



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**Programa Académico de Ingeniería  
Geología MInera y Metalúrgica**

**"ESTUDIO TEORICO EXPERIMENTAL DE LOS  
FENOMENOS DE ELECTROREFINACION  
Y PURIFICACION DEL ELECTROLITO  
EN LA PRODUCCION DE COBRE"**

**TESIS**

**Para Optar el Título Profesional de:**

**INGENIERO METALURGISTA**

**HUMBERTO MOLERO CONTRERAS**

**Proyección-1975-1**

**Lima-Perú-1980**

**DEDICADO A:**

**MIS PADRES**

---

**MIS PROFESORES  
DEL DPTO. DE  
METALURGIA  
DE LA UNI**

**MI ESPOSA FLAMINIA**

**MI HIJO NAHUEL**

---

## PROGRAMA

### CAPITULO I

#### GENERALIDADES

- 1.1.-Finalidad del estudio ..... 1
- 1.2.-Estudio de la materia prima..... 2
- 1.3.-Procesos y operaciones preliminares en la  
obtención de cobre electrolítico.....3
- 1.4.-Cobertura del experimento-Resumen del trabajo. 6

### CAPITULO II

#### TEORIA DE LA REFINACION ELECTROLITICA DE COBRE

- 2.1.-Conducción de la electricidad en solu-  
ciones acuosas ..... 7
- 2.2.-Formación de los cationes y aniones..... 7
- 2.3.-Naturaleza de los cationes y aniones..... 8
- 2.4.-Físico química de la electrólisis ..... 9
- 2.5.-Relación de cambio de concentración en el  
catolito y anolito al paso de la corriente....12
- 2.6.-Movimiento de los aniones: absoluto y  
relativo.....13
- 2.7.-Número de transporte..... 14
  - 2.7.1.-Hidratación de los iones..... 15

### CAPITULO III

#### PROCESOS Y FENOMENOS QUE OCURREN EN LOS ELECTRODOS

- 3.1. Procesos de electrólisis con ánodos solubles  
é insolubles..... 18

3.1.1.- Las diferencias de potencial en la interface metal- solución,.....	18
3.1.2.- Potenciales de equilibrio serie electromotriz	
3.2.- Concentración - polarización Voltaje.....	24
3.2.1.- Concentración- Polarización .....	24
3.2.2.- Voltaje.....	25
3.2.3.- Formación de iones, $Cu^{+1}$ y $Cu^{+2}$ .....	26
3.3.- Polarización anódica - pasivación.....	29
3.3.1.- La disolución y deposición no uniforme del ánodo y cátodo.....	30
3.4.- Las impurezas en el ánodo y sus efectos en el proceso electrolitico .....	33
3.4.1.- Impurezas que conforman el primer grupo.....	34
3.4.2.- Impurezas que conforman el segundo grupo.....	35
3.4.3.- Impurezas que conforman el tercer grupo .....	37

## CAPITULO 1V

INGENIERIA DEL PROCESO DE ELECTRO REFINACION DE COBRE  
EXPRESIONES MATEMATICAS QUE RELACIONAN ALGUNOS PARA-  
METROS FUNDAMENTALES.

4.1.- Producción anual de la planta, para varias densidades de corriente.....	39
--	----

4.2.-	Relacion	para cálculo aproxima-	
		nado de la densidad de corriente econó-	
		nica.....	39
4.3.-	Determinación del área de la celdas y		
	las dimensiones de los electrodos.....		41
	4.3.1.- Disposición de los electrodos.....		44
4.4.-	Determinación teórica del periodo de		
	disolución del ánodo.....		46
4.5.-	Sistemas de conexión.....		48
	4.5.1.- análisis comparativa entre los		
	sistemas de conexión.....		50
4.6.-	Características de los electrodos:		
	ánodos y cátodos.....		51
4.7.-	Parte experimental; a nivel de labo-		
	ratorio.....		53
	4.7.1.- Materiales y equipo utilizados		
	en el experimento.....		53
	4.7.2.- Materia prima utilizado en		
	el experimento.....		56

**CAPITULO V**

**TECNOLOGIA DEL PROCESO DE ELECTRO REFINACIÓN DE COBRE.**

5.1.-	Variación de la concentración del		
	cobre é impurezas en el electrolito		
	durante la electrólisis .....		58

5.2.-	Influencia de la temperatura - relación entre la conductividad y la temperatura.....	61
5.3.-	Circulación del electrolito.....	64
5.3.1.-	Efectos de los aditivos sobre la calidad de los depósitos....	65
5.4.-	Procesos y operaciones en el tra- tamiento del electrolito impuro.....	67
5.4.1.-	Producción de sulfato de cobre.....	70
5.5.-	Celdas liberadoras.....	71
5.6.-	Fundamento Teórico de purificación del electrolito por electrowining.....	72
5.7.-	Procedimiento experimental seguido a nivel de laboratorio.....	75

## CAPITULO VI

### CALCULOS REALIZADOS EN EL EXPERIMENTO

6.1.-	Volúmen y flujo del electrolito.....	80
6.2.-	Cálculo Teórico de las deposiciones por celda .....	80
6.3.-	Cálculos de la cantidad de aditivos.....	83
6.4.-	Cálculo del voltaje de las celdas.....	84
6.5.-	Cálculo de consumo específico de energía.....	86

## CAPITULO VII

### RESULTADOS OBTENIDOS DEL EXPERIMENTO Y SU INTERPRETACION.

7.1.- Condiciones de trabajo.....	88
7.2.- Resultados de las pruebas de purificación .....	90
7.2.1.- Análisis y comentario de los resultados.....	93
7.3.- Composición del electrolito en las diferentes etapas del experimento y deposición cática.....	95
7.3.1.- Análisis y comentario .....	95
7.4.- Correlación de los parámetros principales su interpretación gráficos.....	105

## CAPITULO VIII

### UTILIZACION DEL NIQUEL OBTENIDO COMO SULFATO A PARTIR DE ELECTROLITO DECOMERIZADO.

INTRODUCCION.....	111
8.1.- Obtención del sulfato de níquel- efectos de impurezas é eliminación.....	111
8.2.- Sulfato de níquel .....	114
8.3.- Utilización .....	114

8.4.- Consideraciones de orden técnico para la instalación de un equipo de niquelado.....	115
8.5.- Tecnología de niquelado.....	115
8.5.1.- Niquelado electrolítico- objetivos.....	116
8.5.2.- Preparación de piezas .....	116
8.5.3.- Operación de niquelado.....	118
8.6.- Tipos de niquelado .....	120
8.7.- Equipos requeridos.....	120

CAPITULO IX

- Observaciones - recomendaciones-	
Conclusiones.....	122
- Bibliografía .....	



## INTRODUCCION

Siendo la actividad minero - metalúrgico , uno de los pilares de la economía del país y que a pesar de crisis y las bajas cotizaciones en los últimos años, representa uno de los principales aportantes en la captación de divisas con más de 51% y entre los metales que tienen incidencia en este rubro, es el cobre; en sus diferentes formas , como; minerales , concentrados, cobre refinado , cobre blistar y compuestos químicos; que en 1,977 representó el 22% de exportación total.

El cobre se encuentra en el Perú en yacimientos disseminados ó sea cobre porfíritico, yacimientos metasomáticos de contacto y yacimientos de veta.

Es en este contexto, pongo en consideración de los señores Ingenieros, miembros del jurado; la presente tesis . En vista de la importancia de este metal y en la perspectiva de un conocimiento de los principios y leyes que rigen el proceso de electrorefinación y tratamiento del electrolito gastado, a través de un trabajo de investigación a nivel de laboratorio.

En la medida en que se pueda conocer, científica y tecnológicamente el tratamiento y utilización de nuestros recursos mineros; dándole mayor valor agregado , innovando la transferencia técnica que recibimos de los países desarrollados y en este sentido se contribuirá a salir del colonialismo tecnológico y económico.

HUMBERTO MOLERO CONTRERAS

## CAPITULO I

### GENERALIDADES

#### 1.1.-Finalidad del estudio.

El presente trabajo denominado: ESTUDIO TEORICO EXPERIMENTAL DE LOS FENOMENOS DE ELECTROREFINACION Y PURIFICACION DEL ELECTROLITO EN LA PRODUCCION DE COBRE ; tiene dos finalidades:

- a.-Sustentar los principios y leyes que rigen el fenómeno de la electrólisis, aplicados específicamente en la electrorefinación del cobre, encuadrado en el contexto de procesos y operaciones, con un desarrollo sistemático.
- b.-La otra finalidad principal es al trabajo experimental a nivel de laboratorio; de la purificación del electrolito de las celdas liberadoras y que a su vez provienen de las celdas comerciales ; utilizando varias densidades de corriente , por el método de electrowinning. Con el objeto de determinar el comportamiento de las impurezas contenido en el electrolito impuro principalmente reducir el contenido de cobre, el electrolito utilizado han sido de las celdas liberadoras de la refinaria de Huaymanta-Oroya asimismo se ha ampliado haciendo referencia de

las celdas liberadoras de la refinería de Ilo.

### 1.2.- Estudio de la materia prima.

El cobre es obtenido de los minerales, los cuales contienen en forma de varios compuestos con otros elementos; principalmente a partir de los minerales sulfurados y oxidados. Muchos de los minerales contienen los sulfuros de varios metales y se denominan polimetálicos.

Los minerales de cobre, con frecuencia está asociado con elementos variados como impurezas (zinc plomo, níquel, antimonio, arsénico, bismuto, plata oro, selenio, telurio y otros). Ciertas impurezas como los metales nobles son obtenidos durante la refinación electrolítica, como lodo y el níquel es extraído en forma de sulfato.

Los principales materias primas para la producción de cobre, por procesos pirometalúrgicos son los minerales sulfurados, con contenidos de cobre que varía entre 0.8-7%. Asimismo se están desarrollando estudios para el tratamiento de minerales de cobre con contenidos de unos cuantos décimos por ciento, particularmente con el avance de la Hidrometalurgia. Concretamente las dos refinerías de cobre en el Perú; el Complejo Metalúrgico de la Oroya trata minerales sulfurados de varias minas,

mediante la fundición y refinación, asimismo sus derivados. En lo que respecta a la fundición de Ilo, que está a cargo de la Southern Perú Copper Corporation, trata concentrados de las minas explotados a tajo abierto: Toquepala y Guajone, obteniendo cobre blister. La refinación lo realiza Minero Perú en su planta de refinación electrolítica de Ilo.

### 1.3.-Operaciones y procesos preliminares en la obtención de cobre electrolítico.

Siendo la electrorefinación y fundamentalmente la purificación del electrolito, tema central del presente trabajo; se hará una referencia general de los procesos y operaciones que se realizan con la finalidad de obtener cobre electrolítico, ubicando de tal manera en el diagrama de flujo el tema motivo de estudio.

El esquema del proceso de tratamiento de minerales sulfurados de cobre es: concentración, tostación, fusión en hornos de reverbero, conversión, refinación pirometalúrgica, refinación electrolítica, que se sintetiza en la fig N° 1 y que se puede resumir en:

CONCENTRACION.-El propósito es separar el mineral

de valor económico, de la ganga. El método principal para la concentración del mineral de cobre es la flotación, que puede ser bulk (asociado a otro mineral), ó selectivo; dependiendo de la composición del mineral, basado en la reacción superficial y la mojabilidad de los mismos.

TOSTACION.-El concentrado puede ser fundido directamente ó ser sometido al proceso de tostación en la que se elimina parte de azufre en forma de  $SO_2$  y otras impurezas (arsénico, antimonio etc.) y también convierte parte del fierro en óxido, para la formación de escoria; en la operación siguiente de fusión, el dióxido de azufre eliminado es utilizado en la producción de ácido sulfúrico.

FUSION.-El mineral ó concentrado tostado ó una mezcla de ambos, además de la escoria de conversión, desperdicio de materiales obtenidos durante el maquinado de cobre más el fundente es cargado al horno de reverbero y es fundido con el calor de combustión del combustible (petróleo, carbón pulverizado ó gas).

En el horno de fusión la carga se separa en dos capas ó fases, por la diferencia de densidades. La capa pesada ó mata consiste de metal fundido de sulfuros, principalmente de  $Cu_2S$  y  $FeS$  y la fase menos pesada es la escoria, consistente de los

óxidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$ . El rango de la densidad de la mata es: 4.8-5.6 y de la escoria 3.3 - 3.5  $\text{gr/cm}^3$ . Parte del fierro pasa a la escoria en la forma de silicato ( $\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ).

CONVERSION.-La mata obtenida es procesada en los convertidores y el proceso es denominado conversión ó soplado de la mata. La mata de cobre fundido es cargado en el convertidor y el aire es soplado a través de la capa de mata, en presencia de cuarzo que actúa como fundente.

El proceso tiene lugar en dos etapas, el primero es la eliminación de fierro y azufre combinado, el segundo es la eliminación del azufre combinado con el cobre. El proceso es completamente autógeno dependiendo del calor generado de la reacción, obteniéndose el cobre bruto ó blister.

REFINACION.-El cobre blister, es sometido al proceso de refinación para eliminar las impurezas.

Existiendo dos métodos de refinación : pirometalúrgico y electrolítico. Con el proceso pirometalúrgico se obtiene cobre de bajo grado; asimismo las impurezas no son eliminadas completamente y consite en las siguientes operaciones:

- Fusión del cobre blister.
- Oxidación de las impurezas, excepto los metales nobles; utilizando el oxígeno del aire que se

inyecta a través de la masa fundida mediante tuberías.

- Reducción del cobre oxidado en la operación anterior, con introducción de troncos de eucalipto ó agentes reductores.
- Moldeado del cobre para ánodos.

Como ya se dijo los procesos y operaciones descritos está plasmado en el esquema (fig 1).

En lo que respecta a la refinación electrolítica, en los siguientes capítulos se desarrollará con amplitud.

#### 1.4.- Cobertura del experimento. Resumen del trabajo.

Con la investigación experimental se trata de concatenar la teoría y la práctica; de tal modo plantear alternativas y soluciones en función de los resultados. Es en tal sentido que el presente trabajo experimental de la purificación del electrolito, que ha circulado las celdas comerciales pasando a las celdas liberadoras y en el cual; se han ido acumulando alta concentración de cobre é impurezas, producto de la disolución del ánodo (cobre blister) requiere un replanteamiento, en el sistema de circulación en las celdas liberadoras.

Concretamente si ubicamos en la fig N°1, la materia del experimento; corresponde al electrolito impuro, que es uno de los productos de la refina-



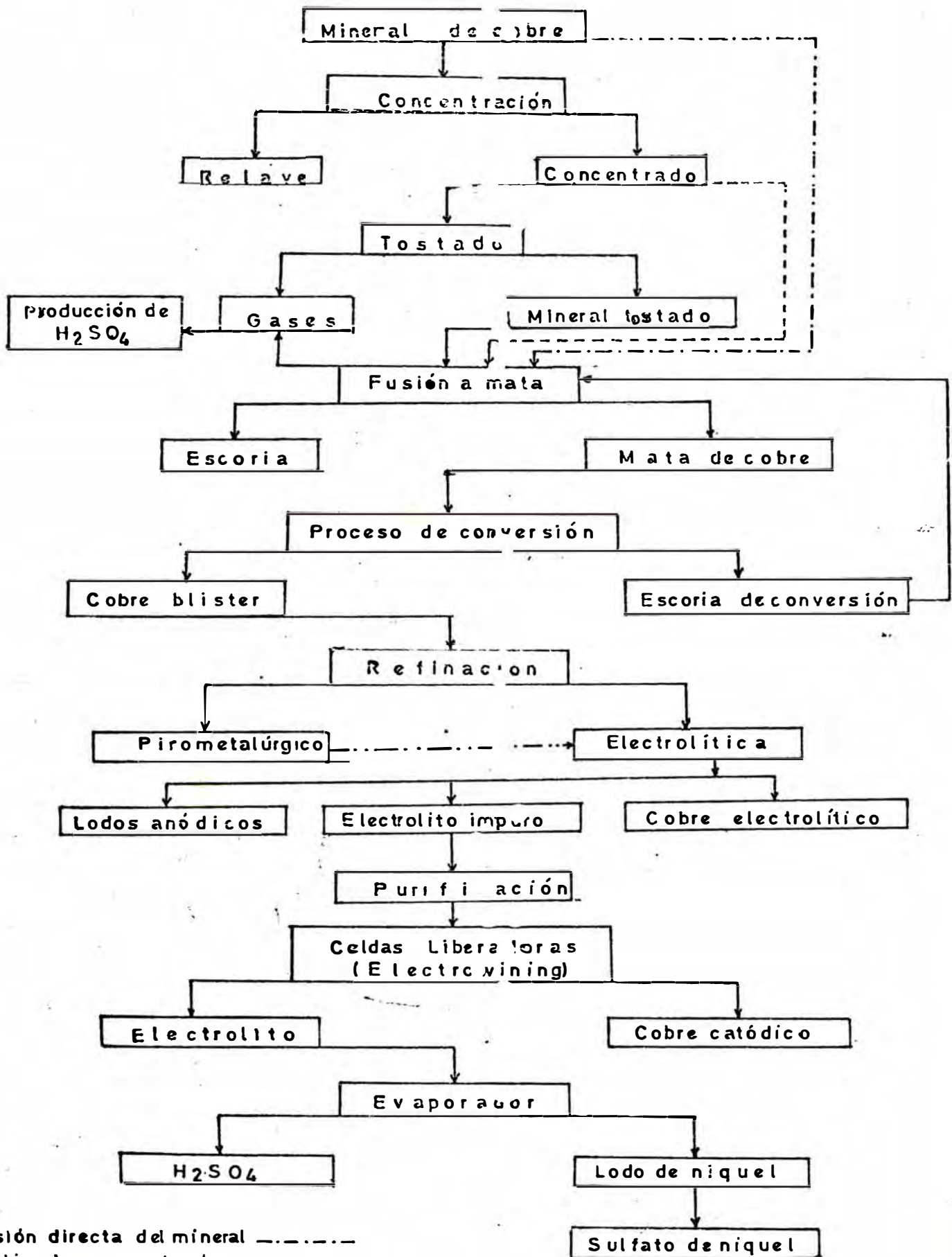
ción electrolítica de cobre. Esta materia que es tratado en las celdas liberadoras, descubriendo el electrolito por electrowining y tiene una incidencia en el depósito catódico, recuperación del ácido y obtención de subproductos (sulfato de níquel) del electrolito decoperizado.

Siendo una de las conclusiones importantes, la conveniencia de utilizar el sistema de circulación en CASCADA, en las celdas de purificación.

Siendo el resumen de la tesis, en lo que respecta a contenido, lo siguiente: En los capítulos II y III se trata de la teoría de la refinación electrolítica, procesos y fenómenos que ocurren en los electrodos; durante la electrorefinación del cobre en la que, en forma sistemática se sustenta la parte teórica.

En el capítulo IV, se refiere a la ingeniería del proceso; en el que se ha planteado diversas relaciones para cálculos ó determinación de los parámetros principales del proceso de electrorefinación, además en el punto 4.7 se detalla los materiales y equipos utilizados en el experimento. En el capítulo V trata la tecnología del proceso y el procedimiento seguido a nivel de laboratorio, de la investigación. Capítulo VII, se plantea la posibilidad de utilizar el sulfato de níquel, partiendo del electrolito decoperizado.

# PRODUCCION DE COBRE POR PROCESOS PIROMETALURGICOS " REFINACION



fusión directa del mineral .....  
 fusión de concentrado  
 sin tostación .....  
 refinación pirometalúrgico y  
 electrolítico .....

