

ALGUNAS  
CONSIDERACIONES  
TEORICAS PARA  
EL ESTUDIO  
DE CORRELACION  
DE PARAMETROS  
EN LA REFINACION  
ELECTROLITICA  
DE COBRE

Ing. Jorge Rodríguez



# ALGUNAS CONSIDERACIONES TEORICAS PARA EL ESTUDIO DE CORRELACION DE PARAMETROS EN LA REFINACION ELECTROLITICA DE COBRE

Por: Ing. Jorge Rodríguez

39

*Se parte de la premisa de que en todo proceso electrolítico intervienen ciertas variables que guardan una relación de dependencia que está gobernada por principios físicos, físico-químicos, electroquímicos, etc. Se establecen estas relaciones y se encuentra su formulación matemática, que luego es traducida a Lenguaje Fortran para poder ser procesado en una computadora. El programa diseñado es aplicable a los diferentes tipos de ánodos con contenidos diferentes de impurezas.*

*En este primer artículo se hace una exposición general del trabajo y luego se describen los 3 primeros programas.*

**INTRODUCCION:** En la electrólisis en general y en la electrorefinación en particular, los procesos son gobernados por parámetros que guardan relación de dependencia entre sí.

La dependencia, directa ó inversamente proporcional, entre las variables están guiadas y respaldadas por principios físicos, físico-químicos, eléctricos, electroquímicos, etc. que en procesos ideales son de fácil correlación, sin embargo, esto no es tan simple por la gran dependencia de cualquiera de ellas con las demás.

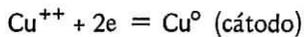
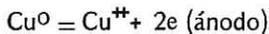
Teniendo ésto en mente, se ha tratado de realizar la electrorefinación según un esquema hipotético que, al mismo tiempo que optimize los resultados, esté en concordancia con los procesos reales y sea válido para cualquier contenido de impurezas en el producto a tratar (ánodo).

Con este propósito se ha elaborado un programa en lenguaje Fortran, en el que se relacionan las variables más importantes del proceso de electrorefinación, tomando como base las "consideraciones de importancia" que más tarde se describen

en la obtención del proceso óptimo.

**GENERALIDADES:** El proceso de electrorefinación de cobre, se le puede considerar como una "resistencia" en un circuito eléctrico por donde fluye una corriente continua. Este sistema está formado por conductores de primera clase (conductores metálicos) y conductores de segunda clase (electrolito). En la interfase metal-electrolito, se producen procesos de oxidación-reducción (semipila), dos semipilas hacen la celda, y ésta constituye la "resistencia" a la que hacíamos mención.

En los procesos de electrólisis, aparte de los iones  $\text{Cu}^{++}$  que son los encargados del transporte eléctrico a través del electrolito, también existe la presencia de electrones libres que fluyen de un electrodo al otro, según las leyes de Faraday:



Tipo de variables en la electrorefinación de Cobre:

a) Variables independientes:

Presión atmosférica: 1 atmós. pH del electrolito: menor que 1.

Fluido eléctrico: tipo continuo.

Tipo de electrolito: sulfato de cobre diluido en ácido sulfúrico al 18 o/o.

b) Variables dependientes:

Concentración de ácido y sulfato de cobre.

Densidad de corriente.

Temperatura del electrolito.

Adición de agentes modificadores, etc.

Flujo del electrolito.

Distancia entre centros de ánodos.

Veamos la influencia de algunas de las variables:

- Por ser un proceso eléctrico debe cumplirse la ley de Ohm. ( $E = I \times R$ ).
- La resistencia del sistema ( $R = r l / A$ ) depende de la resistividad del electrolito "r".
- El valor de "r" depende de la temperatura y de la movilidad iónica.
- La movilidad iónica depende de la presencia de iones  $\text{H}^+$  que están constituidos por el ácido sulfúrico, y de iones cobre.
- Las concentraciones iónicas deben ser equivalentes en las interfases de ambos electrodos (ánodo y cátodo). En un proceso ideal (reversible, donde la fuerza electromotriz es muy pequeña) se logra este equilibrio.

— Para procesos reales, el ánodo, dador de iones cobre y el cátodo, receptor de éstos iones, rompen este equilibrio, provocando "polarización por concentración"

— La polarización por concentración, provoca la pasividad de los electrodos, pudiendo llegar hasta el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo (sobretensión).

— La polarización por concentración se evita, otorgando movilidad al electrolito.

— La movilidad del electrolito, provoca, el arrastre y la suspensión de los lodos anódicos.

— Los lodos anódicos suspendidos en el electrolito conminan el cátodo y aumentan la polarización del electrodo.

— El ácido sulfúrico pierde  $\text{H}^+$  libres al reaccionar con las impurezas que provienen del ánodo impuro.

— El transporte del cobre está guiado por los principios de Faraday (96,500 culombios, pueden transportar un equivalente electroquímico de cobre:  $-65/2 = 32.5 \text{ gr}$ ).

— La deposición sólo del cobre en el cátodo obedece a conceptos electroquímicos y termodinámicos, como: potencial del electrodo, presión de solubilidad, disminución de energía libre, reversibilidad del proceso, fugacidad del electrolito, su selectividad con respecto a otros metales según la serie electromotriz de los metales.

— La pureza del cátodo depende del voltaje empleado y del tamaño de grano depositado.

— El tamaño de grano depende de la densidad de corriente y de agentes químicos nucleadores.

— La densidad de corriente afecta al voltaje de la celda.

— Los agentes de adición, cuando exceden de cierto rango, provocan la polarización de los electrodos.

— La polarización eleva la resistencia del circuito y como tal la fuerza electromotriz.

— Un aumento del voltaje, puede provocar una anomalía en la serie electromotriz, causando la deposición del Arsénico ó Bismuto en el cátodo, si el potencial de este electrodo aumenta; ó la disolución de la plata, si en el ánodo se produce una sobretensión.

— El aumento de la resistencia del electrolito, la subida de voltaje y la densidad de corriente, aumentan la energía consumida por unidad de peso de cobre depositado.

— Toda esta complejidad de variables, para el con-

trol del proceso han sido determinados, se les ha fijado máximos permisibles se ha regulado la extensión de las variables dependientes más importantes, para lo cual se ha tomado principios básicos, que harán del proceso un trabajo rentable

#### Consideraciones de Importancia:

- a) Tipo de ánodo a tratar.
  - b) Tipo de cátodo a obtener.
  - c) Tonelaje a producir por unidad de tiempo.
  - d) Costo del proceso por tonelada de cobre obtenida.
- a) **Tipo de ánodo:** El ánodo es el producto del pre-refino de un cobre blister. Es una variable que se caracteriza por:
- Variar según el yacimiento minero de donde procede.
  - La cantidad de impurezas que presenta. Esto a su vez, determinará muchas de las variables en la electrorefinación.
- b) **Tipo de cátodo a obtenerse:** debe reunir:
- Propiedades físicas, químicas y eléctricas suficientes para ser aceptados comercialmente.
  - Debe tener el peso y dimensiones adecuadas para permitir operaciones unitarias satisfactorias.
- c) **Tonelaje a producir:** en el cual debe considerarse.
- Dimensionamiento de la casa tanque.
  - Velocidad de deposición.
- d) **Costo del proceso** que está en función del:
- Costo de la energía eléctrica.
  - Capacidad de la planta.
  - Costo de operación.
  - Velocidad de producción.

De éstas consideraciones de importancia, observamos cuales son nuestras variables de interés.

1. Tipo de ánodo, por los efectos que provocan en la contaminación del electrolito y el cátodo afectando a su vez a la electrorefinación.
2. Velocidad de deposición, que está determinada por la velocidad de migración iónica (esto concretamente encierra las relaciones de variables como, tipo de electrolito, densidad de corriente, separación entre electrodos contiguos, etc.).
3. Costo del proceso, que dependerá directamente de la mayor resistencia al flujo de corriente (incluye sobretensión, polarizaciones, flujo de electrolito, y en general cualquier agente que eleve el voltaje).

**PLAN DE TRABAJO:** Para la elaboración de los diferentes esquemas y programas se han seguido los siguientes pasos:

- Reunir información general sobre los procesos de electrorefinación de cobre en el mundo.
- Hacer el estudio de correlaciones entre las principales variables; así como relaciones de juegos de valores de un parámetro con el de otro, ó uno de ellos con 2 variables.
- Hacer un estudio de regresión de curvas, para determinar la ley que gobierna las relaciones entre parámetros.
- Hacer el estudio de límites y extensiones de las variables.
- Desarrollar un programa, capaz de ser procesado en una máquina de computación.
- Hacer la diagramación del programa.
- Transformar los diagramas al lenguaje Fortran.
- Hacer la corrección y ajustes al programa.
- Programa final y sus conclusiones.

#### DESARROLLO: Flujo General.

**Correlación de Parámetros:** Anteriormente ya habíamos indicado que para procesos reversibles, el cálculo de una electrólisis no es complicado, pero cuando del proceso se requiere una determinada producción en un tiempo dado, además de un producto de cierta calidad, partiendo de un ánodo impuro las relaciones se complican. En el esquema No. 2.

Sobre las relaciones fundamentales de un proceso de electrorefinación de cobre, "sintetizamos el proceso de electrorefinación y ubicamos los principales parámetros relacionados entre sí.

El esquema en forma simple indica:

- El camino de la corriente eléctrica.
  - El flujo de cobre: ánodo - electrolito - cátodo.
  - Relación de variables; así por ejemplo si escogemos el casillero de "lodos anódicos", encontramos que:
- a) Proviene del ánodo, con arreglo a la serie electromotriz de los metales.
  - b) Es afectado por agentes de adición.
  - c) Crea lodos en suspensión que contaminan al cátodo.
  - d) Crea polarización en los electrodos.
  - e) Contamina el cátodo cuando hay sobretensión. Otro ejemplo tenemos con la densidad de corriente; la cual:
- a) Depende de las impurezas del ánodo.

- b) Esta relacionada con el área anódica.
- c) Determina el voltaje a usarse.
- d) Determina el tamaño de grano del cobre depositado.
- e) Depende de las pérdidas de plata en el cátodo.
- f) Determina la distancia entre electrodos.

En este esquema cada red que une 2 parámetros (nodos) representa un programa en unas veces y cada nodo que está conectado a varias redes puede representar otro programa. El programa final será el conjunto de programas pequeños ordenados en una programación aproximadamente lineal, teniendo como valores iniciales el ánodo con sus impurezas y continuando con las relaciones de parámetros que dependen del primero.

"El programa está diseñado para tratar cualquier tipo de ánodo; es decir, los diferentes ánodos con sus respectivas impurezas que tratan las refinerías del mundo".

Podemos agregar también, la gran flexibilidad de desarrollo en casos de parámetros límites, o los que la exigencia técnico-económica las determine.

En el esquema No. 3, que representa la programación lineal de los subprogramas (estos últimos formados por la correlación entre parámetros), observamos que cada 3, 4 ó 5 parámetros están relacionados y constituyen un pequeño programa.

Los números romanos indican las variables fundamentales que se han considerado en el proceso de electrorefinación.

