



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DEL DESEMPEÑO DE UN REACTOR
DE ELECTRO-REFINACIÓN DE COBRE**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JUAN SAMUEL SÁNCHEZ CASTILLO



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A mi Mamá y mi Papá.

A mis hermanas.

A mis amigos.

Índice

Resumen	2
Introducción	3
Objetivos	4
Capítulo 1 Fundamentos	
1.1. Principios de la refinación electrolítica de cobre.....	5
1.2. Control de variables en el procedimiento electrolítico de refinación.....	10
1.3. Depósito de impurezas en el proceso de electro-refinación de cobre.....	11
1.4. Reactores electroquímicos.....	12
1.5. Reactor escala laboratorio y proceso.....	15
Metodología	18
Capítulo 2 Técnicas experimentales	
2.1. Electrólisis en el reactor.....	20
2.2. Microscopía electrónica de Barrido.....	21
2.3. Difracción de Rayos X.....	23
2.4. Absorción atómica.....	23
2.5. Eficiencia de corriente y Consumo de energía en la electrólisis.....	25
Capítulo 3 Resultados y Discusión	
3.1. Cinética de disolución y depósito de cobre.....	28
3.1.1. Pasivación.....	37
3.2. Prueba 1: alto flujo – baja corriente.....	38
3.3. Prueba 2: alto flujo – alta corriente.....	42
3.4. Prueba 3: bajo flujo – alta corriente.....	47
3.5. Prueba 4: bajo flujo – baja corriente.....	51
Capítulo 4 Análisis del depósito de cobre	60
Conclusiones	69
Anexo I Especies reportadas y encontradas para los lodos del reactor	72
Bibliografía	89

Resumen

El proyecto que se presenta en esta tesis consiste en la investigación sobre la influencia de diferentes parámetros de operación en la electro-refinación de cobre, en un reactor en escala de laboratorio.

Se llevaron a cabo cinco pruebas de electrólisis con diferentes condiciones de operación, bajo las cuales se ha estudiado la cinética de disolución y depósito de cobre en el sistema, así como el desempeño del reactor, diseñado en la UNAM. Se emplearon ánodos de cobre suministrados por el Complejo Metalúrgico de la Caridad, Sonora.

Se propusieron modelos de balance de materia para las dos diferentes condiciones de operación (batch y reactor de flujo), así como dos parámetros de eficiencia que pueden ser cuantificados mediante el análisis de espectroscopía de absorción atómica o mediante el cambio de peso de los electrodos. El modelo y los parámetros permiten hacer una evaluación del funcionamiento del proceso que puede ser aplicada a reactores industriales.

Se encontró que altos valores de la densidad de corriente y del flujo de electrolito permiten obtener depósitos con buena calidad y alta eficiencia.

Los depósitos, así como las muestras de lodos anódicos (sólidos suspendidos, constituidos de impurezas liberadas por los ánodos durante la disolución) fueron analizados por microscopía electrónica de barrido, encontrando que, entre los contaminantes de los cátodos predominan especies de plata, antimonio y arsénico, así como azufre seguramente proveniente del medio de sulfato en que se realizan las reacciones.

Durante las pruebas se separaron los lodos restantes en el fondo del reactor y se estudiaron mediante análisis de difracción de Rayos X. De esta manera fue posible identificar numerosas especies minerales que dan cuenta de la complejidad de la química involucrada en la formación geológica del mineral, así como en los procesos de fundición para elaborar los ánodos y de electro-refinación.

Introducción

Los hallazgos más antiguos de cobre en el mundo datan del 9,000 a.c. y son ubicados en Irán. Se utilizaba entonces al cobre como elemento de belleza, adornando pendientes y collares. Para los años 5,500 y 2,200 a.c. se conocían ya las técnicas metalúrgicas para trabajarlo y éste era utilizado para fabricar varios utensilios de uso común. Los egipcios desarrollaron, entre 3,200 y 1,160 a.c., más y mejores técnicas de manejo del material tal que lo llegaron a utilizar en sistemas de tuberías. Llegada la *Edad de Bronce*, llamada así por la aleación entre cobre y estaño, se dominaban bien las técnicas para hacer del cobre un elemento primordial en la vida diaria. Los romanos, entre 753 a.c. y 476 d.c., utilizaban al cobre como bien de cambio para las actividades comerciales aunque después se volvió impráctico y surgió el “dinero”, en donde el oro, la plata y el cobre jugaron un papel importante. Hoy en día, y principalmente después del descubrimiento de la energía eléctrica, se puede encontrar al cobre en prácticamente toda la industria moderna. No importa el campo que se quiera analizar, el cobre está presente: arquitectura, industria automotriz, sector eléctrico, sector sanitario, industria de la comunicación, arte, etc. Tan sólo la industria de la construcción ocupa un 40% de todos los usos que se le pueden dar al metal.¹

En 1800 Cruikshank prestó especial atención a la precipitación de cobre metálico que ocurría cuando aplicaba corriente de una pila de Volta a una solución cúprica. Entre los años 1865 y 1870, poco después de la invención del dinamo, se publicaron las patentes de James Elkington referentes a la refinación electrolítica de cobre.² El proceso es descrito con tal detalle que los escritos siguen siendo interesantes de leer hoy en día. Es importante señalar que la invención del dinamo hizo posible la refinación electrolítica de cobre, mientras que la última, producía un cobre tan puro que abrió así la brecha para el sector eléctrico con un consumo creciente en cada año. Estas dos industrias son naturalmente dependientes una de la otra y así han crecido paralelamente a lo largo de los años.³

Lo anterior lleva a pensar que el cobre es un elemento de suma importancia para mantener e incrementar el nivel de vida que tenemos hoy en día los seres humanos. No nada más está presente en prácticamente todos los aspectos de nuestra vida sino que también forma parte fundamental del funcionamiento de nuestro cuerpo. Es entonces, debido a la relevancia del cobre, que se desarrolla la siguiente tesis para poder entender y solucionar los problemas que se presentan en el proceso de refinación del mismo.

Objetivos

- Establecer los parámetros de mayor influencia en la operación industrial y su impacto en la sensibilidad de las variables que representan el desempeño de los reactores, con base en los balances de materia.
- Establecer ecuaciones cinéticas para la disolución de ánodos y el depósito de cátodos.
- Conocer los mecanismos mediante los que se contaminan los cátodos de cobre en el proceso de electro-refinación.
- Identificar las especies contaminantes al cátodo y catalogar los residuos de las celdas electroquímicas de refinación.

Capítulo 1 Fundamentos

1.1. Principios de la refinación electrolítica de cobre

En la electro-refinación de cobre se tiene un material de baja pureza, obtenido de un proceso de fundición, que es empleado como ánodo en una celda electrolítica. De esta manera el cobre se oxida y disuelve en un electrolito acuoso:



Como cátodo se usa una hoja de acero inoxidable en que el cobre se deposita por reducción, obteniéndose un material de alta pureza que cumple con las especificaciones comerciales:



Se emplean para este fin reactores de electrólisis de placas paralelas, verticales, en que se intercalan ánodos de cobre con cátodos de acero. Cada cierto tiempo se retiran los cátodos para desprender el cobre depositado y se reemplazan los ánodos cuando su espesor ha disminuido hasta un punto crítico.

En el proceso se hace aumentar la pureza y, por lo tanto, algunas cualidades y propiedades de un elemento o sustancia. En este trabajo se explica la refinación electrolítica de cobre proveniente de ánodos de baja pureza del mismo elemento. Decimos que se trata electrolíticamente pues el proceso de refinación ocurre dentro de una celda electroquímica por la cual se hace pasar corriente eléctrica. La electro-refinación tiene dos objetivos principales:

- a) Apartar las impurezas que deterioran las propiedades mecánicas y eléctricas del cobre, necesarias para su uso industrial, incluyendo las aplicaciones que este tiene dentro de la ingeniería eléctrica.

La pureza del cobre electro-refinado es superior a 99.9% conteniendo un 0.004% de impurezas metálicas y azufre.

- b) Recuperar las contaminaciones químicas o físicas a los ánodos que sean de valor metálico para su posterior uso en la industria.

Elementos como oro, plata, bismuto, plomo, platino y estaño pueden estar presentes en los ánodos, y es gracias a que muchas de estas impurezas son insolubles en el electrolito que se pueden recuperar como lo que se llama *lodos anódicos*.⁴

La refinación electrolítica del cobre no nada más produce cobre con la calidad demandada por la industria eléctrica, sino que también recupera las pequeñas cantidades de metales preciosos presentes en la mena original que no pueden ser extraídas por ningún otro proceso. La recuperación de plata y oro es tan pequeña que la mena no sería aprovechada si únicamente se desearan esos minerales, de hecho se estaría desperdiciando. Cerca del 75% de la producción total de plata se hace recuperándola como subproducto en la refinación de cobre y plomo.³ A continuación se describen brevemente los puntos más importantes que están involucrados en el proceso de refinado.

Ánodos:

Se funden de tal manera que la superficie quede lo más lisa posible para evitar cortos circuitos en los tanques de electrólisis. Independientemente del sistema de refinación utilizado, todos los ánodos se funden con orejas para poder sostenerlos adecuadamente y hacer pasar la corriente al sistema entero; una oreja descansa directamente sobre las barras conductoras. En comparación con la mayoría de los metales “brutos”, los ánodos de cobre son relativamente puros pues su porcentaje va de 99 al 99.5.

Sistema de refinación:

Existen dos sistemas de refinación utilizados hoy en día, el múltiple, también conocido como Elkington y el de serie llamado también Hayden. En el sistema múltiple los ánodos y cátodos se encuentran arreglados en paralelo dentro del tanque. Se requieren hojas catódicas limpias en las cuales se va a depositar el cobre y conexiones individuales entre ánodos y cátodos. El sistema Hayden se diferencia del anterior en que únicamente los electrodos de la orilla del tanque están conectados a la corriente, de tal modo que la electricidad circula al sistema gracias a varias interconexiones. Ambos sistemas tienen desventajas y ventajas, pero debido a su gran flexibilidad de operación se utiliza más el sistema múltiple.

Los experimentos que en esta tesis se presentan fueron realizados bajo un sistema múltiple de conexiones al reactor.

Densidad de corriente:

Es el factor o variable más importante dentro de la refinación del cobre. Mientras más baja sea la densidad mejor será la calidad del cobre depositado y menor el costo de la electrólisis. Sin embargo, para lograr esto se necesita una planta muy grande que involucra grandes costos de capital en equipo.

Electrolito:

El electrolito que comúnmente se usa tiene entre 16 y 18% libre de ácido sulfúrico y un 3% de cobre a 55°C. Mientras más alta sea la concentración de ácido menor será la resistividad de la solución y mayor la solubilidad de los sulfatos de cobre. Sin embargo, una electrólisis exitosa depende sobre todo de la entrega constante de iones cobre al cátodo, de lo contrario se formará el hidrógeno con una baja en la eficiencia de electrólisis. Además conforme se disuelve el ánodo aumenta la concentración de cationes de cobre en el electrolito, lo que propiciaría una cristalización de los sulfatos de cobre si la concentración de ácido es demasiado alta. Si lo anterior ocurre, el ánodo deja de solubilizarse promoviendo un aumento en el voltaje del sistema, cortando el suministro de cobre al electrolito y deteniendo el depósito catódico. Por lo anterior, es muy importante la circulación de la solución dentro de los tanques para asegurar la presencia de iones en el cátodo.

Kern y Chang recomiendan un electrolito con concentración de 30 a 35 g/L de cobre, de ácido hasta de 175 g/L operando a 55°C, tratando de mantener los contenidos de hierro y níquel en lo mínimo.⁵

Aditivos:

La sal actúa como un depolarizante del cátodo, lo cual la convierte en un agente no nada más eléctrico sino que también químico. En el experimento llamado de Rouse, se logró determinar que los iones cloruro actúan en la superficie de los electrodos, pues se observó que los cristales del depósito de cobre eran más grandes en un electrolito con mayor contenido de sal.

Cuando se agrega “goma” al electrolito, esta contribuye a la formación de películas coloidales en la superficie del electrodo. En el cátodo, el cobre se va depositando

sobre la película ya existente, una película coloidal provoca que haya un aumento en la polarización del electrodo y reduce de manera significativa el tamaño de cristal del depósito.

Voltaje:

El voltaje para la refinación es pequeño pues los potenciales de ánodo y cátodo son muy cercanos. Para obtener un mínimo voltaje dentro de la celda se espacian los ánodos lo apenas necesario. Es por eso que los tanques están siempre bajo inspección buscando posibles cortocircuitos o malas conexiones. En un cien por ciento de eficiencia, un A/h depositaría 1.186 gramos de cobre, lo que equivaldría a producir 28.34 g por A/día. Se reportan eficiencias de corriente en el sistema múltiple por arriba del 90% y hasta del 98%, mientras que en el sistema en serie las eficiencias alcanzan como máximo un valor de 75%.

Operación de plantas:

Se hace circular al electrolito hacia el tanque por una bomba centrífuga usando alguno de los dos métodos. El primero bombea el electrolito directo al reactor proveniente de los tanques calientes de almacenamiento (se calienta con vapor hasta 60°C); mientras que en el segundo, el más usado, se bombea a un tanque a mayor altura que la celda y después el electrolito baja por gravedad. La mayoría de las refinerías utilizan una circulación ascendente de electrolito dentro del reactor, entrando por la parte inferior y retirándolo por la superior. Casi todas las plantas realizan dos cambios de cátodos por uno de ánodo; tienen como regla remover los lodos del tanque sólo cuando se retiran los ánodos gastados. En las refinerías se emplea goma como un aditivo coloidal, añadiéndolo diario al electrolito en pequeñas cantidades. Se agrega normalmente dentro de la sección de recuperación del electrolito. Este aditivo mejora las características del depósito de cobre, sin embargo, aumenta sustancialmente el potencial del cátodo por lo que debe ser usado con moderación. La sal se adiciona para precipitar trazas de plata, bismuto y antimonio presentes en la solución.

Contaminación anódica:

Si la calidad del ánodo es alta será más fácil y económico todo el proceso de refinación. Teóricamente con el bajo voltaje que se maneja dentro de la celda, los metales más nobles o más electropositivos que el cobre deberían caer al fondo como lodos del reactor. Mientras que los más electronegativos o menos nobles se

disolverían en el electrolito. Existe la posibilidad de que algunos contaminantes se unan químicamente con el cobre o la plata y terminen como lodos en el fondo. Supuestamente el plomo se disuelve del ánodo y termina precipitado como sulfato de plomo en el reactor (PbSO_4). El arsénico se disuelve del ánodo como ácido arsénico (H_3AsO_4) y se vuelve parte del electrolito. En cuanto al antimonio, este se disuelve en forma de ácido antimonioso (H_3SbO_3) y reacciona con el ácido arsénico para producir arsenatos de antimonio que forman precipitados y terminan como lodos. Cualquier traza de azufre en el ánodo precipitará en el fondo del reactor como sulfuro de cobre.

Los únicos metales que hacen necesario un sistema de recuperación para ellos son el arsénico y el níquel. De ahí que los contaminantes metálicos más importantes sean arsénico, antimonio y bismuto pues son los que más deterioran las propiedades del cobre refinado, además de que tienen una gran facilidad para disolverse en el electrolito. Si el porcentaje de arsénico es de 0.8 por ciento en el cobre metálico, se logra mejorar la propiedad de enrollado, pero cantidades más pequeñas afectan drásticamente las propiedades conductoras del elemento.

Purificación del electrolito:

El sistema más simple para llevar a cabo esta tarea es cuando se cementa al electrolito con hierro, aunque hoy en día este sistema solo se utiliza en casos de emergencia. El método general de purificación es un sistema cíclico en donde la solución se manda a tres tanques arreglados en cascada a un flujo tal que permite mantener los niveles de contaminantes en el mínimo deseado. Los tanques tienen ánodos insolubles, el primero produce cobre catódico de calidad con cerca de un 85% de eficiencia de corriente, el segundo genera cobre de baja calidad que es enviado a las fundidoras de ánodos y tiene típicamente un 50% de eficiencia, mientras que el tercero origina lodos con contenido de 50% cobre y 50% arsénico metálico. Del tercer tanque se recuperan los lodos de los cuales se elimina posteriormente el arsénico mediante un proceso de tostación y sublimación. El electrolito saliente de la cascada de tanques es posteriormente filtrado y regresado al sistema.

1.2. Control de variables en el procedimiento electrolítico de refinación

Dentro del proceso de electro-refinación de cobre existen variables importantes, tanto técnicas como de proceso, que determinan hasta cierto punto la relación costo – beneficio de la producción de cobre por esta técnica. Es por eso que en este trabajo y con base en el proceso industrial de la refinería La Caridad, Sonora, propiedad de Grupo México S.A. de C.V., se ha decidido analizar el desempeño del reactor con las siguientes variables a modificar:

1. Intensidad de corriente (I).
2. Tiempo de residencia del electrolito.

Sabemos que las variables técnicas más importantes son:

- Pureza del cátodo.
- Producción.
- Consumo de energía.

Estas variables están directamente relacionadas con parámetros de proceso tales como:

- Calidad del ánodo (uniformidad en forma y peso).
- Condiciones del electrolito (pureza, concentración, temperatura, velocidad de circulación, distribución).
- Densidad de corriente del cátodo.

Con el propósito de entender un poco más la situación industrial actual de la refinería en cuestión, se presenta lo siguiente.

La refinería de La Caridad, ubicada en Nacoziari, Sonora, comenzó operaciones en julio de 1997 con una producción inicial de cátodos de 180,000 toneladas al año. Para mayo de 1998 la refinería alcanzó su capacidad máxima de 300,000. Procesa ánodos de cobre obtenidos de sus propios concentrados sulfhídricos de cobre,

originados en las minas de Cananea y La Caridad. Los ánodos se funden en el complejo metalúrgico de La Caridad utilizando moldes convencionales. Durante la fundición de los ánodos se utiliza Barita (BaSO_4) como desmoldante, agente que facilita el desprendimiento del cobre del molde. Para ello se utiliza una máquina preparadora de ánodos que da las dimensiones al mismo, las cuales son 940 (ancho) x 957 (largo) x 45 mm; el peso aproximado de los mismos es de 342 (337 a 358) kg. La refinería La Caridad ha adoptado el proceso Kidd de cátodos permanentes de acero inoxidable. Los ánodos son refinados a valores de densidad de corriente de 280 – 289 A/m^2 , a una temperatura entre los 63 y 65°C, en un electrolito que contiene 45 g/L de Cu – 180 g/L de H_2SO_4 y 14 g/L de As. La operación emplea un ciclo de 20 días por ánodo, por dos ciclos de 10 días por cátodo. Aproximadamente el 16% de la masa del ánodo es desecho, mientras que la caída de lodos está cerca de 4.8 kg/t de ánodo.⁶

1.3. Depósito de impurezas en el proceso de refinación de cobre

Los mecanismos de depósito de impurezas en el cátodo de cobre que se produce en la electro-refinación pueden ser físicos o químicos.

Una contaminación por mecanismo físico se refiere a la oclusión que sufren partículas sólidas suspendidas en las capas de depósito de cobre en el cátodo. La contaminación química es el resultado de una reducción electroquímica de iones contaminantes disueltos en el electrolito que forman compuestos sobre el cátodo, generalmente sulfatos. Dichas impurezas provienen de especies presentes en el ánodo afectando de manera directa la pureza del cobre refinado, aunque varias de ellas precipitan en forma de lodos. Existe también la posibilidad de que ocurran reacciones químicas entre algunos de los agentes contaminantes y que posteriormente dichos complejos químicos puedan actuar como impurezas físicas o químicas al cátodo.

Los contaminantes que en este estudio se evalúan son: Hierro (Fe), Plomo (Pb), Antimonio (Sb), Bismuto (Bi), Arsénico (As), Plata (Ag).⁷

1.4. Reactores electroquímicos

Los reactores electroquímicos son heterogéneos, en el sentido de que las reacciones deseadas ocurren siempre en la interfase entre electrolito y electrodo. Su modo de operación puede ser batch, intermitente o continua.

Reactor Batch:

La palabra *batch* es de origen inglés y se refiere a la operación por lotes del reactor. Es decir, que se carga al reactor para la operación, se opera y posterior a ello se remueven los productos. En algunos casos es necesario limpiar el reactor antes de otra operación. Es el tipo de reactor más usado debido a su simplicidad, pero también porque se tiene la posibilidad de estudiar las rapidezces de las reacciones modificando varios factores de operación. Se asume que dentro del tanque el electrolito tiene una distribución homogénea y que no hay zonas de mayor concentración. Para simplificar el análisis se da por hecho que la rapidez de la reacción obedece a una cinética de primer orden y por lo tanto el cambio en la concentración del reactivo respecto del tiempo está dada por:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (\text{ec. 1.4.1})$$

Donde k es la constante de rapidez de reacción de primer orden. Para escribir un balance de materia es necesario igualar la ecuación anterior con la rapidez de transferencia de electrones:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{nFV_R} \quad (\text{ec. 1.4.2})$$

Donde $I(t)$ es la corriente del sistema en el tiempo t . Además, si la reacción se encuentra controlada por el transporte de masa, entonces

$$I(t) = I_L = nFAk_m C(t) \quad (\text{ec. 1.4.3})$$

En la ecuación anterior k_m es el coeficiente promedio de transferencia de masa, A es el área disponible del electrodo y sustituyendo la ecuación anterior en la ecuación 1.4.2 se tiene el balance de materia para un reactor electroquímico tipo batch.

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{k_m AC(t)}{V_R} \quad (\text{ec. 1.4.4})$$

Reactor de un solo paso:

Hablamos de un reactor de un solo paso cuando, independientemente de si se trata de un reactor tubular ideal en flujo tapón (PFR por sus siglas en inglés) o un reactor de tanque continuo agitado (RTCA), la carga al reactor entra, tiene reacción dentro del reactor y finalmente sale. De tal modo que establecemos que el balance de materia para este tipo de reactor está dado por:

$$Q_v C(\text{entra}) - Q_v C(\text{sale}) = \frac{I}{nF} \quad (\text{ec. 1.4.5})$$

Donde los primeros términos son los flujos másicos de entrada y salida al reactor respectivamente, mientras que el término del lado derecho es el término de transformación de materia debido a la electrólisis.

Reactor de tanque continuo agitado:

Generalmente la conversión en un reactor de este tipo es limitada. En un intento por mejorarla, reduciendo el flujo volumétrico, se termina en un decremento del coeficiente de transferencia de masa (k_m) además de generar una gran acumulación de producto dentro del reactor. El hecho de utilizar un electrodo con gran superficie disponible o mejorar el sistema de agitación dentro del tanque no necesariamente aumenta la conversión del RTCA, incluso puede causar problemas de operación. La primera opción acarrea complicaciones en la distribución de corriente y potencial, mientras que la última puede aumentar sustancialmente el consumo de energía y causar vórtices o salpicaduras en el reactor. Una corriente de recirculación acoplada al RTCA puede:

- mejorar el mezclado y el enfriamiento de la solución;
- estabilizar el valor del coeficiente de transferencia de masa;
- proveer al operador de puntos para tomar muestras o insertar sensores que ayuden al control del proceso;
- permitir que la operación del reactor llegue al estado estacionario rápidamente.

En la práctica se utilizan dos métodos para mejorar la conversión del reactor, recirculación batch del electrolito a través de un tanque de almacenamiento o colocar varios reactores idénticos en serie.

Recirculación batch: es una manera muy versátil de operación que, con el uso de un sistema externo de mezclado para el electrolito, puede proveer de las siguientes ventajas:

- el volumen de electrolito aumenta sustancialmente,
- se puede corregir el pH o la composición en el electrolito del tanque en caso de ser necesario,
- la preparación y el mezclado de la solución se puede bien realizar en el tanque,
- el tanque puede actuar como un sistema de venteo de gases incluso como un separador de sólidos-líquidos del sistema,
- el circuito del electrolito o bien el tanque de almacenamiento pueden estar equipados con un intercambiador de calor para controlar la temperatura del mismo,
- largos tiempos de residencia dentro del tanque pueden ayudar a que las reacciones químicas ocurran (en caso de ser requerido por el sistema).

Este sistema, reactor – tanque de almacenamiento, muestra un comportamiento complejo ya que, tanto el reactor como el tanque tienen una dependencia directa del tiempo asociada a sus concentraciones. De tal modo que los balances de materia asociados a ellos y antes de intentar relacionarlos, están dados por:

$$V_T \frac{dC(entra)}{dt} = Q_V C(sale) - Q_V C(entra) \quad (\text{ec. 1.4.6})$$

que es la ecuación para el balance de masa en el tanque, donde V_T es el volumen de electrolito en el tanque; por el otro lado tenemos que para el reactor es:

$$Q_V C(entra) - Q_V C(sale) = \frac{I}{nF} \quad (\text{ec. 1.4.7})$$

En donde los primeros términos son los flujos másicos de entrada y salida del reactor y el último es el cociente de remoción de masa debido a la electrólisis.⁸

1.5. Reactor escala laboratorio y proceso

Se cuenta con un equipo de las siguientes características:

- Reactor de acrílico de placas paralelas para 5 ánodos y 4 cátodos, con entrada de flujo en la parte inferior frontal y salida en la parte trasera superior.

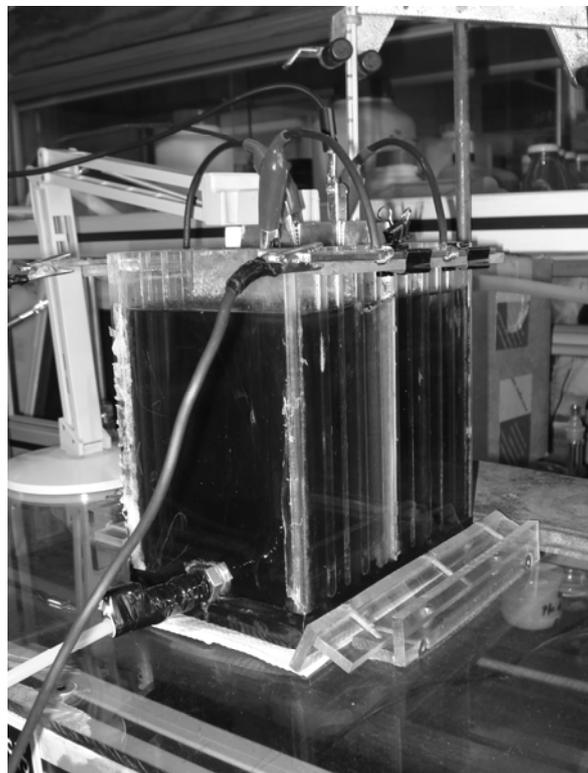


Figura 1. Reactor de electrólisis escala laboratorio.