FIG Nº1

## CAPITULO II

### TEORIA DE LA REFINACION ELECTROLITICA DEL COBRE

#### 2.1.--Conducción de la electricidad en soluciones acuosas.

Las soluciones acuosas de muchas sustancias conducen electricidad, como:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  etc. La conductividad eléctrica de los electrolitos (conductores de segunda clase) es debido a la presencia y migración de los iones en la solución. Las partículas cargadas positivamente (cationes) están directamente bajo la influencia del potencial eléctrico alrededor del cátodo, donde se deposita; y las partículas cargadas negativamente (aniones) se mueven alrededor del ánodo, considerándose convencionalmente el movimiento de la corriente eléctrica del polo positivo al negativo. La denotación del catión es por el símbolo químico con signo (+) y del anión con signo (-), seguido por un número representando el número de cargas.

#### 2.2.--Formación de los cationes y aniones.

La formación de cationes y aniones es explicado por la disociación de sus componentes en la solu-

ción, que es la disociación electrolítica. Las moléculas de sustancias diferentes; bajo idénticas condiciones tienen diferentes grados de disociación electrolítica. Las moléculas de sustancias no disociadas completamente se explica por este hecho asimismo la diferencia en las conductividades eléctricas de varios electrolitos y la cantidad de iones en el electrolito.

El grado de disociación depende de la concentración de la sustancia y de la temperatura de la solución; pero si aumenta la temperatura de la solución y disminuye la concentración, el grado de disociación aumenta. Así tenemos el grado de disociación de algunas sustancias en una solución decinormal (0.1 N) y a 18°C, expresado en % :

Acido clorhídrico HCl	:	92
Acido nítrico HNO <sub>3</sub>	:	92
Acido sulfúrico H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	:	58
Hidróxido de sodio NaOH	.	89
Hidróxido de potasio KOH	:	89
Sulfato de cobre CuSO <sub>4</sub>	:	40
Sulfato de Zinc ZnSO <sub>4</sub>	:	40

Los iones formados en una solución, llevan una cantidad equivalente de cargas positivas y negativas.

### 2.3.-Naturaleza de los cationes y aniones.

Los cationes son usualmente metales é hidrógeno y los aniones no metales ó radicales aniónicos. El número de cargas corresponde a la valencia química de los átomos ó de sus grupos ó radicales. Por ejemplo el cobre es un metal rojo y el ión  $Cu^{+2}$  da una coloración azul a la solución, y el potasio en solución reacciona violentamente con el agua, en cambio el  $K^{+1}$  es inerte en el agua; del mismo modo el cloro es un gas venenoso con un olor picante y los iones  $Cl^{-}$  son inertes con el agua y no tiene olor.

El  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , en solución acuosa forman grupos cargados negativamente del ácido residual de sulfato de cobre ( $SO_4^{-2}$ ) y cargado positivamente iones cobre ( $Cu^{+2}$ ).

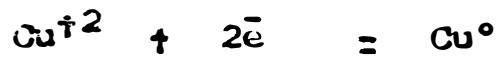
### 2.4.-Físico química de la electrólisis.

#### 2.4.1.-Fenómenos que ocurren en un electrolito cuando es conectado a una fuente de corriente eléctrica continua.

Quando los electrodos son conectados a una fuente de corriente eléctrica y sumergido en un electrolito, se lleva a cabo una reas

*electro*  
ción química entre la electricidad y los iones de la sustancia disuelta y tiene lugar de acuerdo a las leyes de Faraday; ocurriendo durante la electrólisis de cobre, los fenómenos siguientes:

a.- Los electrones que vienen de la fuente de corriente al cátodo, neutraliza los iones cobre:



b.- Los iones de la carga negativa del residuo ácido de sulfato de cobre  $\text{SO}_4^{-2}$  se desplaza alrededor del ánodo pero no es descargado. El cobre del ánodo se disuelve a la forma de  $\text{Cu}^{+2}$ . Esto es explicado por el hecho de que la disolución de cobre tiene un potencial más negativo que la descarga de  $\text{SO}_4^{-2}$ .

2.4.2.- Concepto de la constante de Faraday y la cantidad de sustancia liberada ó disuelta al paso de la corriente.

Faraday estableció una relación cuantitativa entre energía eléctrica y cambios químicos. Los metales que llevan la corriente eléctrica en la solución, conducen de diferentes modos; algunos ánodos disueltos como

el cobre, la plata y otros no disueltos como el platino; sirven como conductores de electricidad del circuito externo a la solución, mientras los productos de los electrolitos son liberados de éste.

Faraday determinó que cuando varias sustancias están disueltas ó son liberados de los electrodos depende de la cantidad de electricidad que pasa a través de la celda electrolítica.

En consecuencia, la cantidad de 96,500 coulombios que es consumido en la disolución ó liberación de un equivalente gramo de una sustancia, se denomina constante de Faraday, así ; un coulombio de electricidad libera:

1.0097 gr. de hidrógeno

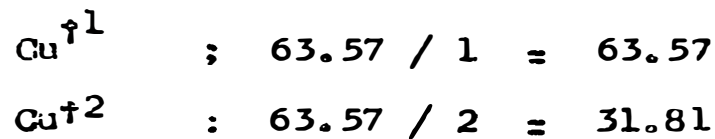
7.9997 gr. de oxígeno

27.923 gr. de fierro.

Por lo que la cantidad de sustancia liberada ó disuelta bajo la influencia de un amperio -segundo, se denomina equivalente electroquímico. De acuerdo a la ley de Faraday, las masas de iones reactantes con idéntica cantidad de electricidad; está relacionado a otro, como equivalente iónico. El equivalente gramo de un átomo ó grupo de átomos

es peso de la sustancia que reacciona con 1.0097 gr. de hidrógeno ó reemplaza igual peso de hidrógeno en la combinación.

Un electrón reacciona con un ión hidrógeno, y  $5.5 \times 10^{-4}$  grs. de electrones reacciona con 1.0097 grs. de hidrógeno. Por lo tanto el equivalente gramo de un ión es el peso de la sustancia en gramos, el cual reacciona con  $5.5 \times 10^{-4}$  grs. de electrones; así el equivalente gramo de iones-cobre, tiene el siguiente valor:



También las leyes de Faraday expresa la ley de constantes y proporciones múltiples para procesos donde la electricidad toma parte.

En la práctica, cálculos equivalentes electroquímicos de metales ; expresado como gramos del metal liberado ó disuelto.

Durante la electrólisis de cobre, al paso de un amperio-hora de corriente eléctrica a través de la solución, resulta en la liberación de de:

$$63.57 / (2 \times 26.81) = 1.1864 \text{ grs. de cobre.}$$

## 2.5.-Relación de cambio de concentración en el catolito



y anolito al paso de la corriente.

Durante el paso de la corriente eléctrica existe un cambio en la concentración de la sustancia, la concentración de los iones aumenta en el ánodo y decrece en el cátodo. De acuerdo a las leyes de Faraday los iones son depositados y formados en cantidades equivalentes; por consiguiente, si un cierto número de aniones son liberados, el mismo número de cationes son descargados al mismo tiempo y como resultado la concentración de la solución será la misma, tanto en el ánodo y cátodo; pero esta aseveración teórica contradice los resultados experimentales por lo que debe asumirse que los diferentes iones se movilizan a diferentes valores:

$$\Delta C_c / \Delta C_a = (C_o - C_c) / (C_o - C_a) = V_a / V_c$$

Donde:

$\Delta C_c$ : Cambio en la concentración de la sustancia en el catolito (capa de solución adyacente al cátodo).

$\Delta C_a$ : Cambio en la concentración de la sustancia disuelta en el anolito (capa de solución adyacente al ánodo).

$C_o$ : Concentración inicial de la solución.

$C_c$  y  $C_a$ : Concentración del catolito y anolito.

$V_c$  y  $V_a$  ; Son las velocidades iónicas.

## 2.6.-Movimiento de los iones: absoluto y relativo.

Cuando los iones se mueven alrededor de los electrodos, chocan con las moléculas del solvente y los cambios de concentración en las capas adyacentes de los electrodos son inversamente proporcionales a las velocidades individuales de los iones y la trayectoria seguida es en forma de zig-zag ; por esta razón la relación de migración de los iones disminuye en la dirección de las líneas de fuerza.

El movimiento absoluto de un ión ( $U_i$ ) es la velocidad del ión ( cm/seg. ) cuando la gradiente de potencial es 1 voltio/cm., la velocidad absoluta del ión es determinado por:

$$U_i = Z_i \times F / ( N_o \times R_i )$$

Donde:

$U_i$ : Velocidad absoluta del ión.

$F$ : Constante de Faraday.

$N_o$ : Número de Avogadro.

$R_i$ : Factor de proporcionalidad.

El movimiento relativo del ión es igual al movimiento absoluto multiplicado por la constante de Faraday ( $F$ ).

$$I_i = Z_i \times F^2 / N_o \times R_i = F \times U_i$$

$I_i$  : Movimiento relativo del ión. Esta cantidad es denominado conductividad iónica. Las conductividades iónicas  $I_c$  é  $I_a$  dependen de la concentración y temperatura de la solución.

### 2.7.-Número de transporte.

El concepto de número de transporte fué introducido por Hittorf, quién investigó la electrólisis en solución de nitrato de plata ( $AgNO_3$ ) entre un cátodo de plata y un ánodo de plata. Los resultados de estas investigaciones hicieron posible comprender el desarrollo de variaciones de concentraciones en el catolito y anolito.

Este concepto relaciona la proporción de la corriente eléctrica transportada por el ión en la solución.

El número de transporte del anión en la solución  $n_a$ , es determinado por la relación de la movilidad del ión  $v_a$  a la suma de las movilidades del anión y el catión  $v_c$  : expresado por:

$$n_a = v_a / ( v_a + v_c )$$

Cuando  $n_a$  , es la parte de la corriente transportada por el anión, el número de transporte del catión es:

$$\underline{nc} = \underline{vc} / ( \underline{va} + \underline{vc} ) = 1 - \underline{na}$$

Así la relación  $na + nc = 1$  ; es constante. El número de transporte de los diferentes iones están estrechamente relacionados con la conductividad eléctrica de los iones y esta conductividad a su véz depende del grado de disociación de la sustancia y de la velocidad de los iones. en la tabla N° 1 se muestra el número de transporte de algunos aniones.

#### 2.7.1.-La hidratación de los iones.

En soluciones, diferentes iones son hidratados; reteniendo diferentes cantidades de moléculas de agua, dependiendo de la naturaleza compleja de estos iones. Así, la molécula de sulfato de cobre retiene 5 moléculas de agua ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ), el sulfato de níquel ( $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ ), el sulfato de zinc ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) retienen 7 moléculas de agua. Así los diferentes números de transporte y velocidades iónicas son explicados por las diferencias en la masa de los compuestos y el número de moléculas de agua de hidratación.

T A B L A N. 1  
NUMEROS DE TRANSPORTE DE ANIONES EN SOLUCION ACUOSA A DIFERENTES  
CONCENTRACIONES Y A 18 °C.

SUSTANCIA	NUMEROS DE TRANSPORTE					
	0.02 N.	0.05 N.	0.1 N.	0.2 N.	0.5 N.	1.0 N.
Na OH.	-	0.81	0.82	0.82	0.82	0.825
KOH	-	-	0.735	0.736	0.738	0.740
N Cl.	0.605	0.608	0.611	0.620	0.623	0.637
K Cl.	0.504	0.505	0.506	0.506	0.510	0.515
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.175	0.175	0.172	0.175	0.175	0.175
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.610	0.617	-	0.630	-	-
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.508	0.510	-	0.515	-	-
Cu SO <sub>4</sub>	0.625	0.625	0.627	0.643	0.672	0.696
HNO <sub>3</sub>	0.165	0.160	-	-	-	-
KNO <sub>3</sub> (25 °C)	0.4913	0.4907	0.4897	0.4880	-	0.4870
Ag NO <sub>3</sub>	0.526	0.526	0.526	0.522	0.510	0.500
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	0.39	0.40	0.41	0.435	0.434
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	0.52	0.53	0.53	0.54	0.548

### CAPITULO III

#### PROCESOS Y FENOMENOS QUE OCURREN EN LOS ELECTRODOS

##### 3.1.-Procesos de electrólisis con ánodos solubles y ánodos insolubles.

Los procesos que tienen lugar en los ánodos y cátodos, inmerso en un electrolito bajo la influencia de la corriente eléctrica; pueden ocurrir en electrodos solubles ó insolubles, como: platino, grafito, aluminio, aleaciones de plomo y otros.

La utilización de ánodos solubles ó insolubles, depende de las condiciones del proceso.

Estos procesos van acompañados por reacciones químicas, formando moléculas de gases (hidrógeno) y depositando átomos en los cátodos; los productos de la electrólisis reaccionan con el electrolito, la oxidación del ión  $SO_4^{2-}$  entrega oxígeno; el cual es liberado en el ánodo y el ión  $OH^-$  descarga de acuerdo a la reacción:



En consecuencia hay reacciones de reducción y oxidación .

##### 3.1.1.-Las diferencias de potencial en la interfase metal - solución.

La red cristalina de un metal está formado

de cationes, ocupando puntos definidos en la red; cuando una placa de metal es sumergido en agua, los cationes de su superficie son removidos bajo la influencia de las moléculas polares del agua y pasa al medio acuoso. La solución, el cual está en proximidad directa a la placa es cargado positivamente y lo mismo la placa de metal es cargado negativamente; entonces una liberación en exceso de electrones es producido en el metal, como el resultado de la transferencia de cationes en el medio acuoso. La placa de metal cargado negativamente atrae los cationes cargados positivamente del agua y por esta razón puede ser posible la migración de los cationes desde la solución al metal.

#### Dirección de migración.

Las direcciones de las migraciones de los iones es determinado por la relación de  $U_m$  y  $U_s$ . Donde:

$U_m$  : energía requerida para remover un cation desde la red cristalina a la solución.

$U_s$  : energía requerida para trasladar un

cación desde la solución a la superficie del metal.

Si:  $U_m > U_s$ , el electrodo es cargado positivamente y la solución cargada negativamente aquí se forma una doble capa eléctrica, en la interface del metal y la solución; creándose una diferencia de potencial el cual tiende hacer retornar los cationes, pasando de la solución al metal.

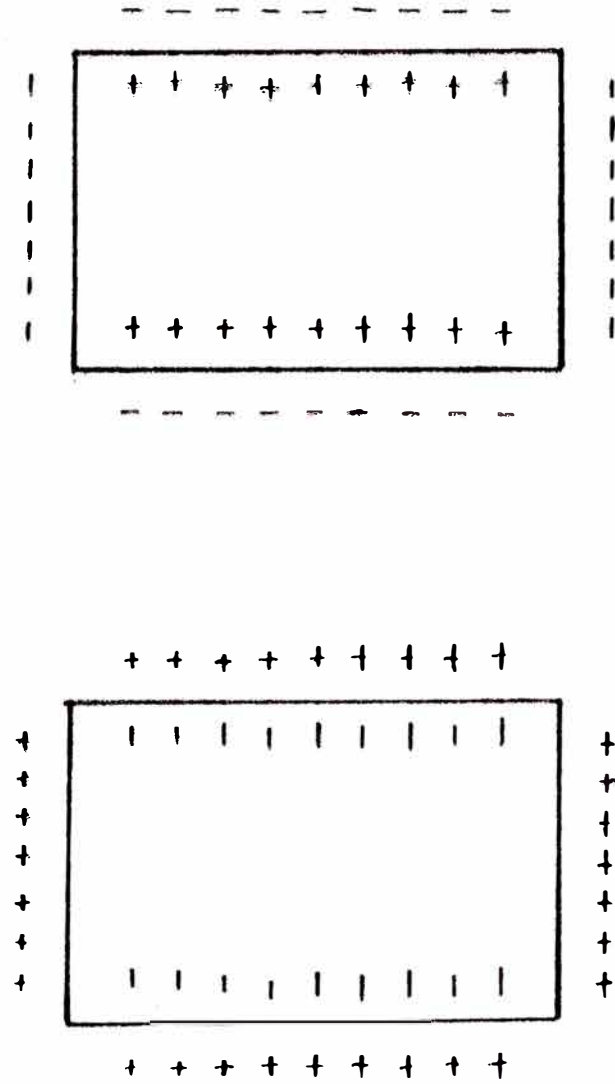
Si:  $U_m < U_s$ , la solución es cargada positivamente. En este caso los cationes primero empiezan a pasar a la solución y la diferencia de potencial origina de nuevo la dirección del equilibrio entre el metal y la solución .

La disolución del metal ó deposición de los cationes en la placa del metal puede continuar, si el exceso de electrones que cede el metal, es simultáneo con el paso de los iones a la solución; neutralizándose la carga positiva debido a la deposición de cationes sobre el metal, por los electrones que llegan a la placa; según el esquema representado en la fig. N° 2.



FIG Nº 2

Esquemas que representa la formación de la doble  
capa eléctrica



$$U_m < U_s$$

$$U_m > U_s$$

### 3.1.2.-Potenciales de equilibrio - Serie electro- motriz.

Es posible seleccionar pares galvénicos de electrodos y crear una diferencia de potencial con flujo eléctrico.

Descargando en orden los cationes liberados para lo cual es necesario aplicar un potencial externo, lo que permitirá vencer la diferencia de potencial en la interface metal-solución.

Para comparar los potenciales de descomposición de los iones de varios elementos; los potenciales de cada uno de ellos es determinado bajo las mismas condiciones, la misma temperatura y concentración iónica semejantes en la solución. Estos potenciales se denominan potenciales estandar, que puede ser de oxidación ó reducción; teniendo el mismo valor numérico pero de signos contrarios.

Para determinar el potencial de un metal es necesario medir la diferencia de potencial originado cuando el metal está en contacto con un electrodo estándar, que tenga potencial constante. El electrodo normal de hidrógeno, es convencionalmente tomado como

cero, es utilizado como electrodo estándar. Los metales pueden ser ubicados en orden creciente de sus potenciales; medidos con referencia al electrodo normal de hidrógeno y que se denomina serie electromotriz. Los potenciales estándar son determinados experimentalmente para la mayoría de los metales, pero para algunos como los alcalinos son calculados teóricamente.

Los metales en la serie electromotriz están divididos en dos grupos, de acuerdo a sus potenciales estándar de reducción:

A- Aquellos menos electropositivos que el hidrógeno, incluyen los metales; los cuales están sumergidos en soluciones conteniendo sus iones, los potenciales de reducción de éstos tienen signo (-).

B- Aquellos más electropositivos que el hidrógeno. Estos metales forman el polo positivo, llevando sus potenciales signo (+).

A partir de los potenciales estándar es posible determinar la fuerza electromotriz de cualquier celda, consistente en dos metales sumergidos en soluciones de sus sales con igual concentración.

TABLA N° 2

POTENCIAL ESTANDAR DE ALGUNOS ELECTRODOS

Electrodo	Reacción electrodo (cátodo)	Potencial voltio
Ca	$\text{Ca}^{+2} + 2e$	Ca -2.76
Na	$\text{Na}^{+1} + e$	Na -2.71
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2e$	Ni -0.25
Mn	$\text{Mn}^{+2} + 2e$	Mn -1.10
Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2e$	Zn -0.76
Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2e$	Fe -0.44
Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2e$	Pb - 0.13
H2	$2\text{H}^{+1} + 2e$	H2 0.00
Sb	$\text{Sb}^{+3} + 3e$	Sb +0.20
As	$\text{As}^{+3} + 3e$	As +0.30
Cu	$\text{Cu}^{+2} + 2e$	Cu +0.34
Cu	$\text{Cu}^{+1} + e$	Cu +0.52
Ag	$\text{Ag}^{+1} + e$	Ag +0.80
O2	$4\text{H}^{+1} + 4e + \text{O}_2$	$2\text{H}_2\text{O}$ +1.23
Au	$\text{Au}^{+3} + 3e$	Au +1.29
Cl2	$\text{Cl}_2 + e$	$2\text{Cl}^{-1}$ +1.36
Au	$\text{Au}^{+1} + e$	Au +1.50

### 3.2.-Concentración - Polarización Voltaje.

La polarización es el cambio en la diferencia de potencial en la interface, metal-solución; bajo la influencia del paso de la corriente, comparado con el valor de equilibrio; en ausencia de corriente.