Un mismo símbolo en algún grupo de parámetros, indican que están relacionados a través de un programa.

Los números arábigos son los formatos realizados para el programa final.

Podemos concretar que el programa general está constituido por los siguientes sub-programas:

- A. Lectura de datos y arreglos de operación del flujo. Distribución de impurezas (I, II, IX, XX), que aparecen en los formatos No. 501, 502.
- B. Cálculos de plata que se pierde en el cátodo, densidad de corriente, voltaje, separación entre superficies de electrodos contiguos (VII, IX, XV, XX), que aparecen en el formato No. 45 y
- C. Programa sobre resistividad del ácido sulfúrico (II, XII, XIII, XIV, XVII), resultados que se muestran en el formato No. 39.
- D. Programa sobre voltajes en general (IV, XV, XVII, XXV, XXVI, XXVIII, XXIX), resultados

- obtenidos según los programas No. 54 y 55.
- E. Programa "Características del electrolito": Composición Contaminación y Temperatura.
- F. Cálculo de área anódica, espacio entre centros de ánodos y espesor de ánodo y flujo de electrolito (VIII, X, XVI, XXX, XXXI), según formato 57.
- G. Programa sobre consumo de energía y eficiencia de corriente (III, IV, V, VII), resultados según formato 58.
- H. Peso de disolución, tiempo de disolución y porcentaje de Scrap, (VIII, XXX, XXXI, XXXII), resultados vistos en formatos 63 y 64.
- I. Cálculos de la cantidad de lodos anódicos (XX, XXX, XXXI), resultados en formato 62.

## PROGRAMA A

**Distribución promedio de impurezas de un ánodo de cobre:** Las impurezas presentes en un cobre impuro, después del proceso de electrólisis, pueden encontrarse formando los lodos anódicos, disueltos en el electrolito ó contaminando el cátodo. Las proporciones aproximadas de esta distribución son el promedio que dan las refinerías en el mundo (Butts y Mantell).

También se incluye una columna donde anotamos las impurezas máximas permitidas en el cátodo; información obtenida de los datos de las refinerías del mundo y las obtenidas por el efecto que causan a las propiedades físicas y químicas del cobre electrolítico.

La diferencia de lo permitido con lo obtenido en el cátodo nos da un índice de seguridad con respecto a un tipo determinado de impureza.

Así por ejemplo:

Sea 0.0018 o/o el máximo de níquel permitido en el cátodo y

0.0012 o/o el obtenido en el cátodo, partiendo de un determinado ánodo.

El índice de Seguridad será:

Porcentaje Seguridad níquel =  $100 \times (0.0018 - 0.0012) / 0.0018$ .

PORSENI = 33.3 o/o

La descripción detallada se muestra en el esquema No. 4 y formato 501 del programa en Fortran que se muestra al final.

## PROGRAMA B

Este programa relaciona el porcentaje de plata y oro en el ánodo, las pérdidas de estos en el cátodo; la densidad de corriente y separación entre superficies de ánodo y cátodo.

En el gráfico No. 2 observamos una familia de curvas asintóticas representando cada curva la composición en plata de un ánodo, siendo diferente la composición para diferentes curvas. En la ordenada se representan las pérdidas de metal precioso (Oz/Tc) y en las abscisas la separación entre electrodos.

Estas curvas experimentales se han obtenido de una densidad de corriente de 1.722 Amp/dm<sup>2</sup> (16 Amp/pe<sup>2</sup>).

En procesos normales de electrorefinación, donde se limitan tanto las pérdidas de metal precioso en el cátodo como en la separación entre electrodos, se toma en la asíntotapuntos donde el incremento es igual para las dos variables; esto quiere decir que cuando la tangente es de 45° cada uno de estos puntos (pasa cada asíntota, ó sea: para diferente porcentaje de plata en el ánodo) unidos representan una curva que tiene por ley. (ver gráfico No. 1).

Plata cát. (onz/Tc) - 0.002174 x Ag ánodo (onz/Tc) + 0.37.(1)

$$AGGAT = 0.002174 * AGOZ + 0.370$$

Las curvas antes mencionadas son del tipo:

Ag cát. (Onz/tc) x 1 (pulg) = Constante - y se hacen equiláteros a dichas coordenadas para la relación:

$$(Ag \text{ cát. (onz.tc) - 0.08}) (1-0.85) = \text{Const. (2)}$$

El valor de la constante es diferente para cada contenido de plata de un ánodo.

La ecuación (1) y (2) son insuficientes para determinar los valores de "1" (separación entre electrodos contíguos) y la constante partiendo de un determinado tipo de ánodo con sus impurezas.

La tercera relación que nos permitirá resolver el sistema la hallamos tomando las siguientes consideraciones:

1. Los valores óptimos, para una hipérbola equilátera, se encuentran donde las variaciones para las coordenadas son semejantes: es decir, donde la tangente de la curva hace 45°.
2. Por tratarse de una familia de curvas, éstas sólo variarán cuando varía el valor de la constante.
3. Por ser curvas equiláteras y para nuestro interés

hemos considerado las tangentes de 45°. m = -1.7 Todas las perpendiculares a dichas tangentes coincidirán en una línea recta que tendrá las siguientes características.

$$\begin{aligned} m &= +1 \\ a &= 0.85 \\ b &= 0.08 \end{aligned}$$

Cuya ecuación final será:

$$Ag \text{ cát (onz/Tx) - 0.08} = 1.0 (\text{Esp} - 0.85).(3)$$

La solución de éstas 3 ecuaciones ya es posible. Sean los datos: Ag contenida en un ánodo; de la ecuación (1) se determina la Ag que se pierde en el cátodo; de la ecuación (3) se determina el espesor necesario; de la ecuación (2) se determina el valor de la constante; con este valor ya es posible calcular cualquier punto de la curva (ver diagrama de flujo).

Una cuarta ley nos relaciona la densidad de corriente con las pérdidas de metal precioso en el cátodo. Esta curva (Gráfico No. 3) se ajusta a la ecuación.

$$Y = \text{Ln} (15.5 x - 2.4) (4)$$

Amp/dm<sup>2</sup> - Ln. (15.5 o/o de Ag y Au de los ánodos perdido en los cátodos) - 2.4).

Para aplicar (4) es necesario convertir las pérdidas de plata en el cátodo (Onz/Tc) a porcentaje.

$$\text{Plata cát. (o/o)} = \frac{\text{Plata Cát. onz/Tc}}{\text{Plata ánodo onz/Tc}} \times 100 \quad (5)$$

Para el desarrollo de este programa, se han hecho limitaciones en las curvas, para las asintóticas (gráfico No. 2), pérdidas máximas de plata en el cátodo (AGCMX) = 1.0 y espacio entre electrodos máximo (EXPMX) = 1.5; para el gráfico No. 3, las pérdidas de plata máximo en porcentaje se ha limitado a 2.8 (AGCPMX), para una densidad de corriente de 4.0 Amp/dm<sup>2</sup>.

El desarrollo de este programa se muestra en el diagrama de flujo No. 2, cuyos resultados se observan en los formatos 45, 46.

## PROGRAMA C

### TENSION DE CELDA Y ANALISIS DE TENSIONES COMPONENTES

(Tensión para vencer el electrolito, tensión de polarización catódica y anódica, tensión para vencer contactos, etc.)

En el libro: "Ing. Electroquímica" de Mantell, encontramos un gráfico que relaciona la densidad de corriente (DC) con el voltaje usado por celda. o

Este gráfico aparece en el informe con el No. 8 y la relación encontrada es:

DC = 8 V válida para temperatura constante de 32.5°C (6).

Por otro lado también existe otra relación entre voltaje por celda y temperatura, manteniendo la DC (Gráfico No. 9).

La ecuación de esta curva es:  $(V - 0.02) \text{ Temp} = \text{constante (7)}$  es decir de esta familia de curvas. La determinación de la constante está en función de la densidad de corriente.

Para la solución de estas dos ecuaciones se siguen los siguientes pasos:

- Se aplica (6) conociendo la DC (el valor de V es válida para la temperatura de 32.5°C).
- En estas condiciones la ecuación (7) es aplicable, el resultado es la determinación de la curva, encontrando el valor de la constante. En resumen, tenemos una curva que representa una densidad de corriente dada y como variables dependientes la temperatura y el voltaje por celda.
- Estos 2 grados de libertad (Temp. Volt) se reduce a uno cuando determinamos la temperatura del ácido sulfúrico. (Programa D). Siendo fácil ahora hallar el valor del voltaje por celda.
- Otra forma de la ecuación (7) está dada por la siguiente relación.

$$V \times t = 0.793 - \text{constante (8)}$$

En lo sucesivo utilizaremos la ecuación (8) por ser más exacta.

Análisis del voltaje total:

**1. Voltaje para vencer la resistividad del electrolito:** El gráfico 7 muestra la curva de la caída de tensión por resistencia del electrolito; Curva obtenida a 1.9 Amp/dm<sup>2</sup>.

Su ecuación es:

$$\text{Volt. ELECT} \times (\text{TEMP}) 0.3678 = \text{Const. (9)}$$

Esta curva está determinada en las mismas condiciones que (7) (válido hasta VT = 0.12 como mínimo). A temperatura constante y a la misma densidad de corriente 1.9 Amp/dm<sup>2</sup> se encontró la siguiente relación:

$0.6818 \text{ Volt Total} = V \text{ elect. (a } 32.5^\circ\text{C) (10)}$ , solución de las ecuaciones 9 y 10. De la ecuación (8) Se halla el Volt. Total para 32.5°C para cualquier densidad de corriente, ya que parece ha-

ber reciprocidad entre las familias de curvas de (8) con la familia de curvas obtenidos según (9).

- Se despeja V. electrolito de (10) (A Temp. 32.5)

- Se determina el valor de la constante, quedando fijada la curva y dependiendo sólo de las variables de la coordenada.

**2. Caída de tensión por polarización catódica:** puede considerarse como el segundo renglón de interés entre las pérdidas de voltaje. La polarización catódica incluye, parte de la polarización por concentración, polarización por descomposición y en general pasividad del electrodo, por lodos en suspensión, agentes de adición, etc.

Una relación aproximada entre el voltaje total y el de polarización catódica, está dada por:  
 $V_p \text{ catódica} = VT - (0.235 \times VT) 0.5926 \text{ (11)}$

**3. Caída por polarización anódica:** En procesos normales de electrorefinación, la caída de tensión por polarización anódica es casi constante, y es alrededor del 2.3 o/o del voltaje total.  
 $V_{\text{pol. anód.}} = 0.020 \times V. \text{ tot. (12)}$

**4. Voltaje para vencer contactos:**  $V \text{ cont.} = 0.05 VT \text{ (13)}$ .

**5. Voltaje usado por el cátodo y ánodo:** (representa el 0.1 o/o del voltaje total)  
 $V. \text{ Cát. áno.} = 0.001 \times VT \text{ (14)}$

**Diagramación:** Todas las ecuaciones halladas para este programa están relacionadas según el diagrama de flujo que se muestra en el esquema No. 7, (Programa C). Los resultados se encuentran en el formato No. 53 del Programa General.