- Tanque de alimentación con calentamiento y control de temperatura.
- Bomba de pulsos.
- Amortiguador de pulsos.
- Tanque de recuperación y recirculación de electrolito del reactor.

El recorrido de electrolito dentro del sistema empieza en el tanque de alimentación a la bomba dosificadora, que lo lleva a través del amortiguador de pulsos para estabilizar el flujo y que entre de manera continua al reactor. Una vez en el reactor y transcurrido su tiempo de residencia sale el flujo de electrolito y llega al tanque de recuperación y recirculación. En este último se cuenta con una válvula para tomar muestras del electrolito para analizar el comportamiento del reactor por prueba o en operación cerrada con recirculación continua.

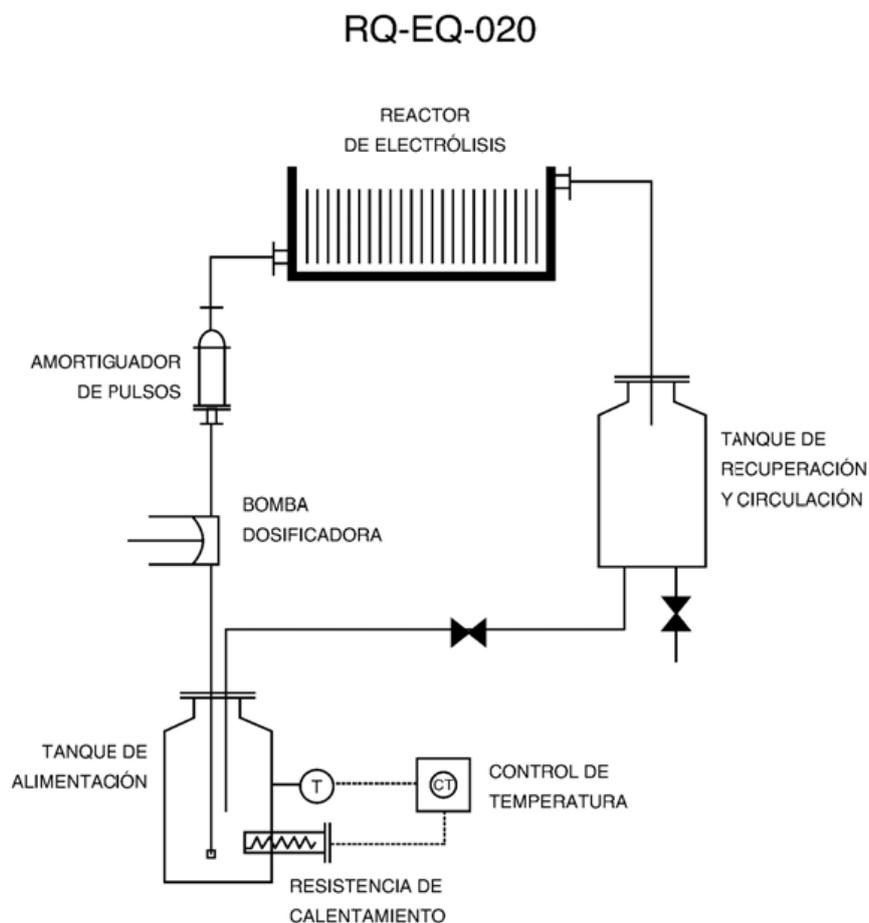


Figura 2. Diagrama de flujo de proceso de electro-refinación de cobre en escala piloto.



Figura 3. Equipo de electro-refinación de cobre.

Metodología

Las pruebas de arranque en una configuración básica, un cátodo rodeado de dos ánodos consisten, de manera general, en experimentos con variación de los parámetros presentados en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de operación y respuestas a determinar.

Variables a analizar:	Respuestas a medir:	Se calculará:
<ul style="list-style-type: none">• Densidad de corriente• Flujo de electrolito	<ul style="list-style-type: none">• Voltaje de celda• Potencial del cátodo• Cambio de peso de ánodos y cátodo	<ul style="list-style-type: none">• Eficiencia de corriente• Consumo de energía en la electrólisis

La operación en planta industrial se lleva a cabo con densidades de corriente de alrededor de 260 A/m^2 , por lo que este valor se tomó como centro para la matriz experimental y se efectuaron pruebas con éste y un valor mayor.

La otra variable a estudiar es el flujo volumétrico de electrolito, que define el tiempo de residencia e influye de forma importante en el rendimiento espacio-tiempo del reactor. Los valores propuestos son presentados en la tabla 2.

Tabla 2. Establecimiento de condiciones de operación para las pruebas.

Prueba	1	2	3	4
Densidad de corriente (A/m²)	260	500	500	260
Flujo de electrolito (L/min)	0.54	0.54	0.21	0.21

A continuación se enlistan, de manera cronológica, las pruebas que se llevaron a cabo en el reactor:

1. Operación *batch* con una corriente de 6.5 A y con un tiempo total de operación de casi 21 horas. Se realizó para analizar la cinética de disolución y depósito de cobre en el sistema de refinación. No considera por lo tanto ningún flujo de electrolito.
2. La prueba 1 constó de una serie de 8 corridas con una intensidad de corriente de 6.5 A y un flujo de electrolito de 32.23 L h⁻¹ en operación con recirculación cerrada. En esta prueba se alcanza un tiempo total de casi 65 horas continuas de operación.
3. Para la prueba 2 que constó de 7 corridas con intensidad de corriente de 12.0 A y un flujo de electrolito de 32.23 L h⁻¹ en operación con recirculación cerrada, se alcanzó un tiempo total de prueba de 45 horas.
4. La tercer prueba con flujo en el reactor, con 12.0 A y 12.89 L h⁻¹, tuvo una duración de 17 horas continuas de operación en recirculación cerrada.
5. La prueba 4 tuvo una duración de 30 horas con condiciones de operación de 6.5 A y 12.89 L h⁻¹ bajo recirculación cerrada.
6. Paralelamente se hicieron análisis de Difracción de Rayos X en varias muestras de lodos recuperados en la operación batch, así como en lodos que se generaron a lo largo de las pruebas del reactor.
7. Se hicieron estudios en un Microscopio Electrónico de Barrido, de muestras del depósito de cobre, buscando detectar impurezas, determinando su morfología, composición, características cristalográficas y estado de oxidación.
8. También se hicieron análisis de Absorción Atómica de diferentes electrolitos usados en las pruebas así como de electrolitos gastados, buscando determinar el cambio en las concentraciones de los metales de interés.

Capítulo 2 Técnicas experimentales

2.1. Electrólisis en el reactor

El término *electrólisis* se entiende como el uso de energía eléctrica suficiente para inducir reacciones químicas que no son espontáneas o que tienen una cinética lenta. La electrólisis se lleva a cabo dentro de una celda electroquímica que consta, en términos generales de ánodo, cátodo, electrolito y un circuito externo para el flujo de electrones.

Las reacciones electroquímicas involucran especies presentes en la solución y suceden gracias al flujo externo de electrones debido a la fuente de corriente directa conectada a los electrodos.

En nuestro estudio la celda electroquímica es el reactor, el ánodo es de cobre del tipo empleado industrialmente, el cátodo es una placa de acero, el electrolito proviene de la refinería de Nacozari, y el circuito externo de flujo de electrones se logra gracias a una fuente de corriente directa.

Las conexiones hacia la fuente de corriente están acomodadas de la siguiente manera: el ánodo debe de sufrir una oxidación por lo tanto está conectado al polo positivo, mientras que el cátodo sufre entonces una reducción conectado así al polo negativo. De esta manera logramos que cada electrodo atraiga a los iones de carga contraria. Así, los cationes o iones positivos son atraídos hacia el cátodo, mientras que los iones negativos o aniones son atraídos hacia el ánodo. Cuando estos iones se encuentran en la interfase de su correspondiente electrodo se produce la transferencia de electrones generando así nuevas especies.

Se muestra en la figura 4 un esbozo sencillo de una celda de electrólisis.

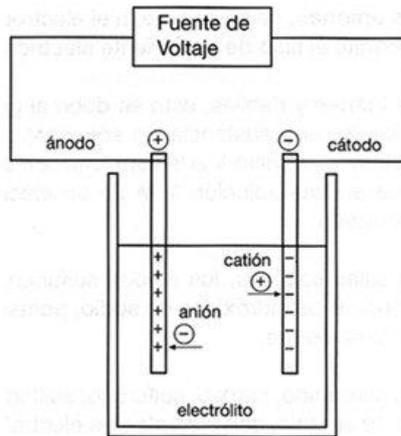


Figura 4. Ejemplo de celda de electrólisis.

2.2. Microscopía electrónica de barrido

Esta técnica se utilizó para analizar los depósitos de cobre en el cátodo y sus posibles contaminaciones.

Los Microscopios Electrónicos de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés) tienen una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución, lo que otorga una sencillez para que las características espacialmente cercanas en la muestra puedan ser examinadas a una alta magnificación. En general se utilizan para el estudio superficial de materiales orgánicos e inorgánicos, así como también para analizar aspectos morfológicos de zonas microscópicas de las muestras. El equipo puede obtener imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados (imágenes de composición, topográfica y sombreada).⁷

Un microscopio electrónico de barrido funciona con un haz de electrones provenientes de un cañón de electrones que los hace atravesar una serie de dispositivos hasta llegar al objetivo. Las muestras tienen que ser preparadas cuidadosamente pues tienen que soportar el vacío que existe dentro del microscopio, además de que son colocadas sobre una película conductora puesto que son atacadas con electrones para después generar la imagen. Una vez que se tiene la muestra colocada y que la columna del microscopio está al vacío se

hace cruzar el haz de electrones de alta energía por una serie de lentes magnéticas diseñados para centrar los electrones en un punto. Casi al final de la columna, un juego de bobinas de barrido mueve el haz de electrones de adelante hacia atrás atravesando toda la muestra. Cuando dicho haz golpea la superficie de la muestra, electrones secundarios son desprendidos de la misma y contados en un detector. Finalmente se manda la señal a un amplificador cuyo conteo de electrones crea la imagen final que se muestra en pantalla. La imagen creada en el monitor está en blanco y negro pues no se utilizan ondas de luz sino un haz de electrones⁹. Un diagrama básico de la operación de un microscopio de este tipo se muestra en la figura 5.

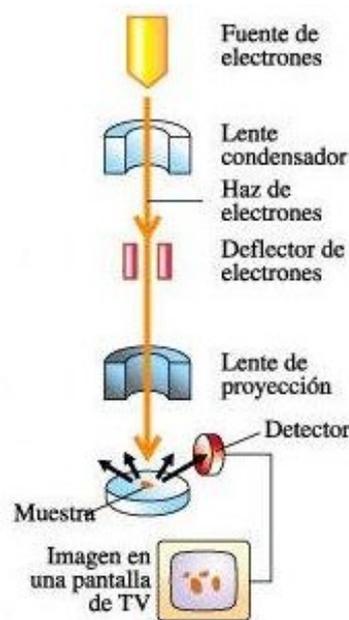


Figura 5. Esquema de un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM).

2.3. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de Rayos X es una técnica analítica que consiste en hacer pasar un haz de Rayos X por una muestra. Es una técnica cualitativa que proporciona información sobre la estructura de sólidos regulares. El sistema cristalino y los elementos en una muestra problema pueden ser identificados a partir del patrón con que la muestra difracta rayos X incidentes. La técnica consiste, de manera general, en hacer incidir un haz de rayos X sobre lentes que proyectan dicho haz hacia la muestra en un cierto ángulo. La mayor parte de estos rayos son dispersados en todas direcciones, pero si se encuentra un arreglo de átomos que generen un patrón de intensidades de acuerdo a su ubicación en el cristal, entonces se pueden interpretar de acuerdo a la Ley de Bragg.⁷ De esta manera, cuando el haz incide en un cristal es difractado en un ángulo característico. Al hacer girar este cristal de 0° a 360°, el haz forma un cono cuyo eje coincide con el del haz incidente. El interés de este método en tomar varios cristales, es formar este cono con las distintas orientaciones posibles de los diversos cristales.

El método empleado en este trabajo es la técnica de difracción conocida como *Método de polvos*, y trata de determinar la composición de elementos cristalinos en un material que no puede ser analizado a partir de un único cristal. Una vez que la muestra es reducida a polvo y se somete a Rayos X, un haz monocromático incide sobre ésta.

2.4. Absorción Atómica

La técnica analítica llamada espectrofotometría de absorción atómica permite detectar concentraciones de compuestos orgánicos o inorgánicos contenidos en soluciones. En esta tesis se pidió un análisis para detectar las variaciones de metales, tales como cobre, hierro, plomo, arsénico, bismuto, plata y manganeso.

A través de una emisión de radiación en la región de interés (en este caso UV - Visible), se logra pasar de los estados d o F basales a sus respectivos estados excitados. Los compuestos presentes absorben la energía emitida por la fuente

de radiación del equipo y únicamente dejan pasar hacia el detector aquella longitud de onda que no les es posible detener. A consecuencia de esto, los equipos generan un espectro característico de absorción para la muestra en análisis. Estas gráficas se interpretan de acuerdo a las longitudes de onda (λ) máximas de absorción presentes en el espectro, es decir, que es necesario conocer las correspondientes de los metales (compuestos inorgánicos) que se esté buscando. Posteriormente es necesario hacer uso de la Ley de Lambert – Beer para pasar esos datos a unidades de concentración y poder tabularlas. A continuación se presenta un diagrama general de un equipo de absorción atómica.

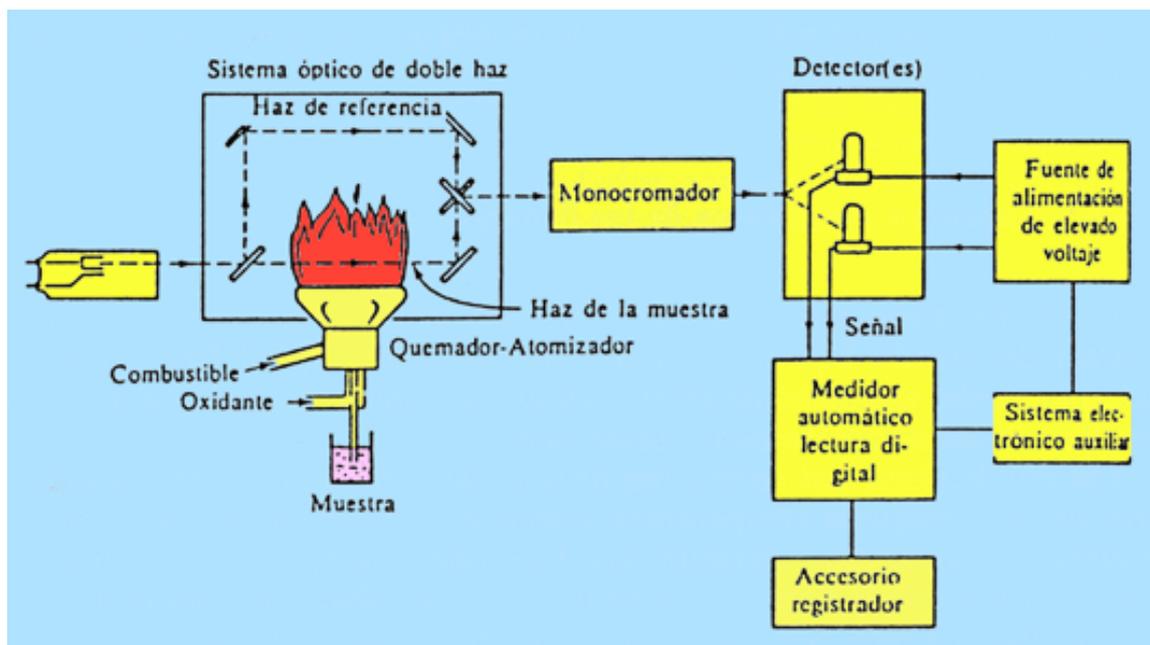


Figura 6. Esquema de un equipo de absorción atómica.

2.5. Eficiencia de Corriente y Consumo de Energía

Eficiencia de Corriente:

Se dice que es el rendimiento hacia el producto basado en la cantidad de carga eléctrica que pasa durante la reacción electroquímica. En otras palabras, es la cantidad total de producto depositado comparado con la cantidad de electrones empleados como reactivo.

$$\phi = \frac{\text{energía requerida para formar el depósito}}{\text{energía total en el sistema}} \quad (\text{ec. 2.5.1})$$

$$\phi = \frac{Q_P}{Q} = \frac{Q_{real}}{Q_{teórica}} \quad (\text{ec. 2.5.2})$$

Si en la ecuación anterior se sustituye la expresión de la ley de Faraday de la electrólisis y considerando una operación galvanostática (corriente constante) de la celda, entonces la eficiencia de corriente (también llamada *Rendimiento faradáico*) se expresa de la siguiente manera:

$$\phi = \frac{mnF}{I * t} \quad (\text{ec. 2.5.3})$$

Donde m es el número de moles de cobre en el cátodo, n es el número de electrones transferidos por mol de reactivo (2 en el caso del electrodeposición de cobre en medio ácido), F es la constante de Faraday ($F = 96485$ Coulomb/mol a 25°C), I es la corriente aplicada durante la electrólisis y t es el tiempo que duró la prueba.

Es deseable utilizar el total de la carga entregada al sistema para lograr la reacción completa y producir el total de producto posible, eso daría como resultado una eficiencia de corriente de 100%. Porcentajes menores que este valor indican que se están formando subproductos: existen reacciones secundarias que consumen carga eléctrica.⁸ Por ejemplo, en el cátodo puede

ocurrir la formación de hidrógeno molecular, y en el ánodo la formación de oxígeno, de óxidos metálicos, u otras transformaciones del material de electrodo.

Consumo de Energía

La contribución que tiene la tensión de celda (T_{celda}) en el costo total del consumo de energía debe ser considerada siempre en las celdas electrolíticas. Cuando la corriente es constante se tiene:

$$T_{celda} = IR_{total} \quad (\text{ec. 2.5.4})$$

, de donde R_{total} es la resistencia de la celda que depende del sobrepotencial de los electrodos, de la resistencia propia del electrolito y la resistencia en las conexiones del bus de corriente hacia los electrodos.

El consumo de energía está dado en unidades, de masa o volumen de la especie de acuerdo a la ley de Faraday. El consumo molar de energía se expresa como:

$$C.E = \frac{W_{celda}}{m} = -\frac{nFT_{celda}}{\phi} \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (\text{ec. 2.5.5})$$

Donde W_{celda} es la potencia empleada. En este trabajo se reporta el consumo de energía en unidades de masa; la ecuación correspondiente es:

$$C.E = \frac{W_{celda}}{w} = -\frac{nFT_{celda}}{\phi * M} \left[\frac{J}{kg} \right] \quad (\text{ec. 2.5.6})$$

Donde T_{celda} es la tensión de celda en la prueba y M es el peso molecular del cobre. La anterior ecuación se ve simplificada si tomamos en cuenta que ϕ (eficiencia de corriente) se calcula según la ecuación (2.5.3), entonces tendríamos la siguiente ecuación para el cálculo:

$$C.E = \frac{I * T_{celda} * t}{m_{Cu}} \left[\frac{J}{kg} \right] \quad (\text{ec. 2.5.7})$$

Donde I es la corriente de operación, T_{celda} es la tensión en voltios asociada a la celda electroquímica, t es el tiempo de la prueba y m_{Cu} es la masa de cobre depositada.⁷

Se puede ver que el consumo de energía eléctrica depende de la tensión de celda y de la eficiencia de corriente del proceso, la primera debe ser minimizada y se debe buscar que la segunda tenga el más alto valor posible.

Capítulo 3 Resultados y Discusión

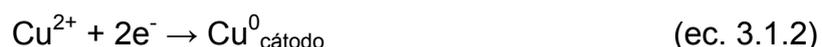
3.1. Cinética de disolución y depósito de cobre

Con el propósito de determinar la cinética global de disolución y depósito de cobre en el sistema de electro-refinación del mismo, se decidió iniciar con un estudio bajo operación en configuración de reactor cerrado, o *batch*. Lo anterior se puede representar en las respectivas ecuaciones químicas:

a) disolución de cobre



b) depósito de cobre



c) reacción global del sistema



Durante este estudio se detuvo la operación del sistema periódicamente para determinar la variación en peso de los electrodos. De esta manera se conformaron trece pruebas para el estudio de la cinética de cobre en el proceso de refinación; a lo largo de las cuales también se tomaron los valores correspondientes de potencial de celda y potencial del cátodo medido con respecto de un electrodo de referencia de sulfato mercuroso.

A continuación se presentan las tablas de datos y los respectivos gráficos realizados para el estudio de la operación batch. Las figuras 7 y 9 dejan ver claramente la variación de peso en los electrodos y el comportamiento eléctrico del sistema.

Prueba 0: reactor cerrado

Tabla 3. Datos de prueba batch.

Tiempo (min)	Peso (g)			T _{celda} (V)	E _{cat} (V vs. HgSO ₄)
	Cátodo	Ánodo 1	Ánodo 2		
0	182.7	1041.8	1147.6	0	0
40	189.1	1042.0	1148.3	2.370	-0.240
101	196.3	1036.2	1141.4	1.240	-0.246
161	203.8	1031.7	1137.1	1.230	-0.211
221	211.8	1027.2	1133.4	1.251	-0.246
281	219.4	1030.0	1129.5	1.235	-0.210
341	227.0	1019.0	1125.5	1.199	-0.234
401	234.5	1014.8	1121.4	1.181	-0.178
527	249.8	1006.8	1114.1	1.065	-0.196
647	265.3	998.9	1105.7	1.106	-0.167
767	281.0	990.3	1097.6	1.106	-0.186
887	297.4	982.1	1088.6	1.23	-0.142
1007	314.3	973.4	1079.8	1.21	-0.142
1247	339.7	956.1	1063.2	1.221	-0.113

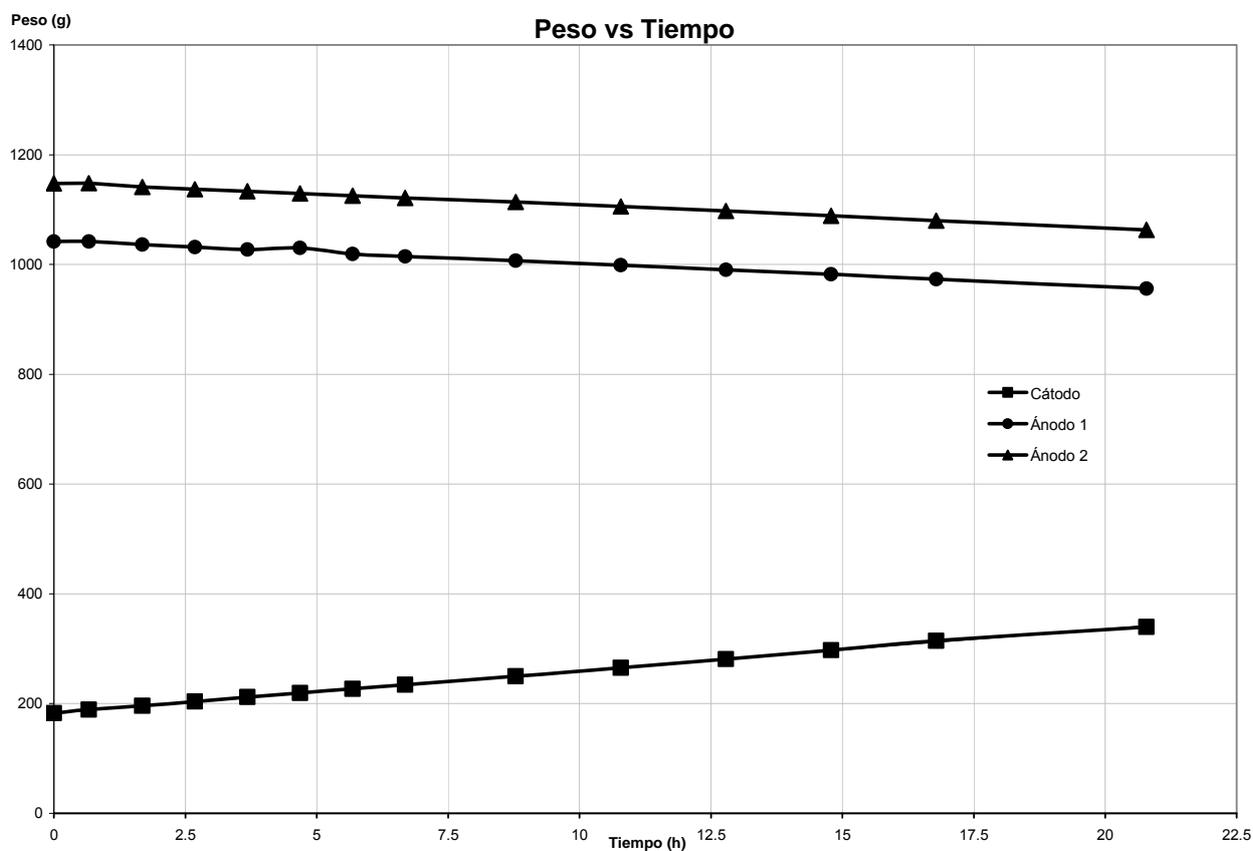


Figura 7. Cambio en los pesos de electrodos en prueba batch.

Se puede ver, en la figura 7 que el cambio de peso que sufrieron los electrodos presenta un comportamiento lineal en función del tiempo. Mientras que las curvas de los ánodos tienen una pendiente de -4.1 g/h, la curva de depósito de cobre en el cátodo tiene una pendiente de $+7.6$ g/h. Lo anterior implica que en la electrorefinación del cobre se deposita una cierta cantidad de metal proveniente del electrolito con el cual se trabaja en el proceso, ya que la masa depositada aumenta casi dos veces más rápido que lo que disminuye el peso de cada ánodo.