Durante la electrólisis la polarización requiere un incremento en el voltaje, aplicado exteriormente. La causa de la polarización es la formación de una celda galvánica. Ya que el verdadero potencial de descarga de iones es grande, que el valor absoluto del potencial de equilibrio de un elemento dado. Esto es explicado por la polarización siendo necesario aplicar para la electrólisis un potencial  $E$ , que debe ser mayor cuantitativamente que el potencial estándar  $E_0$ .

#### 3.2.1.-Concentración - Polarización.

Es debido al cambio de concentración de los iones en el electrodo. Concentración polarización, siempre acompaña a los procesos de electrólisis ya que cuando pasa la corriente eléctrica, existe variación en la concentración de los iones cerca a las superficies del ánodo y cátodo.

La disminución de los iones en la capa adyacente al cátodo, es parcialmente compensado por la formación de nuevos iones mediante la disociación de las moléculas.

Durante la electrólisis de cobre, el proceso anódico de la disolución del cobre y el proceso catódico de deposición, son completamente reversibles. Por lo tanto las energías de la disolución del metal y la deposición son iguales, pero de signo contrario.

La concentración por polarización puede ser reducido agitando el electrolito.

### 3.2.2.-Voltaje.

Durante la electrólisis de una sal de un metal, con electrodos del mismo metal; la energía de disolución es igual a la energía de deposición con signos opuestos y el gasto total de energía en el proceso, asimismo la diferencia en los potenciales es igual a cero.

Pero en la práctica, existe un número de resistencias al paso de la corriente durante la electrólisis y es necesario aplicar una fuente de energía, exterior; para

ve ncer:

a.- Polarización anódica y catódica.

b.- La resistencia óhmica del electrolito entre los electrodos.

c.- La resistencia de los electrodos, el lo do anódico y los contactos.

3.2.3.- Formación de los iones:  $Cu^{+1}$  y  $Cu^{+2}$ .

En una solución de sulfato de cobre acidificada, se forman iones de cobre con dos valencias:  $Cu^{+1}$  y  $Cu^{+2}$ . En presencia de cobre, el proceso de formación de iones monovalentes es limitado por el equilibrio:



Siendo la concentración de  $Cu^{+1}$  considerablemente bajo, en relación al de  $Cu^{+2}$ .

Una solución de  $CuSO_4$  saturado con  $Cu_2SO_4$  deposita cobre metálico al enfriarse.

Los potenciales de las reacciones electroquímicas en la formación de  $Cu^{+1}$  y  $Cu^{+2}$  en soluciones de concentración normal es:

$$e_1 ( Cu/Cu^{+1} ) = + 0.52 \text{ voltios}$$

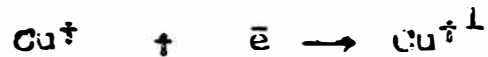
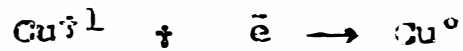
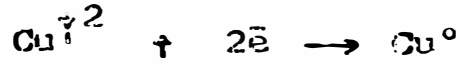
$$e ( Cu/Cu^{+2} ) = + 0.34 \text{ voltios}$$

$$e_2 ( Cu^{+1}/Cu^{+2} ) = + 0.17 \text{ voltios}$$

Durante el equilibrio en una solución de  $CuSO_4$  con  $Cu_2SO_4$ ; los potenciales de todas las reacciones son idénticas é igual a:

† 0.316 voltios.

En este equilibrio, durante la electrólisis son posibles en el cátodo los siguientes procesos:



Pero durante la electrólisis, el equilibrio puede ser detenido por los siguientes motivos:

a.-Al aumentar la temperatura, la concentración de  $\text{Cu}^{+1}$  disminuye más allá del límite correspondiente al equilibrio.

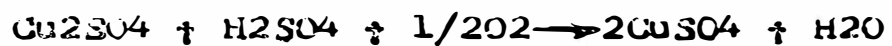


Ya que la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[\text{Cu}^{+1}]^2}{[\text{Cu}^{+2}]} \text{ disminuye.}$$

b.-El ión  $\text{Cu}^{+1}$  desaparecerá por los siguientes motivos:

-Oxidación de los iones de cobre monovalente en solución ácida:



-Hidrólisis en solución neutra:

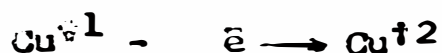
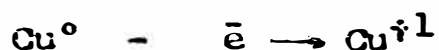
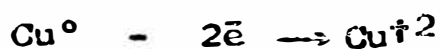


Estas dos últimas reacciones son indeseables, ya que la disminución en la concentración de óxido cuproso conduce a rom



per el equilibrio. Para que no exista demasiado formación de cobre monovalente, la temperatura del electrolito debe ser controlado.

En el ánodo son posibles las siguientes reacciones electroquímicas:



Si la concentración de los iones  $\text{Cu}^{\text{t}1}$  disminuye, el equilibrio es restablecido por la segunda reacción ; teniendo como resultado, que la disolución del cobre en el ánodo excede la migración de  $\text{Cu}^{\text{t}1}$  al cátodo, siendo una de las razones para que e el enriquecimiento constante de la solución en cobre y la disminución en el contenido de ácido sulfúrico.

Motivando que más  $\text{Cu}_2\text{SO}_4$  se forme en el ánodo, que lo que correspondería al equilibrio y descomponiéndose de acuerdo a:



Obteniéndose finos cristales de cobre metálico, que es depositado al fondo del baño conjuntamente con el lodo.

### 3.3.- Polarización anódica- Pasivación de los ánodos

El proceso anódico es la disolución del ánodo, en la refinación electrolítica del cobre; este proceso involucra la disolución del ánodo de cobre a catiónicas. En el proceso industrial la disolución no es de todo el ánodo, debido a un mal contacto y aumento de la resistencia eléctrica. Por otro lado, el contenido de oxígeno en el cobre anódico lo hace más friable ó poroso su estructura.

En consecuencia, el proceso es complicado por el hecho de que el cobre forma iones de dos valencias y durante la polarización anódica los metales con los cuales es capaz de ceder iones, con diferentes valencias; conduce como aleaciones de metales con diferentes potenciales.

Como se sabe, los ánodos tratados no es cobre puro, ya que es una aleación con otros metales; aunque las cantidades de éstos es generalmente pequeña, como impurezas; actuando del siguiente modo:

A altas densidades de corriente, sobre todo metales con potenciales más positivos se disuelven, otro factor que afecta significativamente, aparte de la densidad de corriente, es la composición del electrolito.

El consumo de la corriente, durante la electrólisis es en la disolución del metal y parte en la descarga de los aniones y en el periodo de éste proceso; el oxígeno es formado como un resultado de la descarga de los aniones. En estos casos el ánodo no se disuelve del todo y la corriente eléctrica es consumida casi en su totalidad en la descarga de los aniones, fenómeno que se denomina pasividad y que es característica de los metales ya que un mismo metal en estado de pasivación puede ser reactivado bajo ciertas condiciones, siendo uno de ellos la composición química de los ánodos. Cuando los ánodos contienen elementos, como impurezas del grupo del platino; estos ánodos muestran pasividad a densidades de corriente alrededor de  $200 \text{ amp/m}^2$  ó mayor; del mismo modo un alto contenido de sulfato de níquel en el electrolito contribuye a aumentar el efecto de la pasivación.

### 3.3.1.-La disolución y deposición no uniforme del ánodo y cátodo.

Es debido fundamentalmente a la pasividad de secciones individuales durante la electrólisis del ánodo, la que produce la disolución no uniforme de aquél. Por otro la-

do referente a la disolución no uniforme en el cátodo influye los siguientes factores:

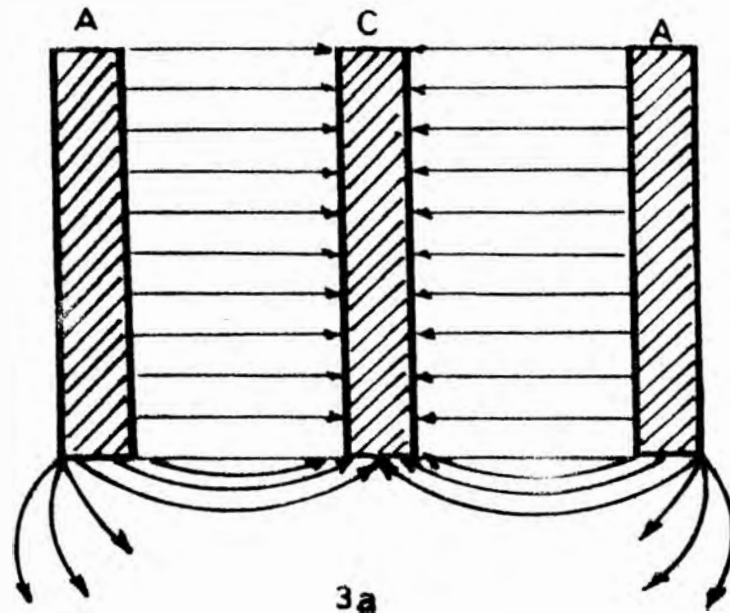
- La concentración de las líneas del campo eléctrico.
- La concentración no uniforme de  $\text{CuSO}_4$ .
- La temperatura.

La resistencia óhmica no uniforme.

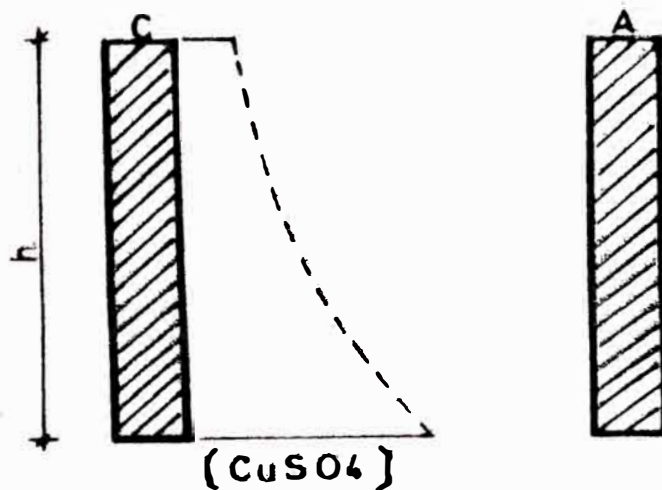
Así:

- La concentración de las líneas de fuerza depende de la resistencia que ofrece el electrolito en varias secciones del baño, como también la distancia entre las secciones individuales: ánodo-cátodo y el número de las líneas de campo que llegan por unidad de superficie al cátodo, por que se depositará más cobre en los bordes entonces para una deposición más uniforme se requiere una distribución más uniforme de las líneas de campo y que el cátodo sea un poco más grande que el ánodo, las líneas de campo se representa en la figura N° 3a.
- La concentración de  $\text{CuSO}_4$  no es uniforme a lo largo de la sección vertical del baño; donde en la parte superior de esta sección, la concentración de  $\text{CuSO}_4$  es más

FIG 3



La dirección de las líneas de campo  
en el electrolito



La variación en la concentración de  $\text{CuSO}_4$  en  
el cátodo con la altura del baño (h)

A : ánodo  
C : cátodo

3b

baja que en la parte inferior ( fig 3b). Por lo tanto difiere la conductividad eléctrica del electrolito, siendo la resistencia óhmica del electrolito, entre el ánodo y cátodo mayor en la parte superior que en la inferior. Como un resultado de la distribución no uniforme; más cobre se depositará en la parte baja del cátodo.

En lo que respecta a la temperatura del electrolito, es un poco más alto en las capas bajas por lo que es conveniente mantener una circulación permanente, en lo posible sin perturbación de los lodos anódicos.

Como consecuencia de los factores mencionados, la deposición catódica es caracterizado por los granos de cristales y por la fuerza de unión entre ellos. Los granos de los cristales depende de la relación de cristalización central y el crecimiento de estos cristales; estas cantidades son inversamente proporcionales, por ejm. con igual densidad de corriente estas relaciones son diferentes para metales diferentes; sin embargo en todos los metales la relación

de formación de la cristalización aumenta con el incremento de la densidad de corriente y el crecimiento de cada cristal es retardado.

El cobre pertenece a los metales donde la razón de formación de la cristalización es comparativamente bajo, por lo tanto debe ser aumentado la densidad de corriente; de cualquier modo, un aumento en la densidad de corriente es útil sobre un cierto límite.

Por otro lado, si la temperatura es demasiado alta; la razón de formación de la cristalización central disminuye y el crecimiento de los cristales aumenta, el cual conduce a un empobrecimiento en la estructura del depósito.

### 3.4.-Las impurezas en el ánodo y sus efectos en el proceso electrolítico.

Los ánodos contienen pequeñas cantidades de varias impurezas, la acumulación de éstos puede ocasionar serias complicaciones en el proceso de electrólisis; pudiendo ser divididos en tres grupos, de acuerdo a su comportamiento en el proceso:

### 3.4.1. - Las impurezas que conforman el primer grupo.

son metales los cuales son más electronegativos que el cobre y pasan completamente a la solución, está conformado por el níquel, zinc, cobalto, y el fierro. Al pasar a la solución y no depositarse en el cátodo, estos metales gradualmente se acumulan en el electrolito. Algunas veces pequeñas cantidades de fierro y níquel del orden de 0,001-0.005 % aparecen en el cátodo esto es explicado por el hecho que los sulfatos de fierro y níquel remanente pueden estar en forma de inclusiones en los poros y cavidades intercristalinas

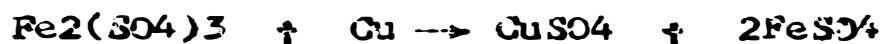
El níquel, fierro y zinc contenidos en el electrolito no afectan relativamente la composición de los cátodos pero puede dar motivo a efectos desfavorables en la electrólisis de cobre.

Fero también es conocido que la solubilidad de sales de algunos metales en soluciones acuosas ácidas son limitadas y la solubilidad de cada sal es reducida por la presencia de otros sales; si el electrolito



contiene una amplia cantidad de sulfato de níquel, fierro y zinc; la solubilidad de sulfato de cobre disminuye pudiendo saturarse la solución con sulfato de cobre, formando cristales. En consecuencia la concentración de los iones cobre en la capa del electrolito adyacente al cátodo puede disminuir; con desprendimiento de hidrógeno y redisolución del cátodo, lo que traerá consigo la disminución de la eficiencia de corriente.

Bajo ciertas condiciones el sulfato férrico puede disolver el cátodo de cobre;



Esta reacción también reduce la eficiencia de corriente.

En la práctica es necesario que el electrolito contenga pequeña cantidad de los metales del primer grupo

#### 3.4.2.- Impurezas que contiene el segundo grupo.

Son metales, los cuales son más electropositivos que el cobre e incluye: oro, plata selenio, telurio, Metales que no se disuelven en el electrolito como plomo estaño y otros; también compuestos activos de cobre

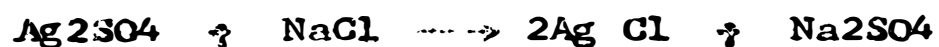
electroquímicamente débiles como los telururos ( $\text{Cu}_2\text{Te}$ ) selenuros ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), sulfuro ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y óxidos ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ); casi todos los metales y compuestos de este segundo grupo pasan a los lodos anódicos.

Pero el óxido cuproso parte es disuelto por la reacción:



por reacción el ácido sulfúrico del electrolito, el plomo forma una pequeña cantidad de  $\text{PbSO}_4$  (soluble) y el estaño forma ácido metastánico soluble:  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ .

Cuando los ánodos contienen una cantidad de plata; algo de estos puede pasar a la solución en forma de  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Preveniendo esto, la plata acumulada en el electrolito se precipita en el lodo; añadiendo el ión  $\text{Cl}$ , que actúa:



El cloruro de plata es formado como un resultado de las reacciones separadas en el lodo.

El oro no se disuelve en el electrolito y se depositará completamente en el lodo. En la práctica siempre se depositará tanto el oro y la plata en el orden de los cienmi-

lésigo por ciento, que también es explic-  
ble por la inclusión de partículas de lodo  
en la superficie del cátodo, principalmen-  
te durante alguna perturbación de los lodos.

### 3.4.3.- Impurezas que conforman el tercer grupo.

Este grupo consta las impurezas, que tiene  
potenciales similares que el cobre y com-  
prende; antimonio, arsénico y bismuto.

Estas impurezas son los más dañinos, pues-  
to que pasan rápidamente a la solución, des-  
pués de la disolución en el ánodo y en tal  
grado permanecen en la solución y pueden  
ser depositados en el cátodo juntamente con  
el cobre; cuando existe alta concentración  
de estos elementos, baja concentración de  
los iones cobre o alta densidad de corriente.

La presencia de pequeñas cantidades de ar-  
sénico, antimonio y bismuto en el cátodo de  
cobre reduce las propiedades principales,  
como: conductividad eléctrica, ductibilidad,  
maleabilidad.

El arsénico en el electrolito se presenta  
en la forma de  $AsO_4^{-3}$ . Cuando el electrolit-  
to no contiene antimonio y bismuto, el ar-  
sénico no tiene efecto apreciable en el

proceso de electrólisis, pero si están presente, el arsénico puede formar compuestos insolubles con estos elementos, como:

$\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_3$  y  $\text{Sb AsO}_4$ ; los cuales se separan del electrolito en la forma de partículas finas que forman lodos flotantes.

Estos lodos se adhieren a los cátodos y contaminan a éstos. El antimonio disuelto en la forma de ión  $\text{Sb}^{+3}$ , la solubilidad del cual es muy bajo alrededor de 1.1 gr/lt.

Parte del antimonio es oxidado a  $\text{Sb}^{+5}$ , el cual bajo la hidrólisis forma granos finos como,  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ , los cuales se juntan con las partículas de los lodos anódicos.

El ánodo de cobre, generalmente contiene pequeña cantidad de bismuto; estos pasan a la solución; pero en pequeñas proporciones del mismo modo en combinación con el arsénico pasa al lodo, como  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ .

CAPITULO IV

EXPRESIONES MATEMATICAS QUE RELACIONAN ALGUNOS PARA  
METROS FUNDAMENTALES EN LA ELECTROREFINACION DEL  
COBRE

4.1.- Producción anual de la planta, para varias densi-  
dades de corriente.

uno de los métodos para determinar la densidad de corriente económica, es comprar los costos de cátodos de cobre obtenido con varias densidades de corriente.

La capacidad productiva anual de la planta es calculado para varias densidades de corriente, utilizando la expresión:

$$P = (1.0393 \cdot N \cdot Dc \cdot A \cdot n \cdot M) / 10^6$$

Donde:

P: la producción anual de cátodos de cobre (ton.)

N: Número de celdas en la planta.

Dc: Densidad de corriente catódica (amp/m<sup>2</sup>).

A: Area total de los cátodos en la celda (m<sup>2</sup>).

n: eficiencia de corriente (%).

M: Vida de las máquinas de las celdas (%).

4.2.- Relación para cálculo aproximado de la densidad de  
corriente económica y los factores que inciden.

Teniendo en cuenta que los costos de la planta y

los equipos utilizados, deben ser recuperados en los costos del cobre procesado. Una parte del total de gastos del capital deben ser considerados anualmente en la forma de depreciación de costos; en donde los costos de depreciación disminuye con el incremento de la densidad de corriente.

Cada planta utiliza la densidad de corriente, el cual debe ser mas favorables de sus condiciones específicas:

Para el cálculo general aproximado del uso de densidad de corriente económica,  $Dec$ , es de acuerdo a la ecuación de Avaev - Gaev:

$$Dec = \sqrt{\frac{10 (ap_1 + ap_2) + 10 (b + c)p_3}{(r K^2 + qv) Ph}}$$

DONDE:

$$Q = (MAG b_1 + NAub_2) / 100$$

En que:

$a$  : El costo total de  $1 m^3$  de celda sin electro-lito y electrodo.