La clave del código de los parámetros utilizados en este programa se muestra en un anexo al final de este programa, Anexo I.

**Resolución de Curvas:**

1. La ecuación  $(V \times t = 0.793 = K)$  se halló del gráfico No. 9 (Curva experimental encontrado en el libro de Mantell).



TEMP x	VOLT y	LOG x x'	LOG y y'	x' <sup>2</sup>	x' y'
24	0.298	1.3802	-0.5258	1.9049	-0.7257
29.5	0.263	1.4698	-0.5800	2.1603	-0.8525
35.0	0.227	1.5441	-0.6440	2.3842	-0.9944
42.0	0.199	1.6232	-0.7011	2.6348	-1.1380
52.5	0.162	1.7202	-0.7905	2.9591	-1.3598
58.5	0.148	1.7671	-0.8297	3.1226	-1.4661
65.0	0.140	1.8129	-0.8539	3.2866	-1.5480
n = 7	Sumatoria	11.3175	-4.9250	18.4525	-8.0845

Ecuaciones normales:

$$y' - a_0 N + a_1 x'$$

$$x' y' = a_0 x' + a_1 x'^2$$

Solución:

$$a_0 = \frac{(y') (x'^2) - (x') (x' y')}{N x'^2 - x'^2}$$

$$a_0 = 0.5710$$

$$a_1 = \frac{(N x' y') - x' y'}{N x'^2 - x'^2}$$

$$a_1 = 0.793$$

La ecuación de la recta. (Gráfico No. 10) es:

$$y' - a_0 + a_1 x'$$

$$y' = 0.5710 - 0.793 x'$$

$$\hat{0}$$

$$\log y + 0.793 \log x = 0.5710$$

$$\log y + 0.793 = 3.7239$$

$$\text{Volt} \times \text{temp.} \times 0.793 = 3.7239$$

$$(\text{DC} = 1.9 \text{ Amp/dm}^2) (15)$$

Resolución de la ecuación No. 2

Caída de tensión por resistividad del electrolito (datos obtenidos del gráfico No. 9 de Mantell).

Temperatura	Tensión	LOG x	LOG y	x' <sup>2</sup>	x' y'
24.0	0.182	13.3802	-0.7399	1.9049	-1.0212
29.9	0.172	1.4757	-0.7645	2.1777	-1.1282
35.0	0.160	1.5440	-0.7959	2.3839	-1.2289
42.0	0.152	1.6232	-0.8182	2.6348	-1.3281
47.0	0.144	1.6721	-0.8416	2.7959	-1.4072
52.5	0.140	1.7200	-0.8539	2.9598	-1.4687
59.0	0.131	1.7708	-0.8827	3.1357	-1.5631
N = 7	Sumatoria	11.1860	-5.6967	17.9907	-9.1458

Desarrollo de la recta (gráfico No. 11) hallada por el método de regresión de mínimos cuadrados.

Ecuaciones normales:

$$y' = a_0 N + a_1 x'$$

$$x' y' = a_0 x' + a_1 x'^2$$

Solución:

$$a_0 = 0.226$$

$$a_1 = 0.3678$$

$$y' = -0.3678 x' - 0.226$$

$$\log y + 0.3678 = 0.5943$$

Resolución de la ecuación No. 11

(Correlación de parámetros-gráfico No. 12). Obtenida la siguiente correlación de parámetros:

45

VT	V. Pol.	VT-VP o/o
0.295	0.096	0.199
0.261	0.077	0.184
0.229	0.056	0.173
0.203	0.044	0.159
0.167	0.023	0.144
0.149	0.017	0.132
0.140	0.014	0.126
0.136	0.014	0.122

Con estos valores se construyó el gráfico No. 12; las funciones logarit. de VT y (VT - VP), representan una recta. El desarrollo de la recta por regresión da los siguientes valores:

$$a_0 = 0.6573$$

$$a_1 = 1.6876$$

$$y = 1.6876 x' + 0.6573$$

$$\log VT = 1.6876 \log (VT - V_p) + 0.657$$

$$\text{donde: } V. \text{ pol. cat} - V_t = -(0.235 \times V_t) \quad 0.5926 \quad (14)$$

#### Observaciones y Comentarios:

1. El desarrollo de la curva (1) para ánodos con poco contenido de plata nos da valores altos en la densidad corriente y pequeña separación entre los electrodos con el consiguiente problema de una elevación del voltaje por celda; mayor que 0.35 voltios.
2. Altos voltajes favorecen la codeposición del bismuto y arsénico, así como la cementación de cobre y la solubilidad de la plata (VO.35).
3. La deposición se hace grosera, permitiendo la contaminación del cátodo en forma mecánica. En la diagramación del programa B se ha tomado en cuenta este problema, limitando así el uso de densidades de corrientes elevadas.
4. Se está haciendo el ajuste de las ecuaciones 9, 10, 11 y 12 debido a que la suma de los voltajes parciales no se ajusta al voltaje total de la celda.
5. El estudio de correlación de parámetros y regresión de curvas así como su cálculo en máquinas computadoras, puede ser aplicado a los procesos de electrorefinación de cobre y electrólisis en general.
6. En el programa "A" que trata sobre las impurezas contenidas en un ánodo y su distribución probable en lodos, electrolito, y cátodo hay una columna, "Porcentaje de Seguridad", que desde ya constituye un elemento para poder apreciar

si el proceso de electrorefinación de cobre es más ó menos flexible. Así por ejemplo, los resultados que arrojan esta columna, citando el de la Refinería de Ilo, están por encima del 90 o/o; como tal, su proceso será bastante flexible; mientras que la refinería "American Smelting's Refining Co. Baltimore, MD, da valores de 40 o/o, como tal el proceso será poco flexible.

Si el valor del Porcentaje de Seguridad se hace negativo en algunos de los elementos, ésto constituirá una alarma y deberán tomarse todas las precauciones para que esta impureza no contamine el cátodo. Así por ejem.: en la U.S. Metal's Refining Co. Carteret, N., el valor del antimonio en esta columna es de -41.4289; por lo que debe controlarse esta impureza ya sea en el electrolito como en los lodos.

7. En el programa "B" se ha considerado valores de densidad de corriente y espacio entre electrodos, para un proceso normal y sus límites máximos y mínimos para las circunstancias que obliguen a modificar el proceso normal.

La relación del porcentaje de plata perdida en los cátodos en función de la densidad de corriente, es muy importante, ya que ésta nos va a determinar la velocidad de deposición según el contenido de plata en el ánodo. Así por ejemplo para un ánodo puro (contenido de plata en el ánodo bajo y como tal en el cátodo) el Porcentaje de pérdidas en el cátodo con respecto a la plata del ánodo es mayor que el de un ánodo impuro.

$$\% = \frac{\text{Ag cát.}}{\text{Ag ánodo}} \times 100$$

Como Ag (ánodo) es pequeño, entonces el porcentaje aumenta y por la relación de la curva, la densidad de corriente será mayor. En el caso de Ilo, que da más de 3.0 Amp/dm<sup>2</sup>, nos permite afirmar que esta refinería en un futuro cercano puede trabajar con altas densidades de corriente, sin hacer mayores modificaciones en el diseño.

8. El programa "C", relacionado al voltaje de la celda y sus componentes, nos permite ver donde ocurren las mayores pérdidas de voltaje, para que en caso de sobre-tensión (que entre otras puede provocar una densidad de corriente alta), se pueda regular estas pérdidas. Así por ejemplo: la refinería de Ilo al usar densidad de corrientes altas, trabajaría con voltajes por encima

de 0.34 voltios, ésto nos obligaría a tener que disminuir las pérdidas, ya sea bajando la densidad de corriente ó disminuyendo las pérdidas de tensión ocasionando por el electrolito (se recomendaría un electrolito de alta conductividad) ó por la polarización catódica se recomendaría el uso de agentes despolarizantes).

9. Siendo el valor de la tensión total diferente a la suma de los parciales, nos obliga ajustar las leyes de las curvas ó reajustar este programa.

10. Los valores obtenidos, según este programa, sirven de base para optimizar procesos a escala de laboratorio y planta piloto.

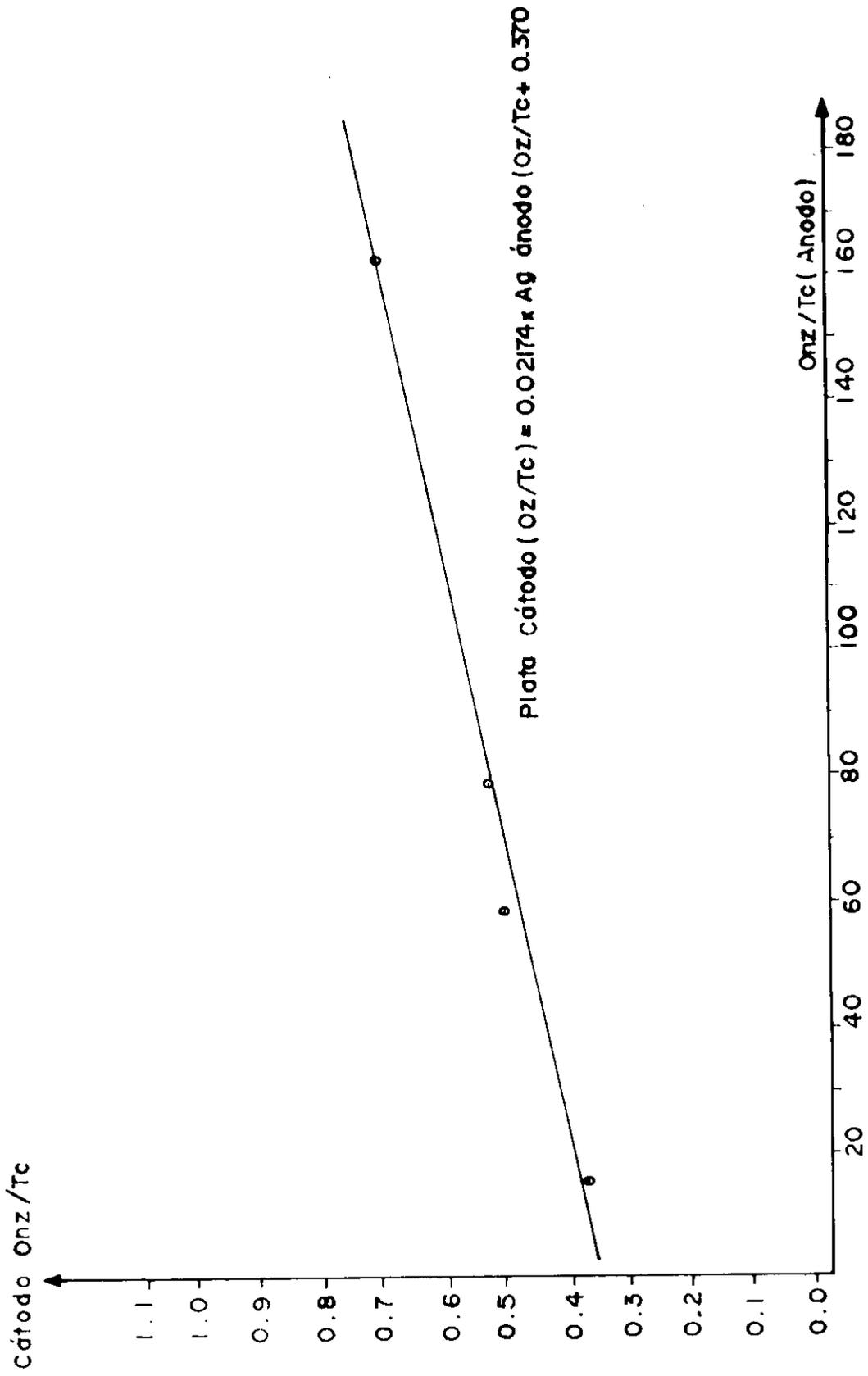
11. Con este estudio se podría limitar la extensión de las principales variables que dirigen el proceso.