Es así que de acuerdo al planteamiento de la sección 1.4 para operación cerrada (batch), se presenta ahora el análisis del reactor de esta prueba. Las concentraciones, en este caso de iones Cu^{2+} , que se utilizaron fueron medidas bajo absorción atómica y se parte de ellas para realizar los cálculos. Las unidades son de ppm o partes por millón que es igual a mg L^{-1} .

Tabla 4. Concentraciones en electrolito.

	ppm Cu
Electrolito original A	39927.58
Electrolito prueba 12A	41289.00
Electrolito último batch	44578.08

La operación batch no tiene ningún flujo de electrolito dentro del reactor, por lo tanto se tomaron las muestras de electrolito de la siguiente manera.

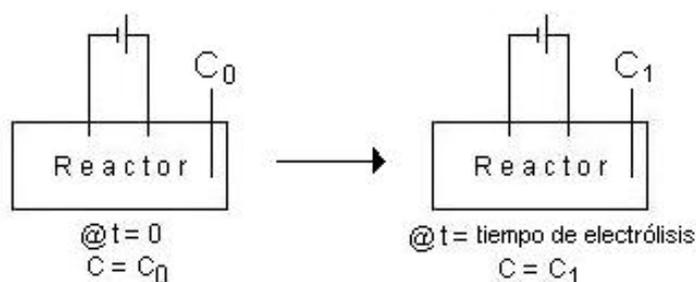


Figura 8. Esquema de proceso batch y concentraciones.

Con base en ello, y a lo establecido en la sección ya mencionada, tenemos que la ecuación que describe a este proceso queda representada de la siguiente manera.

$$\left(\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt} \right)_R = r_{disolución} - r_{depósito} \quad (\text{ec. 3.1.4})$$

De donde tenemos que el cambio en la concentración de iones está dado por la relación que existe entre la rapidez de disolución y la rapidez de depósito de cobre en el sistema de refinación. Si retomamos la ecuación 1.4.2, tenemos que la ecuación anterior igualada con la transferencia de electrones nos da el balance de materia para el reactor. Para nuestro estudio hemos de introducir un factor de efectividad $(1-\theta)$ el cual nos dará de manera numérica la eficiencia que tiene el reactor en cuanto a la relación disolución/depósito de cobre.

$$\left(\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt} \right)_R = \frac{I}{nF} (1-\theta) \frac{1}{V_R} \quad (\text{ec. 3.1.5})$$

Por lo tanto, el factor θ queda definido de la siguiente manera:

$$\left(\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt} \right)_R \left(\frac{nFV_R}{I} \right) = 1 - \theta \quad (\text{ec. 3.1.6})$$

$$\theta = 1 - \left(\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt} \right)_R \left(\frac{nFV_R}{I} \right) \quad (\text{ec. 3.1.7})$$

, en cuyo análisis se destaca que se trata de un factor adimensional.

$$\theta = 1 - \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{s}} \right) \left(\frac{\text{C} * \text{s} * \text{L}}{\text{mol} * \text{C}} \right) \quad (\text{ec. 3.1.8})$$

Este factor de efectividad se establece bajo las siguientes condiciones, aplicables únicamente a la operación cerrada del reactor, y son:

- $\theta = 0$: no hay depósito de cobre sobre el cátodo y la concentración de iones aumenta en el electrolito, el valor de la derivada es mayor a cero.
- $\theta = 1$: las rapidezces de disolución y depósito de cobre son iguales, tanto material que se disuelve es el que se deposita en el cátodo, el valor de la derivada es cero.
- $\theta = 2$: hay depósito de cobre más no disolución de los ánodos, por lo tanto la concentración de iones en el electrolito disminuye, debido a que el cobre que se deposita proviene del contenido en el electrolito, el valor de derivada es menor a cero.

Resolviendo entonces la ecuación 3.1.5 obtendremos el valor de θ .

$$\left(\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt} \right)_R = \left(\frac{44578.08 - 39927.58 \left(\frac{mg}{L} \right)}{1247 \text{ min}} \right) = 3.72 \frac{mg}{L \text{ min}}$$

El resultado anterior debe de coincidir con las unidades del otro lado de la ecuación, por lo tanto hay que transformarlo a $\frac{mol}{L * s}$.

$$3.72 \frac{mg}{\text{min } L} \times \left(\frac{1 \text{ min}}{60s} \right) \times \left(\frac{1g}{1000mg} \right) \times \left(\frac{1molCu}{63.55gCu} \right) = 9.78 \times 10^{-7} \frac{mol}{L * s}$$

Resolviendo el lado derecho de la ecuación, tenemos que:

$$\frac{I}{nF} (1 - \theta) \frac{1}{V_R} = \frac{6.5 \frac{C}{s}}{2 * 96485 \frac{C}{mol}} (1 - \theta) \frac{1}{2.24L}$$

$$\frac{I}{nF} (1 - \theta) \frac{1}{V_R} = 1.50 \frac{mol}{L * s} \times (1 - \theta)$$

Igualando ambos términos y resolviendo hacia θ , obtenemos:

$$1 - \theta = \frac{9.78 \times 10^{-7} \frac{mol}{L * s}}{1.50 \times 10^{-5} \frac{mol}{L * s}}$$

$$\underline{\underline{\theta = 0.93}}$$

Este valor de teta nos dice que, de acuerdo a nuestro planteamiento, la refinación del cobre está procediendo. Es decir, que de todo el cobre que se disuelve de los ánodos de baja pureza sólo el 0.93% es el que se deposita al cátodo; por lo tanto y como vemos dentro de la tabla 4 la concentración de los iones de transferencia aumenta en el electrolito.

En cuanto a la variación eléctrica de los parámetros de respuesta, tenemos:

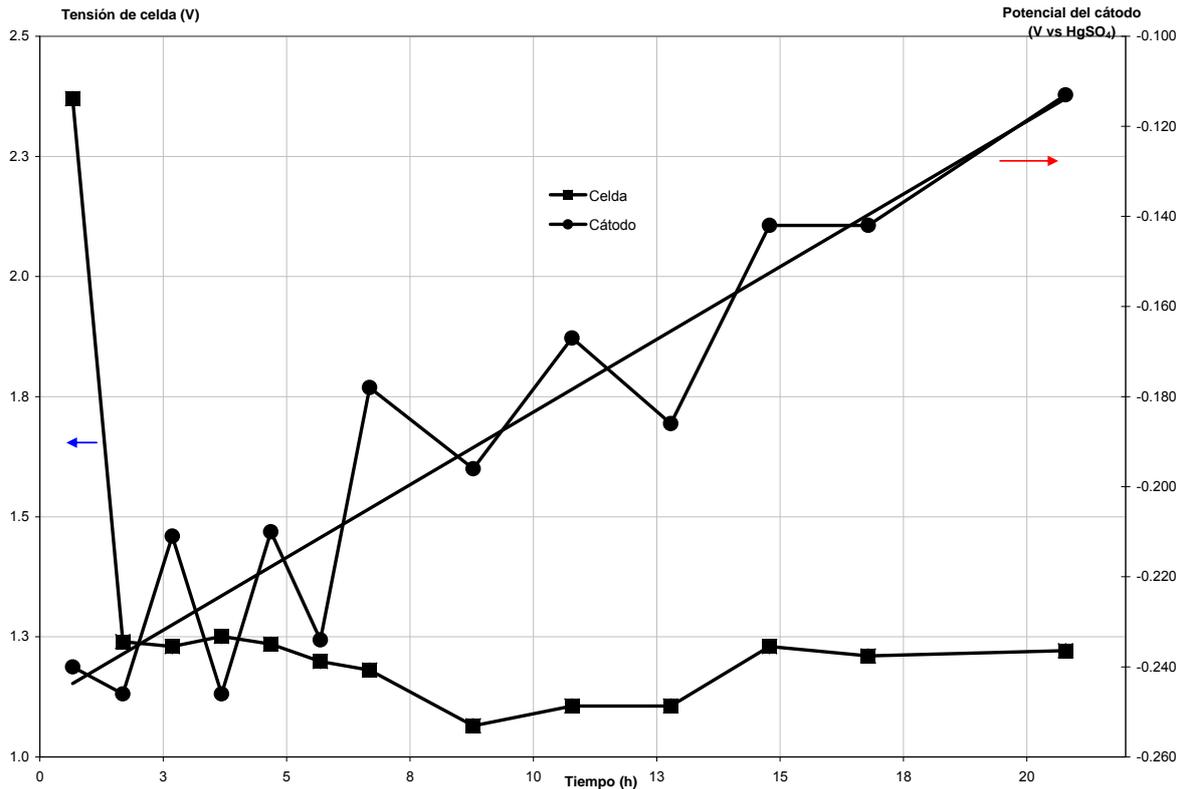


Figura 9. Variación de los potenciales en prueba batch.

Dentro de la figura anterior se observa el comportamiento eléctrico del sistema bajo operación batch. A cada curva corresponde uno de los ejes horizontales. Podemos ver que los valores de la tensión de celda disminuyen drásticamente en un principio y posteriormente se mantienen considerablemente constantes. Esto se debe a que las placas de cobre que se utilizan como ánodos poseen en un principio una delgada película de desmoldante (Barita) que es necesario deshacer para entonces disolver al cobre apropiadamente y electro-refinarlo. Es decir, el sistema debe romper una barrera tanto química como física para lograr el óptimo paso de la corriente y la transferencia de masa adecuada dentro del sistema de refinación. Por otro lado observamos que la curva de potencial del cátodo registra valores negativos, pues el potencial normal de equilibrio del par redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ es 0.34V vs. ENH , que corresponde a -0.3V vs. HgSO_4 . Se puede ver que esta curva describe un patrón, primero baja y luego sube y vuelve a bajar, pero siempre presenta una tendencia hacia arriba en los valores. Aun a pesar de estos cambios, los datos registrados se mantienen en un rango aceptable comparándolos con la línea de tendencia.

Las variaciones que se aprecian en ambas curvas se deben en parte a las fallas que se presentaron con la fuente de poder que se trabajó, pero sobre todo se atribuyen estos cambios a la *pasivación* que sufren los electrodos – sobre todo los ánodos. Este fenómeno se explica dentro de la sección 3.1.1, y representa un factor muy importante al momento de evaluar y discutir la eficiencia de corriente en el proceso de electro-refinación de cobre.

Con base en los parámetros eléctricos, y de acuerdo a las ecuaciones de la sección 2.4 se realizaron los cálculos para eficiencia de corriente y consumo de energía. A continuación se presenta la tabla de valores generada.

Tabla 5. Eficiencia y consumo de energía en prueba batch.

Δt (min)	ΔP depósito (g)	Eficiencia de corriente	Consumo de energía (kJ/g _{Cu})
0	0	-	-
40	6.4	1.25	5.78
61	7.2	0.92	4.10
60	7.5	0.97	3.84
60	8.0	1.04	3.66
60	7.6	0.99	3.80
60	7.6	0.99	3.69
60	7.5	0.97	3.68
126	15.3	0.95	3.42
120	15.5	1.01	3.34
120	15.7	1.02	3.30
120	16.4	1.06	3.51
120	16.9	1.10	3.35
240	25.4	0.82	4.50
Tiempo total de electrólisis (min)	Masa total depositada (g)	Eficiencia global de corriente	Consumo global de energía (kJ/g_{Cu})
1247	157	0.98	3.68

Como se puede apreciar, los valores de eficiencia de corriente son bastante aceptables pues la mayoría de ellos están muy cerca de la unidad. Se observa también que existen algunos valores que sobrepasan la unidad, lo cual se explica cuando se toma en cuenta el error experimental que se lleva dentro de la ecuación de cálculo. Si recordamos la ecuación de la eficiencia de corriente (ec. 2.5.3), notamos que tiene como parte del denominador a la corriente aplicada al sistema (I). Esto dice que estamos tomando como constante el valor de 6.5 A durante todo el tiempo de operación del reactor y que en ningún momento se

presenta alguna fluctuación en la corriente. Lo anterior, cierto teóricamente, difiere de la realidad pues lo más seguro es que existan pequeñas variaciones en el suministro de corriente al sistema debido a la propia resistencia del cableado y de los electrodos.

En cuanto al consumo de energía notamos que los valores calculados van de 3.30 kJ/gCu a 5.78 kJ/gCu. La columna correspondiente deja ver que conforme el tiempo de prueba avanza, disminuye el consumo energético del sistema, a excepción de la última prueba. Esta situación se explica cuando decimos que conforme el tiempo de prueba es mayor, igualmente será el periodo que tiene el reactor para estabilizarse eléctricamente. Es decir, que aún y a pesar de los problemas que se presentaron a razón de la fuente y las conexiones utilizadas, la electrólisis consigue estabilizarse y llevarse a cabo de manera óptima; aprovechando así la corriente que se suministra.

A lo largo de la operación *batch* del reactor se anotaron varias situaciones que se describen a continuación:

- ❖ Durante la primera hora de operación (en casi todas las pruebas) se mantiene constante el valor de la corriente, siendo este de 6.5 A. Debido a la antigüedad de la fuente de poder que se tiene hay una caída en la alimentación de corriente eléctrica por debajo de los 3 A. En el afán de recuperar la corriente, se nota el desprendimiento de capas de los ánodos que después conforman los lodos del reactor. Simultáneamente se escucha un sonido agudo proveniente de los bordes superiores de los ánodos que están en contacto con el electrolito. Estas orillas se tornan plateadas por unos minutos y se observa un desprendimiento de burbujas en ellas.
- ❖ Una vez terminada la prueba es necesario esperar varios minutos a que los lodos se estabilicen para poder tomar la muestra de electrolito, pues existen algunas partículas suspendidas que tardan en llegar al fondo del reactor. Para poder tomar la muestra de lodos es preciso retirar los electrodos, esto provoca que se tenga que esperar unos minutos más pues tanto los ánodos como el cátodo logran arrastrar consigo una pequeña película que se forma en la superficie del electrolito. Dicha capa

se forma por desprendimientos de partículas de los ánodos al ser retirados y durante la prueba.

- ❖ Con el transcurso de las pruebas además de notar la pérdida de peso en los ánodos, fue posible observar que se formaba una capa oscura en el área en contacto con el electrolito. Sin embargo esta capa desaparecía cuando las variaciones en la corriente eran abruptas.

3.1.1. Pasivación

El fenómeno de pasivación es muy común entre los metales pues estos están expuestos a la acción de agentes externos que influyen en características químicas y físicas en la superficie de los electrodos cuando están al aire libre o cuando son sometidos a cualquier tipo de proceso. Se entiende por pasivación a la formación espontánea de una película, generalmente de óxidos, alrededor del metal que lo hace “inerte” a otros agentes. Es decir, dicha película protege o más bien inhibe las reacciones químicas que puedan atacar al metal. En términos generales se dice que esta capa es útil para proteger a los metales de la corrosión, sin embargo, también se puede formar como producto de reducciones electroquímicas de algún óxido o sulfuro durante los procesos. Es en estos últimos casos que se presenta como un obstáculo pues interrumpe y en algunos casos ofrece una alta resistencia a la transferencia de electrones a través de la interfaz electrodo – electrolito.

En nuestra experiencia hablamos de *pasivación* cuando al ánodo le aparece una delgada película de color oscuro en toda la superficie de contacto con el electrolito, que al parecer impide por completo la electrólisis de disolución de cobre y por lo tanto disminuye la rapidez de electrodeposición.

3.2. Prueba 1: alto flujo – baja corriente

Esta primera prueba con flujo de electrolito en el reactor, con ocho corridas bajo una intensidad de corriente de 6.5 A y un flujo de electrolito de 32.23 Lh⁻¹ en operación con recirculación cerrada, mantuvo las siguientes consideraciones especiales:

- a) Los electrodos se dejaron todo el tiempo inundados dentro del reactor para evitar así al máximo posible la formación de la capa oscura en los ánodos que al parecer es producto de su pasivación.
- b) El cátodo, por su parte, se mantuvo inundado para evitar que las zonas de nucleación se tornaran de un color negro, y se mantuvieran siempre del rojo característico del cobre.

No se tomaron datos para la variación de peso de los electrodos durante la operación pues el comportamiento lineal de los cambios de peso ya se había establecido en las pruebas en operación batch del reactor. Los electrodos fueron pesados sólo al inicio y al final de la electrólisis. Se muestra a continuación la gráfica de variación de pesos.

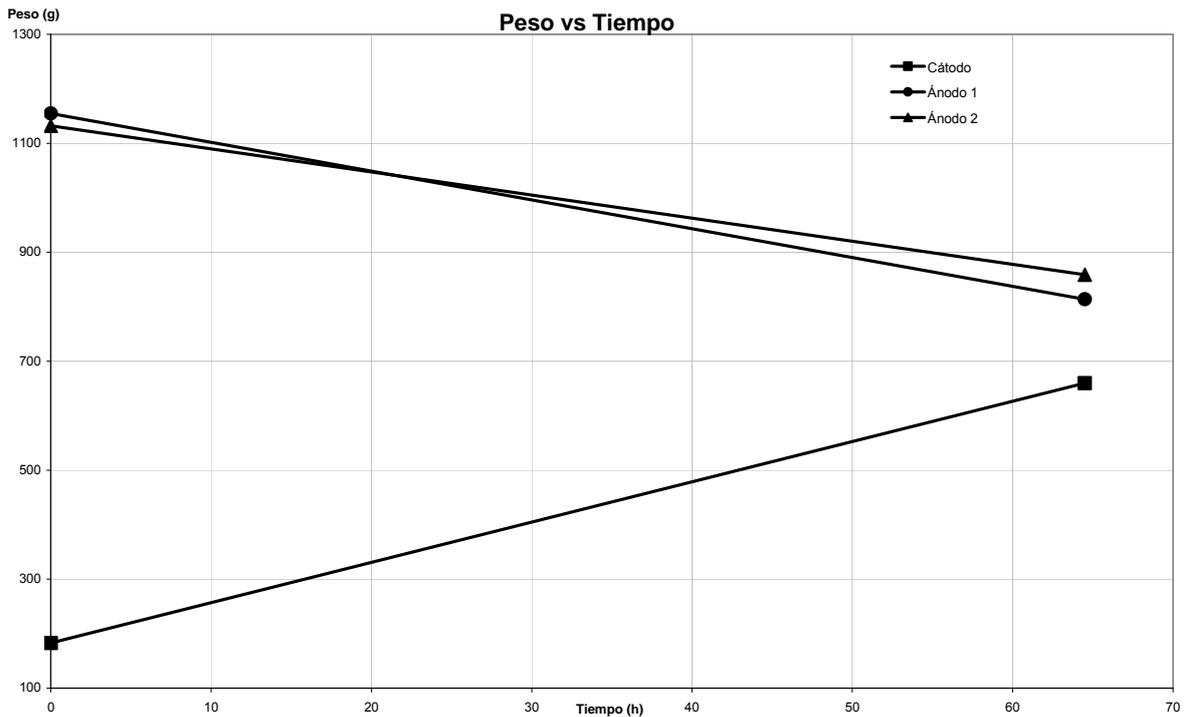


Figura 10. Cambio en los pesos de electrodos en primera prueba.

Observamos en la figura que la variación en los pesos de los electrodos no cambia su comportamiento lineal al incluir al flujo de electrolito dentro de la operación del sistema. Sin embargo, cuando comparamos las pendientes de las rectas podemos notar que el depósito de cobre, con pendiente de $+7.4 \text{ g/h}$ es mucho mayor en relación a la disolución que sufren los ánodos. El ánodo 1 tiene una mayor pendiente que la del ánodo 2: -5.28 y -4.23 g/h respectivamente. Lo anterior se debe muy probablemente a que es el ánodo 1 el primero dentro del arreglo del reactor. Este electrodo es el que recibe de lleno la entrada de electrolito y es en su periferia donde se nota a simple vista que hay mayor movimiento del mismo. Con esto damos por cierto el hecho de que aún a pesar de manejar el mayor flujo posible de electrolito dentro del reactor, la distribución y movimiento del mismo no es homogénea en toda el área que existe de electrólisis. Podemos ver en la figura 11 como es que el electrolito golpea sobre la superficie del primer ánodo del arreglo.

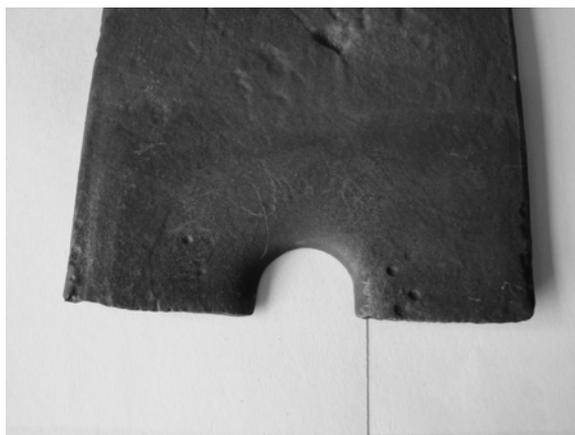


Figura 11. Ánodo 1.

En cuanto a los parámetros eléctricos del sistema, es decir las respuestas de tensión de celda y potencial del cátodo durante las pruebas, es importante señalar que existen algunos huecos dentro de la tabla 6 pues en esas ocasiones no fue posible determinar o establecer un rango de valores pues el comportamiento de la pantalla era totalmente caótico.

Tabla 6. T_{celda} y E_{cat} en prueba 1.

Tiempo (min)	T_{celda} (V)	E_{cat} (V vs. HgSO_4)
360	8.4	-0.343
498	6.5	-0.280
600	6.0	-0.357
732	5.9	-0.302
600	-	-0.384
540	6.6	-0.375
360	6.2	-0.413
180	-	-

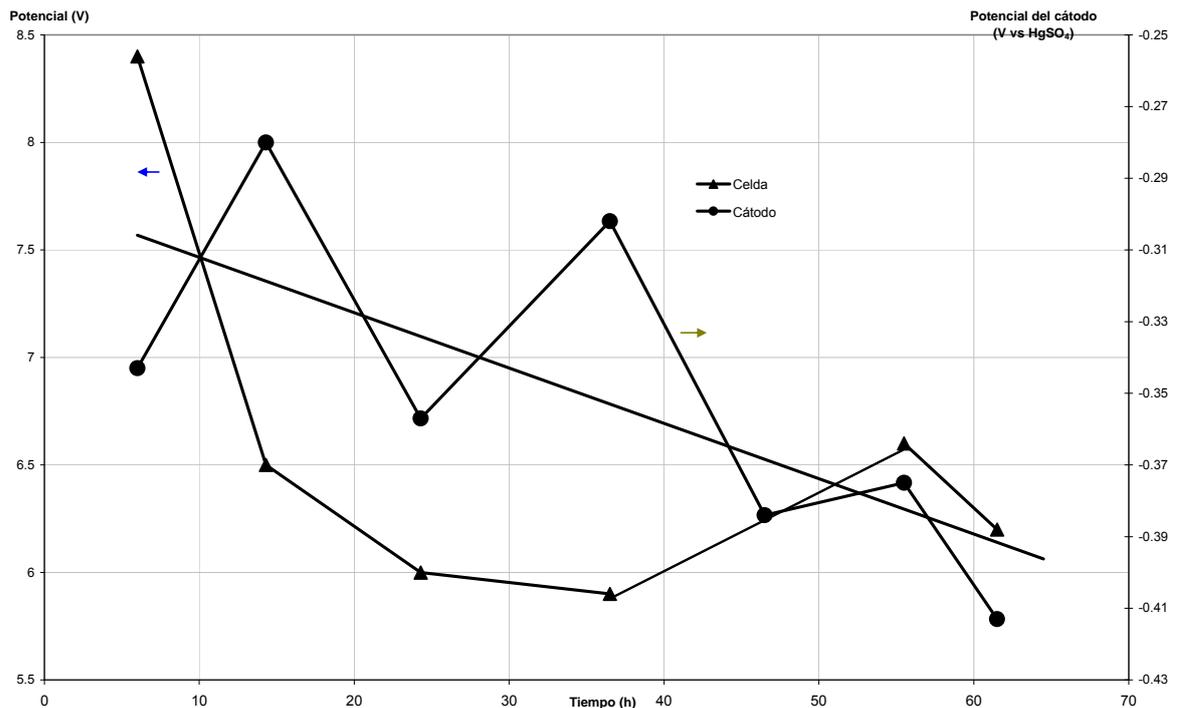


Figura 12. Variación de los potenciales en prueba 1.

Notamos dentro de la figura anterior que los valores del potencial de celda mantienen una cierta similitud con el comportamiento que se observa para la prueba bajo operación *batch* (figura 9). Al principio de la curva existe una caída en el parámetro, seguida de una breve estabilización para finalmente presentar una alza en los valores. En cuanto a la curva de potenciales del cátodo observamos que los valores se registran en orden descendente y con una oscilación regular respecto de la línea de tendencia. El comportamiento que se muestra en las dos curvas varía significativamente de lo que se ve en la operación *batch*. De lo anterior podemos decir que para este experimento se notó que los ánodos se pasivaban constantemente. Estos formaron en todas las pruebas esta capa oscura en su superficie de electrólisis, la cual, dependiendo de cuánto tiempo llevara así el sistema era más o menos difícil de remover con simple agitación del electrolito. Este comportamiento nos dejó ver que el hecho de mantener inundadas las placas de cobre no disminuía su posible pasivación y tal vez por el contrario es causa principal de que en todas las corridas efectuadas se hayan pasivado.

La poca estabilidad de los parámetros eléctricos en esta prueba representa un conflicto, pues por un lado tenemos que casi todas las corridas duraron seis horas

como mínimo - tiempo suficiente aparentemente para que el sistema se mantuviera estable eléctricamente. Por el contrario, notamos que ninguna curva lo es; lo cual se puede deber en parte a la formación de pequeños huecos sobre los ánodos justo en la superficie del electrolito.

Se procedió entonces a realizar los cálculos correspondientes para obtener la eficiencia de corriente y el consumo de energía para esta primera prueba dinámica al reactor y los resultados se muestran a continuación. Es necesario apuntar que para estos cálculos se realizaron dos consideraciones importantes: a) en cuanto a la eficiencia de corriente se tomó el tiempo acumulado del total de las corridas que conforman la prueba, y b) para el consumo de energía fue necesario realizar un promedio sobre los valores de T_{celda} reportados en la tabla 6.

Tabla 7. Eficiencia y consumo de energía en primera prueba.