$p_1$ : El porcentaje de deducción para la depreciación de las celdas.

$p_2$ : El porcentaje de depreciación en el costo de la nave.

$p_3$ : el porcentaje efectivo deseado, de la utili-

zación de capital circulante incluyendo en los costos del electrolito y electrodos.

- b ; El costo de  $1 \text{ m}^3$  de electrolito como suma del costo de cobre y el ácido sulfúrico.
- c : El costo de cobre en los electrodos en  $1 \text{ m}^3$  de celda.
- r : La resistencia de un  $\text{m}^3$  de celda
- R : El costo de un Kw-h de electricidad.
- f : Area de cátodo,  $\text{m}^2$  por  $\text{m}^3$  de celda .
- h . El numero de horas trabajadas por año.
- q : La cantidad de cobre depositado por 1 amp-hr.
- M : El costo de un kg. de plata.
- Ag: El contenido de plata en un kg. de ánodo.
- Au: El contenido de oro en un kg. de ánodo
- N : Costo de un kg. de oro.
- b1: La tangente del ángulo sobre la curva, para las pérdidas de plata.
- b2: La tangente del ángulo sobre la curva para las pérdidas de oro.

#### 4.3.-Determinación del área de la celda y las dimensiones de los electrodos.

La celda de electrólisis es un tanque rectangular, tanto el ancho como la profundidad son determinados por las dimensiones de los ánodos y cátodos. El diseño de la celda debe cumplir lo siguiente:

- a.- Debe ser suficientemente fuerte.
- b.- La superficie interna debe ser resistente al ácido y no ser susceptible a la acción del electrolito.
- c.- La longitud debe permitir la más efectiva utilización de la planta de electrólisis, de la grúa y equipos de circulación.
- d.- Debe tener un buen aislante eléctrico de la celda y de tierra.

El armazón de la celda es construido de madera concreto reforzado, en este caso revestidos de plomo antimonial ó cloruro de polivinilo.

Las dimensiones de la celda son determinados por los siguientes cálculos:

De acuerdo al número y tamaño de los cátodos, a la resistencia de la corriente y la densidad de corriente.

El área total de los cátodos es determinado por la ecuación:

$$A = I / Dc$$

A : Area total de los cátodos ( m<sup>2</sup>).

I : Intensidad de corriente ( Amperio)

Dc: Densidad de corriente( basado en los datos de cálculo económico) Amp/ m<sup>2</sup>.

Las dimensiones de los cátodos ( ancho y longitud) son elegidos y el número de ánodos es calculado



por medio de la expresión :

$$n = A / 2ab$$

Donde:

n ; Número de ánodos

A : Area total(m<sup>2</sup>).

a y b; ancho y largo de los ánodos.

El número de cátodos es n + 1

La longitud de la celda depende del número de electrodos y de la distancia entre ellos, siendo el número de electrodos diferentes , para diferentes plantas; asimismo el ancho y la profundidad de las celdas depende del tamaño de los electrodos. El ancho de la celda debe ser 120-140 mm más grande que el ancho de los cátodos.

La profundidad del baño debe ser tal que el espacio entre los bordes de la base del electrodo y la base del baño sea suficiente para la deposición del lodo sin ser perturbado, generalmente esta distancia varía de 180-200mm.

Uno de los factores determinantes en la elección de las dimensiones de la celda es la escala de producción, cuando más alta es la capacidad de la planta, las dimensiones de la celda serán más grandes; por supuesto dentro de ciertos límites. Asimismo deben tener relación , las dimensiones de las celdas con la potencia y resistencia de

de las grúas puentes.

Es necesario hacer notar que los factores de densidad de corriente, el tiempo de utilización de las máquinas para varias densidades de corriente deberán ser tomados de varias experiencias.

Por comparación los datos de los cálculos en los costos de los cátodos de cobre, depositados para varias densidades de corriente; es posible llegar a los siguientes conclusiones:

a.- Los gastos de la planta y trabajos realizados por tonelada de cobre, disminuye con el incremento de la densidad de corriente; ya que la capacidad productiva de la planta aumenta y estos gastos varían poco.

b.- Cuando se utiliza densidades de corriente baja; la productividad de cada celda es baja.

#### 4.3.1. Disposición de los electrodos.

De acuerdo a los contactos entre las celdas adyacentes, existen dos formas:

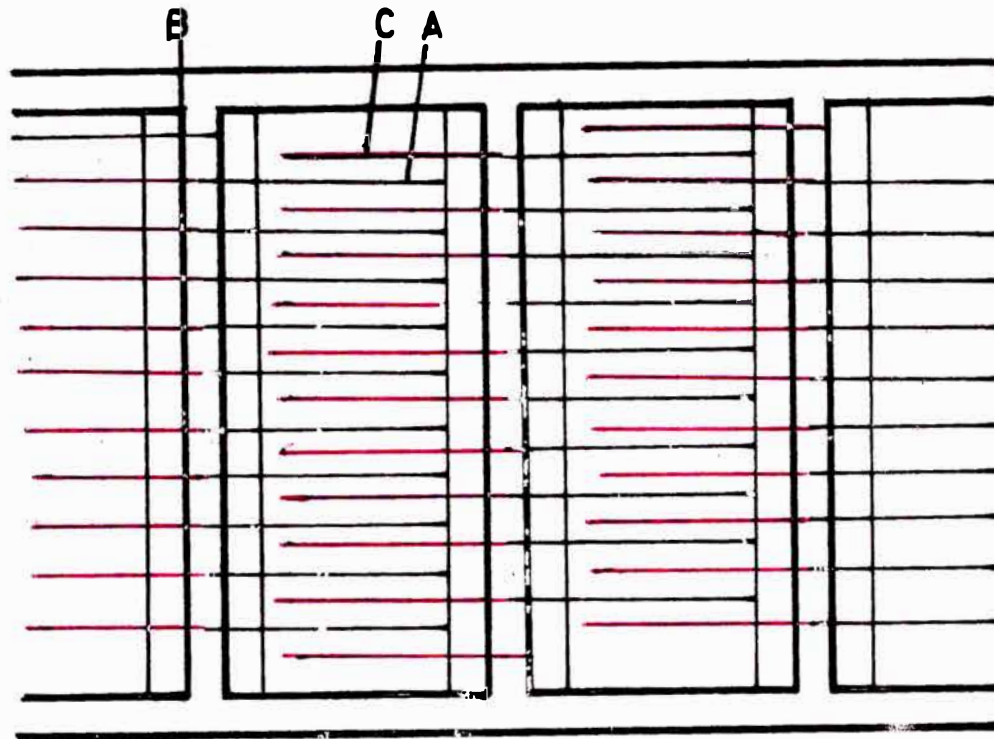
a.- Al pasar la corriente entre electrolitos adyacentes vence la resistencia de dos contactos; así, el contacto entre la varilla del cátodo y la barra de distribución siguiente y el contacto en

tre la barra de distribución y la oreja del ánodo. Para un mejor contacto, la barra de distribución tiene una sección triangular.

b.-Al pasar de una celda al siguiente, la corriente vence la resistencia entre las varillas de contacto de una celda y la oreja del ánodo del siguiente. Este contacto es denominado Whitehead. La barra triangular del sistema Whitehead, se utiliza como sigue: en la celda los electrodos son conectados en paralelo (fig 4 y 5) . En el caso ideal la corriente deberá ser distribuida uniformemente entre los electrodos; pero en la práctica sin embargo la uniformidad es perturbada por las siguientes razones:

- Las distancias entre los electrodos no son completamente iguales.
- La resistencia de los contactos siempre difiere en algún grado; ya que las áreas de contacto entre las orejas de los ánodos y las varillas del cátodo no son exactamente iguales; los contactos entre las uniones ca-

Disposición de los electrodos en las celgas en el sistema  
Whitehead

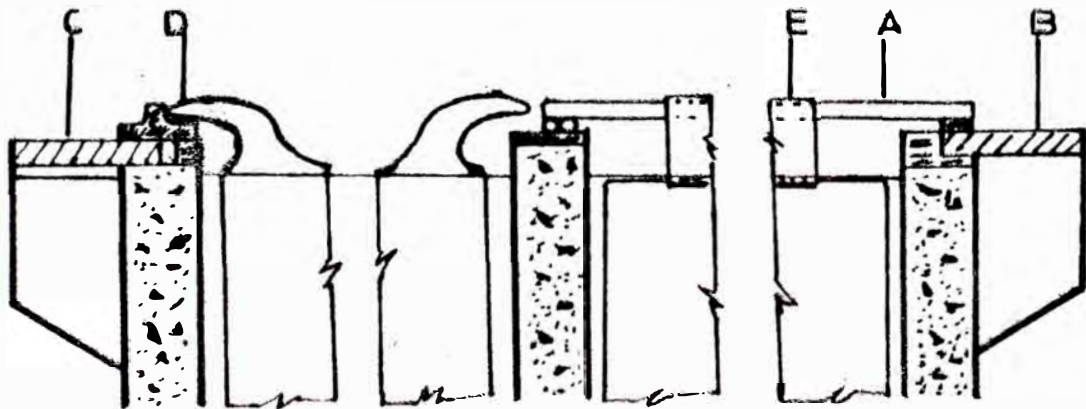
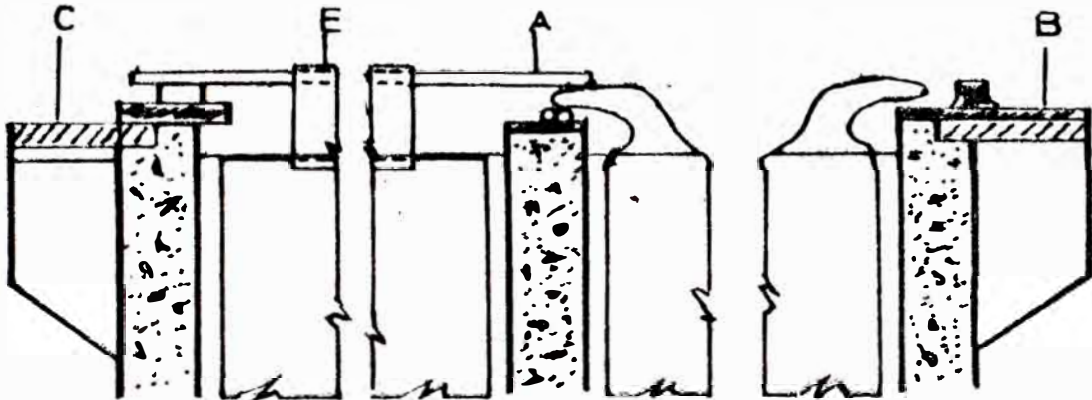


- A ánodo
- B Barra triangular
- C cátodo

FIG N° 4

FIG Nº 5

La disposición de los electrodos entre celdas  
en el sistema Whitehead



- A Varilla de cátodo
- B Busbar de cátodo
- C Busbar de ánodo
- D Oreja de suspensión de ánodo
- E Abrazaderas de cátodo

tódico y la varilla también no son iguales . La resistencia de los contactos también difiere porque no es posible asegurar que las superficies de las varillas, las uniones catódicas y las orejas de los ánodos sean igualmente limpias.

- Las superficies de los ánodos contiene inclusiones de partículas de escoria, protuberancias y en los bordes las rebabas.
- Cuando ocurre corto circuito la corriente se incrementa en los electrodos. El uso de una barra intermedia hace posible eliminar la dependencia de la corriente de distribución de una celda sobre otros y por lo tanto, asegura que cada celda opere individualmente.

#### 4.4.-Determinación teórica del periodo de disolución del ánodo.

El cobre contenido en los ánodos, al disolverse no pasa completamente hacia los cátodos; parte permanece en electrolito en forma de sulfato de cobre y parte va al fondo de la celda ; asimismo

durante la disolución las impurezas contenidas, de acuerdo a sus potenciales electroquímicos se disuelven ó son depositados en el fondo de las celdas formando un precipitado insoluble, denominado lodo anódico.

En la práctica; muchas de las impurezas se conducen en dos formas, parte se disuelven y parte se precipitan y algo de las impurezas también pasa a los cátodos en pequeñas cantidades.

La distribución del cobre é impurezas entre los cátodos, electrolito y el lodo dependen de un número de factores, así ; la alta densidad de corriente incrementa la cantidad de cobre depositado en el lodo y grandes cantidades de impurezas pasan al cátodo.

Una circulación alta del electrolito origina un incremento de impurezas depositados sobre la superficie catódica.

La temperatura baja puede originar la formación de lodos en suspensión y que se adhieran a los ánodos y cátodos y que favorecería los cortos circuitos; asimismo el lodo en suspensión contamina los tubos y los tanques del sistema de circulación.

De todo lo anterior , el periodo de disolución de los ánodos depende de un número de factores y que se puede resumir en función del peso del ánodo inicial, de la superficie anódica y de la densidad de corriente; y es determinado por la expresión:

$$t = \frac{P_i \left[ 1 - ( p_f + p_l + p_e ) \right]}{2.26 ( s ) . D_c}$$

Donde:

t : tiempo en horas.

P<sub>i</sub>: Peso del ánodo (kg.)

p<sub>f</sub>: Porcentaje de peso de cobre, respecto al ánodo inicial (parte de ánodo no disuelto ó scrap).

p<sub>l</sub>: Porcentaje de peso de cobre , respecto al ánodo inicial; en el electrolito.

p<sub>e</sub>: Porcentaje de peso de cobre, respecto al ánodo inicial; en los lodos anódicos.

s : superficie anódica.

D<sub>c</sub>; Densidad de corriente.



#### 4.5.- Sistemas de conexión.

En la refinación electrolítica de cobre puede ser utilizado, la conexión en serie (sistema múltiple) y en paralelo (sistema en serie) . En el primer sistema los electrodos están en contacto a un bus bar en paralelo y las celdas conectadas en serie. La corriente eléctrica entra por el busbar por un extremo de la celda y es distribuido uniformemente entre todos los ánodos, desde los ánodos la corriente pasa por el electrolito a los cátodos; el cual transfiere a los ánodos de la siguiente celda y así sucesivamente (fig N° 6a).

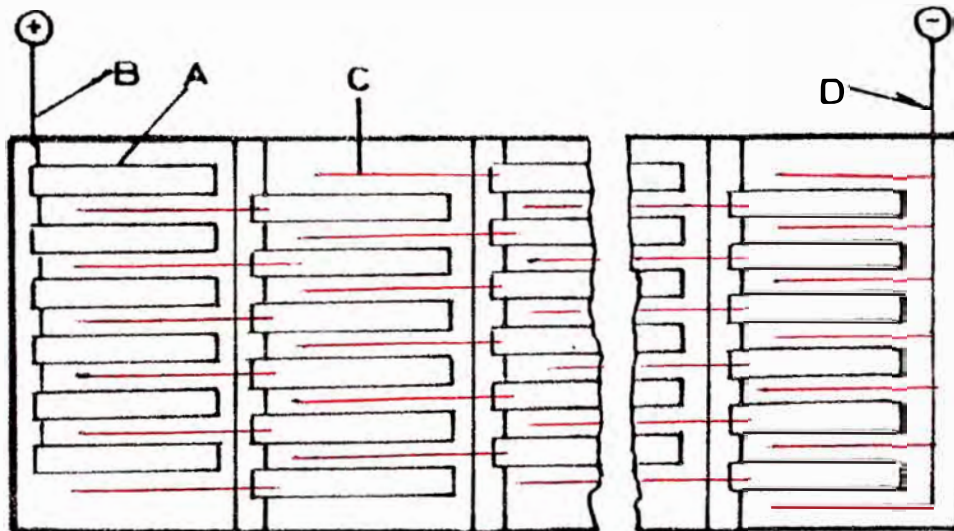
En el segundo sistema la corriente ingresa por el último electrodo, al final de la celda; los electrodos son bipolar, una de las caras del electrodo sirve como ánodo y la otra como cátodo, solamente al final de los electrodos es polo simple. El primer electrodo, el cual es conectado al polo positivo de la fuente de corriente, es un ánodo simple; el último electrodo que es conectado al polo negativo, es un cátodo simple (fig N° 6b). Estos dos sistemas tienen diferentes características ( intensidad y voltaje).

##### a.-Intensidad de corriente.

a-1.-En el sistema múltiple:

FIG Nº 6

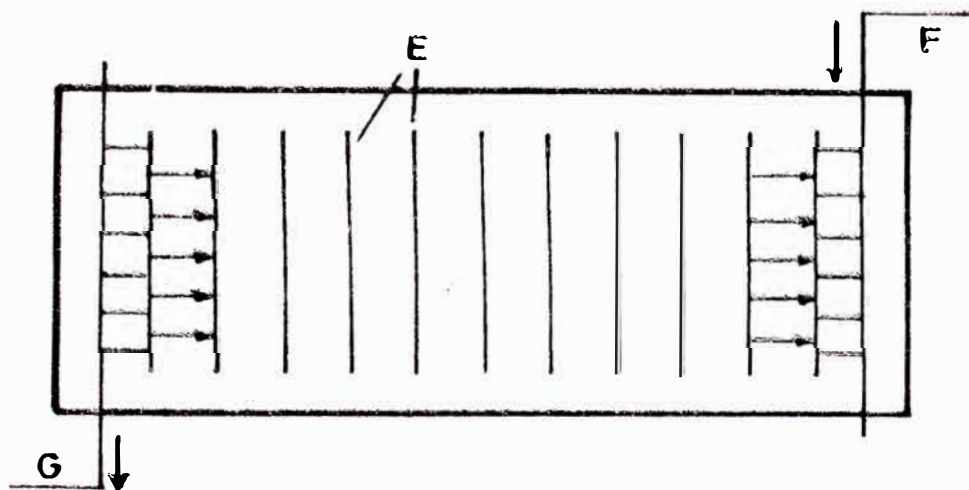
Círculo eléctrico de la celda en el sistema múltiple



- A ánodos
- B busbar de ánodo
- C cátodos
- D busbar de cátodo

(a)

Círculo eléctrico en el sistema en serie



- E electrodos
- F barra de alimentación
- G barra de salida

(b)

$$I = \frac{E}{R} \quad ; \quad R = \frac{r}{n} \quad ; \quad I = \frac{nE}{r}$$

b.-En el sistema en serie:

$$I = \frac{nE}{R} \quad ; \quad R = nR \quad ; \quad I = \frac{nE}{nr} = \frac{E}{r}$$

Donde:

I : Intensidad de corriente en la celda (Amperio).

E : Voltaje en la celda ( voltios).

r : Resistencia entre un par de electrodos ( ánodos- cátodos). Ohm.

R : Resistencia resultante de la celda (entre todos los pares de electrodos)

n : Número de pares de electrodos.

### b.-Voltaje.

Quando los electrodos son conectados en paralelo (sistema múltiple) el voltaje es igual a la diferencia de potencial entre cualquier par de electrodos.

Quando los electrodos son conectados en serie (sistema en serie) es igual a la suma de la diferencia de potencial entre todos los pares de electrodos.

#### 4.5.1.-Análisis comparativo de los dos sistemas de conexión.

En el sistema de conexión en serie las celdas deben tener dimensiones estrictamente estándar, lo que implica que los electrodos deben corresponder a un ancho estándar y su distribución en las celdas es a intervalos pequeños (10-30 mm.).

El espacio entre los electrodos y el fondo del baño, el cual es necesario para la circulación del electrolito y la deposición del lodo; debe estar entre 10 a 50mm. por otro lado como es pequeño la separación entre los electrodos, la proporción de circulación entre los electrodos es bajo.