12. Es un instrumento que nos permite indagar la marcha de una refinería y sus posibilidades de variar parámetros para conseguir un proceso más óptimo.

CITEM

GRAFICO Nº 1

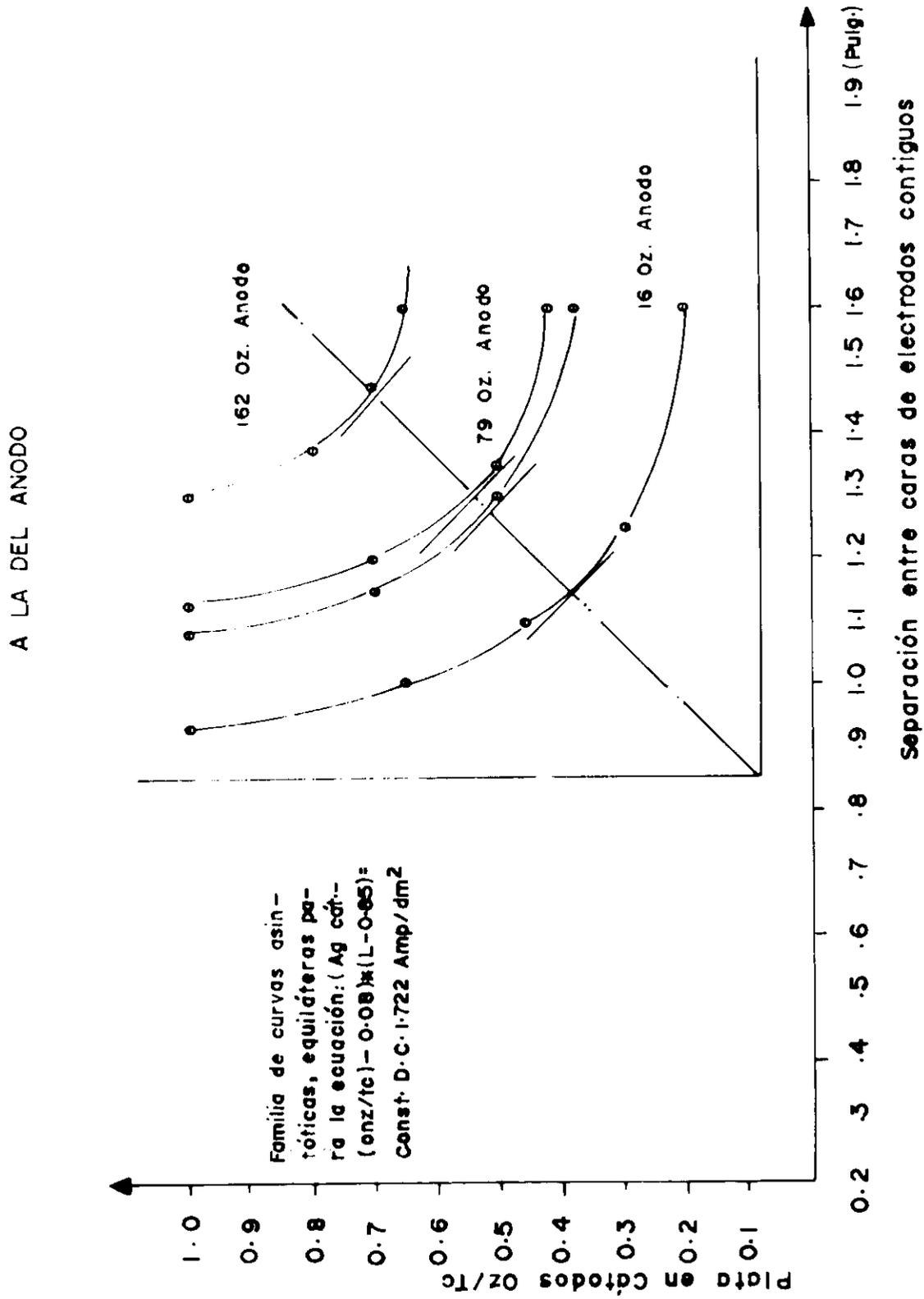
Perdida de Ag en los Cátodos



CITEM

GRAFICO Nº 2

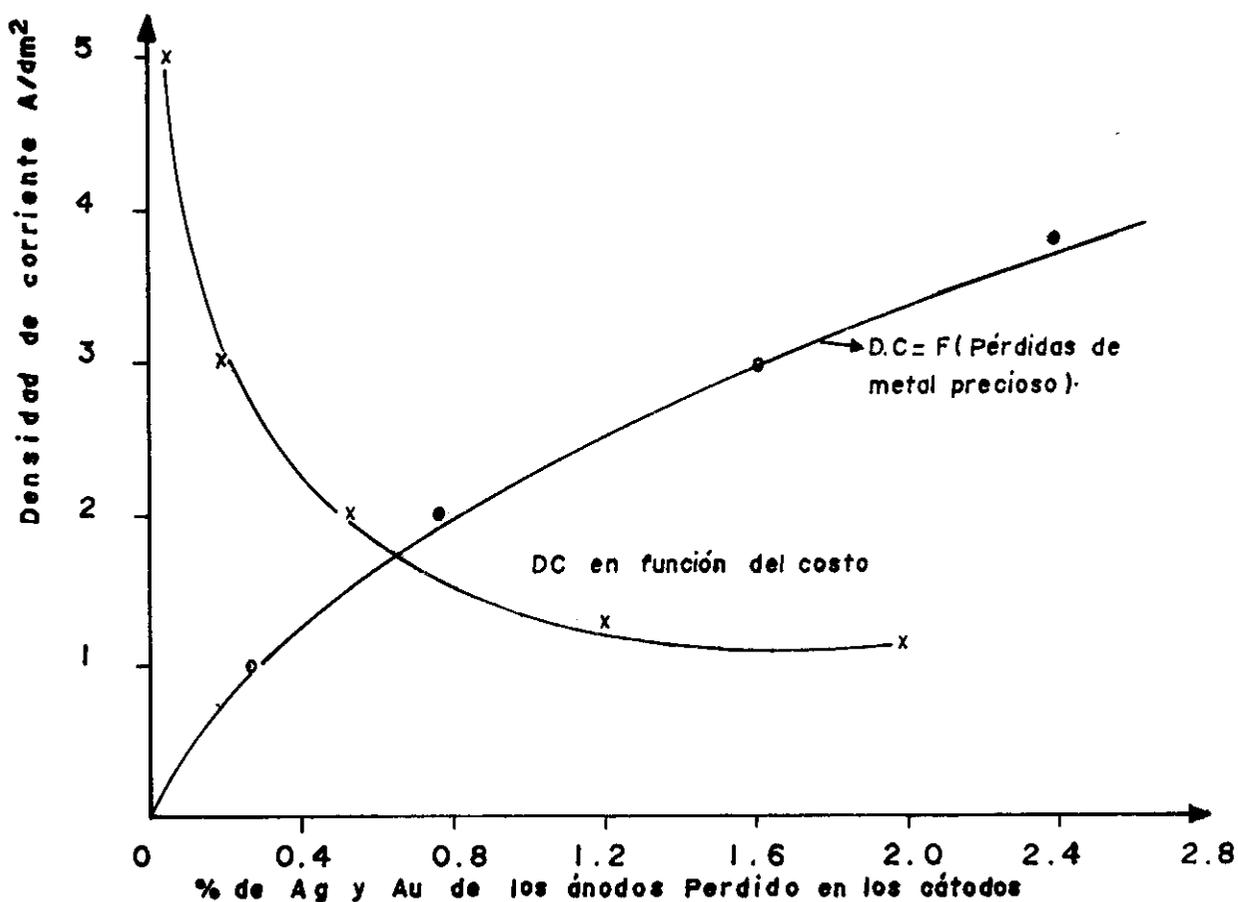
RELACION DE LA PLATA CONTENIDA EN EL CATODO A LA PLATA CONTENIDA EN EL ANODO EN FUNCION A LA SEPARACION DE LA FASE DEL CATODO A LA DEL ANODO