Tiempo (min)	Gramos de Cu depositado	Eficiencia de corriente	Consumo de energía (kJ/g _{Cu})
3870	477.10	0.96	20.88

Vemos que la eficiencia de corriente está cerca de la unidad y que el consumo de energía no se dispara demasiado aún y a pesar de que se lograron depositar 477 gramos de cobre en el cátodo.

3.3. Prueba 2: alto flujo – alta corriente

El siguiente estudio se llevó a cabo bajo condiciones de flujo de 32.23 Lh⁻¹ y una corriente aplicada de 12 A. Constó de ocho corridas en operación con recirculación cerrada y tuvo un tiempo total de prueba de 45 horas.

En esta ocasión se decidió volver a tomar los pesos corrida a corrida de los electrodos, pues se trataba de una mayor corriente aplicada al sistema y queríamos apreciar la rapidez de la disolución y depósito de cobre en el reactor. Se muestran a continuación las tablas de datos generados.

Tabla 8. Datos de segunda prueba.

Tiempo (min)	Peso (g)			T _{celda} (V)	E _{cat} (V)
	Cátodo	Ánodo 1	Ánodo 2		
0	183.4	1154.2	1081.0	-	-
210	238.6	1116.9	1059.4	4.7	-0.243
600	389.5	1031.0	1002.6	4.4	-0.458
540	523.0	950.8	940.8	4.7	-0.361
540	656.7	863.0	877.6	5.2	-0.389
570	779.1	790.7	822.0	-	-0.226
240	845.8	749.9	799.8	1.5	-0.115

De la tabla anterior se generan las siguientes gráficas, en las cuales podemos apreciar primero la variación lineal de los pesos de los electrodos. En la figura 13 logramos observar el comportamiento eléctrico del sistema a lo largo de la prueba realizada.

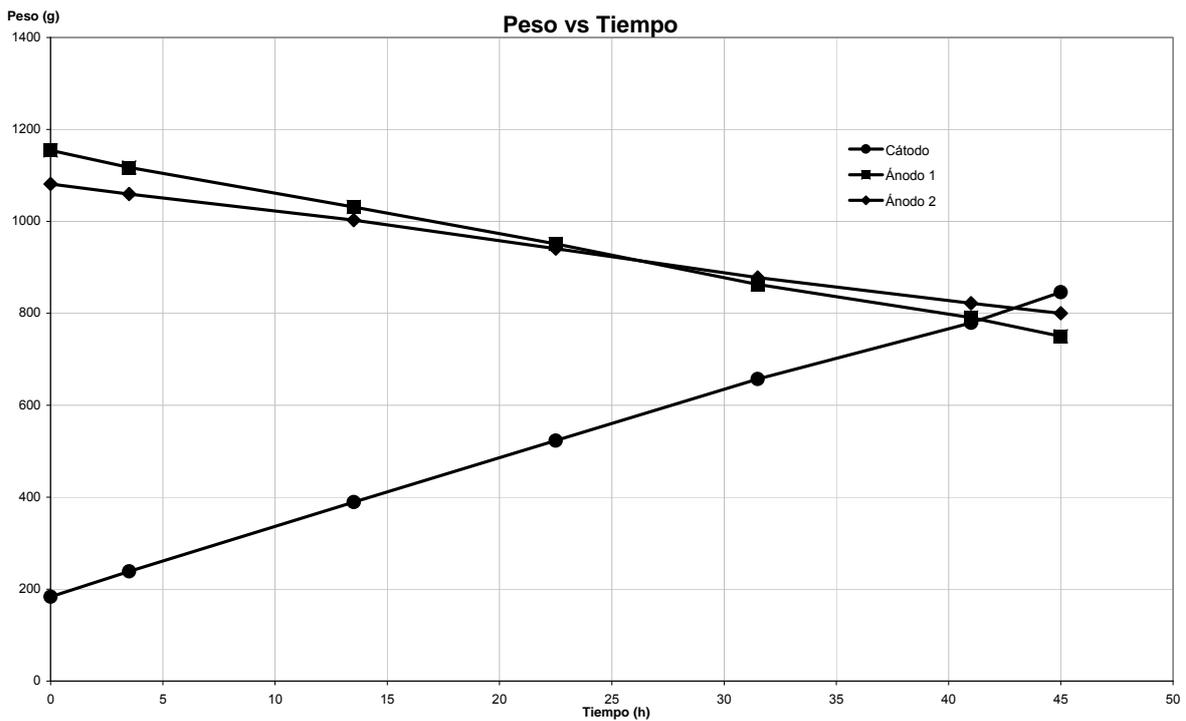


Figura 13. Cambio en los pesos de electrodos – prueba 2.

Podemos darnos cuenta de que el aumento de casi al doble de corriente entregada al sistema influye directamente sobre las pendientes de las curvas que describen la disolución y el depósito de cobre en los electrodos. Por un lado el depósito sobre la placa de acero inoxidable tiene una pendiente de +14.61 g/h, y

los ánodos en su disolución de 8.90 g/h y -6.33 g/h respectivamente. Se deja ver que para el final de la prueba las curvas se han cruzado, puesto que el depósito de cobre ha superado en rapidez a la disolución del mismo proveniente de los ánodos. En esta ocasión apreciamos también que el ánodo 1 tiene una mayor disminución en peso que el otro ánodo del arreglo. Lo cual sigue teniendo la misma explicación que se había dado con anterioridad. El ánodo 1 es el primero dentro del arreglo del reactor y recibe todo el flujo de electrolito antes que cualquier otro electrodo. Hay que mencionar que esta prueba se tuvo que parar pues se volvieron a formar los huecos en la superficie de los ánodos, principalmente en el 1. Esto tuvo como consecuencia que en la última prueba ese electrodo se fracturara y callera al fondo del reactor. También tenemos que decir que aún a pesar de la gran rapidez con la cual se formó el depósito de cobre, este último no presentó las mejores características comparado con los anteriores. De este las siguientes anotaciones.

- * La cara delantera del cátodo tiene un depósito mucho más avanzado que la trasera, esto debido a que la promoción del intercambio electrónico para esa área se ve reducida por el bajo movimiento de electrolito. Es posible que también se deba a que muy probablemente la conexión al segundo ánodo no trabajaba de manera correcta pues no presentó la formación tan grande de huecos.
- * Ambas caras del cátodo, en la parte media, muestran una nucleación un tanto desproporcionada en su área y varias veces más grande que en los depósitos anteriores.
- * En la parte superior de la cara delantera del cátodo se comenzaron a formar dendritas que crecían en dirección al primer ánodo del arreglo. Se intentó impedir este crecimiento varias veces con tan sólo romper los depósitos pero seguían formándose. De hecho esta formación fue una de las causas que dieron pie a terminar con la prueba puesto que recurrentemente ocasionaban un corto circuito en el sistema.

- * El área inferior del cátodo conformó una sección total de depósito que une ambas caras, además en la primera cara se formaron varios depósitos con formas irregulares que no se habían visto antes.

En cuanto a las respuestas eléctricas que se registran del equipo, tenemos la siguiente figura.

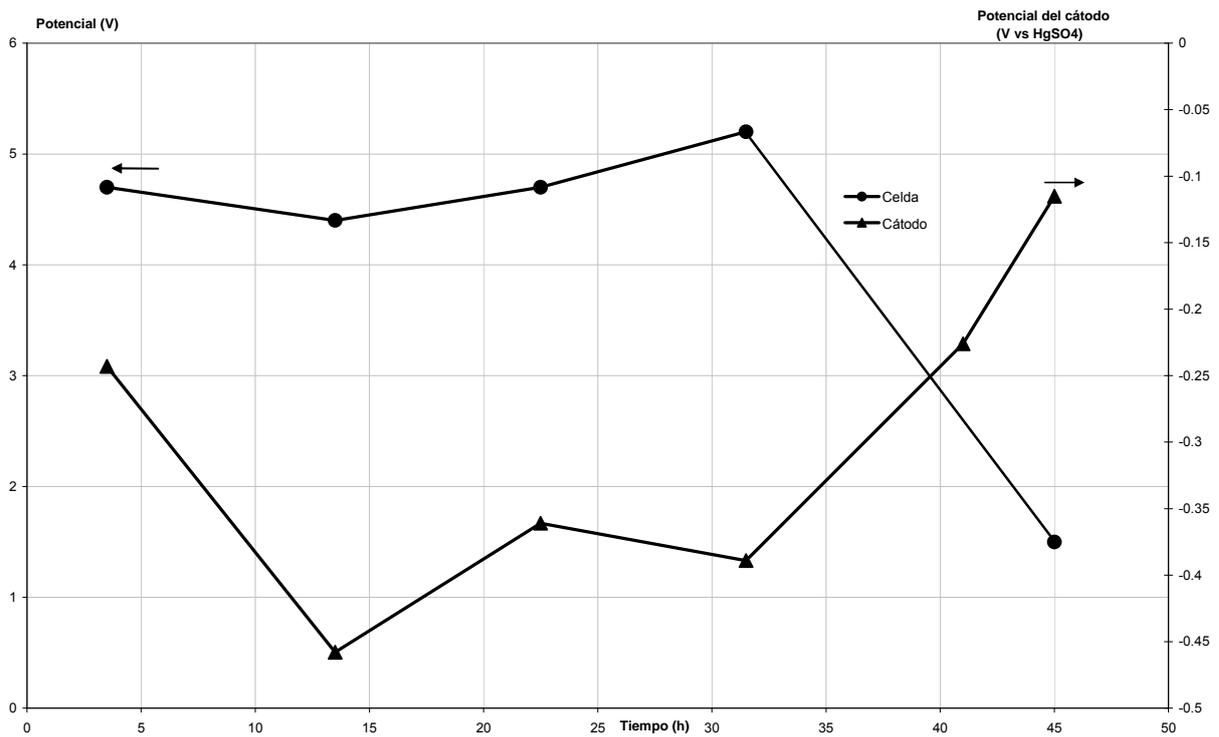


Figura 14. Variación de los potenciales – prueba 2.

Una vez más nos damos cuenta de que el comportamiento eléctrico del sistema merece explicación, pues las curvas descritas dentro de la figura 14 no presentan semejanza con alguna de las anteriores. Observamos que los valores de la tensión de celda son casi constantes para las primeras cuatro corridas y toma un valor mucho más bajo en la última prueba que se realizó. En cuanto a la curva del potencial del cátodo notamos que a excepción del primer valor de la serie, todos los demás muestran una clara tendencia hacia arriba. Ambos comportamientos se deben a la misma explicación, en esta prueba no se notó formación de la capa de pasivación en los electrodos, pues además de que eran removidos del reactor, pareciera ser que el sistema se estabiliza y trabaja mejor con corrientes mayores.

Lo anterior es de destacarse pues dentro de las ocho corridas siempre fue fácil estabilizar al sistema al inicio de la operación. Esta facilidad del equipo para encontrar equilibrio eléctrico queda de manifiesto en las primeras cuatro secuencias de la curva de tensión de celda. Entonces, la variación tan grande que se muestra al final de la misma curva se debe a que en esta corrida el primer ánodo del arreglo se quebró.



Figura 15. Ánodo 1 – prueba 2.

Cuando ocurrió la fractura del electrodo se observó que la parte inundada bajó un poco en el nivel pero no alcanzó a tocar el fondo del reactor. El otro pedazo, el que hace contacto con el caimán de energía, descendió hasta volver a hacer contacto y en ese momento volvieron a mostrar actividad las pantallas de la fuente de poder. Ya no fue posible continuar con la prueba a alto flujo – alta corriente pues esta fractura impedía de manera clara que el circuito eléctrico se cerrara con todos los electrodos energizados.

A continuación se muestra la tabla relativa a los cálculos para la eficiencia de corriente y el consumo de energía dentro de las ocho corridas que se hicieron en el reactor bajo condiciones de operación de alto flujo y alta corriente.

Tabla 9. Eficiencia y consumo de energía en la segunda prueba.

Tiempo (min)	Gramos de Cu depositado	Eficiencia de corriente	Consumo de energía (kJ/g _{Cu})
0	-	-	-
210	55.2	1.11	12.9
600	150.9	1.06	12.6
540	133.5	1.04	13.7
540	133.7	1.04	15.1
570	122.4	0.91	-
240	66.7	1.17	3.9
Tiempo total de electrólisis (min)	Masa total depositada (g)	Eficiencia global de corriente	Consumo global de energía (kJ/g _{Cu})
2700	662	1.03	12.0

Se puede ver que los datos para la eficiencia de corriente rebasan la unidad en la mayoría de las pruebas realizadas. Es probable que lo anterior se deba no nada más al error experimental sino que también al aumento que se hizo en cuanto a la densidad de corriente en las pruebas. Es decir, que el aumento en la corriente tiene una influencia directa sobre la eficiencia de la misma en el proceso. Si comparamos la tabla de arriba con la tabla 5 y 7 podremos observar que en esta prueba se depositó la mayor cantidad de cobre, y sin embargo, no representa el mayor consumo de energía para la refinación. Lo anterior nos dice que el sistema se comporta de manera más estable cuando la corriente que se le suministra es mayor, y es posible que esto sea la razón por la cual barreras como la pasivación de los ánodos se vea reducida.

3.4. Prueba 3: bajo flujo – alta corriente

Es la tercer prueba con flujo al reactor de electrólisis, y en esta ocasión las condiciones de operación son de 12 A como densidad de corriente y 12.89 Lh⁻¹ para el flujo de electrolito. La operación de este nuevo arreglo tuvo una duración de tan solo 17 horas continuas pues fue necesario parar debido a que el reactor comenzó a presentar fugas, además de que el depósito que se lograba era *inestable* al momento de retirar la placa del cátodo del reactor. A continuación se presenta la tabla generada seguida de las gráficas relacionadas.

Tabla 10. Datos de tercera prueba.

Tiempo (min)	Peso (s)			T _{celda} (v)	E _{cat} (v)
	Cátodo	Ánodo 1	Ánodo 2		
0	69.3	1233.4	1143.9	-	-
270	-	-	-	4.4	-0.562
380	-	-	-	3.0	-0.540
375	337.3	1078.1	1023.5	5.0	-0.590

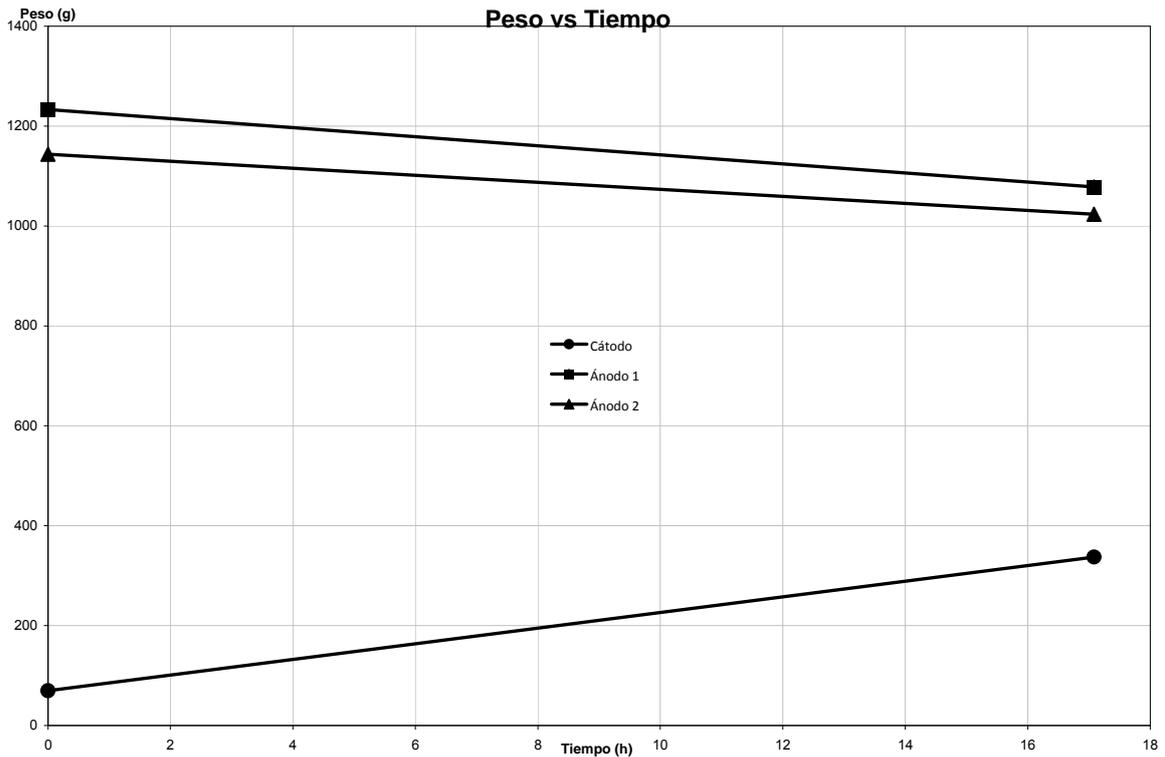


Figura 16. Cambio en los pesos de los electrodos – prueba 3.

Esta prueba generó los valores más altos para las pendientes de los electrodos. Por un lado tenemos que el depósito de cobre tiene una pendiente de +15.70 g/h, mientras que la disolución de cobre de los ánodos tiene pendientes de -9.10 g/h y -7.05 g/h respectivamente. Estos resultados nos dejan ver que la influencia que tiene el flujo de electrolito sobre la rapidez de depósito de cobre es directa.

El mayor tiempo de residencia que se tiene en esta prueba promueve a mayor razón el intercambio iónico que debe existir en la interfase de los electrodos del reactor. Por lo tanto es mayor la transferencia de masa que existe entre los ánodos y el cátodo donde se debe depositar el cobre. Creemos que de haber

podido seguir con la prueba hubiéramos observado un cruce de las líneas, anterior en el tiempo al que se efectuó en la prueba pasada. Podemos observar que la disminución en peso del ánodo 1 no rebasa a la pendiente del segundo ánodo del arreglo. Sin embargo apreciamos que la diferencia entre ambas líneas va disminuyendo conforme la prueba avanza. Con esto podemos decir que la operación del reactor a escala laboratorio se ve mejorada cuando las condiciones de operación favorecen el tiempo de residencia de electrolito, tal que, el movimiento del mismo pueda ser hasta cierto punto homogéneo en toda la zona disponible de electrólisis.

Decimos que observamos un depósito *inestable* de cobre cuando, al retirar el cátodo para verlo más de cerca, este resbalaba de la superficie de la placa y caía al fondo del reactor. No todo el depósito caía pero sí una parte muy significativa que dejaba al cátodo con tan solo una delgada capa de cobre.

Para analizar el comportamiento eléctrico del sistema tenemos la siguiente gráfica donde podemos ver las respuestas del potencial del cátodo junto con la tensión de celda que se registró.

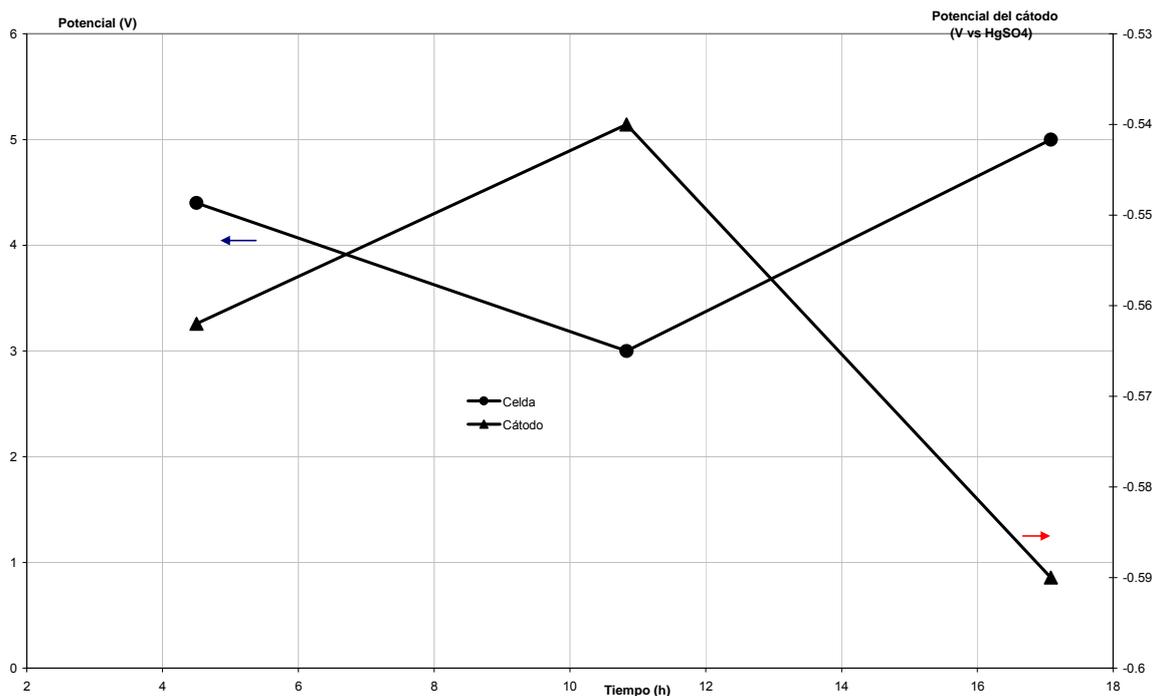


Figura 17. Variación de los potenciales – prueba 3.

Es de notarse que la figura anterior muestra un comportamiento de las curvas que no se había visto en ninguna de las pruebas anteriores. En este caso observamos que cuando uno de los parámetros disminuye el otro aumenta y viceversa. Esta relación entre la tensión de celda y el potencial del cátodo es normal dentro de las celdas electroquímicas y es por así decirlo, el comportamiento ideal de los parámetros eléctricos de un sistema como el de refinación de cobre.

Se realizaron también, como parte del comportamiento eléctrico de la prueba, los cálculos de eficiencia de corriente y consumo de energía, dando como resultado la siguiente tabla.

Tabla 11. Eficiencia y consumo de energía en la tercera prueba.

Tiempo (min)	Masa total depositada (g)	Eficiencia global de corriente	Consumo de energía (kJ/g _{Cu})
1025	268	1.10	13.8

Una vez más, el valor calculado para la eficiencia de corriente está por arriba de la unidad, lo cual quiere decir que existe un error experimental que no hemos podido eliminar dentro de las pruebas. Si comparamos la tabla de arriba con las

otras que se han generado para el consumo de energía en otras pruebas, podremos ver que el valor en este caso resulta bastante acorde a la cantidad de gramos de cobre depositados – en relación al número de horas que duró la prueba. Lo anterior deja ver que aún a pesar de los problemas que se presentan, el sistema es capaz de tomar la corriente necesaria para lograr un depósito de cobre sobre el cátodo. Aunque, probablemente debido a esas fallas y pérdidas de energía en el equipo, se haya tenido un depósito bastante ligero e inestable en el electrodo de acero.

3.5. Prueba 4: bajo flujo – baja corriente

Al igual que en la prueba pasada, este experimento tuvo una corta duración (30 horas continuas) pues el reactor volvió a presentar fugas, junto con otras partes del equipo. Se realizó bajo condiciones de 6.5 A y 12.89 Lh⁻¹ en operación con recirculación cerrada. Logramos realizar cuatro corridas al reactor, durante las cuales se generó la siguiente tabla de valores que se presenta, a continuación el grafico de variación de peso en los electrodos.

Tabla 12. Datos de cuarta prueba.

Tiempo (min)	Peso (g)			T _{celda} (V)	E _{cat} (V)
	Cátodo	Ánodo 1	Ánodo 2		
0	174.9	1023.5	1078.1	-	-
305	-	-	-	3.1	-0.212
785	-	-	-	3.3	-0.284
1295	-	-	-	3.5	-0.160
1795	389.0	890.3	987.2	4.5	-0.150

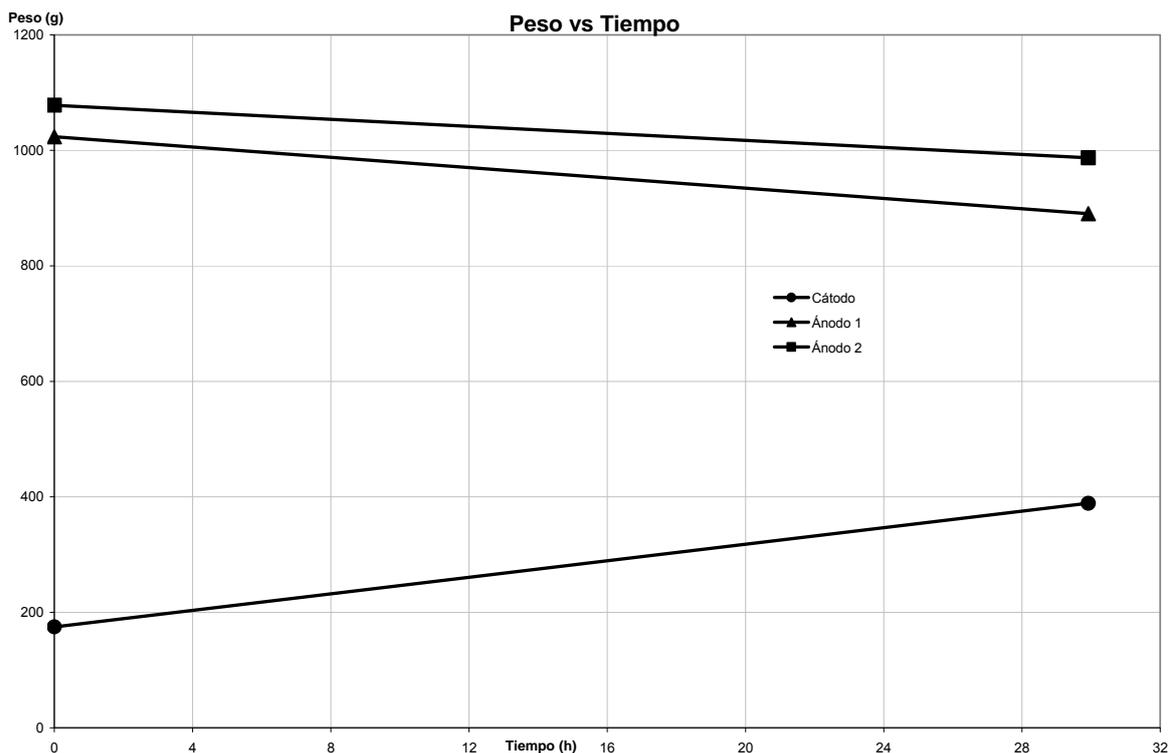


Figura 18. Cambio en los pesos de los electrodos – prueba 4.