En el sistema múltiple el espesor del ánodo puede tener pequeñas variaciones de las dimensiones estándar. La distancia entre electrodos puede ser entre 100 a 120 mm., dependiendo de la densidad de corriente, la temperatura del electrolito. En lo que respecta a la velocidad de circulación es más alta en relación al sistema en serie.

El sistema en serie tiene ciertas ventajas, sobre el sistema múltiple, así:

- Consumo específico mínimo de corriente.
- Un espacio más bajo de residuos de ánodo.
- El costo de producción de cátodos es menor.
- ~~menor~~ menor consumo de cobre en la fabricación de barras de distribución.
- Volúmen más pequeño de electrolito.

Desventaja del sistema de conexión en serie:

- Por la baja velocidad de circulación del electrolito se adapta para la refinación de cobre con bajo contenido de impurezas, no siendo recomendable para cobre de alto porcentaje de As y Bi.
- No es recomendable para la refinación de cobre con alto contenido de metales nobles.
- Disminuye la eficiencia de corriente.

#### 4.6.- Características de los electrodos: ánodos y cátodos.

Los ánodos tienen la forma de placas con orejas de suspensión. La disolución de estos ánodos no

es igual a través de su longitud, disolviéndose más rápido la parte superior y el fondo. La forma del ánodo es determinado por las condiciones de producción establecido en cada planta, siendo el ánodo unos 3-4 cm. menos que el cátodo tanto en ancho y altura.

El espesor de los ánodos tienen un efecto significativo sobre los índices técnicos y económicos; cuando se utiliza ánodos gruesos la cantidad de los residuos de ánodo disminuye y consecuentemente el uso de materiales auxiliares disminuye, pero al mismo tiempo el uso de ánodos gruesos tienen la desventaja de que las distancias entre los electrodos son más pequeños en el periodo inicial de la operación y motiva frecuentes corto circuitos, disminuyendo la eficiencia de corriente.

El uso de ánodos delgados tiene sus ventajas y desventajas. Por otro lado, es conveniente hacer notar que el contenido de oxígeno en los ánodos no debe ser mayor que 0.1%, cantidades mayores tienen un efecto desfavorable sobre el proceso de electrólisis, ya que aumenta la disolución química del cobre y motiva la necesidad de más intensa regeneración del electrolito; en consecuencia mayor número de celdas regeneradoras, y el lodo

anódico formado durante el proceso se adhiere a las superficies de los ánodos, incrementándose el voltaje en las celdas.

Los cátodos, son placas de cobre del mismo metal denominados; placas iniciales ó starter.

El espesor del starter es determinado por la densidad de corriente utilizado; cada cátodo tiene barras de suspensión y contacto al circuito eléctrico ( crossbar) ó ganchos en algunas plantas.

#### 4.7.- Parte experimental a nivel de laboratorio.

##### 4.7.1.- Materiales y equipos utilizados en el experimento.

En esta parte del experimento se han utilizado lo siguiente:

a.-Tres celdas de material plástico cuyas dimensiones fuerot:

Largo : 36.5 cm.

Ancho : 9.5 cm.

Alto : 11.5 cm.

Volumen de cada celda : 3.32 litros.

b.-Electrodos:

- Anodos insolubles, cuya composición: plomo (92%), antimonio (8%) con un peso aproximado de 615 grs. cada ánodo.

- Cátodos de cobre puro, láminas de arranque proveniente de la refinería de Huaymanta, con diversos pesos.  
Se utilizaron cuatro ánodos y tres cátodos en cada una de las primeras celdas y en la tercera celda se usó tres ánodos y dos cátodos. El espaciamiento entre electrodos fué:  
Primera y segunda celda: 2" (5.1cm.)  
Tercera celda : 3" ( 7.62 cm.)  
Espaciamiento entre centro y centro de los electrodos.  
Area sumergida:  
 $( 8.1 \text{ cm} ) . ( 6.2 \text{ cm} ) = 50.22 \text{ cm}^2$
- c.-Seis contactos; utilizándose para aquello, láminas de arranque.
- d.-Un rectificador de corriente de corriente continua, con las siguientes características:  
6250 B DC Power supply  
Newlet-packard 0-10 v; 0-100amp.
- e.-Tres estufas eléctricas para el recipiente de alimentación y para las dos primeras celdas.
- f.-Un cronómetro para controlar la velocidad de flujo de la alimentación.



- g.-Un termómetro, para controlar la temperatura en las celdas.
- h.-Un agitador neumático, para mantener uniforme el electrolito inicial.
- i.-Agentes aditivos, ccl<sub>4</sub> y thiourea en cantidades diversas para cada prueba.
- j.-Petróleo blanco, utilizado como capa protectora sobre el electrolito en cada celda.
- k.-Dos recipientes, uno para el electrolito de alimentación y el otro para el electrolito final.

Los controles parciales que se realizaron con cada una de las celdas fueron los siguientes:

- Temperatura
- Ensayos de cobre y ácido sulfúrico.

Mientras que los controles generales por cada prueba fueron:

- Voltaje.
- Amperaje.
- Velocidad de flujo de alimentación del circuito.

Debido a que algunas fueron realizadas a altas densidades de corriente ( que origina salida de gases tóxicos) fué necesario que las pruebas de electrowining se efectuara en una campana extractora.

4.3.2.-Materia prima utilizado en el experimento y su composición.

El electrolito utilizado de sulfato de cobre (  $CuSO_4$  ), fué tomado de las celdas liberadoras de la refinería de cobre Huaymanta- Oroya.

Habiéndose agrupado en tres grupos, para todas las pruebas.

La composición del electrolito en gramos por litro, se presenta en la tabla N°3.

T A B L A Nro. 3

COMPOSICION INICIAL DEL ELECTROLITO PARA EL EXPERIMENTO

GRUPO	PRUEBA	COMPONENTES (Gr./LITRO)						
		H2SO4	Cu	AS	Sb	Bi	Ni	Fe
A	I , II III, IV	154	29.8	2.8	0.5	0.09	1.6	3.2
B	V , VI VII	164	27.4	3.5	0.31	0.08	1.5	3.2
C	VIII , IX X	161	25.9	3.6	0.48	0.06	1.75	3.3

## CAPITULO V

### TECNOLOGIA DEL PROCESO

#### 5.1.-Variación de la concentración del cobre é impurezas en el electrolito durante la electrólisis.

El electrolito para la electrólisis de cobre es una solución acuosa de sulfato de cobre y ácido sulfúrico. Esta solución contiene también impurezas ; siendo de gran importancia las proporciones de sulfato de cobre y las concentraciones de ácido sulfúrico.

Es recomendable conservar la concentración de sulfato de cobre en un nivel bajo, para la operación normal del proceso de electrólisis; además favorece la conductividad del electrolito, en lo que respecta a la densidad de corriente; varía en razón directa con la concentración de sulfato de cobre. La solubilidad de sulfato de cobre es afectado por la concentración del contenido de ácido sulfúrico en el electrolito; así cuando la concentración de ácido sulfúrico incrementa la solubilidad disminuye y viceversa al aumentar la temperatura. La presencia de impurezas en el electrolito, también reduce la solubilidad de sulfato de cobre; el níquel tiene un particular efecto ya

TABLA N° 4

Solubilidad de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a  $25^\circ\text{C}$  como una función de la concentración de ácido sulfúrico.

Concentración $\text{H}_2\text{SO}_4$ gr/Ltr.	Solubilidad $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g-eqv/litro	Concentración $\text{H}_2\text{SO}_4$ gr/Ltr.	Solubilidad $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ g-eqv/Ltr.
-	2.818		351.63
0.149	2.784	7.291	347.40
0.421	2.634	20.619	328.67
0.868	2.457	49.532	306.59
1.345	2.320	65.905	289.50
1.876	2.181	91.924	272.15
1.914	2.153	93.786	268.06
3.077	1.837	150.773	229.23
3.659	1.649	179.291	205.77

que una parte de níquel es equivalente a 1.67 partes de ácido sulfúrico; lo que quiere decir que si un contenido de 10 grs. de níquel por litro de electrolito, el contenido de ácido sulfúrico libre se incrementa por 16.7 grs. y la solubilidad de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  disminuye. Otras impurezas en el electrolito también reducen la solubilidad de sulfato de cobre. (Tabla N° 4).

La conductividad del electrolito se incrementa con el aumento en la acidez, hasta un cierto límite; de acuerdo a las investigaciones se han determinado que la concentración máxima de ácido sulfúrico, para una temperatura de electrolito de 50 - 70 °C es aproximadamente 220 grs./ litro. La alta concentración del ácido puede motivar ciertos procesos desfavorables como:

- Aumento de concentración de cobre, lo que conlleva a un incremento de celdas liberadoras y consumo de electricidad.
- El paso de la plata a la solución se ve favorecido en forma de iones  $\text{Ag}^+$ .
- La calidad de deposición catódica es mas pobre. La adición de pequeñas cantidades de iones cloro ( $\text{Cl}^-$ ); precipita parte de antimonio, arsénico y previene el paso de la plata a la solución, asimismo tiene un efecto útil sobre la estructura

del depósito catódico. Un exceso de cloro motiva la deposición de estructura acicular en el cátodo la concentración de iones cloro en el electrolito puede ser entre 20- 40 mg/lt. ó 1.2 gr/cm<sup>3</sup>. Además el electrolito contiene otras impurezas incluyendo los sulfatos de los metales ( Fe, Zn, Ni, Co etc. ) . Las concentraciones de las impurezas varían y dependen de la composición de los ánodos; lo que implica el aumento de la resistencia óhmica, con la presencia de sales y consecuentemente el consumo de la electricidad se incrementa.

#### 5.2.- Influencia de la temperatura - Relación entre la conductividad y la temperatura.

La temperatura del electrolito es uno de los parámetros más importantes del proceso de electrólisis de cobre. Con el aumento de temperatura la movilidad de los iones, en el electrolito se incrementan ; por lo tanto la conductividad del electrolito aumenta.

La relación de conductividad con la temperatura es descrito por la relación:

$$X_t = X_{18} \left[ 1 + \alpha ( t - 18 ) \right]$$

Donde :

$X_t$  : La conductividad a una temperatura dada  
(  $\text{ohm}^{-1}$  ).

$X_{18}$  : La conductividad a 18 °C (  $\text{ohm}^{-1}$  ).

$\alpha$  : Coeficiente de conductividad , para un incremento de 1°C en la temperatura.

t : Temperatura del proceso.

La relación planteada da resultados aproximados para soluciones a temperaturas superior de 35°C, se consigna en la tabla N° 5 ; los valores experimentales del coeficiente de temperatura para soluciones de sulfato de cobre y ácido sulfúrico. Se debe tener en cuenta la variación de la temperatura y la separación entre los electrodos; además no es posible mantener la temperatura por encima de un cierto límite; por las siguientes razones:

- A temperaturas altas , el electrolito se evapora rápidamente.
- Caídas de temperaturas bruscas puede malograr el recubrimiento de las celdas.
- A temperaturas elevadas la estructura cristalina del depósito catódico es más áspero y la densidad del cátodo disminuye.
- Con altas temperaturas se incrementa la formación de iones monovalentes de cobre.

En caso de la elevación de la temperatura dentro



TABLA N° 5

Coeficiente de conductividad para varios electrolitos  
y temperatura.

Temperatura °C	15% CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 10%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12%CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 8%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9%CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 6%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
18	0.000040	0.000040	0.000040
20	0.000040	0.000040	0.000040
25	0.000040	0.000040	0.000040
30	0.000038	0.000040	0.000040
35	0.000034	0.000034	0.000026
40	0.000034	0.000026	0.000026
45	0.000032	0.000022	-

de límites permisibles, la electrólisis puede efectuarse normalmente, aumentando la densidad de corriente; ya que la movilidad de los iones se incrementan. El aumento de la densidad de corriente, reducen los efectos desfavorables de temperaturas altas sobre la estructura cristalina del depósito catódico.

### 5.3.- Circulación del electrolito.

Durante el proceso de electrólisis la solución adyacente al ánodo (anolito) se enriquece constantemente con iones de cobre, mientras cerca al cátodo (catolito) va disminuyendo.

A fin de evitar la separación del electrolito en capas é igualar la concentración de iones de cobre en las celdas, es necesario mezclar continuamente el electrolito; mediante una circulación.

La velocidad de circulación del electrolito es otro de los factores más importantes en el proceso tecnológico. Cuando más intenso es el movimiento del electrolito, es mejor; la concentración de cobre se homogeniza. Con velocidades altas de circulación la transferencia de calor del aparato de calentamiento, a las celdas se realiza con pequeñas pérdidas. Pero si se usan velocidades muy altas, puede motivar disturbios en la

en la sedimentación del lodo, lo que es negativo. El criterio para la velocidad de circulación es el tiempo en el cual el electrolito, en la celda es completamente reemplazado; dependiendo del volumen de las celdas y que difieren de acuerdo las plantas.

### 5.3.1.- Efecto de los aditivos sobre la calidad de los depósitos catódicos.

Los aditivos tienen un efecto favorable sobre la estructura de los depósitos catódicos, ya que las moléculas y iones del aditivo son absorbidos en las superficies de los cristales de los cátodos.

Los compuestos son absorbidos primeramente sobre las dendritas, protuberancias ó bordes lo que motiva la pasivación de los depósitos catódicos y en algunas veces, al aislamiento de secciones individuales; siendo la resistencia óhmica en estas secciones más altas que en otras secciones libres de los compuestos absorbidos. Resultando por ello el incremento en la polarización; lo cual favorece la formación de numerosos núcleos de cristales, variando la estructura cristalina ob-

teniéndose un depósito compacto de cristales finos en el cátodo.

Bajo la influencia de los coloides ó agentes aditivos, la velocidad de deposición de cobre en los núcleos de crecimiento, se incrementa desde la protuberancia hacia su base; siendo los principales aditivos:

- La cola : Es una proteína consistente en una mezcla de aminoácidos; la cola entra al depósito catódico al ser absorbido entre los granos formando una película de alta resistencia. La cola puede ser utilizado con otros aditivos como el goulac, bindorine i lignone, que son productos sólidos ó como solución concentrada en pequeñas cantidades. También se usa la caseina; que es otra proteína, no es soluble en el electrolito hidrolizándose parcialmente en el ácido.
- La thiourea; (  $CH_4N_2S$  ) es una sustancia cristalina , incolora y fácilmente soluble en agua. Conjuntamente con la cola la thiourea promueve la deposición de cobre, en forma de un depósito compacto suave.

La cantidad de aditivos agregados depende de la composición del electrolito, la densidad de corriente, la preparación de los aditivos, etc.

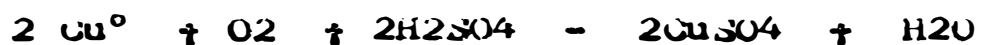
Es recomendable el suministro de aditivos en forma continua y no en grandes cantidades ó a intervalos; cuando se agrega en grandes proporciones la solución se espuma, en los tanques.

#### 5.4.- Procesos y operaciones en el tratamiento del electrolito impuro.

Las impurezas solubles del ánodo se van acumulando en el electrolito, asimismo se incrementa la concentración del cobre por diferentes reacciones químicas; haciendo necesario la purificación del electrolito. Siendo las principales impurezas que se acumulan, el arsénico, el níquel bismuto y fierro de estos elementos el arsénico y el níquel se disuelven en cantidades suficientes y que justificarían su recuperación.

El incremento de cobre en el electrolito, se explica según las reacciones:

Con la participación del oxígeno atmosférico:



- Los ánodos que contienen óxido cuproso, incre-

mentan la concentración de cobre; ya que es disuelto por ácido sulfúrico, según:



Hay dos métodos generales de purificación del electrolito.

a.- Utilizando celdas liberadoras.-En la que se elimina el cobre, arsénico y antimonio por electrólisis, seguidos de una concentración del licor para eliminar el fierro y zinc.

b.- Mixto.-El proceso anterior de las celdas liberadoras; va precedido por la eliminación parcial del cobre por concentración y cristalización .

Pudiendo considerarse, la eliminación del cobre ; del electrolito impuro, por concentración con chatarra de fierro; no como un método ya que no recupera el ácido y otras impurezas.

Se puede utilizar cualquiera de los métodos, ya sea modificando ó ampliando los detalles de operación ; siendo los principios básicos los mismos. En la que el cobre es eliminado y además haciendo posible la eliminación del arsénico y antimonio por electrólisis y la recuperación del níquel en forma económica.

La eliminación de las otras impurezas solubles es determinado por la cantidad de impurezas que entran en el ánodo y la cantidad de solución que debe ser purificado, está dado por la concentración tolerable de la mayor impureza en el electrolito.

La cantidad de antimonio acumulado en el electrolito es limitado por su solubilidad, por lo tanto los metales solubles que influyen los detalles de la operación y procesos de purificación del electrolito son el níquel y el arsénico.

En el estudio de investigación que se ha realizado, para la obtención de sulfato de níquel comercial en la refinería de cobre de Ilo, en el año 1,979 y se ha efectuado bajo las siguientes consideraciones:

- Que los lodos de níquel obtenido hasta el año 1,979, se ha acumulado aproximadamente 250 T.M. ; con contenido de alta impureza, principalmente cobre ( 6.75%) originada por la redisolución de los cátodos , de la segunda liberadora al efectuarse el corte de corriente para realizar la evacuación del electrolito descobrizado.

#### 5.4.1.-Producción de sulfato de cobre.

Por este método, la purificación del electrolito se lleva a cabo produciendo sulfato de cobre; utilizando como materia prima el electrolito impuro, con 50-60 grs/lt de cobre; que se alimenta a un sistema de neutralizadores, fabricados de acero inoxidable de forma cilíndrica con casquete en la parte inferior, teniendo en el fondo inferior un cedazo para retener los perdigones ó retazos de cobre; que va a permitir neutralizar y aumentar la concentración de cobre. Estos neutralizadores poseen un sistema de insuflación de aire que permitirá llevar a cabo el proceso de oxidación; asimismo posee dos calentadores a vapor para elevar la temperatura de la solución y lograr una densidad de  $46^{\circ}$  dé; haciendo que el ácido libre tenga un valor bajo, de una concentración de 130-150 grs/ de cobre por litro de solución. Posteriormente la solución pasa a los tanques de cristalización, que tiene la forma cilíndrica y la parte inferior cónica, donde la solución de sulfato de cobre se



crystaliza en  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Los cristales finos obtenidos se someten a un lavado. El agua madre nuevamente es concentrado, mediante evaporación produciendo nuevas cristalizaciones.

#### 5.5.- Celdas Liberadoras.

Este método de purificación consiste en la utilización de celdas electrolíticas, similares a las celdas comerciales; en el que los electrodos como: los ánodos son planchas de plomo antimonial insoluble y como cátodos, hojas de lámina de arranque en la que el cobre del electrolito se deposita, con los mismos fundamentos físico-químicos de electrorefinación; pero de distinta forma. La alimentación de la solución electrolítica con alta concentración de impurezas a las celdas liberadoras es del tanque de cabeza ó de distribución, en algunas plantas se utilizan dos grupos de celdas de liberación; en la primera liberadora se descubre parcialmente y en la segunda totalmete, aumentando la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Así en la refinaria de cobre de Ilo; en cuadro siguiente que se muestra, vemos la variación en la concentración de cobre y ácido sulfú-

rico en la primera y segunda liberadora.

gr/lt.	Ingreso		Salida	
	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Primera liberadora	60	190	30	220
segunda liberadora	30	220	0	250

La solución purificada contiene ácido sulfúrico libre y puede ser devuelta al tanque de distribución. El sistema de circulación puede ser por sistema batch ó en cascada, Actualmente se tiene de a utilizar el sistema de cascada, en conclusión la purificación del electrolito en las celdas liberadoras por electrowining.

5.6.- Fundamento teórico de purificación del electrolito por electrowining.