CITEM

GRAFICO N.º 3

DENSIDAD DE CORRIENTE EN FUNCION DE LAS PERDIDAS DE  
PLATA Y ORO EN LOS CATODOS



CITEM

GRAFICO N°9

ANALISIS DE ELECTROLITO EN GRAMOS POR LITRO:  $\text{SO}_4\text{H}_2$  185.5,

CU, 42, 0; FE, 0,5; NI, 14,8; AS, 3,8. DISTANCIA ENTRE LAS

SUPERFICIES DE ANODO Y CATODO=4 CM. DENSIDAD DE CORRIENTE,

1,9 A/DM<sup>2</sup>

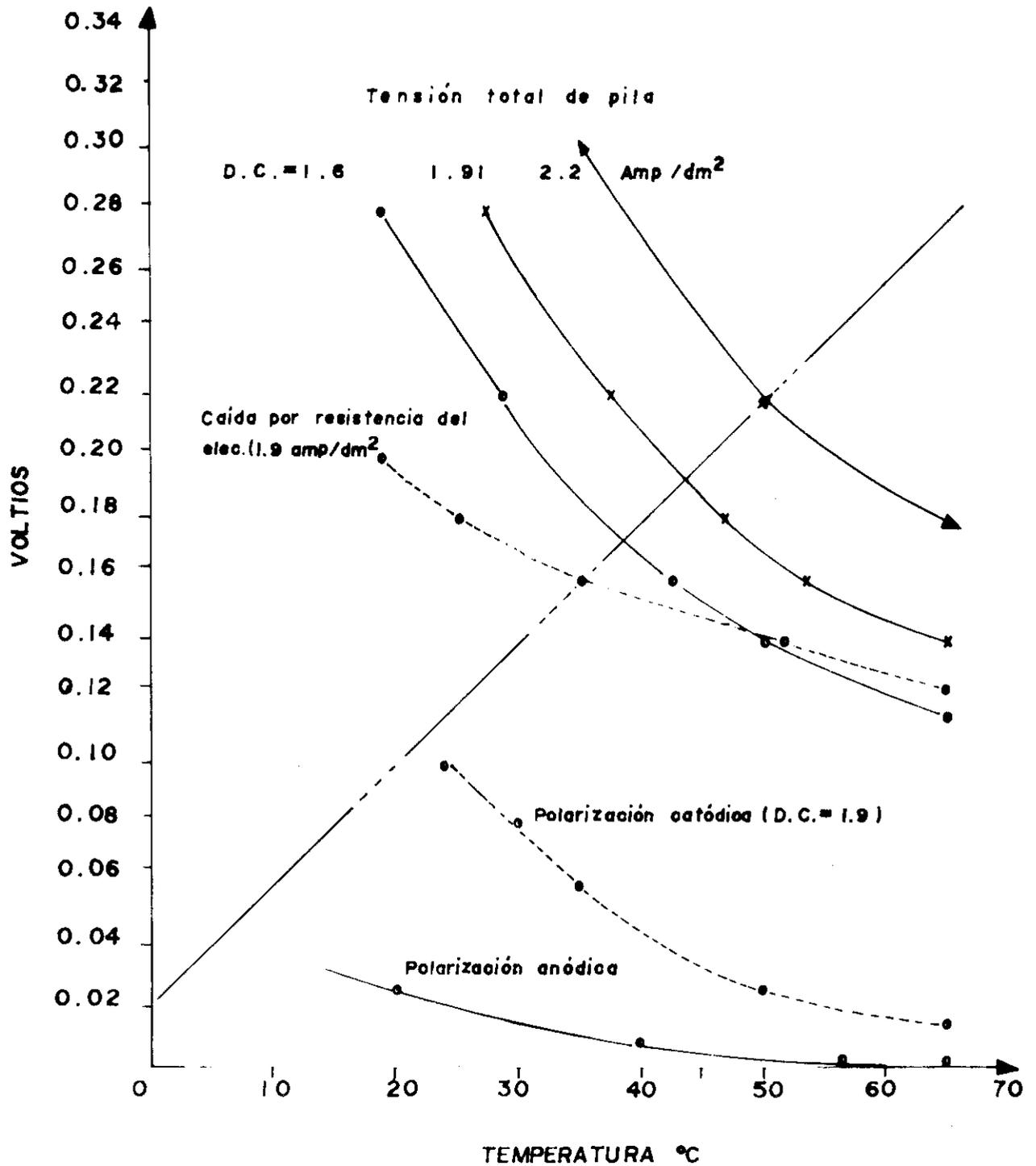


GRAFICO Nº 10

Voltaje total de la pila vs Temperatura

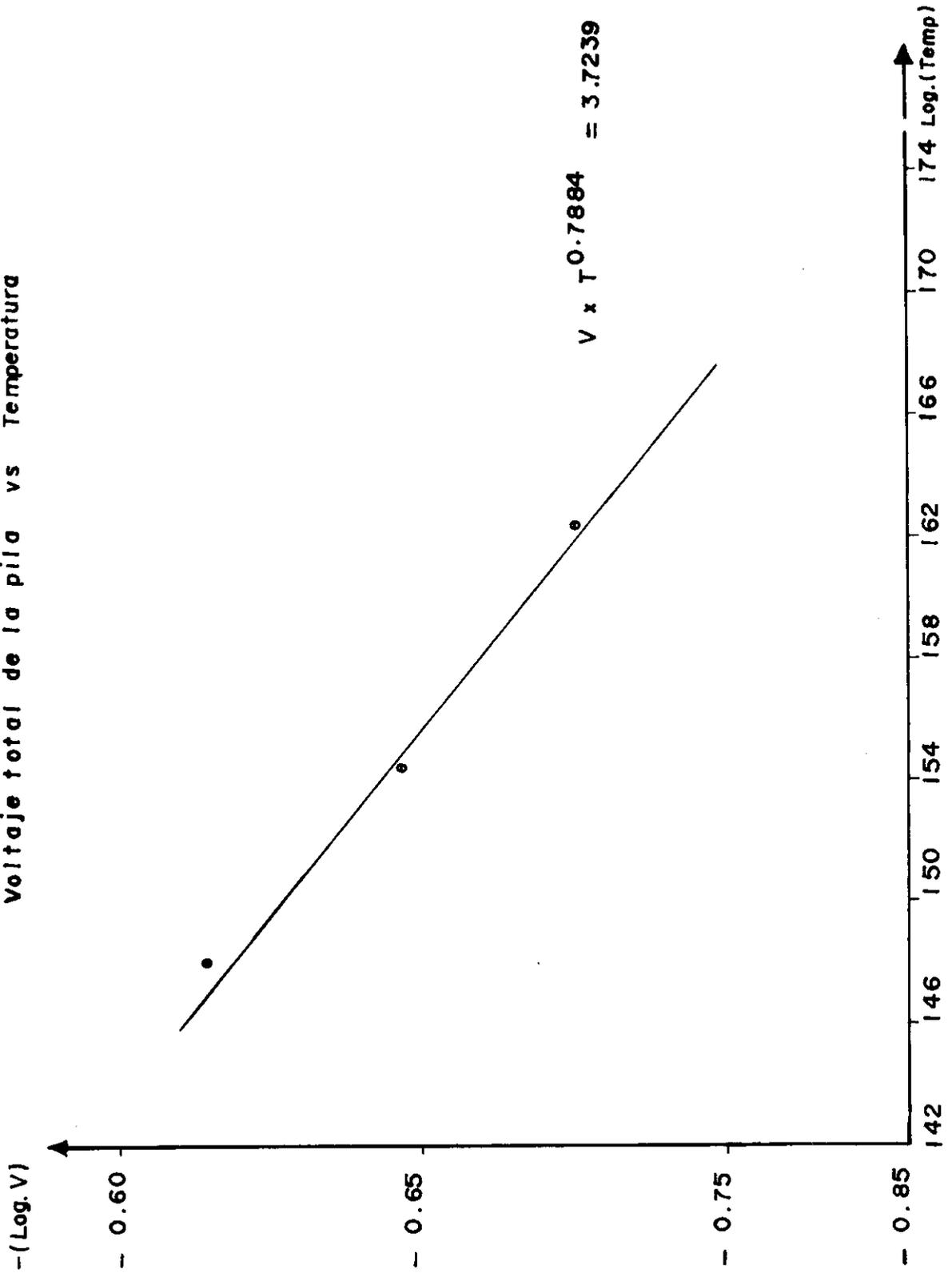
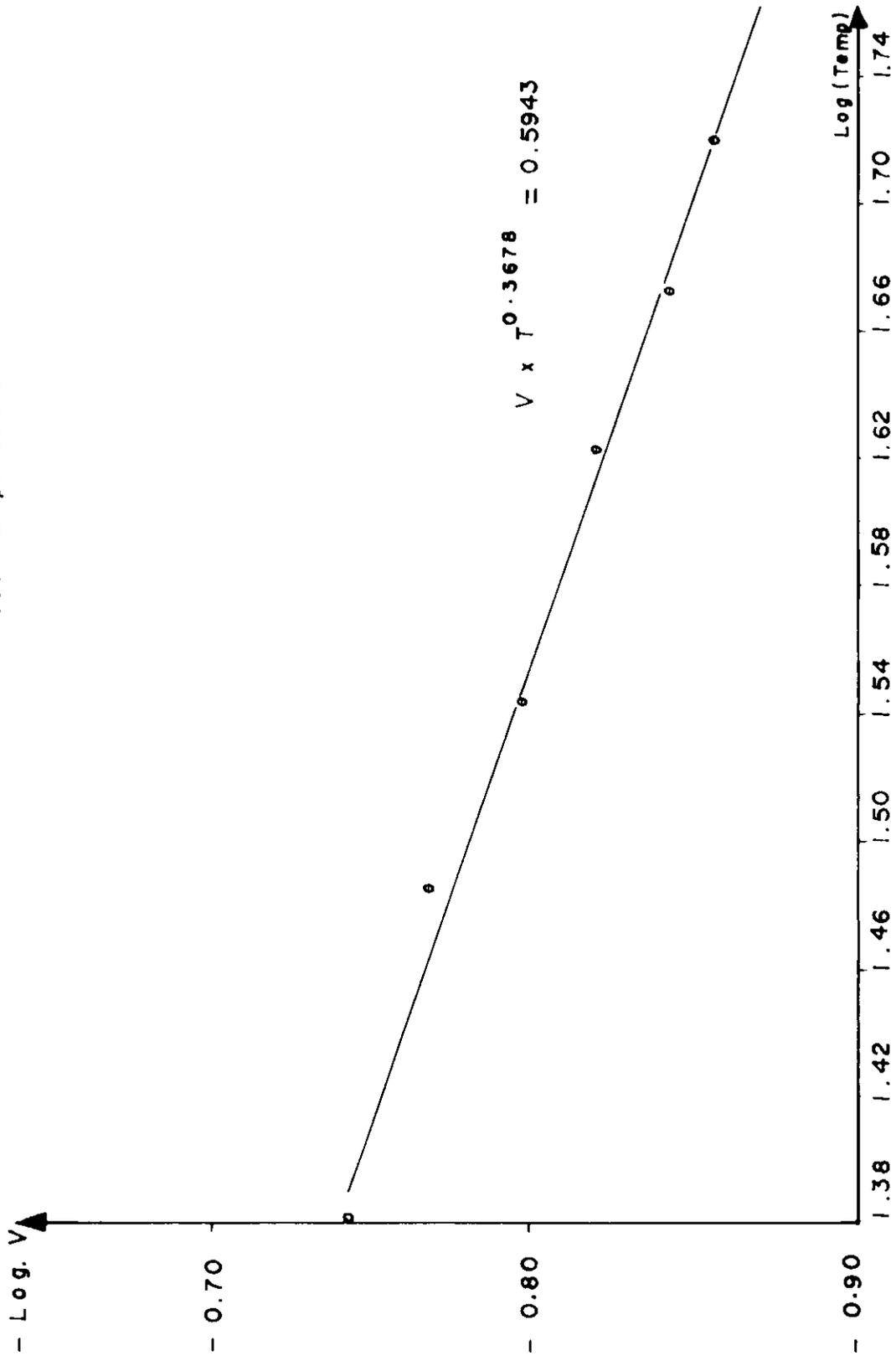