En términos generales observamos que el comportamiento lineal de las curvas dentro de la figura 18 es muy similar al observado en las pruebas anteriores. Tiene mucho parecido con la figura 7 si comparamos el valor de las pendientes que describen la electrólisis de disolución y depósito de cobre en el sistema. La rapidez con la cual se disuelve cobre de las placas tiene pendientes de -4.45 g/h y -3.0 g/h para el ánodo 1 y 2 respectivamente. Mientras que el depósito sobre el cátodo es de $+7.15 \text{ g/h}$ en su pendiente. Era de esperarse que se encontrara similitud entre la primera prueba dinámica al reactor y esta última, pues ambas comparten el hecho de que tienen como condición de operación una baja corriente. Sin embargo, en esta prueba, las pendientes son ligeramente más bajas que en la otra, pues el flujo de electrolito es diferente. Lo cual nos lleva a pensar que es el flujo de electrolito el factor más importante sobre los dos parámetros que se han modificado dentro de las cuatro pruebas realizadas.

Se muestra ahora la gráfica para explicar el comportamiento eléctrico del sistema junto con la tabla de valores calculados de acuerdo a la sección 2.4.

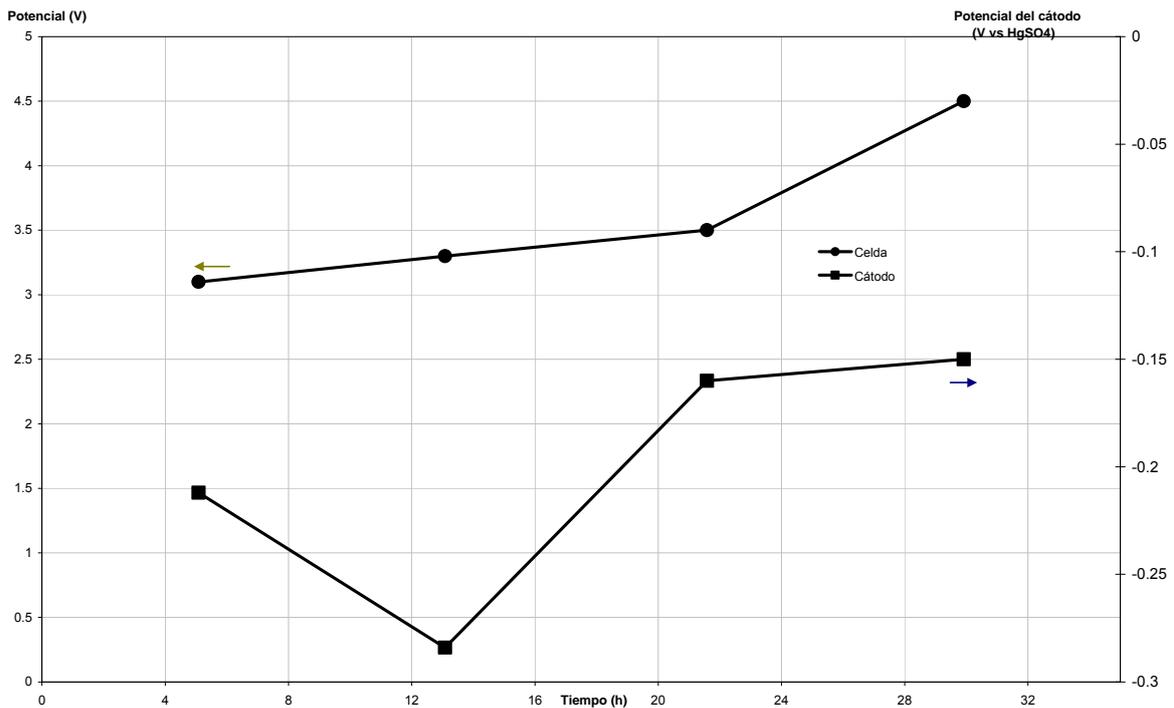


Figura 19. Variación de los potenciales – prueba 4.

Se puede ver que la tensión de celda se mantiene relativamente constante a lo largo de la prueba al reactor; los valores mantienen una tendencia hacia arriba con cada paso de corrida. El potencial del cátodo describiría una curva igualmente lineal y con valores cada vez menores con el paso del tiempo, de no ser por el segundo dato de la serie. El comportamiento eléctrico de esta prueba resulta peculiar pues durante todas las corridas nunca se observó la formación de una capa oscura sobre los ánodos del sistema. Por el contrario, lograba verse siempre un movimiento característico sobre las caras del cátodo, indicando así el depósito de cobre sobre el mismo. También podemos apreciar que existía una disolución de cobre de los ánodos pues vemos la pérdida de peso dentro de la figura 17. Sin embargo, cabe destacar que el depósito que se logró dentro de esta prueba resultó ser uno muy delgado. La placa que se formó mucho mejor fue la de la cara delantera del cátodo y tenía buenas características. Lo anterior queda mucho más claro cuando vemos dentro de la tabla 13 que el valor de la eficiencia global de corriente sobre esta prueba es tan sólo de 0.5.

Tabla 13. Eficiencia y consumo de energía en la cuarta prueba.

Tiempo (min)	Masa total depositada (g)	Eficiencia global de corriente	Consumo de energía (kJ/g _{Cu})
1795	214	0.50	27.2

El depósito que se logró bajo estas condiciones, mostró mejores características que el de la prueba pasada. Se trata de un cobre electro-refinado de mayor dureza y mucho más limpio en las partes externas de la cara del cátodo. Por otro lado, hay que mencionar que únicamente se logró depositar cobre en la primera cara del cátodo. En la otra, se mostraba aparentemente depósito de cobre pues se alcanzaba a ver movimiento característico durante la operación. Sin embargo, al momento de retirar la placa no se veía nada depositado más que una muy delgada capa de cobre.

En cuanto al análisis de ingeniería de reactores para las pruebas con flujo, se propone la siguiente discusión.

1. Las concentraciones de análisis se toman como se muestra en la figura 20.
2. Las dimensiones del reactor y del tanque en el equipo, establecen para el análisis que el volumen del tanque es mucho más grande que el de la celda electroquímica. [$V_T \gg V_R$]. El reactor tiene un volumen de líquido de 2.2 L, mientras que el electrolito en el tanque ocupa un volumen de 20 L.

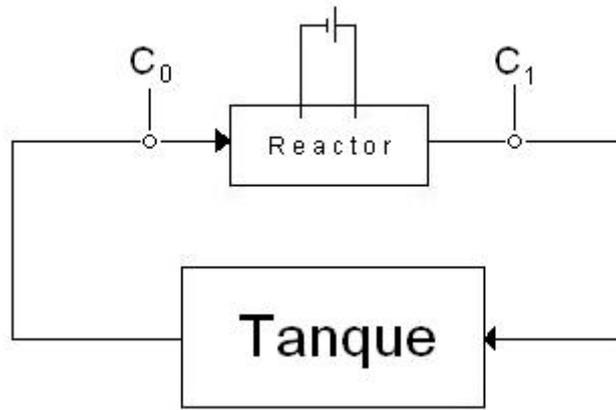


Figura 20. Esquema de proceso para pruebas de operación con flujo.

Bajo estas condiciones y recordando lo establecido en la sección 1.4 sobre reactores de un solo paso y de tanque continuo agitado, tendríamos que para el:

Reactor de flujo:

Un balance de materia quedaría descrito de la siguiente manera,

$$[sale] = [entra] + [produce] - [acumulación]$$

Esta ecuación nos dice que la concentración de salida del reactor debe ser igual a la entrada del tanque, más lo que se produce en el reactor gracias a la disolución de los ánodos, menos la acumulación de iones Cu^{2+} en el reactor. De manera analítica sería,

$$QC_1 = QC_0 + \left(\frac{I}{nF}\right) \times (1 - \omega) - \left(\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt}\right)_R V_R \quad (\text{ec. 3.1.9})$$

Donde Q es el flujo volumétrico de electrolito, ω el factor de efectividad y V_R es el volumen del reactor.

De esta manera, y tomando en cuenta que nuestro sistema ocupa dos ánodos por cátodo de cobre, definimos al parámetro ω como cuantificador numérico para la relación en pérdida de peso de los electrodos.

$$\omega = \frac{\Delta m. \text{cátodo}}{(-)[(\Delta m. \text{ánodo1}) + (\Delta m. \text{ánodo2})]} \quad (\text{ec. 3.1.10})$$

Esta relación es válida únicamente para las pruebas con flujo de electrolito, a partir de las cuales se genera la siguiente tabla de resultados.

Tabla 14. Eficiencias de depósito en pruebas de flujo.

Prueba	ω
1) Alto flujo – Baja corriente	0.777
2) Alto flujo – Alta corriente	0.966
3) Bajo flujo – Alta corriente	0.972
4) Bajo flujo – Baja corriente	0.955

Omega se comporta en teoría igual que el parámetro θ (para reactor cerrado), es decir que hemos de acotarle las mismas condiciones que para el otro se establecen.

- $\omega = 0$: no hay depósito de cobre
- $\omega = 1$: hay depósito de cobre; tanto material que se disuelve es el que se deposita
- $\omega = 2$: hay depósito de cobre más no disolución de los ánodos.

Observamos así que la prueba efectuada con bajo flujo de electrolito (12.89 Lh^{-1}) y una alta corriente (12A) es la que tiene la mejor eficiencia en cuanto a la relación que hay entre cobre disuelto proveniente de los ánodos y cobre depositado en el cátodo.

Si tomamos como estado ideal del reactor, la no acumulación de iones, entonces el último factor de la ecuación 3.1.9 sería igual a cero.

$$\left(\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt} \right)_R = 0$$

Este análisis dejaría estipulado que el reparto de iones en toda la sección de electrólisis disponible es homogéneo y que el material que se logra depositar en el cátodo proviene tanto de los ánodos como de lo contenido en el electrolito. Así que aquella proporción que no se deposita sobre la placa de acero es removida del volumen de la celda debido al flujo constante que existe de electrolito. De tal modo que la ecuación 3.1.9, sin el último término, nos llevaría a un análisis del reactor tipo RTCA (reactor de tanque continuo agitado); en donde el volumen del reactor tiene la misma concentración de iones de transferencia en toda posición, al igual que las corrientes de entrada y salida. Analíticamente quedaría expresado de la siguiente manera,

$$Q(C_1 - C_0) = \frac{I}{nF} \times (1 - \omega) \quad (\text{ec. 3.1.11})$$

De esta ecuación ω tendría la misma función que se observó en la operación batch, únicamente cuando la acumulación de iones cobre en el reactor sea mínima y despreciable. Para lograr esta comparación entre θ y ω es necesario que el volumen del tanque sea igual al que se alberga en el reactor de electrólisis.

El análisis para el Tanque quedaría expresado como:

$$[sale] = [entra] - [acumulación]$$

Es decir que en el tanque las concentraciones se mantienen iguales en la entrada y la salida del mismo pues la acumulación de iones Cu^{2+} , aunque aparentemente aumenta, es despreciable debido al gran volumen que este alberga. Por lo tanto podemos escribir la siguiente ecuación,

$$QC_0 = QC_1 - \left(\frac{dC_{Cu^{2+}}}{dt} \right)_T V_T \quad (\text{ec. 3.1.12})$$

Si entonces el término de acumulación de iones es despreciable dentro de la ecuación de arriba, y el flujo de entrada es igual al de salida del tanque, entonces las concentraciones son iguales.

$$C_1 = C_0 \quad \text{en el tanque} \quad (\text{ec. 3.1.13})$$

Teóricamente, si esto es cierto, quiere decir que el tanque sirve como medio de amortiguamiento para el electrolito. Por lo tanto las concentraciones se mantienen iguales a lo largo del circuito del electrolito, desde que sale del reactor hasta que vuelve a entrar.

Podemos decir entonces que el balance de materia para las pruebas de operación cerrada al reactor con flujo de electrolito se comportaría de igual manera que como se vio en la operación batch, si se logra que el movimiento del mismo sea continuo y homogéneo en todo su circuito dentro del equipo. Finalmente y como conclusión para este capítulo, se presenta la siguiente tabla que resume la información generada en las cinco pruebas que se efectuaron en el reactor de electro-refinación de cobre.

Tabla 15. Datos de las cinco pruebas.

	Prueba	I (A)	E_{cat} promedio	T_{celda} promedio	ΔP (g)	Eficiencia de corriente	Consumo de energía (kJ/gCu)	Rapidez de depósito de cobre (g/h)
0	Batch	6.5	-0.19	1.18	157	0.98	3.68	7.60
1	alto flujo - baja corriente	6.5	-0.35	6.60	477	0.96	20.88	7.40
2	alto flujo - alta corriente	12	-0.30	4.10	662	1.03	12.03	14.61
3	bajo flujo - alta corriente	12	-0.56	4.13	268	1.10	13.77	15.70
4	bajo flujo - baja corriente	6.5	-0.20	3.60	214	0.50	27.16	7.15

De la tabla anterior saltan a la vista los valores marcados con negritas, y es que estos representan la mayor cantidad de cobre depositado sobre el cátodo y las mayores rapidezces con las cuales ocurrió el proceso. Podemos observar que la segunda prueba es en teoría la que tiene las condiciones de operación óptimas para el proceso de refinación de cobre, pues tiene la mayor cantidad de masa

depositada con una considerable rapidez respecto de las otras. Sin embargo, en esta tesis no se busca acelerar el proceso de refinación, el objetivo es establecer qué parámetro (densidad de corriente o flujo de electrolito) tiene mayor influencia sobre el proceso. Con lo anterior y retomando todas las observaciones que se hicieron en el capítulo anterior, hemos de pasar al siguiente.

Difracción de Rayos X

Los análisis de difracción de rayos X se presentan en detalle en el Anexo I. En este estudio se encontraron numerosas especies cristalinas que pueden encontrarse en los lodos, en algunos depósitos catódicos y en capas pasivantes de los ánodos. Puesto que los lodos son mezclas complejas, es difícil establecer con absoluta seguridad que las especies minerales reportadas empaten completamente con los patrones de difracción reportados en bases de datos, pero sí es posible afirmar, de un examen general de dichos resultados, que los principales contaminantes de los cátodos están constituidos por plomo, azufre, antimonio y selenio.

Capítulo 4 Análisis del depósito de cobre

Aunque en esta tesis no se plantea como objetivo un análisis cuantitativo completo del depósito de cobre sobre las placas de acero, hemos de considerar esto como una variable dependiente de las condiciones de operación. Por lo tanto es posible decir que un depósito con buenas características fue logrado gracias a las óptimas o mejores condiciones de operación del reactor de electro-refinación de cobre.

Parte de los depósitos, en las distintas pruebas en el reactor, se llevaron a estudio bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM) para poder determinar cualitativa y semi-cuantitativamente su contenido de cobre y el de los otros contaminantes que están reduciendo su pureza.

El estudio en el SEM arrojó imágenes de los depósitos, los respectivos espectros de rayos X dispersados y las tablas correspondientes donde se indica el porcentaje de los elementos encontrados.

Depósito en prueba batch:

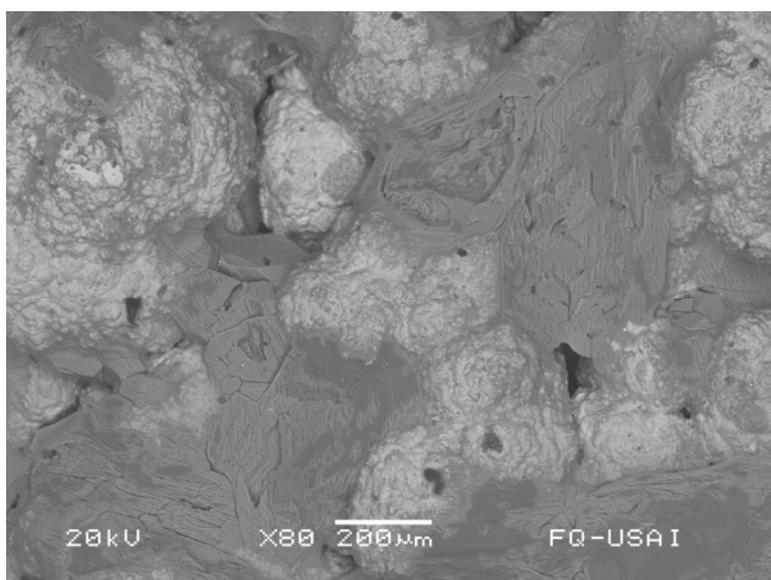


Figura 21. Microscopía de depósito en operación batch.

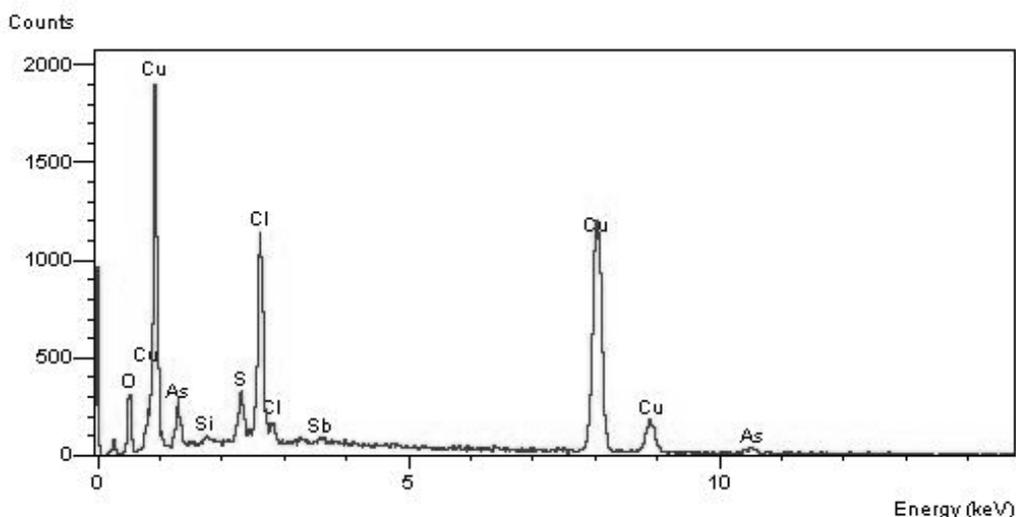


Figura 22. Espectrometría dispersiva de depósito de prueba batch.

Tabla 16. Porcentajes prueba batch.

Elemento	Depósito		
	inferior	medio	superior
Cobre	99.03	43.20	31.84
Oxígeno	0.62	21.84	23.5
Aluminio	0.35	0.58	traza
Arsénico	-	3.17	4.74
Antimonio	-	1.34	traza
Plomo	-	29.87	-
Azufre	-	-	10.87
Selenio	-	-	8.33
Plata	-	-	20.72
TOTAL	100	100	100

Como podemos darnos cuenta, las contaminaciones al cátodo no son iguales en porcentaje ni en elementos contaminantes en toda el área del electrodo. Notamos claramente que el depósito más limpio se encuentra en la parte baja de la placa de acero, mientras que las zonas media y superior se ven más afectadas. Lo anterior contrasta con lo que se puede ver a simple vista, pues, el depósito menos parejo y con un color diferente del característico resulta ser el más limpio.

Las características de la placa de cobre refinado para la prueba batch son: color rojo-cobre, alta dureza, poca formación de dendritas en la parte superior y baja coloración oscura en los bordes de la placa.

Se realizó también un mapeo elemental sobre una de las muestras de depósito de operación batch, parte media de la placa, en ella nos podemos dar cuenta de la distribución que toman los contaminantes en el cobre refinado; figura 23.

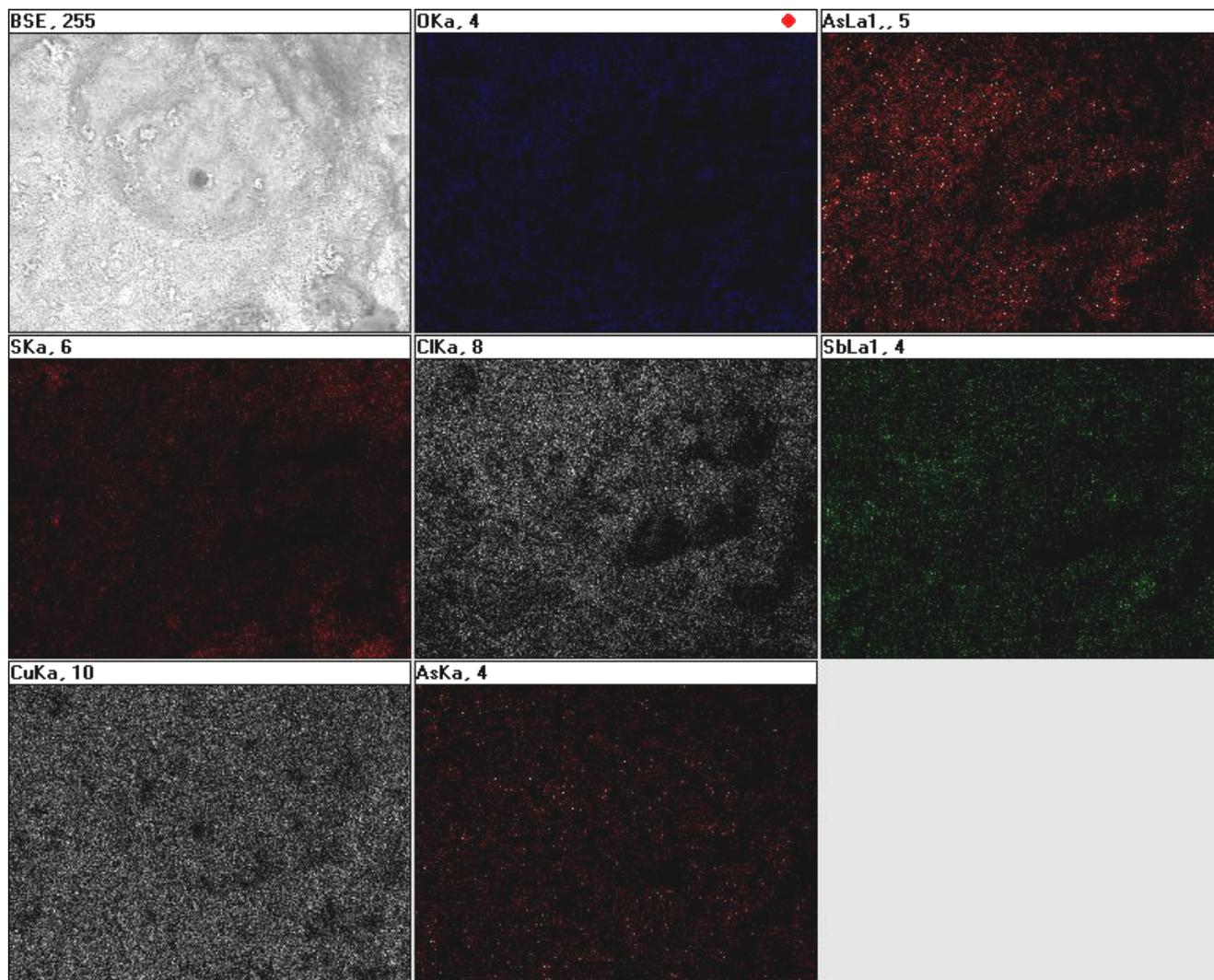


Figura 23. Mapeo sobre muestra de depósito operación batch

Depósito en prueba 1: alto flujo – baja corriente

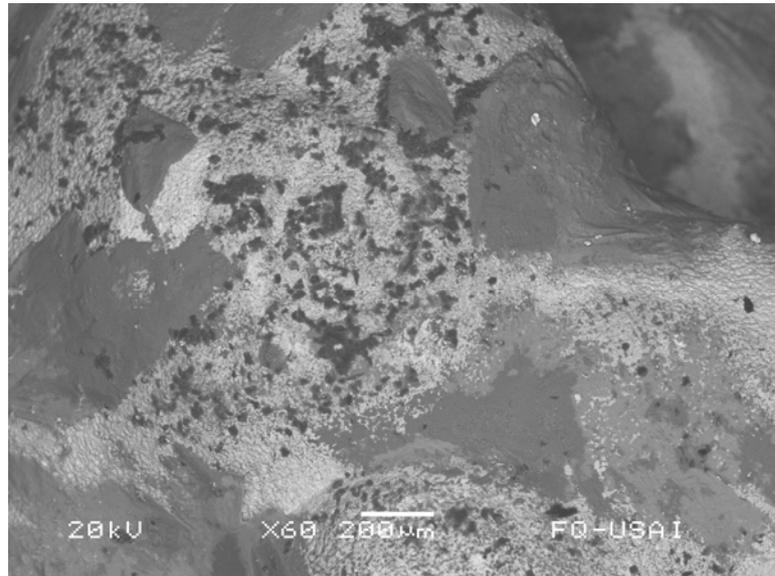


Figura 24. Microscopía de depósito en operación 1.

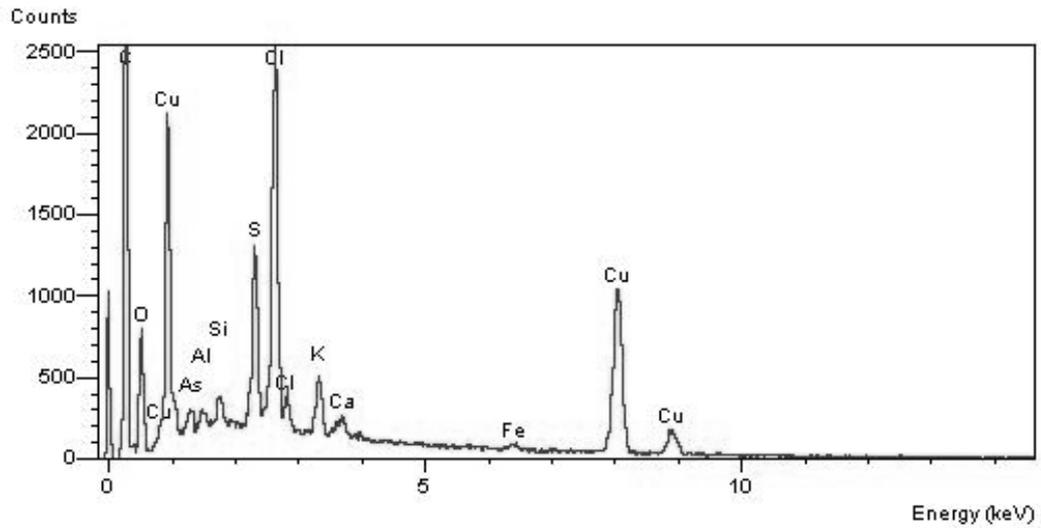


Figura 25. Espectrometría dispersiva de depósito de prueba 1.