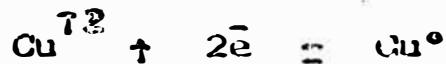
Es un proceso electrometalúrgico, en el cual por acción de la corriente eléctrica se logra obtener cobre metálico, que se encuentra en una solución al estados iónico. En el presente estudio se debe considerar que el cobre está, como sulfato de cobre y las otras impurezas se encuentran en los siguientes estados: sulfato de fierro, de zinc, de níquel y como trióxido el arsénico y el antimonio ó en algunos casos como pentaóxidos.

Como el mayor contenido, en el electrolito es el cobre; los cálculos teóricos se realizará teniendo en cuenta sólo a este elemento, en consecuencia la reacción de la celda electrolítica podemos definir de la siguiente manera:

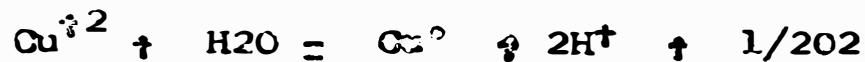
- Reacción anódica:



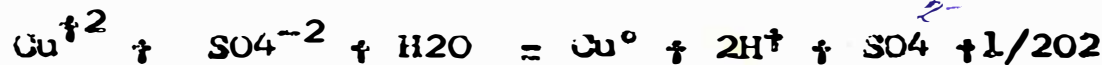
- Reacción catódica:



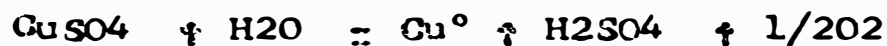
- Reacción de la celda:



Como está presente el radical sulfato, se completa la reacción del siguiente modo:



ó sea:



Donde el  $\Delta H$  de la última ecuación es :

$$\Delta H = -56,620 \text{ calorías}$$

Aplicando la regla de Thomsen, se puede obtener el voltaje aproximado de descomposición del sulfato de cobre ó el voltaje de descomposición del sulfato de cobre ó el voltaje de deposición:

$$E = \frac{-\Delta H}{23,060(n)} = \frac{56,620}{23,060 (2)}$$

$E = 1.23$  voltios

A este voltaje es necesario sumarle los siguientes voltajes:

- Voltaje para vencer el electrolito.
- Las caídas de voltaje en los ánodos y cátodos, denominados voltaje de contacto.
- Sobre voltaje.

La sumatoria de estos voltajes oscila entre 2.0-2.8 voltios por celda, haciendo la salvedad que puede elevarse este rango; por cuanto los valores a sumarse no tienen carácter de ser constantes. Analizando el factor voltaje de la celda se tiene a continuación, el factor más importante; que es la intensidad de corriente.

El amperaje que se aplica a la celda es de suma importancia y éste se basa, en la influencia directa respecto a la cantidad de cobre a depositarse. El amperaje es indicado por la densidad de corriente que se emplea y es la relación entre el amperaje que se aplica a la celda y el área catódica, disponible en la celda; por lo que sus unidades son relacionados, entre unidades de intensidad de corriente sobre unidad de área.

El cálculo teórico sobre la deposición de cobre que se ha de obtener, se hace basándose en la ley de Faraday, cuya expresión es:

$$\text{Cu depositado} = \frac{\text{Amperaje} \cdot \text{tiempo(seg.)} \cdot 63.6}{96,500 (2)}$$

Ampliando sobre el concepto vertido respecto de la densidad de corriente, diremos que a menor densidad se obtiene un depósito más puro y uniforme, mientras que a densidad alta un de esponjoso é impuro.

Asimismo, como ya se ha visto la velocidad de circulación del electrolito puede facilitar ó dificultar la deposición catódica; por lo que la velocidad del electrolito debe adaptarse a exigencias de los resultados.

#### 5.7.- Procedimiento experimental seguido a nivel de laboratorio.

##### Objetivo.

El objetivo es la purificación del electrolito, a nivel de laboratorio; haciendo variar la densidad de corriente. El método utilizado es el electrowining, reduciendo al mínimo el cobre y otras impurezas como el arsénico, antimonio, bismuto, fierro, níquel etc. y la variación de la concentración de ácido sulfúrico.

Procedimiento.

Para desarrollar los experimentos se hizo uso de tres celdas con circulación en cascada, la instalación eléctrica entre celda y celda; fué el de circuito en serie.

Las dos primeras celdas utilizaron tres cátodos y cuatro ánodos; mientras que la última celda utilizó dos cátodos y tres ánodos, con la finalidad de elevar de elevar la densidad de corriente y por consiguiente tratar de precipitar el arsénico, antimonio y bismuto.

Estas pruebas fueron separados en tres grupos; las que tenían la densidad de corriente como variable y fueron:

a.- Primer grupo : pruebas I, II, III, y IV con densidad de corriente de 22 amp/pié<sup>2</sup>, para las celdas 1 y 2 ; 33 amp/pié<sup>2</sup> para la celda 3.

b.- Segundo grupo: pruebas V, VI, VII con densidad de corriente de 26 amp/pié<sup>2</sup>, para las celdas 1 y 2 ; 39 amp/pié<sup>2</sup> para la celda 3.

c.- Tercer grupo: pruebas VIII, IX y X con densidades de corriente de 28 amp/pié<sup>2</sup>, para las celdas 1 y 2 ; 41.7 amp/pié<sup>2</sup> para la celda 3.

Con estas diferentes densidades de corriente, aplicados a las tres celdas, se trató que los dep

censos de concentración de cobre en cada una de ellas oscilara entre:

Primera celda ; 30 -20 gr/lt. de cobre.

Segunda celda : 20 -10 gr/lt. de cobre.

Tercera celda : 10 - 0 gr/lt. de cobre.

Estos descensos de concentración tuvieron que ser bien controlados, sobre todo en la tercera celda; ya que hubo indicios de cemento de cobre acompañado de bismuto, arsénico y antimonio.

La elevación de la densidad de corriente en la tercera celda se ha debido , que sólo se trabajó con dos cátodos ; lo que no ha sido necesario elevar la intensidad de corriente aplicada.

El electrolito empleado en esta investigación ha sido extraído de las celdas liberadoras de la refinera de cobre de Huaymanta-Oroya; en la que la concentración de cobre variaba, entre 25 y 30 gr/lt.

Las tres celdas de electrowining dispuestos en cascada, se conectó a la fuente de energía; en serie, realizándose los siguientes arreglos de equipos utilizados.

- En la parte más alta del sistema se colocó un recipiente de vidrio, conteniendo el electrolito inicial con un volumen aproximado de 18 litros.

- Al recipiente con el electrolito inicial, antes de iniciar la prueba se le añadió la tiorurea y la cola.

Para evitar precipitaciones y mantener el electrolito homogéneo, se hizo uso de un agitador neumático.

- La solución inicial se mantuvo a una temperatura promedio de 50°C; con la utilización de una estufa que se colocó expresamente para este fin.

- En la parte más baja del sistema se colocó otro recipiente destinado a la recepción del electrolito gastado.

La alimentación entre celdas se hizo por gravedad.

Para iniciar la prueba se procedió del siguiente modo:

- Se llenaba la primera celda con un volumen de electrolito de 3.32 litros.

Seguidamente se conectaba a la fuente de energía, regulando la intensidad de corriente.

- La solución gastada se descargaba por la parte inferior extrema opuesta de la alimentación

- Cada celda iniciaba su operación al tener un volumen de 3.32 litros y luego de haber extraído de la celda anterior un volumen de muestra

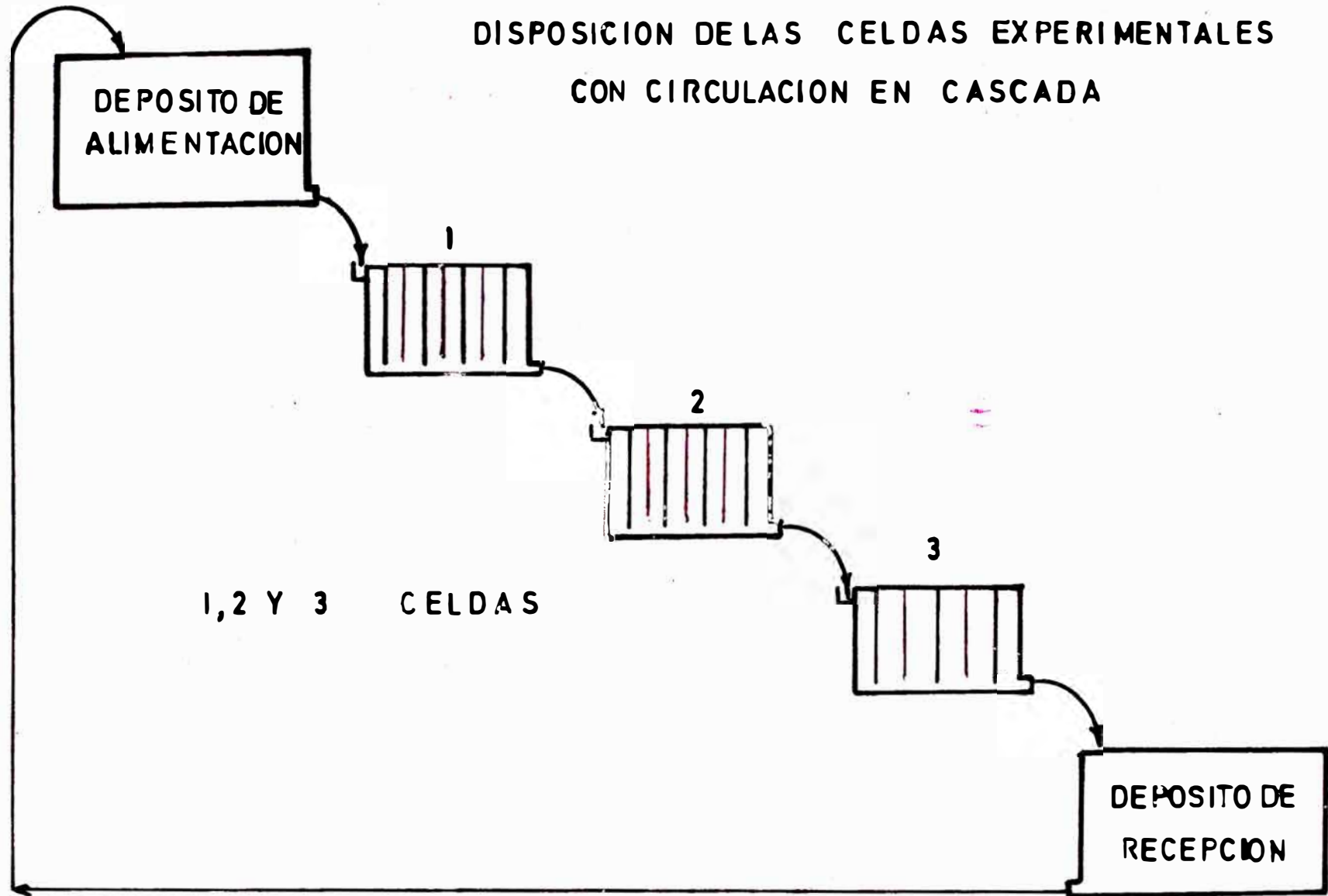


de 250 cm<sup>3</sup>.

- Para sacar la muestra de la tercera celda se esperaba que el recipiente de la solución gaseada, tuviera un volumen igual a 3 litros.
- Finalizaba la prueba cuando en el último recipiente, se tenía un volumen de 3.3 litros.
- Logrado el volumen anterior ( 3.3 litros) se cortaba la alimentación del electrolito; así, como la alimentación de corriente, procediéndose a sacar los cátodos los cuales eran cuidadosamente secado y pasado .
- El electrolito que quedaba en cada una de las celdas eran filtradas para recuperar los precipitados y sólidos presentes.
- El compuesto de las soluciones filtradas se analizaban, obteniéndose los resultados.
- En la fig N° 7 se muestra la disposición de las celdas experimentales y el flujo del electrolito.

FIG N° 7

DISPOSICION DE LAS CELDAS EXPERIMENTALES  
CON CIRCULACION EN CASCADA



H. MOLERO

CAPITULO VI

CALCULOS REALIZADOS EN EL EXPERIMENTO

6.1.- Volúmen y flujo del electrolito.

Para el cálculo del flujo del electrolito a utilizarse en el experimento se ha tratado de relacionar, la misma velocidad de flujo de las celdas liberadoras; ya que esta velocidad varía entre 3 y 4 galones por minuto, habiéndose tomado el valor promedio de 3.5 galones por minuto y con este valor se ha logrado el valor del flujo del electrolito en el experimento, así:

$$\begin{aligned}\text{Flujo/área catódica} &= 3.5 \times 3,785 / 503 \times 930 \\ &= 0.028 \text{ ml/mint.cm}^2\end{aligned}$$

Con este valor, hallamos la velocidad de flujo de las celdas experimentales.

$$\begin{aligned}\text{Flujo} &= (0.028 \text{ ml/mint.cm}^2) 8.1 \times 6.2 \times 6 \text{ cm}^2 \\ &= 8.5 \text{ ml/ mint.} \\ &= 0.00221 \text{ galon/minuto.}\end{aligned}$$

6.2.- Cálculo teórico de las deposiciones por celda.

Para realizar los cálculos, es necesario efectuar operaciones preliminares respecto al tiempo de operación; asimismo también el volúmen del e-

lectrolito que ha de utilizarse en el experimento, con las siguientes consideraciones:

- Asumiendo un volumen equivalente de 13,280 ml. que pasará por la primera celda; luego el tiempo de operación será:

$$\begin{aligned} \text{Tiempo de operación} &= \frac{13,280 \text{ ml.}}{8.5 \text{ ml/mint}} \\ &= 1,562.4 \text{ minutos} \\ &= 26.04 \text{ horas.} \end{aligned}$$

- Durante este tiempo de operación se ha asumido, que como electrolito gastado tendremos un volumen de 6,640 ml.

El electrolito para cada prueba será el siguiente, la sumatoria del volumen de las tres celdas, más el volumen del electrolito gastado, ó sea.:

$$\begin{aligned} \text{Volumen} &= ( 3,320 \times 3 + 6,640 ) \text{ ml.} \\ &= 16,600 \text{ ml.} \end{aligned}$$

Posteriormente se efectuarán los cálculos sobre deposición de cobre en las tres celdas; tomando como base una densidad de corriente de  $28 \text{ amp/ pie}^2$  ( aprox  $300 \text{ amp/ m}^2$  ). Además considerando que en cada una de las celdas se trabaja con una eficiencia de corriente igual a 100% (teórico).

Deposición en la primera celda.

Densidad de corriente : 28 amp/pié<sup>2</sup>

$$\begin{aligned} \text{Area catódica} &= 8.2 \times 6.1 \times 2 \times 3 \\ &= 300.12 \text{ cm}^2 \\ &= 0.324 \text{ pié}^2 \end{aligned}$$

Amperaje total : 9 amp.

$$\begin{aligned} \text{Cobre depositado} &= \frac{9 \times 26.04 \times 3,600 \times 31.8}{96,500} \\ &= \underline{277.95 \text{ grs.}} \end{aligned}$$

Deposición en la segunda celda.

Se calculará el tiempo de operación de la segunda celda, siendo el volumen:

$$\text{Volumen} = (13,280 - 3,320) = 9,960 \text{ ml.}$$

$$\begin{aligned} \text{Tiempo} &= \frac{9,960 \text{ ml}}{8.5 \text{ ml/ mint}} \\ &= 1,171.76 \text{ mint.} \\ &= 19.53 \text{ horas.} \end{aligned}$$

Densidad de corriente : 28 amp/pié<sup>2</sup>

Area catódica : 0.324 pié<sup>2</sup>

Amperaje total : 9amp.

$$\begin{aligned} \text{Cobre depositado} &= \frac{9 \times 19.53 \times 3,600 \times 31.8}{96,500} \\ &= \underline{208.52 \text{ grs.}} \end{aligned}$$

Deposición en la tercera celda.

Se calculará el tiempo de operación de la tercera celda, siendo el volumen:

$$\text{Volumen} = (13,280 - 6,640) = 6,640 \text{ ml.}$$

$$\begin{aligned} \text{Tiempo} &= \frac{6,640 \text{ ml.}}{8.5 \text{ ml/mint.}} \\ &= 781.18 \text{ min.} \\ &= 13.02 \text{ hrs.} \end{aligned}$$

$$\text{Densidad de corriente} : 41.7 \text{ amp/pié}^2$$

$$\text{Area catódica} : 0.216 \text{ pié}^2$$

$$\text{Amperaje total} : 9 \text{ amp.}$$

$$\begin{aligned} \text{Cobre depositado} &= \frac{9 \times 13.02 \times 3,600 \times 31.8}{96,500} \\ &= \underline{139 \text{ grs.}} \end{aligned}$$

Finalmente depósito total por prueba:

$$(277.95 + 208.52 + 139) = \underline{625.479 \text{ grs.}}$$

6.3.- Cálculo de la cantidad de aditivos.

Los agentes aditivos que se han utilizado en la prueba han sido cola inglesa y thiourea.

- Se ha asumido la cantidad de de cola inglesa y thiourea igual a 0.2 lb/ST, entonces:

- Cantidad de cola inglesa por prueba :

$$0.2 \text{ lb/ST} = 90.8 \text{ gr/ST} \times \frac{625.39 \text{ gr.}}{454 \times 2000}$$

$$= \underline{0.063 \text{ grs.}}$$

- Cantidad de thiourea por prueba, de igual manera;

$$0.2 \text{ lb/ST} = \underline{0.063 \text{ grs.}}$$

#### 6.4. Cálculo del voltaje de las celdas .

Para determinar el voltaje, es necesario tener en cuenta los siguientes voltajes:

- Voltaje de descomposición.

Hallado anteriormente, aplicando la regla de Thomsen igual a : 1.23 voltios.

- Voltaje para vencer la resistencia del electroólito; sabiendo que el electroólito tiene la siguiente composición :

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	.....	150 gr/lt.
Cu	.....	38 gr/lt.
Ni	.....	2 gr/lt.
Fe	.....	4 gr/lt.
As	.....	4.5 gr/lt.

No se ha considerado el antimonio por se su concentración muy baja, por lo tanto su influencia de resistividad es pequeña.

Con los valores obtenemos la resistividad del electroólito, de la siguiente manera:

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	..... :	0.530 ohm.pulg.
Cu :	0.657 x 38 x 0.0053. :	0.132 "
Fe :	0.818 x 4 x 0.0053 :	0.017 "
Ni :	0.760 x 2 x 0.0053 :	0.008 "
As :	0.0725 x 4.5 x 0.0053 :	0.002 "

---

Total ..... : 0.689 ohm.pulg.

$$r = 1.8 \text{ ohm.cm.}$$

---

Si además :

$$L = 5 \text{ cm. ; } S = 300 \text{ cm}^2 \text{ ; } I = 9 \text{ amperios}$$

Con los datos anteriores se determinará el voltaje necesario para vencer la resistencia del electrolito, así:

$$V = I \times \frac{r \times L}{S} \text{ ; } V =$$

$$V = 9 \times \frac{1.8 \times 5}{300} = 0.271 \text{ voltios}$$

$$V = \underline{0.271 \text{ voltios}}$$

- Voltaje para vencer la resistencia de los contactos, esto es de acuerdo a la naturaleza de los contactos; pudiendo variar y debido a esto se ha tomado como valor promedio a:

$$V = 0.2 \text{ voltios.}$$

- El voltaje sobre la tensión, ó sea el voltaje de descomposición del hidrógeno y oxígeno; también es variable; para los cálculos del presente



te trabajo se ha asumido el valor promedio de

$$V = 0.62 \text{ voltios}$$

Luego el voltaje total de la celda será:

$$\begin{aligned} V_{\text{total}} &= 1.32 + 0.271 + 0.20 + 0.62 \\ &= \underline{2.32 \text{ voltios}} \end{aligned}$$

### 6.5.- Cálculo de consumo específico de energía.

Para determinar el consumo específico de energía es necesario hallar, el consumo energético de cada celda y luego relacionar con la cantidad de cobre obtenido. Luego las cantidades de este parámetro son unidades de energía sobre unidades de peso.