GRAFICO N°11

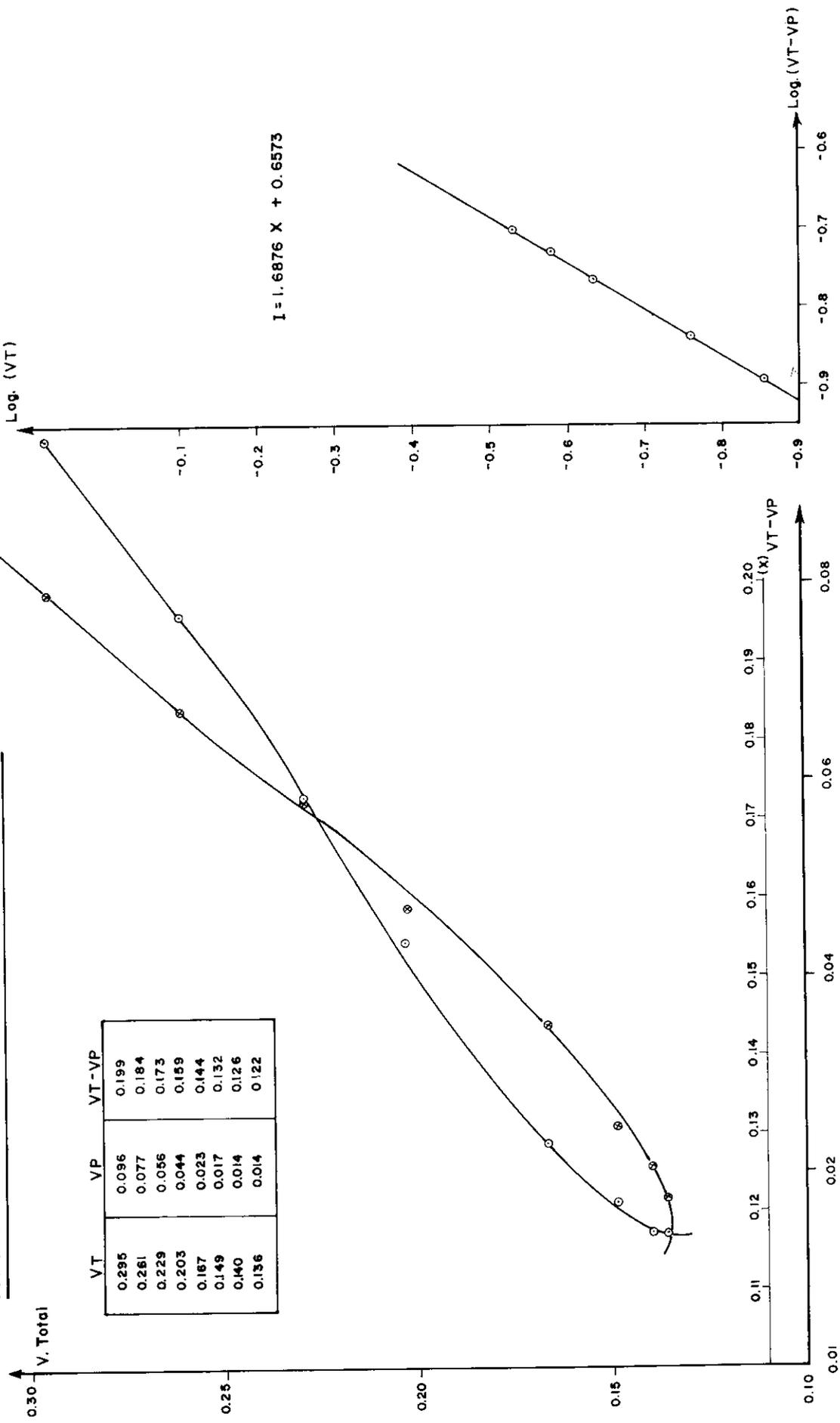
Curva: caída de voltaje debida al electrolito o (resistividad) vs. Temperatura.



CITEM

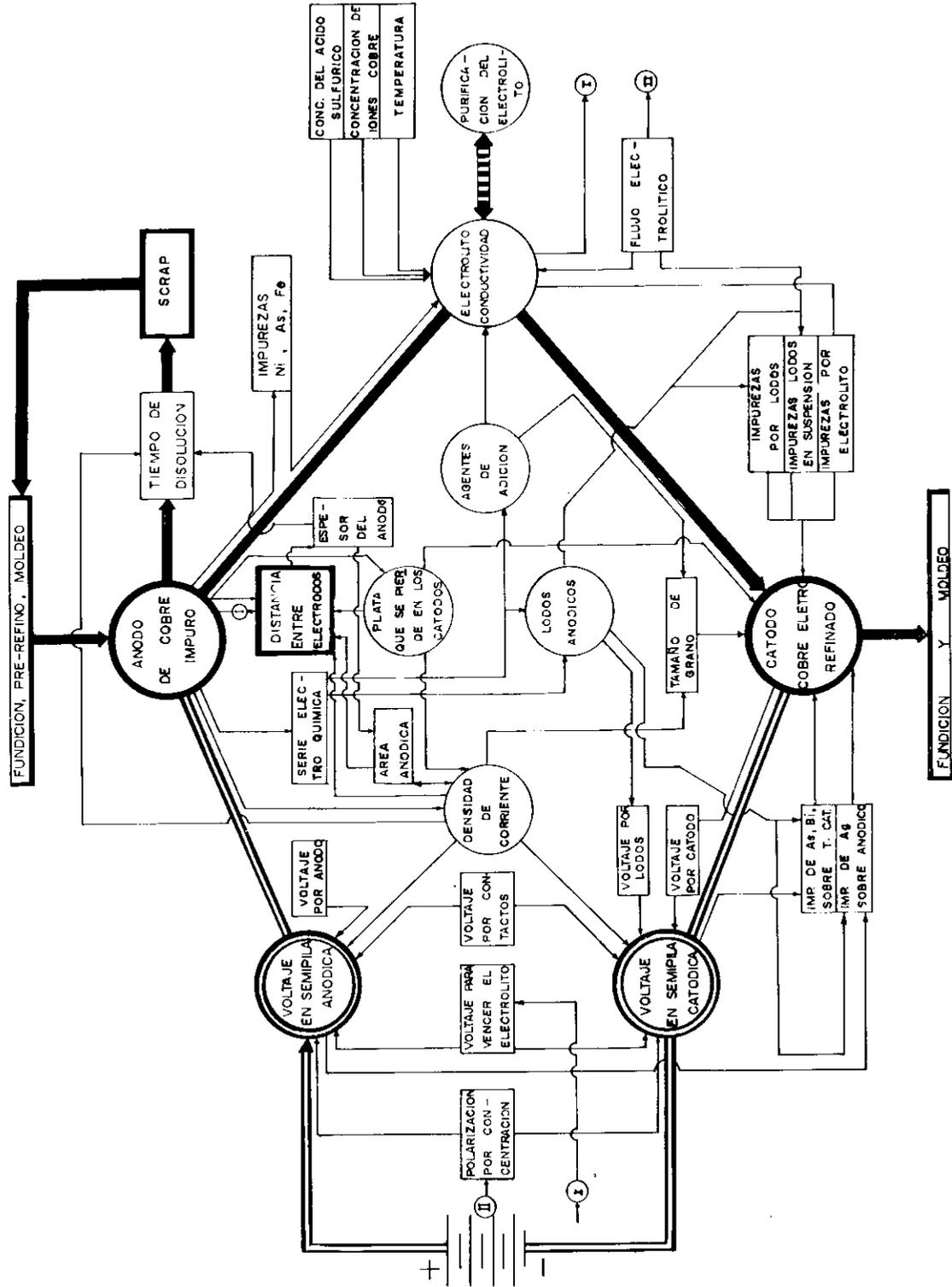
Gráfico N° 12

VOLTAJE TOTAL Vs VOLTAJE POR POLARIZACION CATORICA



CITEM

ESQUEMA DE LAS RELACIONES FUNDAMENTALES EN UN PROCESO DE ELECTRO-REFINACION DE COBRE



CITEM

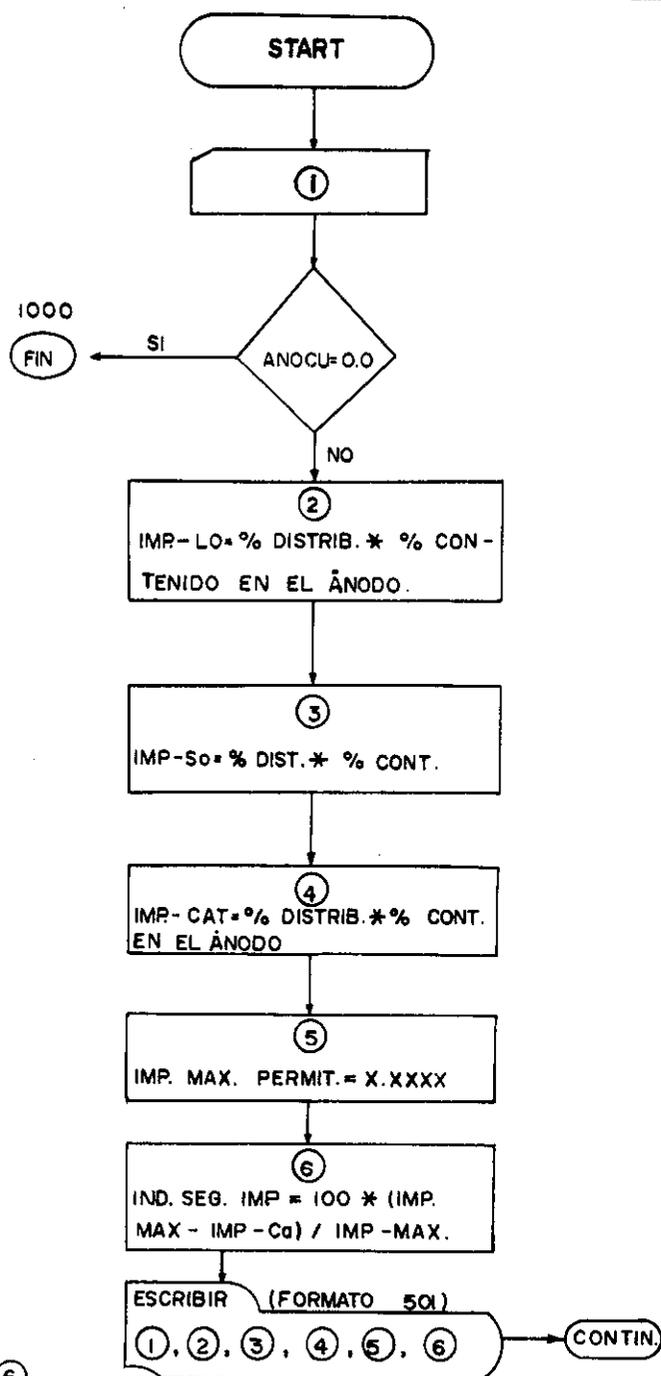


CITEM

ESQUEMA Nº 4

DIAGRAMA DE FLUJO: Nº 1

PROGRAMA A



① LEER LOS VALORES DE LAS IMPUREZAS DE UN ÁNODO DE Cu (%)

Su = XX.XXXXX  
 Ag = XXX.XXXXX O2/TC  
 Au = XX.XXXXX O2/TC  
 Ni = X.XXXXX  
 Fe = X.XXXXX  
 As = X.XXXXX  
 Sb = X.XXXXX  
 Te = X.XXXXX  
 Se = X.XXXXX  
 Bi = X.XXXXX  
 Pb = X.XXXXX  
 Co = X.XXXXX  
 Zn = X.XXXXX  
 S = X.XXXXX

② IMPUREZAS QUE VAN A LODOS.