Tabla 17. Porcentajes prueba 1.

Elemento	%
Cobre	19.89
Carbono	54.36
Oxígeno	12.47
Aluminio	0.31
Azufre	2.67
Cloro	6.84
Potasio	1.29
Calcio	0.40
Hierro	0.29
Arsénico	1.06
Silicio	0.42
TOTAL	100

Observamos que el cobre electro-refinado durante la prueba 1 tiene más elementos contaminantes que el pasado. La muestra que se examinó en esta ocasión fue de la parte media de la placa, pero es importante señalar que toda el área de depósito presentaba las mismas características a simple vista.

Las características de la placa de cobre refinado son: alta dureza, color rojo-cobre en depósito medio, ligera formación de grumos en la parte inferior y oscurecimiento de los bordes del depósito.

Depósito en prueba 2: alto flujo – alta corriente



Figura 26. Microscopía de depósito en prueba 2.

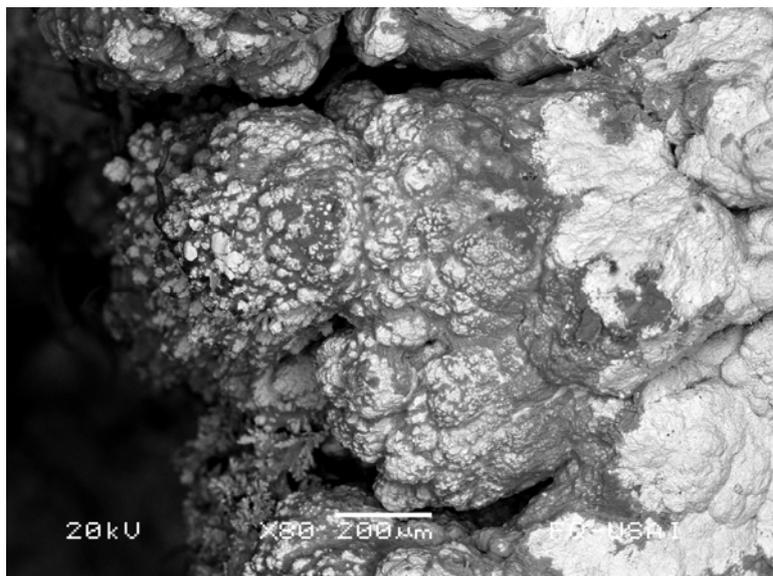


Figura 27. Microscopía de depósito en prueba 2. (1)

Para esta prueba no se muestran espectros de Rayos X, pues son prácticamente iguales que los que se mostrarán dentro de la prueba 3. Sin embargo, podemos observar dentro de la figura 26 que los contaminantes se encuentran mayoritariamente en la superficie del depósito y no crean capas intermedias en el mismo. En la figura 27, sin dejar de tomar en cuenta la anterior, logramos ver que

las capas de cobre que se van depositando se acoplan bastante bien sobre las anteriores. Es decir que, aun a pesar de parar el proceso, los depósitos se logran parejos y es sólo hasta el final cuando el crecimiento del depósito comienza a ser más abultado (grumoso) y contaminado.

El cobre electro-refinado presento las siguientes características: gran formación de dendritas en la parte superior, nucleación irregular en la parte media y baja de la placa del cátodo, gran obscurecimiento de la zona superior del depósito y alta dureza.

Depósito en prueba 3: bajo flujo – alta corriente

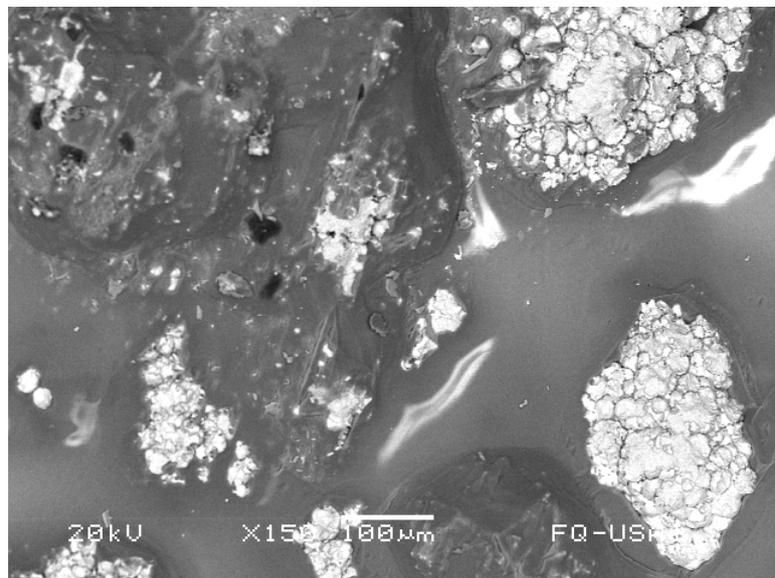


Figura 28. Microscopía de depósito en prueba 3.

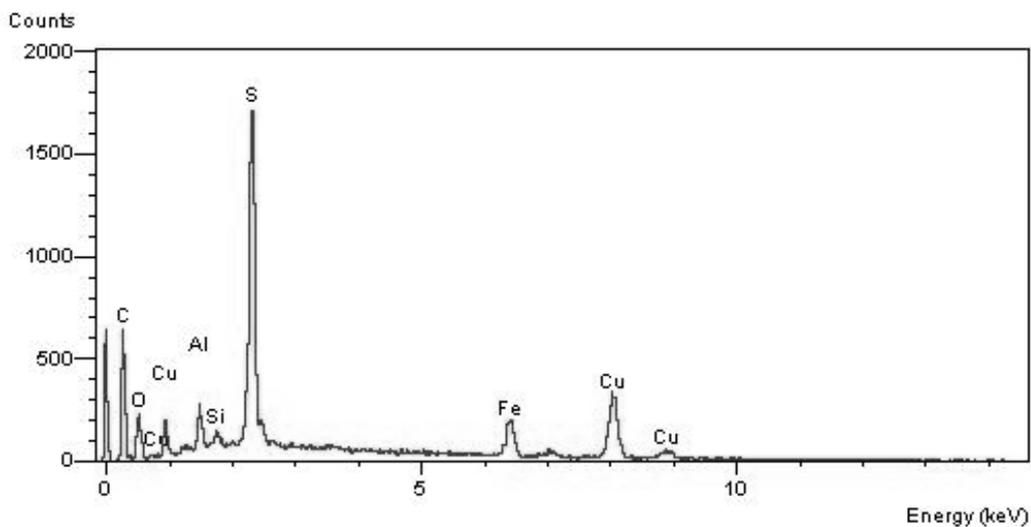


Figura 29. Espectrometría dispersiva de depósito de prueba 3.

Tabla 18. Porcentajes prueba 3.

Elemento	%
Cobre	21.15
Carbono	45.2
Oxígeno	9.95
Aluminio	1.65
Silicio	0.56
Azufre	15.46
Hierro	6.03
TOTAL	100

En la tabla se aprecia, en primera instancia, un incremento en el azufre con respecto de las pruebas anteriores. Lo anterior se explica porque dentro de la figura 28 se ve la mayor parte obscuro y no claro y brillante. Este análisis se hizo sobre el depósito medio de la placa de cobre refinado, visto desde arriba; con lo cual podemos apreciar nuevamente que los contaminantes del cátodo se reparten homogéneamente sobre toda el área disponible de depósito. (En cuanto al depósito de la cuarta prueba en el reactor, es importante mencionar que muestra las mismas características que en esta tercera prueba.)

El cobre que se logró depositar sobre la placa del cátodo tuvo las siguientes características: inestable (resbalaba con mucha facilidad), baja dureza, color rojo-cobre, alta formación de dendritas.

En términos generales podemos decir que los contaminantes del depósito se distribuyen de manera global sobre toda el área que se dispone de refinación. Con lo cual resulta un tanto complicado eliminarlas de las placas. Sin embargo, se debe recordar que normalmente la zona inferior del cátodo es la que se contamina menos. Esto nos da una idea clara de que los elementos que llegan hasta el cátodo poseen una menor densidad que la del electrolito, constituyendo aparentemente una suspensión, en que la fase sólida es llamada lodo flotante.

La información de los dos últimos capítulos nos sirve como pie para las conclusiones de este trabajo.

Conclusiones

- Ψ Se encontró que la cinética de disolución de cobre tiene un comportamiento lineal: la cantidad de materia transformada en función del tiempo es constante. La magnitud de la rapidez de reacción depende de la densidad de corriente. Conforme aumentan el gasto o la corriente, se vuelve más rápida la disolución, pero la característica de linealidad no se ve afectada por el aumento de la densidad de corriente o del flujo de electrolito al reactor.

- Ψ El proceso de depósito de cobre se describe como lineal y esta linealidad no cambia su comportamiento debido a la variación de los parámetros de estudio de esta tesis. Aumenta la rapidez (pendiente) conforme se incrementa el flujo de electrolito dentro del sistema, de igual modo que lo hace cuando la intensidad de corriente se incrementa.

- Ψ El fenómeno de pasivación, que se manifiesta en los ánodos, es evitable si se controlan adecuadamente las condiciones de operación independientemente de cuáles sean estas. Una constante entrega de igual densidad de corriente al sistema y un flujo suficiente de electrolito al reactor lograrán que la capa se vea minimizada o evitada. Por igual, el lavar los electrodos entre cada corrida en vez de mantenerlos inundados evita la formación de la capa de pasivación.

- Ψ El consumo de energía por el sistema se ve justificado en la cantidad de cobre depositada sobre la placa de acero (cátodo). En términos generales, y aun a pesar de haber sufrido varias fallas debido a la fuente de poder con la cual se trabajó en las primeras pruebas, se puede decir que el consumo de energía es apropiado para las pruebas 0,1,2 y 3. Esto nos dice que las conexiones del equipo funcionaron de manera óptima y que no fueron factor de error para el cálculo de este parámetro.

- Ψ La eficiencia de corriente toma valores aceptables en las cuatro primeras pruebas al reactor de refinación de cobre. Se puede decir que, aun a pesar del error experimental que está implícito en el cálculo, los valores que se obtuvieron son bastante aceptables y superan por mucho el mínimo de 0.90.
- Ψ El depósito de cobre menos contaminado es el que se logra en la parte inferior del cátodo. A primera vista resulta contrario a lo que se puede observar, pues, la parte superior y media de la placa mantienen en casi todas las pruebas un depósito parejo y con un color característico del cobre, en comparación con la zona inferior. Por lo tanto podemos decir que los contaminantes, conjugados entre sí o no, tienen una densidad menor que la del electrolito del sistema.
- Ψ Los principales contaminantes del cobre refinado son plomo, azufre, antimonio y selenio. Esto por la cantidad en la cual se presentaron en el análisis bajo el microscopio electrónico de barrido. Es casi posible asegurar que estos contaminantes se conjugan en el trayecto hacia el cátodo y que son los elementos mayoritariamente presentes dentro de los ánodos de baja pureza industriales. Debido a lo cual son los que se repiten más en el Anexo I, en el cual se presentan los análisis de lodos del reactor.
- Ψ Lo compleja que puede ser la muestra de lodos anódicos, junto con la dificultad para poder identificar posibles compuestos concordantes con los espectros presentados en el Anexo I, nos deja ver que los ánodos se componen de muchas impurezas que afectan al proceso de refinación de cobre. A pesar de esto se lograron identificar varias especies que componen a los lodos y otras que muy probablemente están presentes.

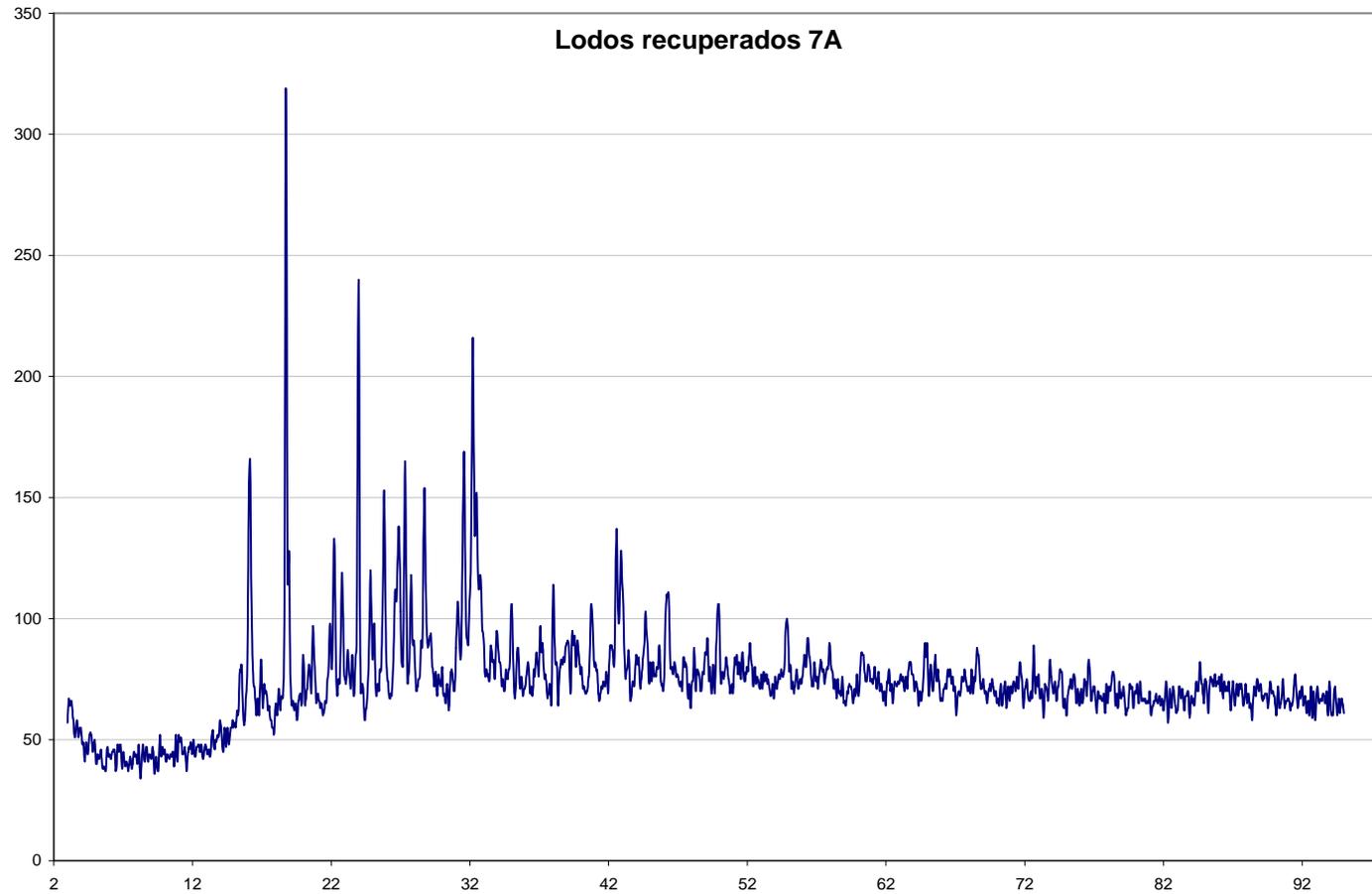
- Ψ La influencia que tiene la densidad de corriente sobre el proceso de refinación de cobre es directamente proporcional a la rapidez con la cual se deposita y disuelve el material dentro del sistema. El aumento de esta variable provoca una aceleración en todo el proceso, lo cual en teoría es favorable. Sin embargo, una corriente demasiado alta ocasiona un depósito poco homogéneo acompañado de efectos electroquímicos sobre los contaminantes, que logran llevarlos al cátodo.
- Ψ Es el flujo de electrolito el parámetro de mayor influencia en la operación de electro-refinación de cobre. La variación de éste provoca un acentuado aumento en las rapidezces de disolución y depósito del material; cuando el gasto es mayor dentro del reactor. Es decir que, es más importante para el proceso el hecho de que el movimiento de electrolito asegure una constante entrega de iones Cu^{2+} sobre el área de electrólisis, que la capacidad que posea el cátodo para atraer y reducir dichos iones. Con lo anterior se plantea que la densidad de corriente se verá limitada en cuanto a la disponibilidad de iones se refiere, pues no podrá atraer muchos si el reparto y la concentración de los mismos es baja. De ahí que el gasto y distribución del electrolito sean puntos de suma importancia para lograr la alta eficiencia y la optimización del proceso de electro-refinación de cobre a nivel industrial.
- Ψ Se propusieron modelos de balance de materia para el reactor, primero en operación por lotes, en donde definimos un parámetro de eficiencia que da cuenta de las diferencias entre las magnitudes de la disolución anódica y del depósito catódico. Dicho parámetro fue cuantificado mediante análisis de Espectroscopía de Absorción Atómica en el electrolito. En las condiciones de diseño del proceso (volumen de tanque de recirculación mucho mayor que volumen de reactor) este parámetro de eficiencia puede ser aplicado a la operación del reactor de flujo, de tipo tanque continuo agitado. Esta herramienta puede ser de mucho valor en el análisis y diagnóstico de reactores industriales, como el empleado en el Complejo Metalúrgico de La Caridad, Sonora.

ANEXO I

Especies reportadas y encontradas para los lodos del reactor

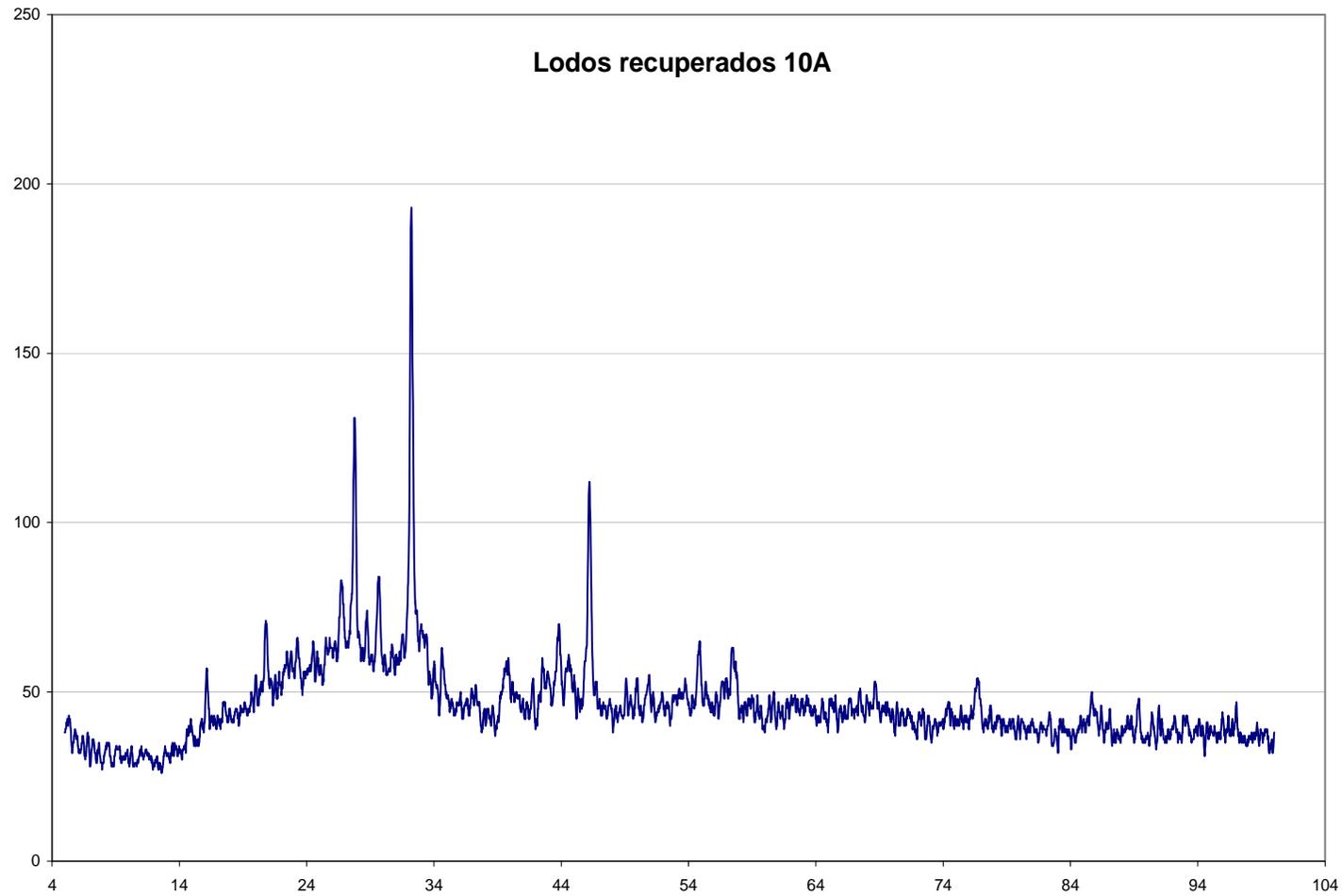
A continuación se presentan todos los análisis de Rayos X que se realizaron en la USAI - Facultad de Química, junto con las especies encontradas por comparación con la base de datos consultada en el laboratorio donde se realizó el trabajo. Se presentan los espectros característicos de Rayos X y la tabla correspondiente de compuestos concordantes. En algunas pruebas se muestran lados "b" pues los lodos originales se separaron en dos secciones después de haber sido lavados.

❖ Lodos prueba 7A



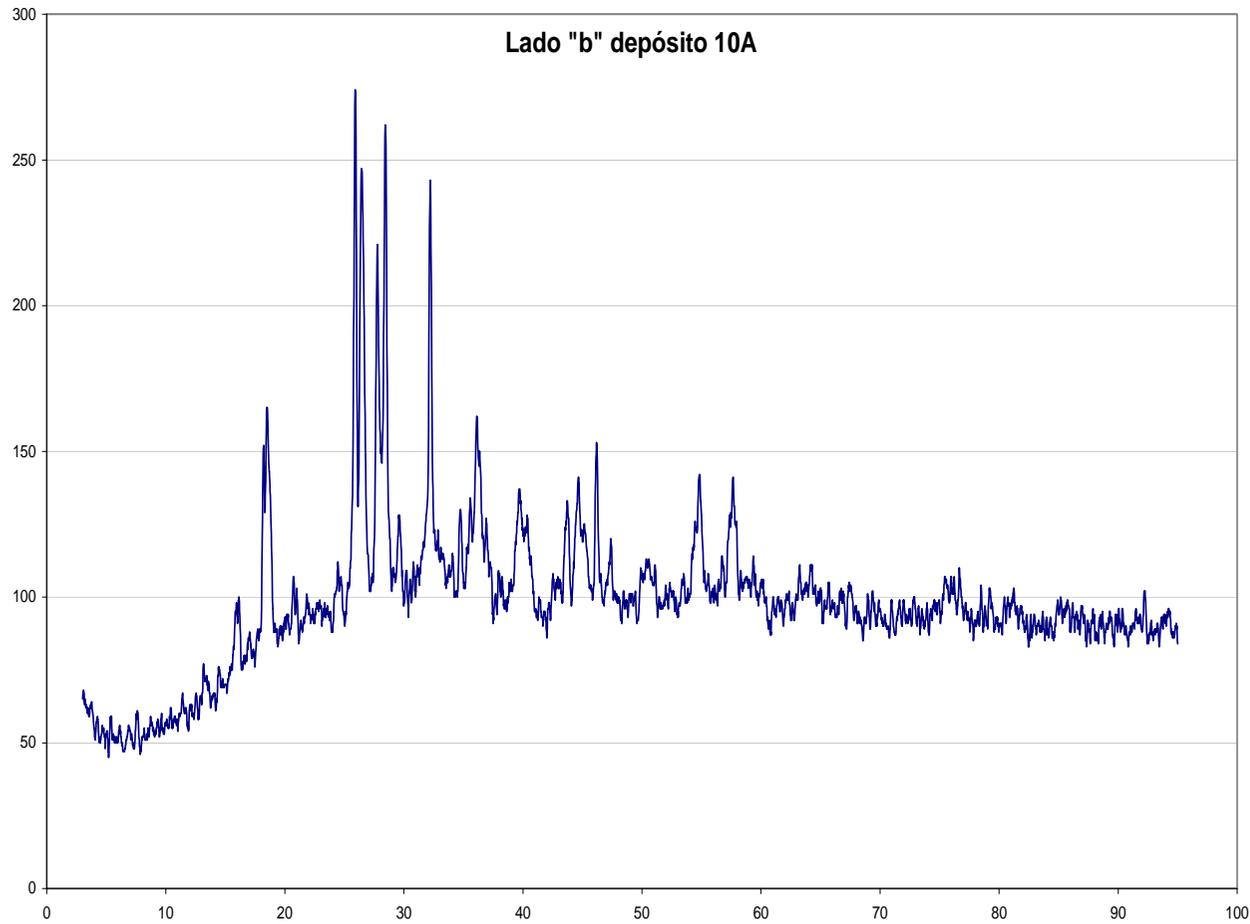
Fórmula	Nombre común
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Calcantita
BaSO_4	Barita
As	Arsenolamprita
Cu_3As	Domeykita
As_2S_3	Orpimente
$\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$	Bolidenita

