayudadas por computación.

2.8.6. Optimización.

La optimización de un proceso cobra importancia cuando existe más de una forma factible de solucionar un problema, relativo a su diseño, operación o control. Y, junto con ello, es posible asociar grados de calidad distintos a cada solución.

Así entonces, la optimización consiste en la determinación de aquella solución al problema, que permite lograr un mayor grado de perfección en el sentido de eficiencia y/o eficacia.

El grado de calidad supone la existencia de una cantidad (índice) que permite cuantificar aquello que se desea medir de esa solución. Esta cantidad puede ser la utilidad, producción, costos, etc., de un proceso dado, y en ella han de reflejarse claramente todos los factores que influyen en el logro de los objetivos: variables relevantes del proceso.



CURSO:

"ELECTROMETALURGIA"

Para una refinería electrolítica pueden existir varias posibilidades para una capacidad dada, por ejemplo, salida del rectificador, largo de celda y tamaño de los electrodos. Luego los parámetros que definen estas variables deben estar reflejados en el índice de modo de optimizar el proceso.,

Se debe tomar en cuenta que una variación (por ejemplo en el tamaño de los electrodos), significa variar otros parámetros del proceso (por ejemplo el porcentaje de scrap).