Ag-Lo = 0.988 X Ag  
 Au-Lo = 0.991 X Au  
 Se-Lo = 0.980 X Se  
 Te-Lo = 0.980 X Te  
 Pb-Lo = 0.983 X Pb  
 Ni-Lo = 0.0385 X Ni  
 As-Lo = 0.247 X As  
 Sb-Lo = 0.578 X Sb  
 Fe-Lo = 0.004 X Fe

③ IMPUREZAS EN SOLUCION

Ni-So = 0.9495 X Ni  
 As-So = 0.738 X As  
 Sb-So = 0.404 X Sb  
 Fe-So = 0.990 X Fe

④ IMPUREZAS QUE VAN AL CÁTODO

Ag-Ca = 0.012 X Ag  
 Au-Ca = 0.009 X Au  
 Se-Ca = 0.020 X Se  
 Te-Ca = 0.020 X Te  
 Pb-Ca = 0.0055 X Pb  
 Ni-Ca = 0.0012 X Ni  
 As-Ca = 0.015 X As  
 Sb-Ca = 0.018 X Sb  
 Fe-Ca = 0.005 X Fe

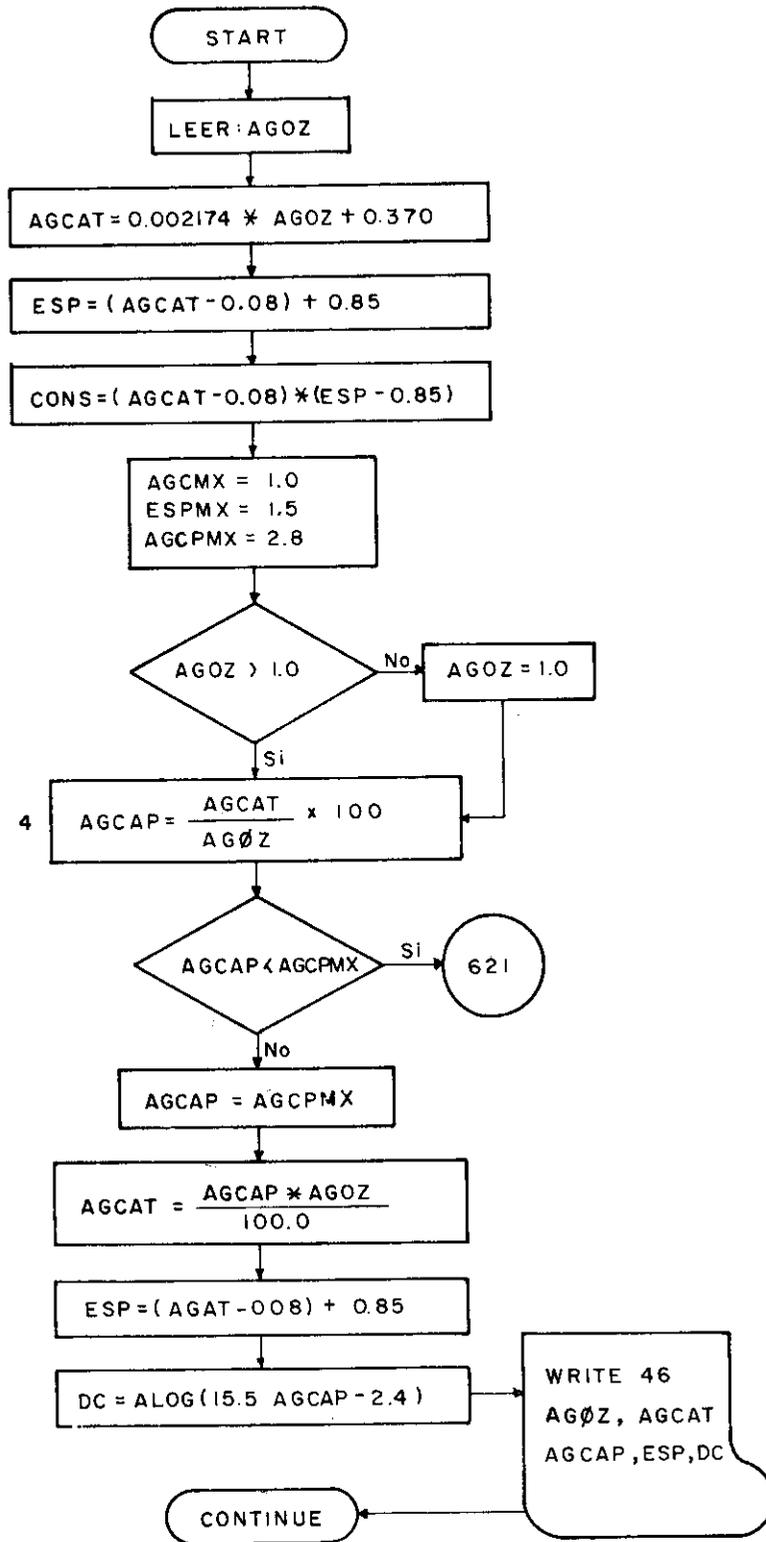
⑤ IMPUREZAS MAXIMAS PERMITIDAS EN EL CÁTODO (%)

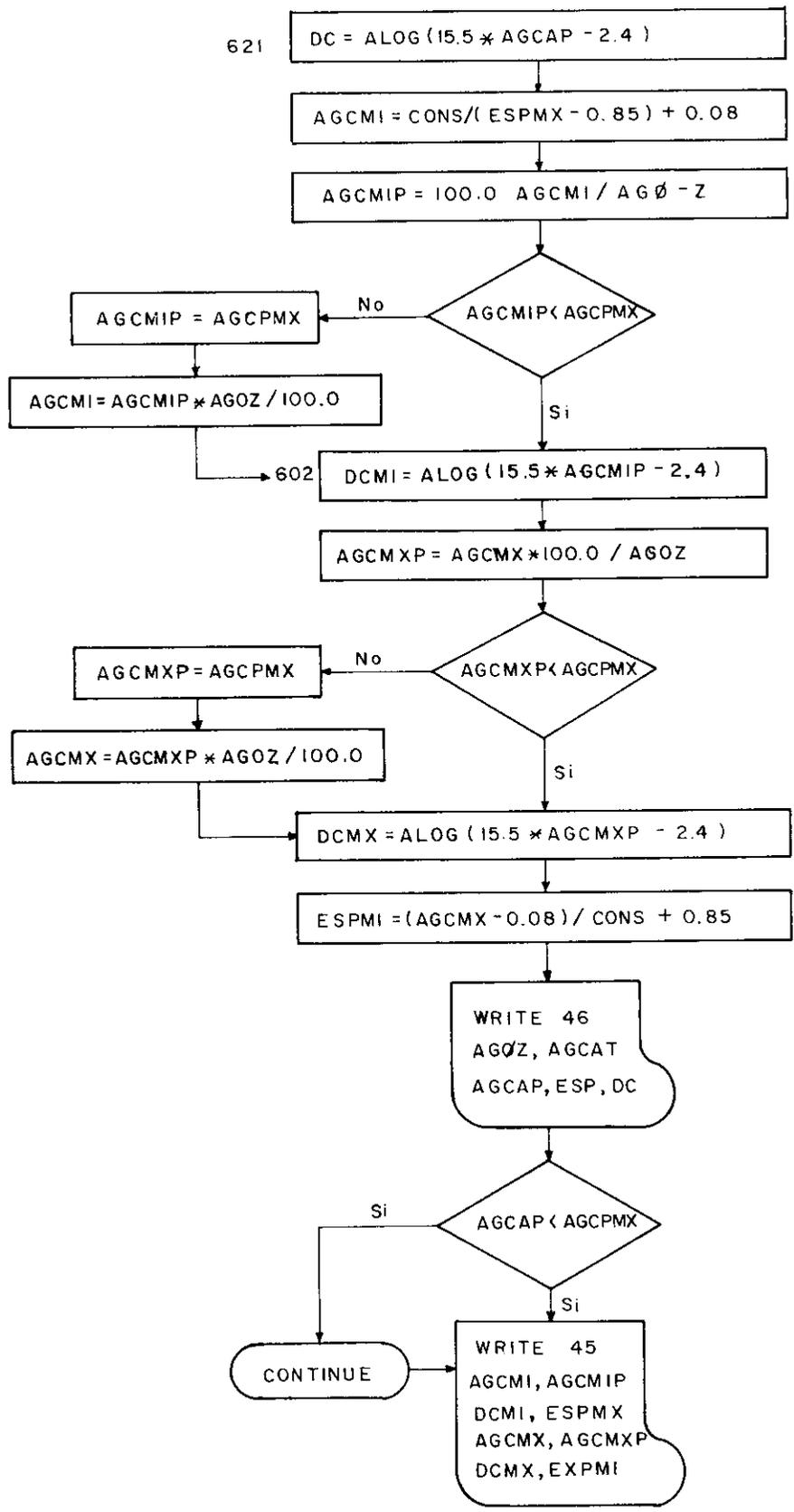
Ag - Ca MaX = 1.5 ONZ / Tc  
 Au - Ca MaX = 0.035 ONZ / Tc  
 Ni - Ca MaX = 0.0018  
 Fe - Ca MaX = 0.018  
 As - Ca MaX = 0.0015  
 Sb - Ca MaX = 0.0016  
 Te - Ca MaX = 0.0080  
 Se - Ca MaX = 0.0018  
 BL - Ca MaX = 0.0005  
 Pb - Ca MaX = 0.0015  
 Co - Ca MaX = 0.0045  
 Zn - Ca MaX = 0.0189

⑥ INDICE DE SEGURIDAD

Por seg - Ag = 100 X (Ag Mx - Ag Ca) / Ag Mx  
 Por seg - Au = 100 X (Au Mx - Au Ca) / Au Mx  
 Por seg - Ni = 100 X (Ni Mx - Ni Ca) / Ni Mx  
 Por seg - Fe = 100 X (Fe Mx - Fe Ca) / Fe Mx  
 Por seg - As = 100 X (As Mx - As Ca) / As Mx  
 Por seg - Sb = 100 X (Sb Mx - Sb Ca) / Sb Mx  
 Por seg - Te = 100 X (Te Mx - Te Ca) / Te Mx  
 Por seg - Se = 100 X (Se Mx - Se Ca) / Se Mx  
 Por seg - Pb = 100 X (Pb Mx - Pb Ca) / Pb Mx

**Esquema N° 4**  
**PROGRAMA B**  
**Diagrama N° 2**





621

DC = ALOG ( 15.5 \* AGCAP - 2.4 )

AGCMI = CONS / ( ESPMX - 0.85 ) + 0.08

AGCMIP = 100.0 \* AGCMI / AGØ - Z

AGCMIP < AGCPMX

No

AGCMIP = AGCPMX

Si

AGCMI = AGCMIP \* AGØZ / 100.0

602

DCMI = ALOG ( 15.5 \* AGCMIP - 2.4 )

AGCMXP = AGCMX \* 100.0 / AGØZ

AGCMXP < AGCPMX

No

AGCMXP = AGCPMX

Si

AGCMX = AGCMXP \* AGØZ / 100.0

DCMX = ALOG ( 15.5 \* AGCMXP - 2.4 )