❖ Lodos prueba 10A



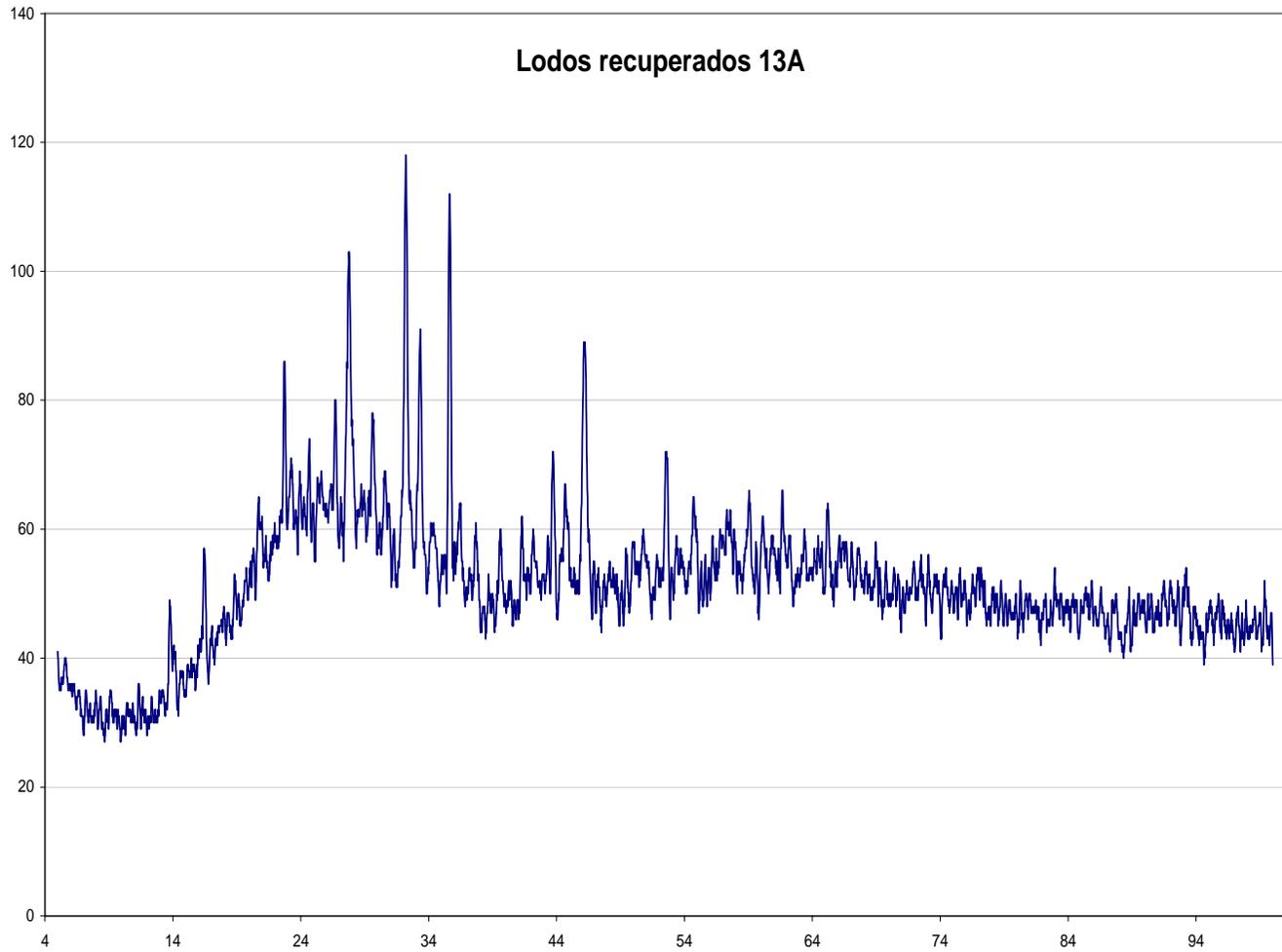
Fórmula	Nombre común
FeSb_2O_4	Schafarzikita
PbO	Masicotita
$\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$	Magnetoplumbita
AgAsS_2	Smithita
PbSO_4	Anglesita

❖ Lodos prueba 10A – lado b



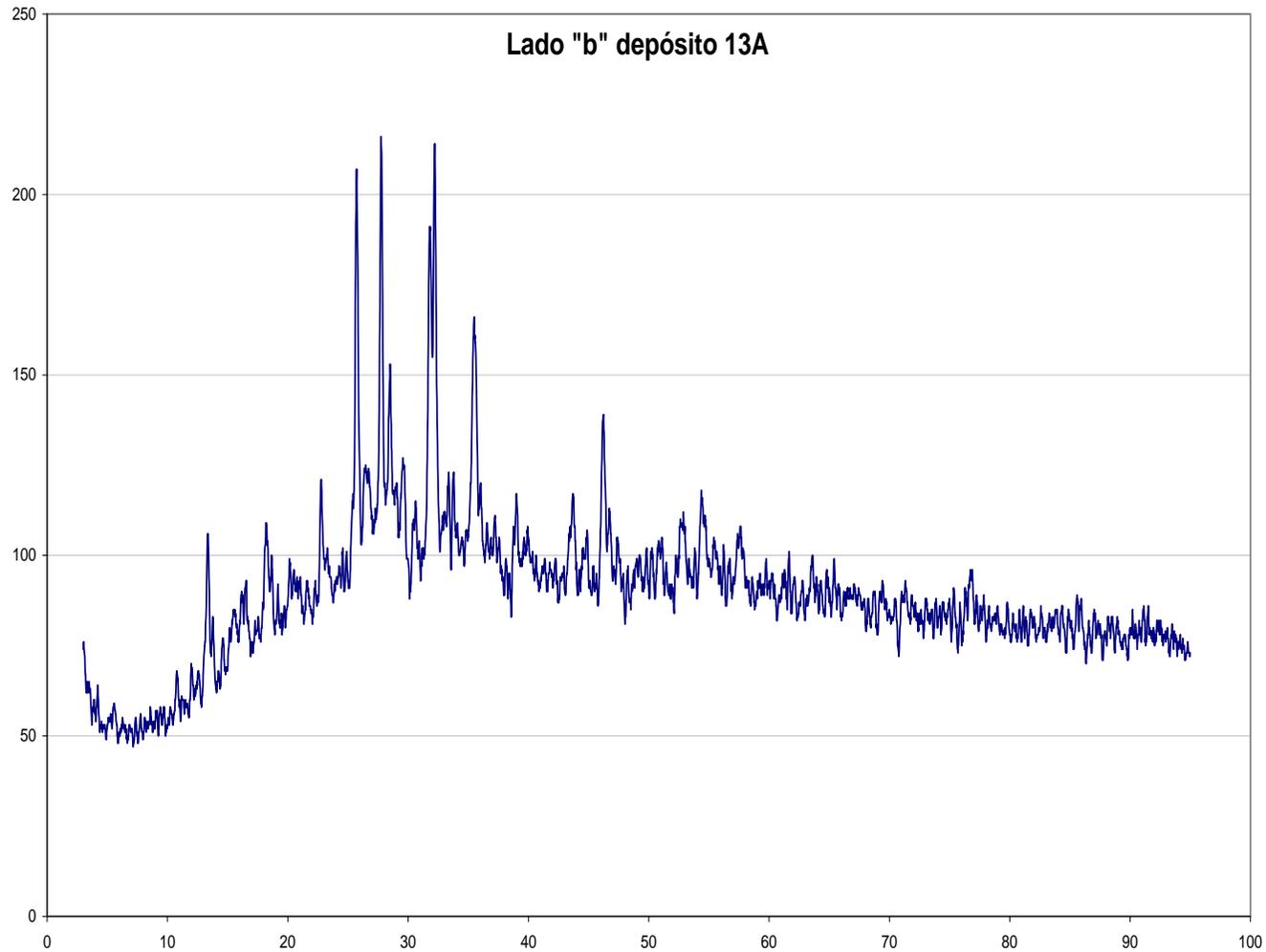
Fórmula	Nombre común
Bi_2O_3	Bismita
BiAsO_4	Rooseveltita
$\text{Cu}_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$	Bayldonita
$\text{Pb}_2\text{Cu}_2(\text{OH})_4(\text{SeO}_3)(\text{SeO}_4)$	Schmiederita

❖ Lodos prueba 13A



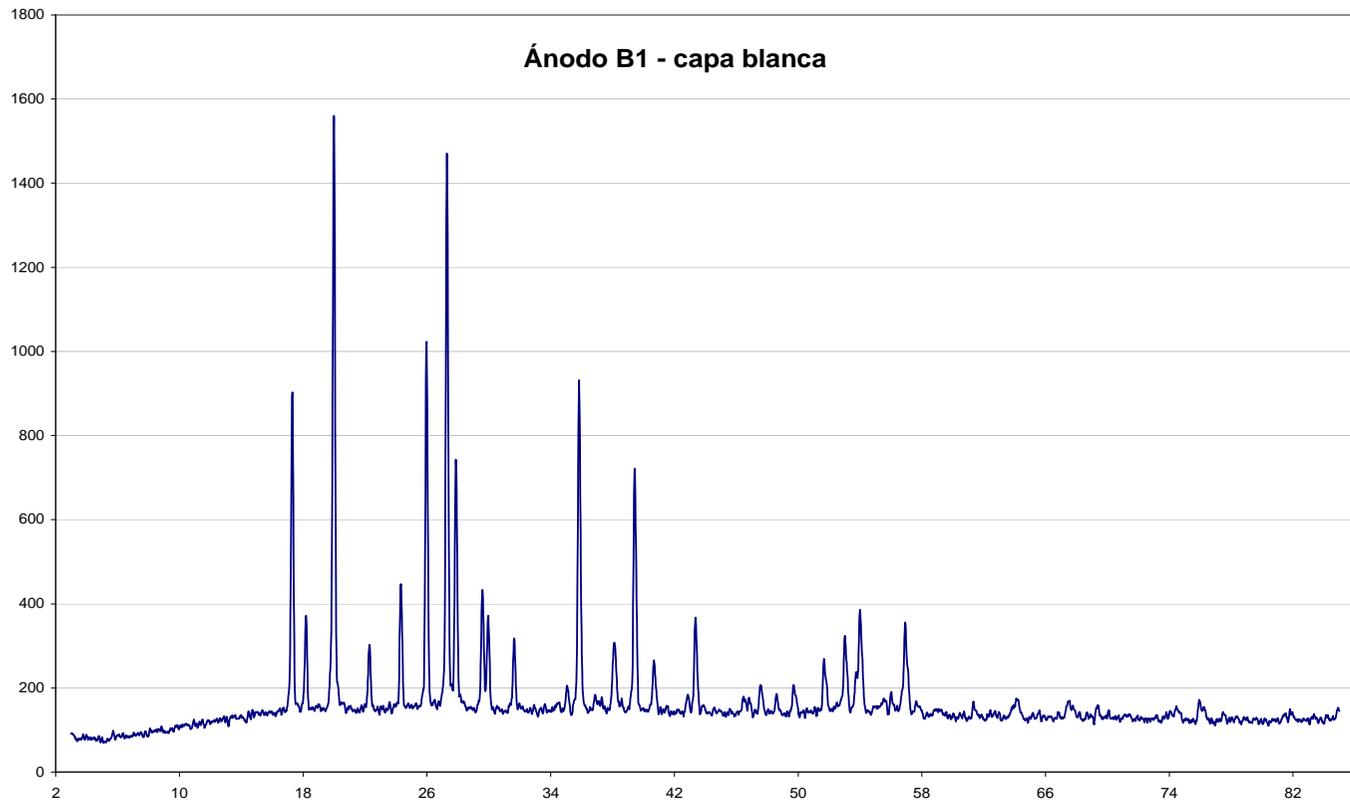
Fórmula	Nombre común
As_2O_3	Arsenolita
Ca_2SiO_4	Larnita
CaHPO_4	Monetita
$\text{Mn}_7(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_8$	Allactita
$\text{NaZn}_3\text{H}_2(\text{AsO}_4)_3$	O´Danielita
Cu_7S_4	Anilita

❖ Lodos prueba 13A – lado b



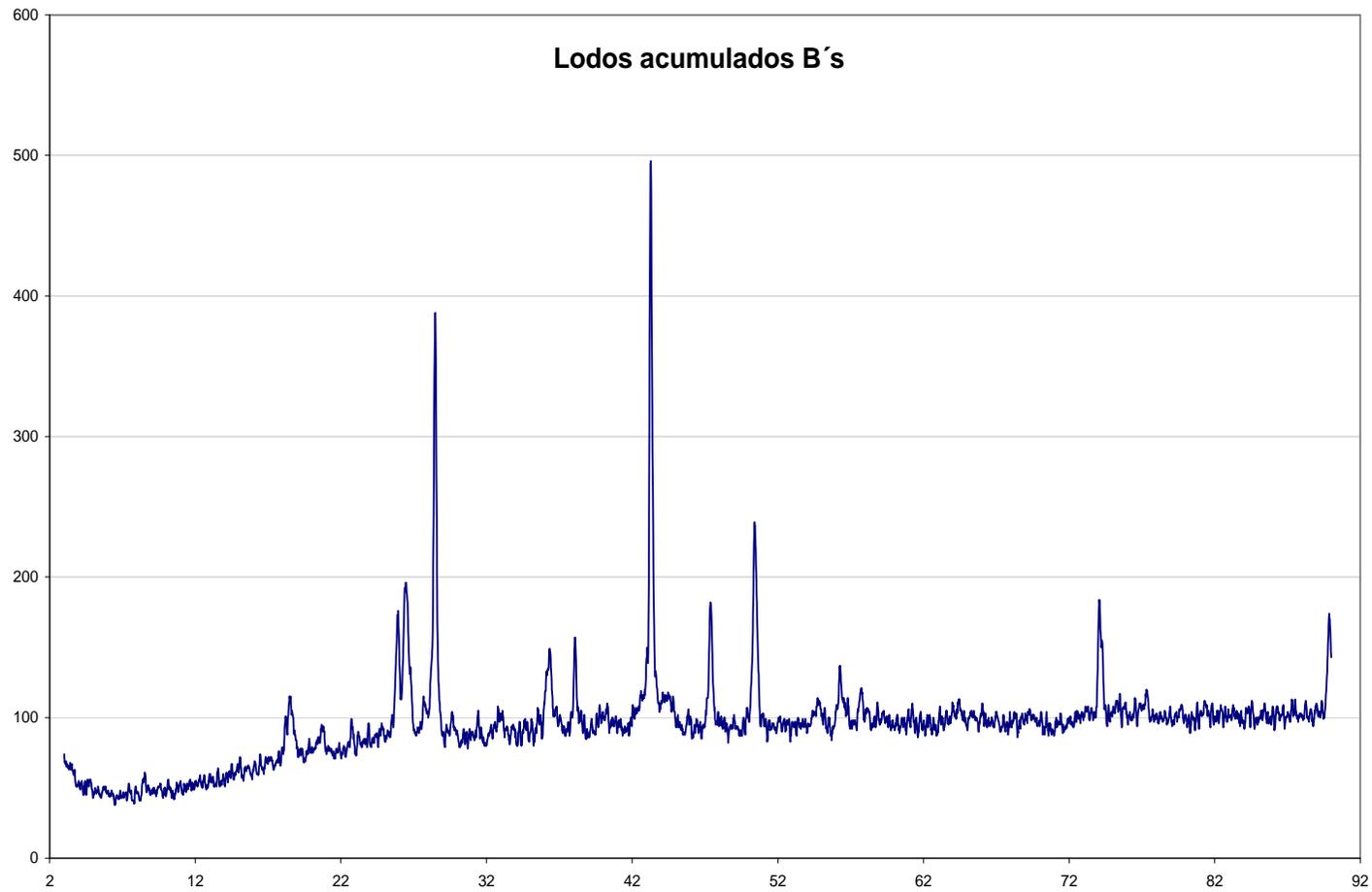
Fórmula	Nombre común
Bi_2S_3	Bismuthinita
$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$	Clinoclasita
$\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Xitieshanita
$\text{Ca}_2\text{Mn}(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2$	Fairfieldita
AgPbSbS_3	Freieslebenita
$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Hilgardita
$\text{CaSb}_{10}\text{O}_{10}\text{S}_6$	Sarabauita

❖ Capa blanca en ánodo B1



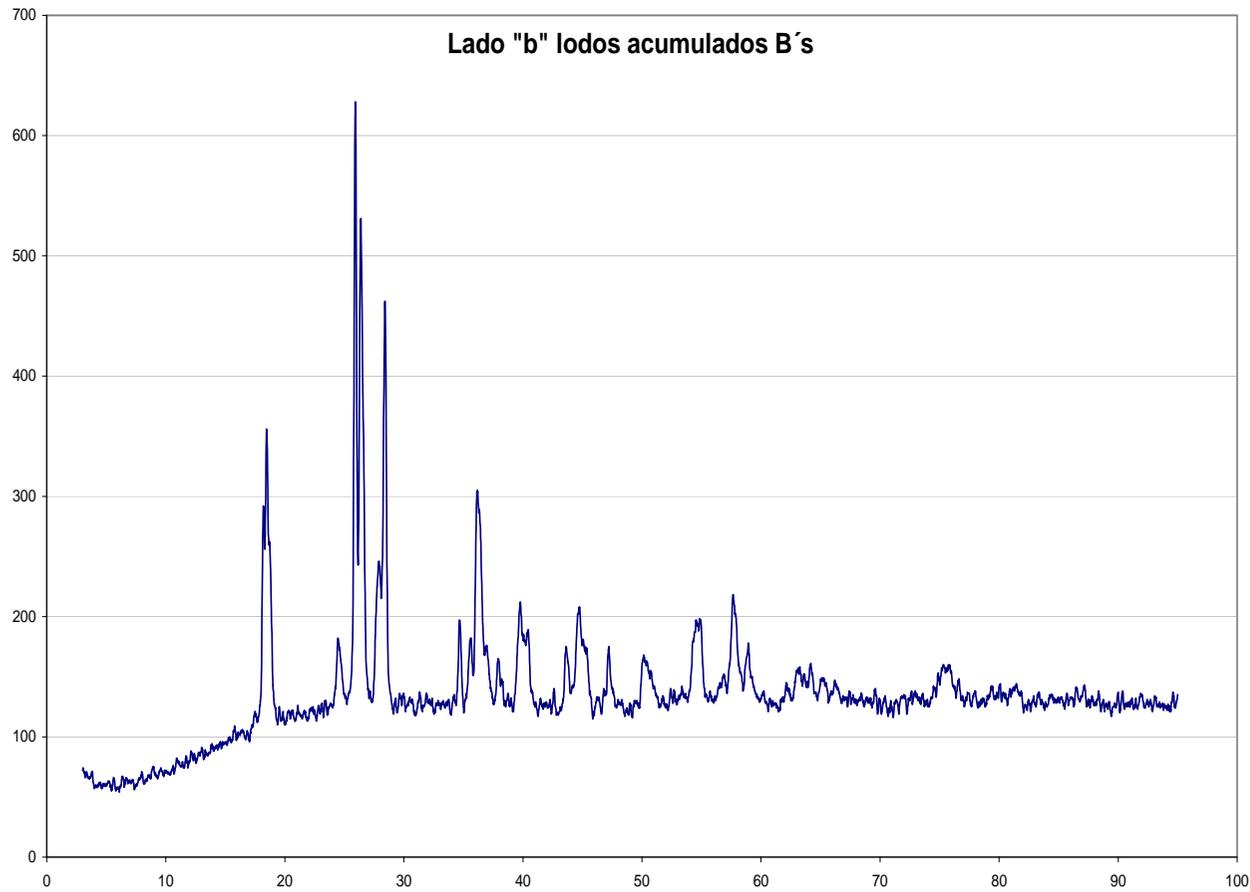
Fórmula	Nombre común
$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Bonattita
$\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	Brocancita
$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rozenita
$\text{Cu}_5(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_4$	Pseudomalachita

❖ Lodos acumulados en la 1^{er} prueba dinámica.



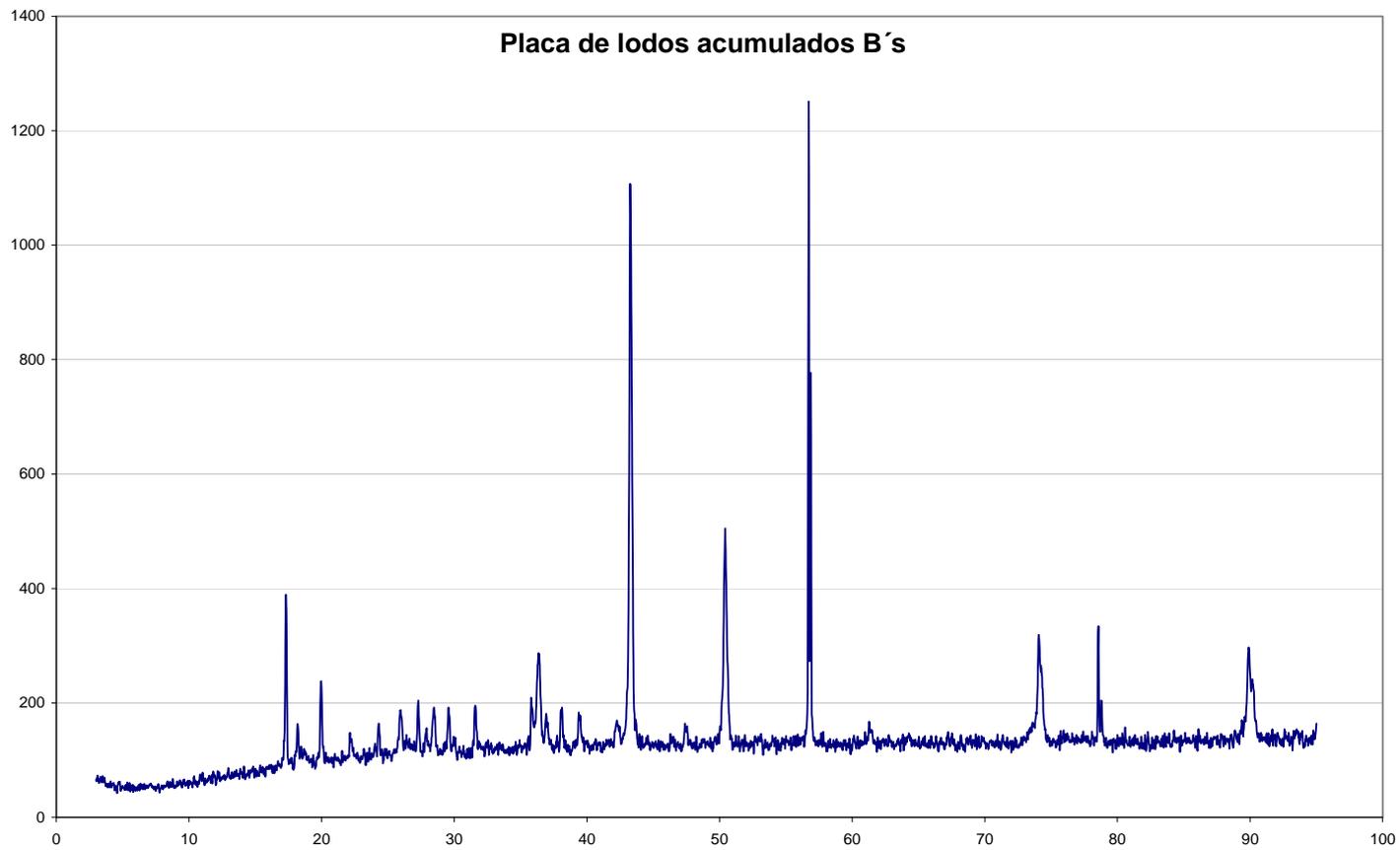
Fórmula	Nombre común
Sb_2O_3	Valentinita
Cu	Cobre
Fe_2O_3	Maghemita
Ag_8SnS_6	Canfieldita
Ag_3SbS_3	Pyrostilpnita

❖ Lodos acumulados en la 1^{er} prueba dinámica – lado b



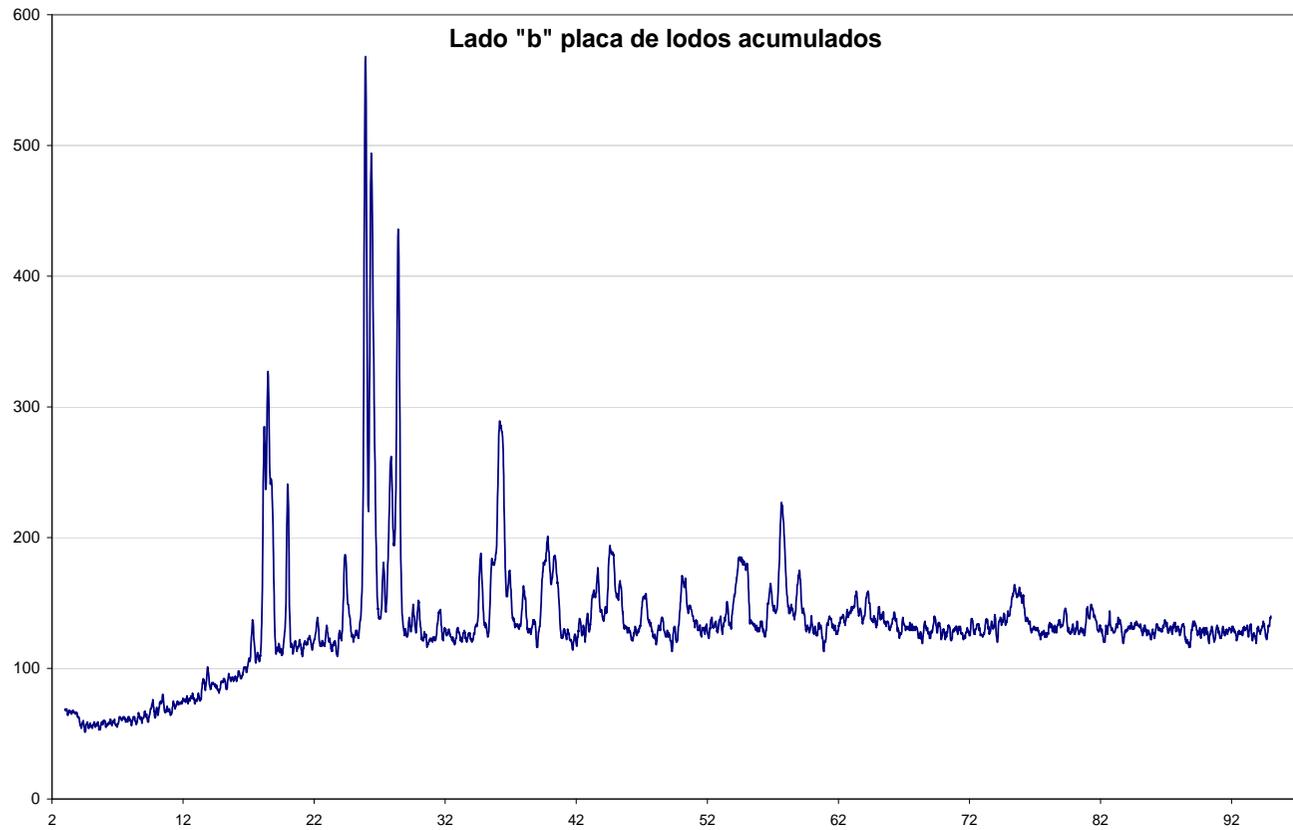
Fórmula	Nombre común
$\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Scorodita
$\text{MnFe}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Kruzhanovskita
$\text{Sb}_4\text{O}_4(\text{OH})_2\text{SO}_4$	Klebelsbergita
PbBi_2S_4	Galenobismutita
PbHAsO_4	Schultenita
$\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$	Gunningita