#### Primera celda ;

- Consumo energético:

$$\frac{9 \times 2.32 \times 26.04}{1,000} = 0.5437 \text{ Kw-hr.}$$

- Peso de cobre ;

$$\frac{277.95 \text{ gr}}{454 \text{ gr/lb.}} = 0.612 \text{ lb.}$$

- Consumo específico de energía.

$$\frac{0.5437 \text{ Kw-hr}}{0.612 \text{ lb Cu}} = 0.889 \text{ Kw-hr/lb Cu.}$$

#### Segunda celda :

- Consumo energético :

$$\frac{9 \times 2.32 \times 19.53}{1,000} = 0.4078 \text{ Kw-hr.}$$

- Peso de cobre:

$$\frac{208.46 \text{ gr.}}{454 \text{ gr/lb.}} = 0.459 \text{ lb.}$$

- Consumo específico de energía :

$$\frac{0.4078 \text{ Kw-hr}}{0.459 \text{ lb Cu}} = 0.89 \text{ Kw-hr/lbCu.}$$

Tercera celda:

- Consumo energético , en esta parte hay una ligera variación en el voltaje porque los electrodos están más espaciados; lo que hace que el voltaje de esta celda sea; 2.46 voltios.

$$\frac{9 \times 2.46 \times 13.02}{1,000} = 0.2883 \text{ Kw-hr.}$$

- Peso de cobre:

$$\frac{138.98 \text{ gr.}}{454 \text{ gr/lb}} = 0.306 \text{ lb.}$$

, - Consumo específico de energía :

$$\frac{0.2883 \text{ Kw-hr}}{0.306 \text{ lb Cu}} = 0.94 \text{ kw-hr/ lb Cu.}$$

CAPITULO VII

RESULTADOS OBTENIDOS DEL EXPERIMENTO Y

SU INTERPRETACION

7.1.- Condiciones de trabajo.

A continuación presento la tabla N° 6 que resume las condiciones de la prueba experimental.

Prueba	Celda N°	D.C amp/pié <sup>2</sup>	Area pié <sup>2</sup>	Aditivos thio., cola lb/sf.
I	1	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	2	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	3	33.0	0.209	0.1 , 0.1
II	1	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	2	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	3	33.0	0.209	0.1 , 0.1
III	1	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	2	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	3	33.0	0.209	0.1 , 0.1
IV	1	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	2	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	3	33.0	0.209	0.1 , 0.1

Continua a la página siguiente.....tabla N°6..

Continuación de la tabla N° 6.

Prueba	Celda N°	D.C. amp/pie <sup>2</sup>	Area pie <sup>2</sup>	Aditivos thio., cola lb/st
V	1	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	2	22.0	0.314	0.1 , 0.1
	3	33.0	0.209	0.1 , 0.1
VI	1	26.0	0.324	0.1 , 0.1
	2	26.0	0.324	0.1 , 0.1
	3	39.0	0.216	0.1 , 0.1
VII	1	26.0	0.324	0.2 , 0.2
	2	26.0	0.324	0.2 , 0.2
	3	39.0	0.216	0.2 , 0.2
VIII	1	28.0	0.324	0.6 , 0.6
	2	28.0	0.324	0.6 , 0.6
	3	41.7	0.216	0.6 , 0.6
IX	1	28.0	0.324	0.6 , 0.6
	2	28.0	0.324	0.6 , 0.6
	3	41.7	0.216	0.6 , 0.6
X	1	28.0	0.324	0.6 , 0.6
	2	28.0	0.324	0.6 , 0.6
	3	41.7	0.216	0.6 , 0.6

## Comentario de la tabla N° 6

Como podemos observar del cuadro anterior, queda bien delineado cada una de las pruebas, así mismo cada uno de los grupos; con las siguientes consideraciones :

El área sumergida varía en la tercera celda, porque como ya se dijo, esta celda opera con dos cátodos.

La diferencia de las áreas sumergidas entre las primeras cuatro pruebas, se trabajó con electrodos más pequeños.

También es conveniente hacer notar que las cantidades de agentes aditivos añadidos en cada una de las pruebas no fueron iguales; en las últimas se aumentó a 0.6 lb/ST, pero aún así los resultados deseados no fueron obtenidos ; aunque mejoró con respecto a los depósitos anteriores.

### 7.2.- Resultados de las pruebas de purificación.

Los resultados y cálculos de las pruebas de purificación , como: densidad de corriente, voltaje de celda , tiempo de operación , flujo del electrolito, eficiencia de corriente y consumo específico de energía; se presenta en la tabla N° 7.

TABLA N° 7

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE PURIFICACION

Prueba	Celda N°	D.C. amp/ pie <sup>2</sup>	Voltaje celda(v)	Tiempo mint.	Flujo ml/mint.	Eff. %	Kw-hr lb Cu
I	1	22.0	2.30	805	10	91.5	0.97
	2	22.0	2.28	458	10	91.3	0.92
	3	33.0	2.30	88	10	85.8	1.37
II	1	22.0	2.24	750	10	99.3	0.86
	2	22.0	2.22	425	10	99.1	0.86
	3	33.0	2.23	65	10	80.9	1.06
III	1	22.0	2.33	820	10	93.9	0.95
	2	22.0	2.24	385	10	93.2	0.90
	3	33.0	2.00	45	10	88.8	0.87
IV	1	22.0	2.32	820	10	94.8	0.94
	2	22.0	2.23	378	10	94.5	0.91
	3	33.0	2.18	40	10	71.4	1.16
V	1	26.0	2.51	1180	8.8	98.7	0.97
	2	26.0	2.47	815	8.3	91.8	1.03
	3	39.0	2.50	430	7.5	69.6	1.37

.....Continuación de la tabla N° 7 (anterior).

Prueba	Celda N°	D.C. amp/pié <sup>2</sup>	Voltaje celda(v)	Tiempo mint.	Flujo ml/min.	Eff. %	Kw-hr lb-Cu
VI	1	26.0	2.55	1355	7.6	96.2	1.01
	2	26.0	2.49	905	7.0	86.9	1.09
	3	39.0	2.56	510	5.9	44.6	2.20
VII	1	26.0	2.52	1280	8.4	95.4	1.01
	2	26.0	2.46	920	7.5	86.7	1.09
	3	39.0	2.50	498	7.1	55.0	1.74
VII	1	28.0	2.67	1245	8.1	95.4	1.07
	2	28.0	2.50	805	7.9	91.9	1.04
	3	41.7	2.61	355	8.5	62.1	1.62
IX	1	28.0	2.60	1200	9.9	93.0	1.07
	2	28.0	2.49	830	10.0	89.0	1.07
	3	41.7	2.57	425	9.3	49.1	2.00
X	1	28.0	2.51	1260	9.9	96.9	0.99
	2	28.0	2.49	890	10.0	87.5	1.03
	3	41.7	2.65	575	9.3	44.3	2.50

### 7.2.1.-Análisis y comentario de la tabla N° 7.

De los resultados presentados en la tabla N° 7. podemos concluir lo siguiente:

- Las más altas eficiencias de corriente se logró con las pruebas realizadas con una densidad de corriente de  $22 \text{ amp/pie}^2$ . Asimismo, en lo que respecta a los más bajos consumos específicos de energía; corresponde también a este grupo.
- El voltaje por cada celda aumenta a medida que se eleva la densidad de corriente, es necesario hacer notar que en la prueba X, se midió el voltaje en cada una de las celdas, con ayuda de un voltímetro; registrando los siguientes valores:

Celda N° 1 : 2.0 voltios

Celda N° 2 : 2.5 voltios

Celda N° 3 : 2.9 voltios

En consecuencia los valores que se indican en la tabla, son promedios de voltaje que se tenía para las tres celdas; es la razón que difieren con los que acabamos de señalar.

- Las velocidades de flujo del electrolito fueron controlados regularmente, pe-



- ro sin embargo no se llegó a trabajar con una velocidad constante durante todo el experimento, debido a que durante los periodos de prueba; la circulación se enfriaba, motivando la precipitación de elementos que luego obstruían la manguerita de alimentación ; a pesar de que se trató de subsanar.
- Los periodos de tiempo de operación de cada prueba no fueron iguales, por la diferencia en la cantidad de electrolito gastado en cada una de las pruebas.
  - En lo que respecta a la variable temperatura, fué igual en casi todas las pruebas que se realizaron, el rango de esta temperatura estuvo entre 35-50°C; generalmente la tercera celda trabajó a una temperatura inferior que la primera y segunda celda.
  - En las primeras pruebas, donde se obtuvo altas eficiencias; es necesario indicar que el depósito no fué secado , por lo que en algunos casos se ha tenido resultados un poco alterados, por lo que se hizo la corrección debida, por concepto de oxidación que pudo haber ocurrido.

### 7.3.-Composición del electrolito en las diferentes etapas del experimento v deposición catódica.

Para la tabulación de los resultados, en lo que respecta a la composición del electrolito en las diferentes etapas y deposición catódica (tabla N°8) se ha mantenido los grupos de la tabla N°6.

o sea :

Grupo A: pruebas: I ,II, III, IV.

Grupo B: pruebas: V, VI, VII.

Grupo C: pruebas: VIII, IX, X.

Haciendo notar que los resultados de las pruebas IX y X, no han sido representativos por lo que se ha desestimado.

#### 7.3.1.-Análisis y comentario de la tabla N° 8.

Los mejores resultados en lo que respecta a purificación se ha obtenido en las pruebas del segundo grupo, notándose disminución apreciable en la concentración del As como del bismuto; incrementándose en las concentraciones del Niquel y fierro.

- Los respectivos balances de materia se han realizado y se nota el descenso de concentración del cobre.
- En la tabla N° 9 se presenta la composición de los depósitos catódicos.

TABLA N° 8

COMPOSICION DEL ELECTROLITO EN LAS DIFERENTES ETAPAS DEL EXPERIMENTO

Grupo A:

Prueba	Celda	Composición del electrolito (gr/lts.)						
		H2SO4	Cu	As	Sb	Bi	Ni	Fe
I	1	183	17.6	2.6	0.5	0.08	1.5	3.4
II	1	208	16.1	4.1	1.45	0.09	1.7	3.5
III	1	185	17.6	3.8	0.42	0.08	1.5	3.0
IV	1	192	17.6	3.6	0.62	0.09	0.09	3.1

Continúa a la página siguiente.....

Continuación de la tabla N° 8 (pág. anterior)

Grupo B

Prueba	Celda	Composición del electrolito (gr/lt)						
		H2SO4	Cu	As	Sb	Bi	Ni	Fe
V	1	184	17.10	3.7	0.29	0.07	1.50	4.0
	2	210	7.00	3.7	0.71	0.04	1.50	3.3
	3	222	1.34	2.2	0.81	0.02	1.55	3.4
VI	1	181	16.70	4.0	0.33	0.06	1.55	3.1
	2	216	3.84	3.6	0.66	0.02	1.55	3.3
	3	225	1.36	1.7	2.30	0.01	1.60	3.4
VII	1	184	18.10	3.7	0.25	0.07	1.50	3.0
	2	218	6.00	3.7	0.44	0.04	1.60	3.1
	3	230	1.37	2.3	1.29	0.02	1.70	3.2

Continúa a la página siguiente

Continuación de la tabla N° 8 (pág. anterior)

Grupo 6:

		Composición del electrolito (gr/ lt.)						
Prueba	Celda	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Cu	As	Sb	Bi	Ni	Fe
	1	182	15.2	3.5	0.56	0.05	1.75	3.3
VIII	2	206	2.3	2.1	1.66	0.02	1.65	3.4
	3	206	2.3	2.1	1.37	0.02	1.80	3.5

TABLA N° 9

DEPOSITO CATODICO

Prueba Celda	Peso Cu deposito ( gr)	Composición %						
		Cu	As	Sb	Fe	Bi	W	
I	1	99.25	99.3	0.06	0.42	0.01	0.15	0.0057
	2	57.02	99.3	0.28	0.09	0.06	0.26	0.0039
	3	10.29	98.2	0.77	0.62	0.01	0.34	0.0010
II	1	101.60	99.6	0.07	0.03	0.01	0.05	0.001
	2	57.45	99.0	0.31	0.12	0.01	0.18	0.001
	3	7.18	97.3	0.74	0.31	0.01	0.29	0.001
III	1	105.10	99.5	0.09	0.08	0.01	0.13	0.001
	2	49.00	99.4	0.15	0.09	0.01	0.18	0.001
	3	5.45	97.5	0.75	0.45	0.01	0.12	0.003

Continúa a la página siguiente.

Continuación de la tabla N° 9 (pág. anterior)

Prueba	Celda	Peso Cu deposit. (gr)	Composición %					
			Cu	As	Sb	Fe	Bi	Ni
IV	1	106.09	99.8	0.05	0.05	0.01	0.05	0.004
	2	48.70	99.4	0.11	0.05	0.01	0.18	0.002
	3	3.90	98.3	0.66	0.16	0.01	0.26	0.003
V	1	193.40	99.7	0.15	0.05	0.03	0.17	0.002
	2	124.30	90.3	2.70	0.70	3.50	0.29	0.001
	3	49.70	81.5	5.40	0.74	2.30	0.35	0.003
VI	1	213.20	99.3	0.08	0.07	0.02	0.18	0.004
	2	130.70	79.7	3.00	0.90	0.14	0.27	0.044
		37.80	80.7	4.50	0.58	0.05	0.30	0.008

Continúa la página siguiente.....

Continuación de la tabla N° 9 (pág. anterior)

Prueba	Celda	Peso Cu deposit. (gms)	Composición %					
			Cu	As	Sb	Fe	Bi	Ni
VII	1	202.90	97.3	0.18	0.09	0.03	0.15	0.002
	2	132.60	82.9	3.00	0.91	0.09	0.20	0.040
	3	45.50	67.7	5.20	0.62	0.16	0.25	0.027
VIII	1	211.40	98.1	1.01	0.51	0.15	0.10	0.003
	2	131.57	91.6	5.10	0.98	0.04	0.23	0.054
	3	39.25	80.3	7.01	0.91	0.09	0.20	0.028



TABLA N° 10

VALORES UTILIZADOS EN LAS GRAFICAS 8,9,10,11

D.C. amp. gr/lt / pie <sup>2</sup>		CELDA 1			CELDA 2		CELDA 3	
		0	22	26	28	26	28	39
	promedio							
[Cu]	27.7	17.21	16.9	15.9	5.61	4.49	1.36	2.33
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	159.6	192.0	183.0	183.7	214.7	203.0	225.7	207.7
[As]	3.3	3.5	3.8	3.5	3.67	2.1	2.07	2.1
[Sb]	0.43	0.51	0.29	0.56	0.6	1.66	1.47	1.37
[Ni]	1.62	1.22	1.51	1.65	1.55	1.65	1.62	1.80
[Fe]	3.23	3.25	3.29	3.23	3.37	3.37	3.33	3.42

7.4.-Correlación de los parámetros principales-su interpretación - gráficos.

Determinación de los valores aplicando técnicas de ajuste.

Con los valores obtenidos en la tabla N°8 se puede aplicar una de las técnicas de ajuste de curvas; y que representa la variación en la concentración de los diferentes elementos en el electrolito, en diferentes etapas del experimento. En consecuencia para este caso, se utilizará el método de ajuste mecánico; con el procedimiento de las medias móviles de grupos sucesivos de K observaciones; que consiste en sustituir los K puntos; ó sea:

$$(X_0, Y_0), (X_1, Y_1) \dots \dots \dots (X_{k-1}, Y_{k-1})$$

Por el punto:

$$X_0' = \frac{X_0 + X_1 + \dots + X_{k-1}}{K}$$
$$Y_0' = \frac{Y_0 + Y_1 + \dots + Y_{k-1}}{K}$$

Luego los K puntos:

$$(X_1, Y_1), (X_2, Y_2) \dots \dots \dots (X_k, Y_k)$$

Por el punto:

$$X_1' = \frac{X_1 + X_2 \dots \dots \dots + X_k}{K}$$

$$Y_1' = \frac{Y_1 + Y_2 + \dots + Y_k}{K}$$

Para el caso del cobre:

-Densidad de corriente (amp/pié<sup>2</sup>) = 0

- Concentración inicial cobre = 27.79 gr/lt.

Sea X densidad de corriente.

Y Variable concentración.

$$X_j' = \frac{22 + 22 + 22 + 22}{4} = 22$$

$$Y_1' = \frac{17.6 + 16.1 + 17.6 + 17.6}{4} = 17.21$$

Así sucesivamente para los otros componentes, de tal manera que se resume en la tabla N° 10; y con estos valores se han graficado las figuras N° 8 que representa la variación de la concentración del cobre, figura 9 del ácido sulfúrico, figura N° 10 del arsénico y antimonio, figura N° 11 del fierro y níquel.