ESPMI = (AGCMX - 0.08) / CONS + 0.85

WRITE 46  
AGØZ, AGCAT  
AGCAP, ESP, DC

AGCAP < AGCPMX

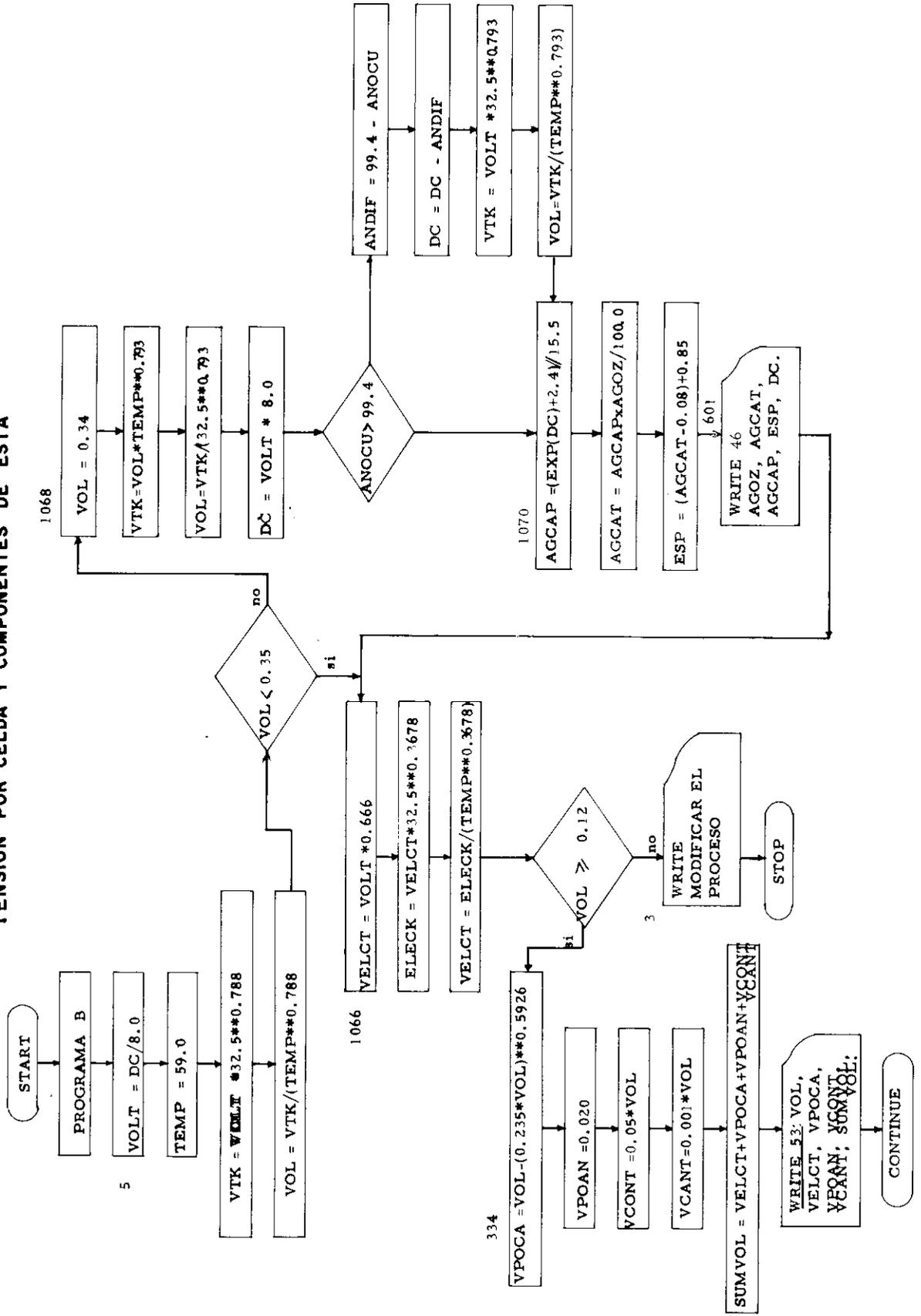
Si

CONTINUE

WRITE 45  
AGCMI, AGCMIP  
DCMI, ESPMX  
AGCMX, AGCMXP  
DCMX, EXPMI

CITEM

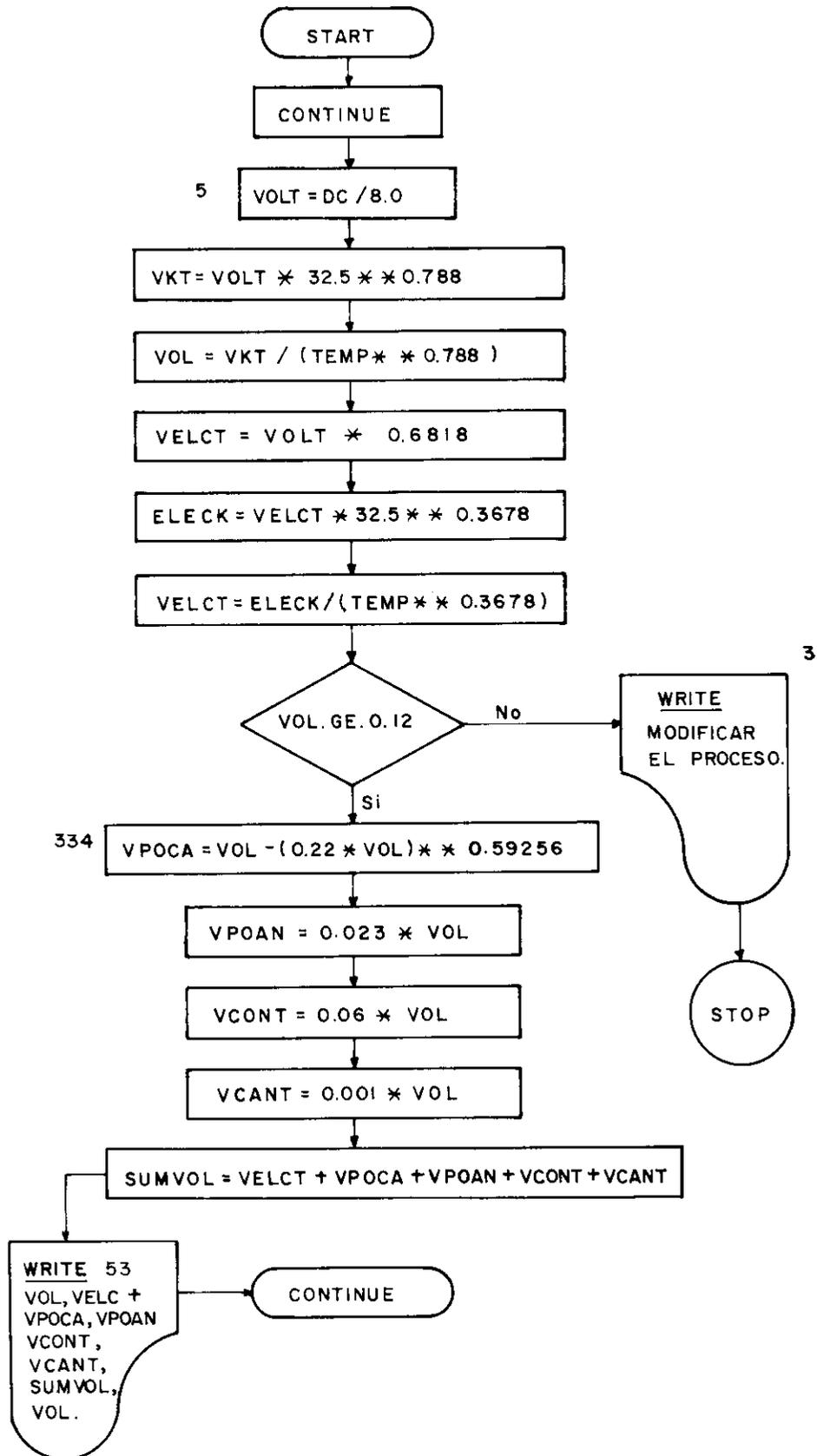
**Esquema N° 4**  
**DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROGRAMA C**  
**TENSION POR CELDA Y COMPONENTES DE ESTA**



CITEM

# Esquema N°7

## DIAGRAMA DE FLUJO PROGRAMA C: TENSION POR CELDA Y COMPONENTES DE ESTA



CITEM

0193445

IMPUREZAS DE UN ANODO DE COBRE ( % )  
 DISTRIBUCION DE IMPUREZAS  
 IMP MAX PERMIT  
 PORCENTAJE DE  
 EJEMPLOS DE FORMATOS  
 (Caso de NORD-DEUTSCHE AFFINERIE Hamburgo- Alemania)

LEADOS(S)	SUCESION	CATODOS	EN EL CATODO (%)	SEGURIDAD	No
ANODO = 98.799283					502
ARS 1 = 52.034433	32.527037/TC	0.3568	1.5900	02/TC	70.2123
ARS 2 = 0.203362	0.392337/TC	0.3081	0.0350	02/TC	76.7707
NIQUEL = 0.00	0.0	0.0	0.0018		100.0000
PLATA = 0.00	0.0	0.0	0.0180		100.0000
ARS 3 = 0.00	0.0	0.0	0.0015		100.0000
ANIL 1 = 0.00	0.0	0.0	0.0014		100.0000
TELUR = 0.00	0.0	0.0	0.0080		100.0000
SELEN = 0.00	0.0	0.0	0.0013		100.0000
BISMU = 0.00	0.0	0.0	0.0035		
PLUMBO = 0.00	0.0	0.0	0.0015		100.0000
CUBAL = 0.00	0.0	0.0	0.0040		
ZINC = 0.00	0.0	0.0	0.0180		
AZUFR = 0.00	0.0	0.0	0.0000		

CONTENIDO DE AG .. PROCESO .. PLATA QUE SE PIERDE .. ESPACIO ENTRE .. DENSIDAD DE  
 EN EL ANODO .. EN EL CATODO .. ELECTRODOS .. CORRIENTE  
 ANZ/TC .. ANZ/TC .. PULO .. AMP/3442

35.584	NORMAL	0.446	1.2543	1.21758	4.63553
	MINIMO	0.2379	0.8067	1.50000	2.31232
	MAXIMO	0.9992	2.8000	0.79700	5.71337

FORMATO N° 39  
 VOLTAJE TOTAL Y VOLTAJES COMPONENTES DE ESTE  
 VOLTAJE POR CELDA

CALDA DE TENSION POR RESISTIVIDAD DEL ELECTROLITO	0.19407
CALDA DE TENSION POR POLARIZACION CATORICA	0.05404
CALDA DE TENSION POR POLARIZACION ANODICA	0.00310
CALDA DE TENSION POR CONTACTOS METALICOS	0.01329
CALDA DE TENSION POR ELECTRODOS : ANODO-CATODO	0.00022
SUMATORIA DE VOLTAJES PARCIALES	0.26752

UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACION SUPERIOR DE CHICLA  
 CARACTERISTICA DEL ACIDO SULFURICO EN EL ELECTROLITO SEGUN EL % DE BISMUTO EN EL ANODO  
 PORCENTAJE DE BISMUTO TEMPERT.-DEL ELECTROL  
 GRAMOS/LITRO CONDUCTIVIDAD RESISTIVIDAD-CM

0.0	0.0	0.71700E 00
0.140039E-07	0.0	
0.0	0.0	
0.225481E 00	0.501445E 02	0.106253E 01
0.325481E 00		