❖ Placa de lodos acumulados en la 1^{er} prueba dinámica



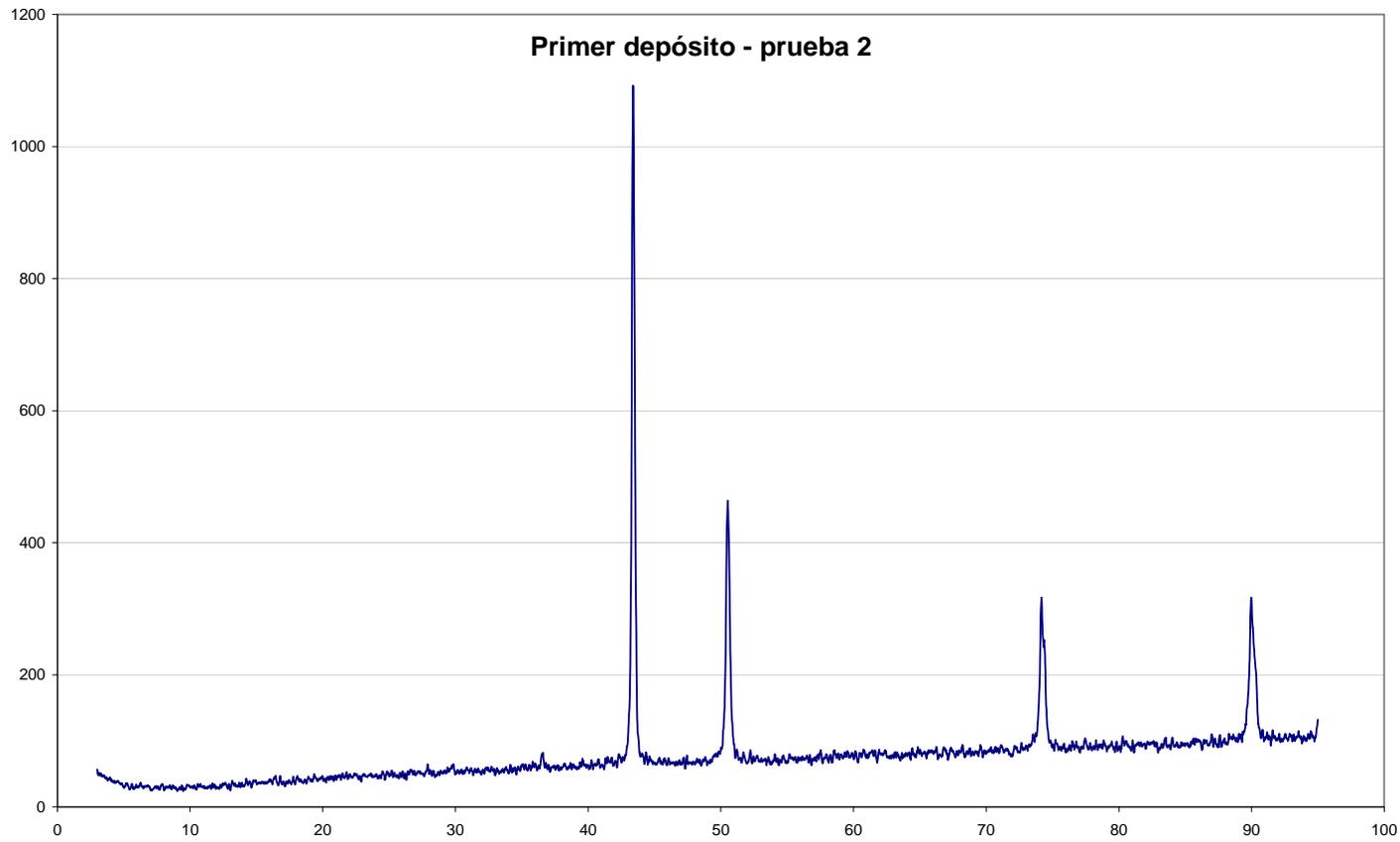
Fórmula	Nombre común
Bi	Bismuto
Cu ₂ O	Cuprita
CaCO ₃	Calcita

❖ Placa de lodos acumulados en la 1^{er} prueba dinámica – lado b



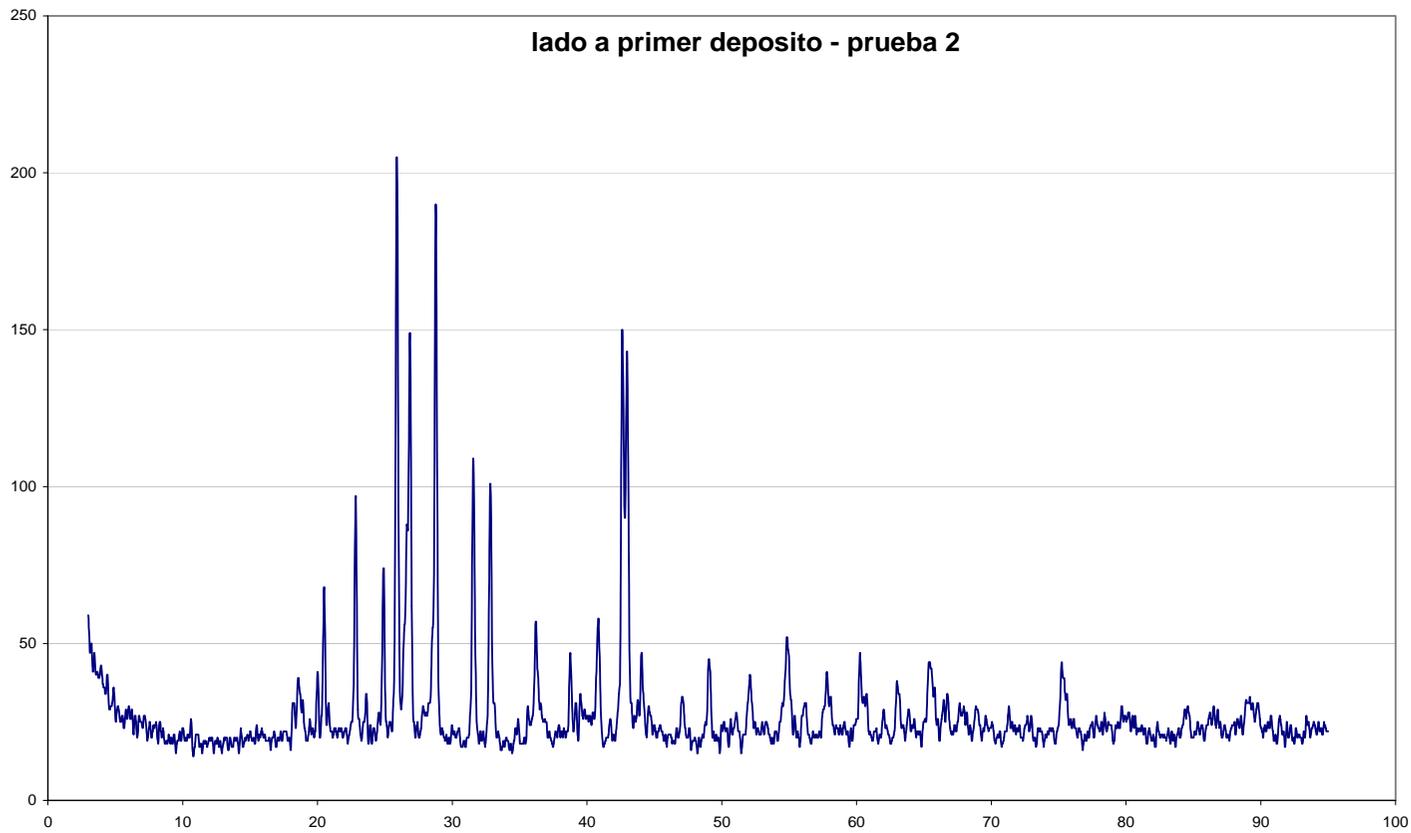
Fórmula	Nombre común
S	Azufre
Cu ₃ AsS ₄	Clarita
Ca ₅ H ₂ (AsO ₄) ₄ *4H ₂ O	Sainfeldita
CaHAsO ₄	Weilita
BaFe ₂ (Si ₄ O ₁₀)	Gillespita

❖ Lodos de primera corrida para la prueba a alta corriente y alto flujo



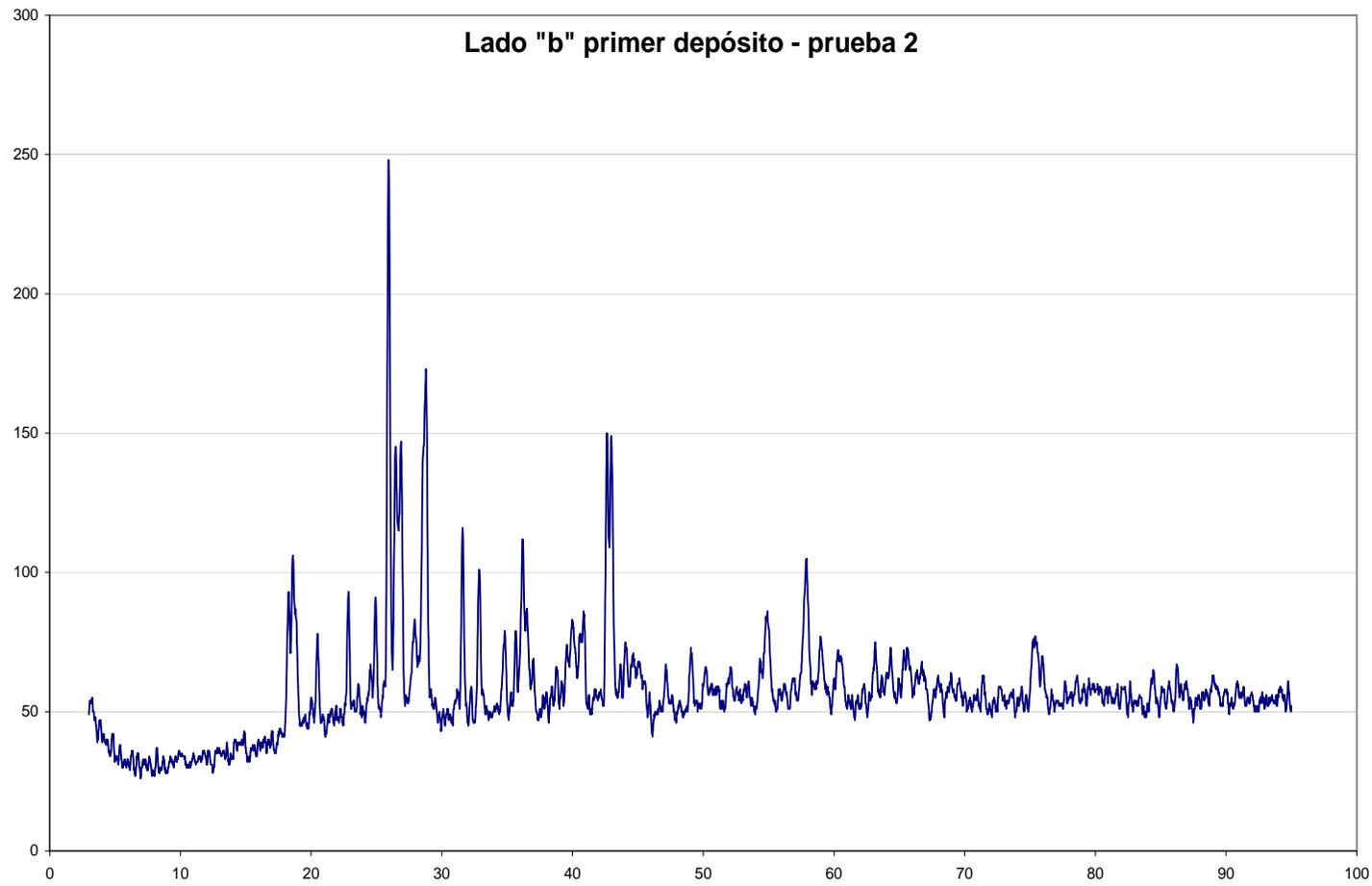
Fórmula	Nombre común
Cu_5As_2	Koutekita

❖ Lado a – lodos de primera corrida para la prueba a alta corriente y alto flujo



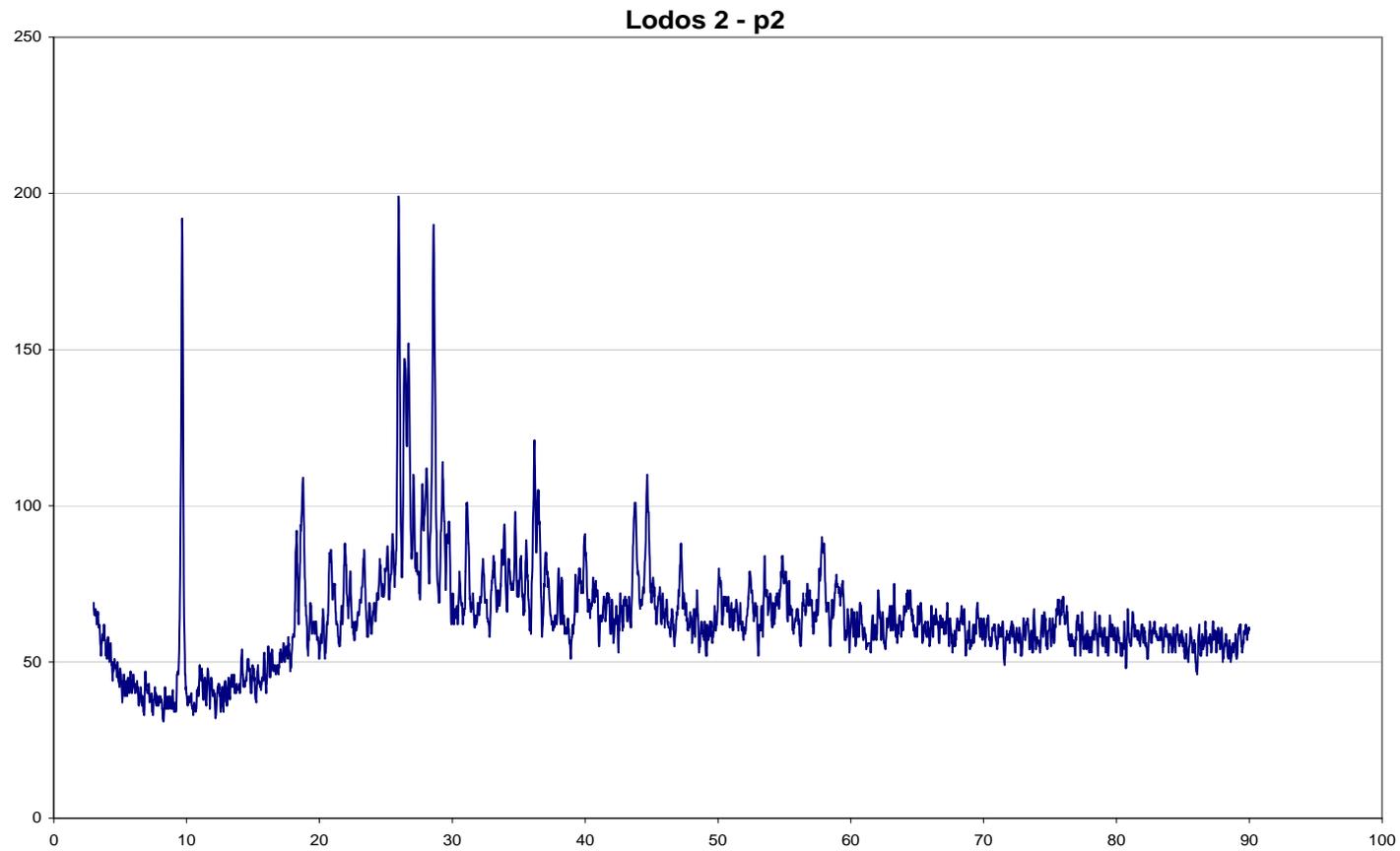
Fórmula	Nombre común
$Pb_4FeSb_6S_{14}$	Jamesonita
$AuPb_2$	Anyuiita

❖ Lado b - lodos de primera corrida para la prueba a alta corriente y alto flujo



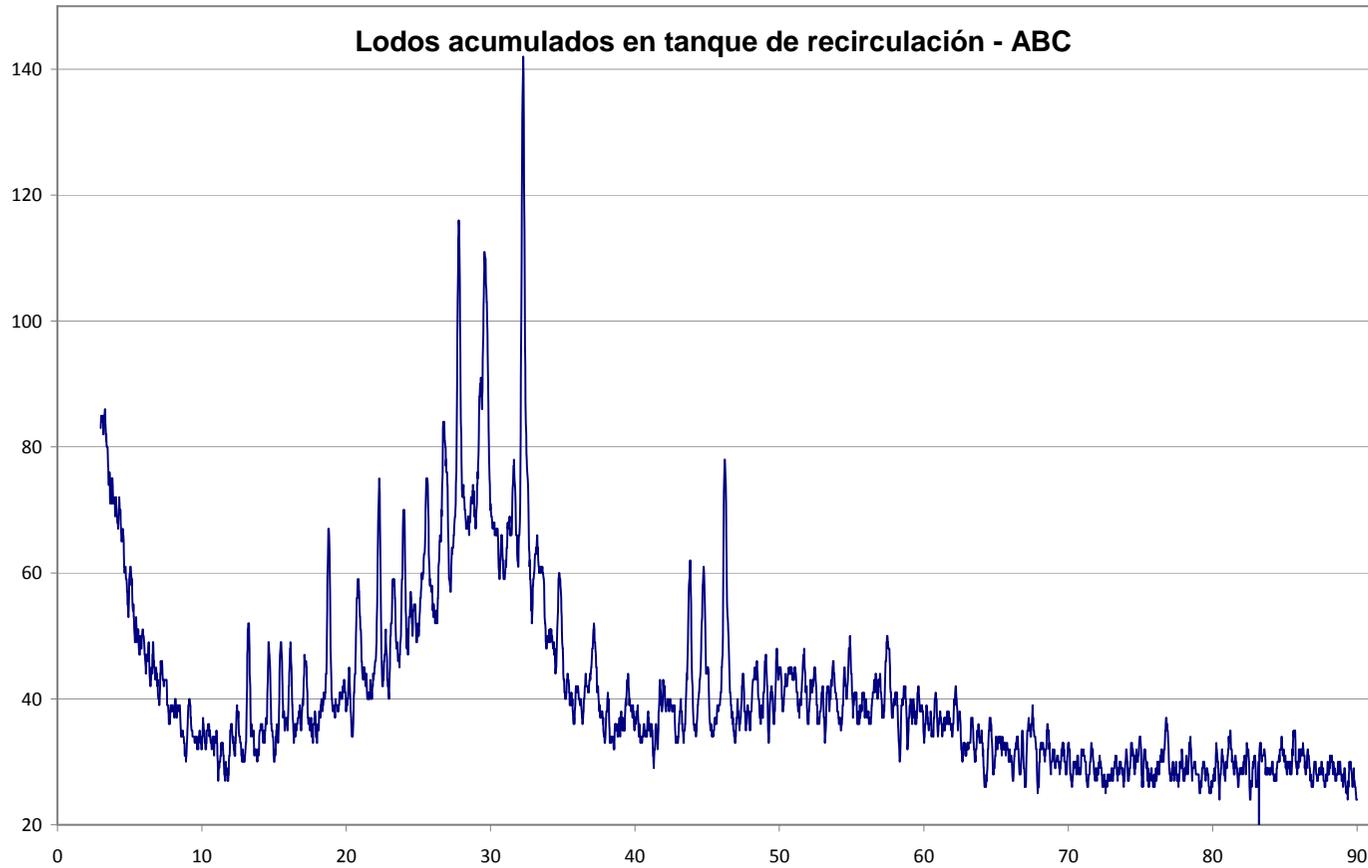
Fórmula	Nombre común
$\text{Pb}_9\text{As}_4\text{S}_{15}$	Gratonita
$\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$	Lanarkita

❖ Lodos de segunda corrida para prueba a alta corriente y alto flujo



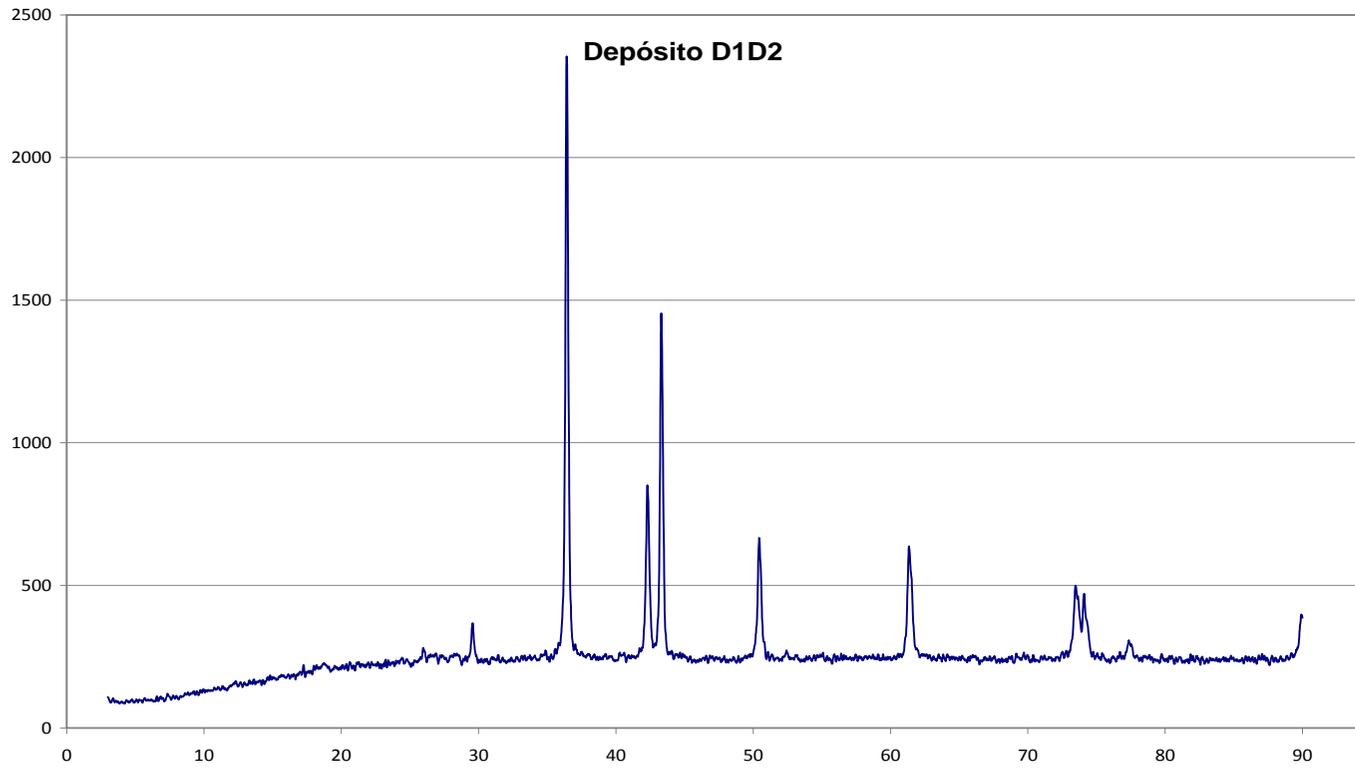
Fórmula	Nombre común
$Pb_2Bi_2S_5$	Cosalita
$CuAs_2O_4$	Trippkeita
$PbCuBi_3S_6$	Krupkaita
$Pb_3Bi_2S_6$	Lillianita

❖ Lodos acumulados en tanque de recirculación para pruebas ABC



Fórmula	Nombre común
SiO_2	Cuarzo
Ag_3AsS_3	Rittingerita

❖ Lodos recuperados en la prueba a alta corriente y bajo flujo



Fórmula	Nombre común
Cu_2O	Cuprita
Cu	Cobre

Bibliografía

- [1] <http://www.mein-haus-kriegt-kupfer.de/geschichte/default.aspx>
- [2] 1865. Copper Refining, English Pat. No. 2,838 of Nov. 3; James Elkington; Manufacture of Copper from Copper Ore.

1869. Copper Refining, English Pat. No. 3,120 of Oct. 27; James Elkington; Manufacture of Copper, and separating other metals therefrom.

1870. Copper Refining, U.S. Pat. No. 100,131 of Feb. 22; James Elkington.
- [3] C.L. Mantell, Industrial Electrochemistry, 2nd edition, Mc Graw-Hill Book Company Inc, Part II, Chapter XV, page 222.
- [4] Davenport W.G., et al, *Extractive Metallurgy of Copper* (2002), cuarta edición, Pergamon, capítulo 1 y 16.
- [5] Trans. Am. Electrochem. Soc., 41, 181 (1922).
- [6] T.T. Chen & J.E. Dutrizac, *Mineralogical characterization of a copper anode and the anode slimes from the La Caridad Copper Refinery of Mexicana de Cobre* (2005), Metallurgical and Material Transactions B, volumen 36B, 229-240.
- [7] Grande Fernández C.A. y Gómez Martínez E., *Estudio de los fenómenos relacionados con el depósito de impurezas en el proceso de electrorefinación de cobre*, Tesis profesional, Ingeniería Química, FQ-UNAM, 13 de junio de 2008.
- [8] Walsh, Frank C., *A first course in electrochemical engineering* (1993), Alresford Press Ltd., England 1993, capítulos 2, 3, 4 y 6.
- [9] <http://www.mos.org/sln/SEM/intro.html>.