- En lo que respecta la tabla N° 11 , que muestra la variación porcentual del cobre y ácido sulfúrico respecto con la densidad de corriente, ha servido para graficar la figura N° 12. y se puede inferir de esta figura , que el contenido de cobre disminuye al aumentar la densidad de corriente ,

TABLA N° 11

VALORES DE LA VARIACION PORCENTUAL DE LA CONCENTRACION

DE COBRE Y H2SO4 EN EL ELECTROLITO, UTILIZADO

EN LA GRAFICA N° 12

Densidad de corriente amp/pie <sup>2</sup>	0	22	26	28	39	41.7
Variación %						
Cu	100	62.5	20.3	16.2	4.9	8.1
H2SO4	0	20.3	55.1	43.9	66.1	48.1

FIG-8

variación promd. de la concentración de cobre en el  
electrolito en las diferentes etapas de purificación  
para varias densidades de corriente

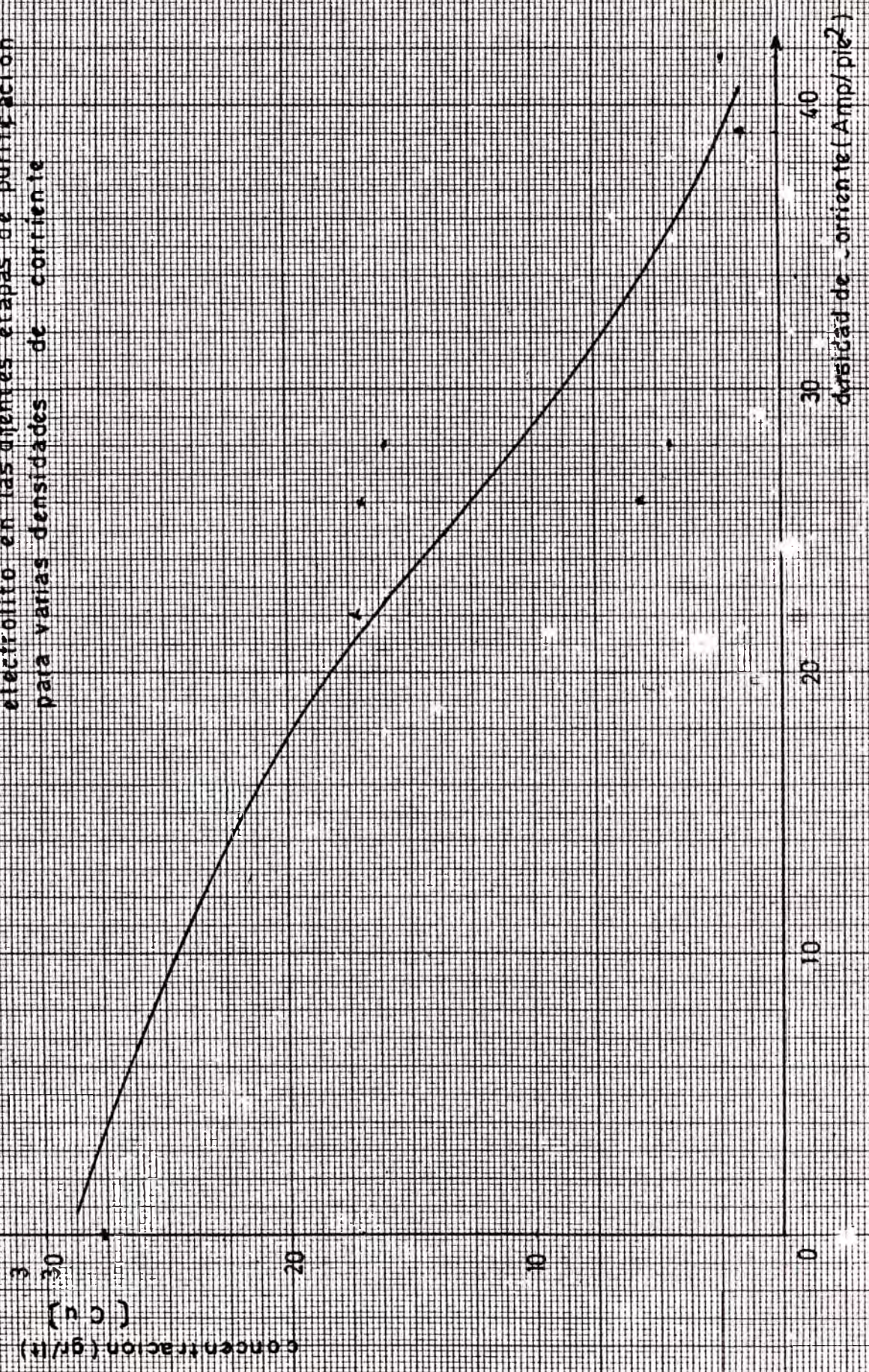
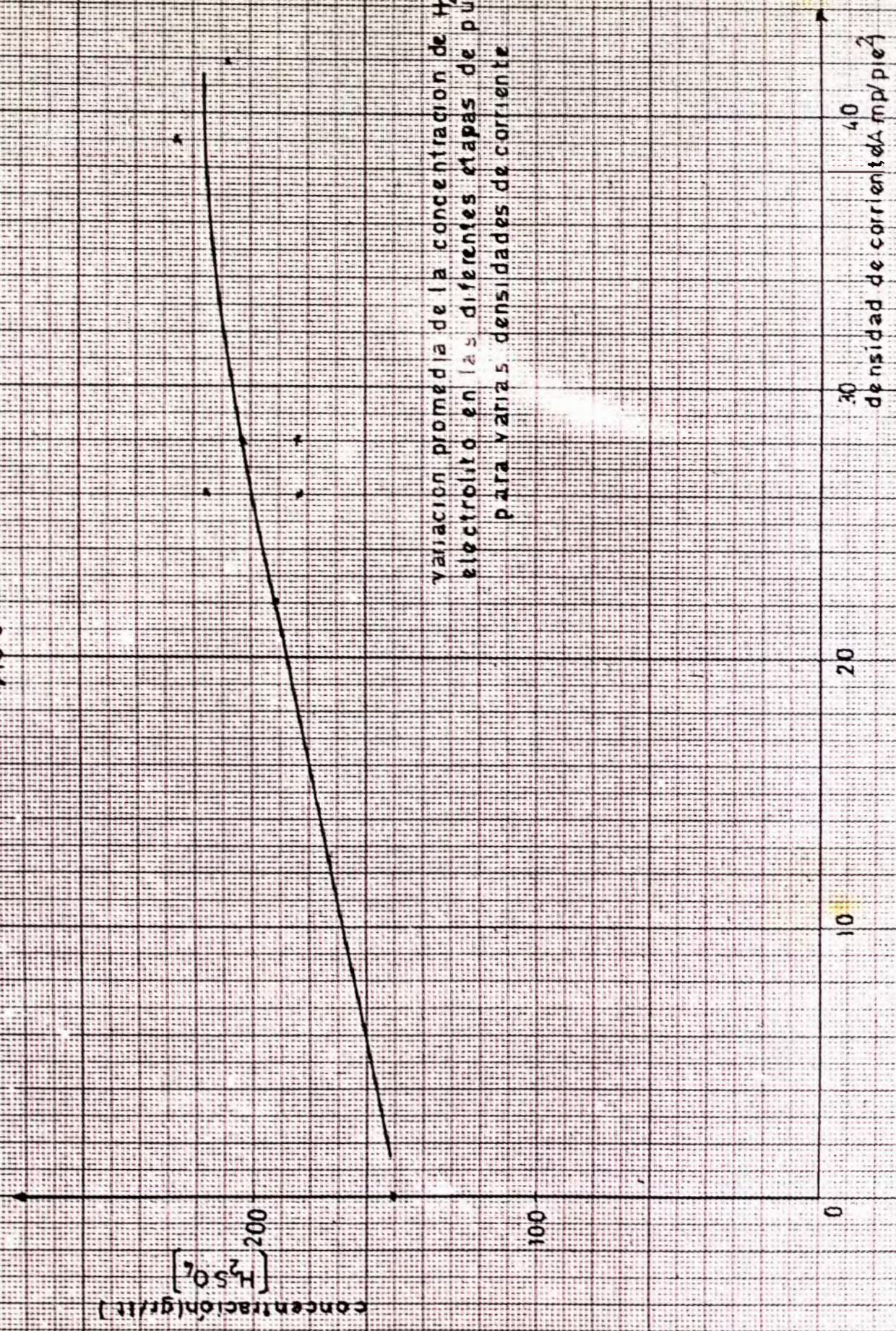


FIG. 3



variación promedio de la concentración de  $H_2SO_4$  en el electrolyto en las diferentes etapas de purificación para varias densidades de corriente

variación promedio de la concentración de As y Sb en el electrolito, en las diferentes etapas de purificación para varias densidades de corriente

FIG 10

concentración (gr/lit)

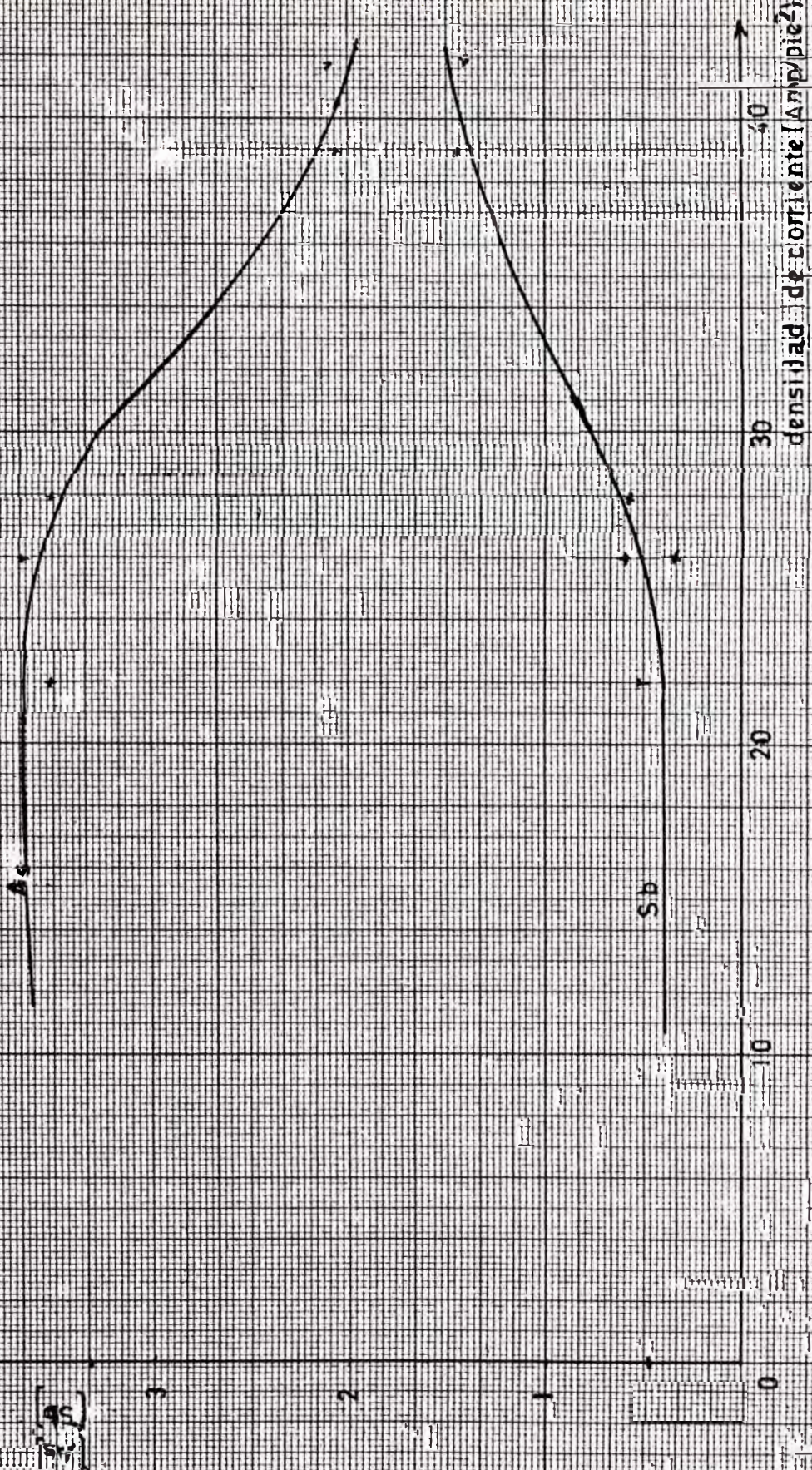


FIG 11

variación de la concentración de Fe y Ni en electrolito para varias densidades de corriente

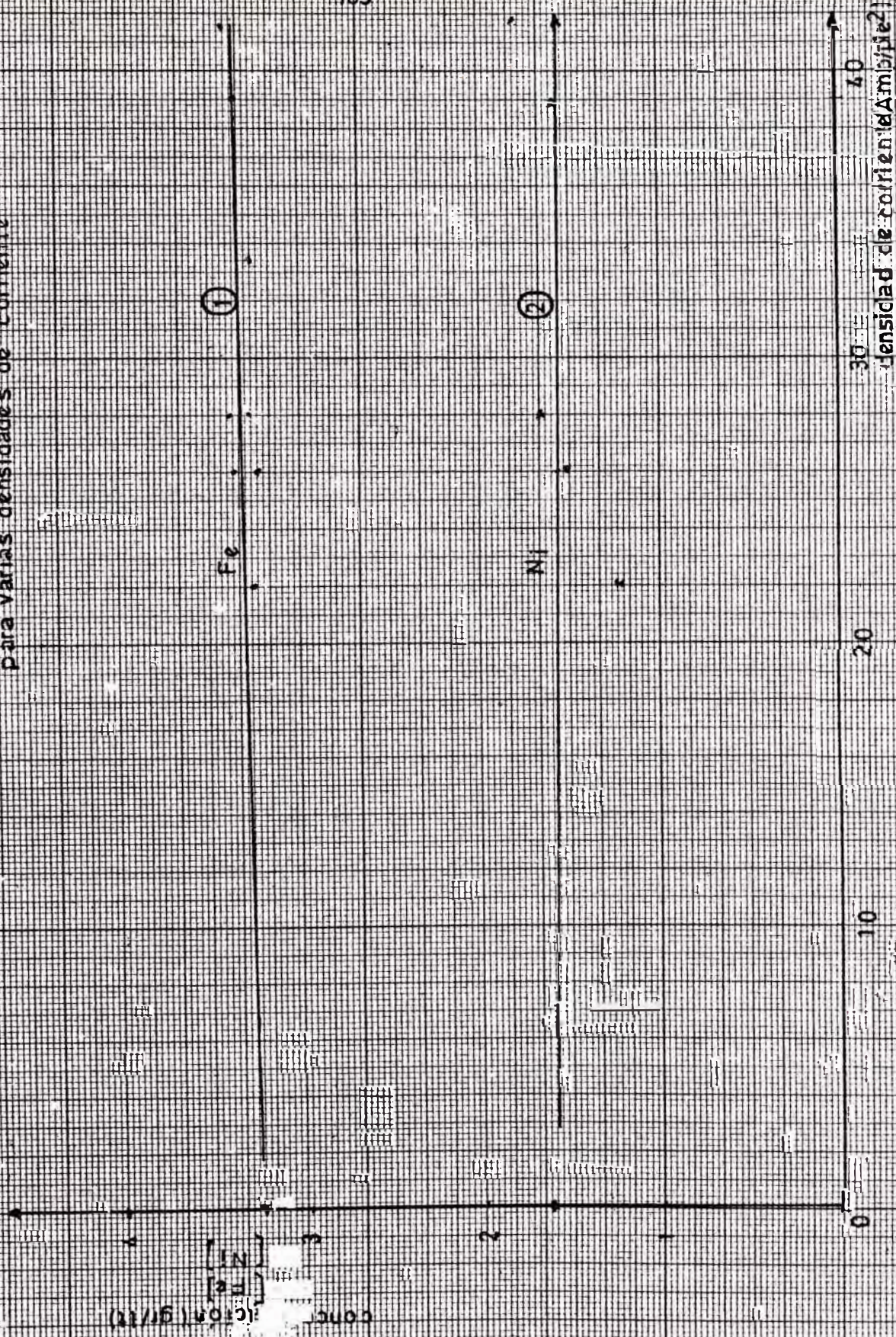


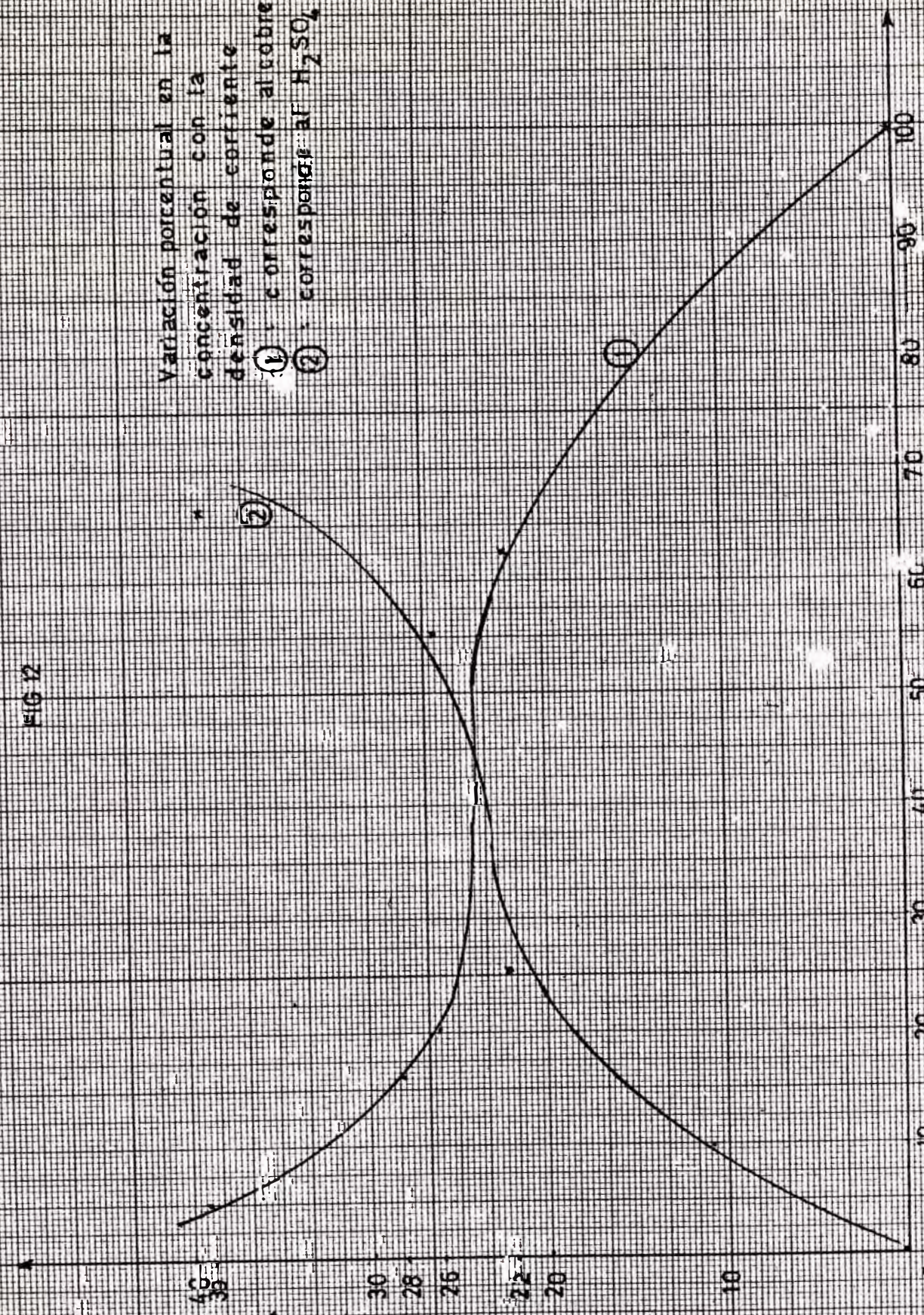


FIG 12

densidad de corriente (Amp/cm<sup>2</sup>)

Variación porcentual en la  
concentración con la  
densidad de corriente  
① : corresponde al cobre  
② : corresponde al H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

variación porcentual (%)



## CAPITULO VIII

### UTILIZACION DEL NIQUEL OBTENIDO COMO SULFATO A PARTIR DE ELECTROLITO DECOOPERIZADO

#### INTRODUCCION.

En los capítulos precedentes vimos que el níquel, en el proceso de electrorefinación de cobre; pasa a la solución y que no se deposita, por tener menor potencial que el cobre, así:  $Cu^{+2}$  (+ 0.337 voltios) y el ión  $Ni^{+2}$  (-0.250 voltios). En el sistema de purificación se recupera como lodo de sulfato de níquel y este sistema de recuperación comprende: celdas liberadoras, tanque de almacenamiento y evaporador.

El electrolito purificado ó ácido gastado es alimentado al evaporador y concentrado al vacío, los elementos metálicos disueltos en este electrolito; se precipitan como sulfatos, formando el lodo de níquel, el líquido se concentra en ácido sulfúrico.

#### 8.1.- Obtención de sulfato de níquel y efecto de impurezas.

Entre las principales impurezas que se deba eliminar del lodo de níquel, previa solubilización, para obtener el sulfato de níquel que cumpla las

especificaciones comerciales, son: como principal impureza el cobre, que debe ser menor de 1% además otras impurezas como; el fierro, calcio, arsénico etc. ; estas impurezas presentes en la solución del lodo de níquel, disuelto; tienen incidencia en la recuperación del sulfato de níquel puro, por lo que es importante el conocimiento del grado de solubilidad de los componentes. Así el sulfato de níquel es muy soluble en agua y esta solubilidad aumenta al incrementarse la temperatura. Asimismo tiene alta solubilidad el sulfato de cobre, fierro y zinc, por lo que es factible llevar a solución el lodo de níquel en su mayor parte.

#### Eliminación de impurezas.

Después de solubilizar mediante agitación , en agua caliente; el lodo de níquel; en primera instancia se elimina el sulfato de calcio aprovechando su baja solubilidad, mediante la operación de filtración . Obteniéndose una solución con contenido de cobre y otras impurezas.

en caso de no haberse eliminado el cobre en menos de 1% en las celdas liberadoras, es necesario plantearse la alternativa de tratamiento para su eliminación; pudiendo ser:

a.-Utilizando celdas liberadoras con circulación en cascada, para la decoperización de la solución del lodo de níquel. El sistema de circulación en batch ocasiona la redisolución de los cátodos, durante el periodo de evacuación del electrolito de las celdas.

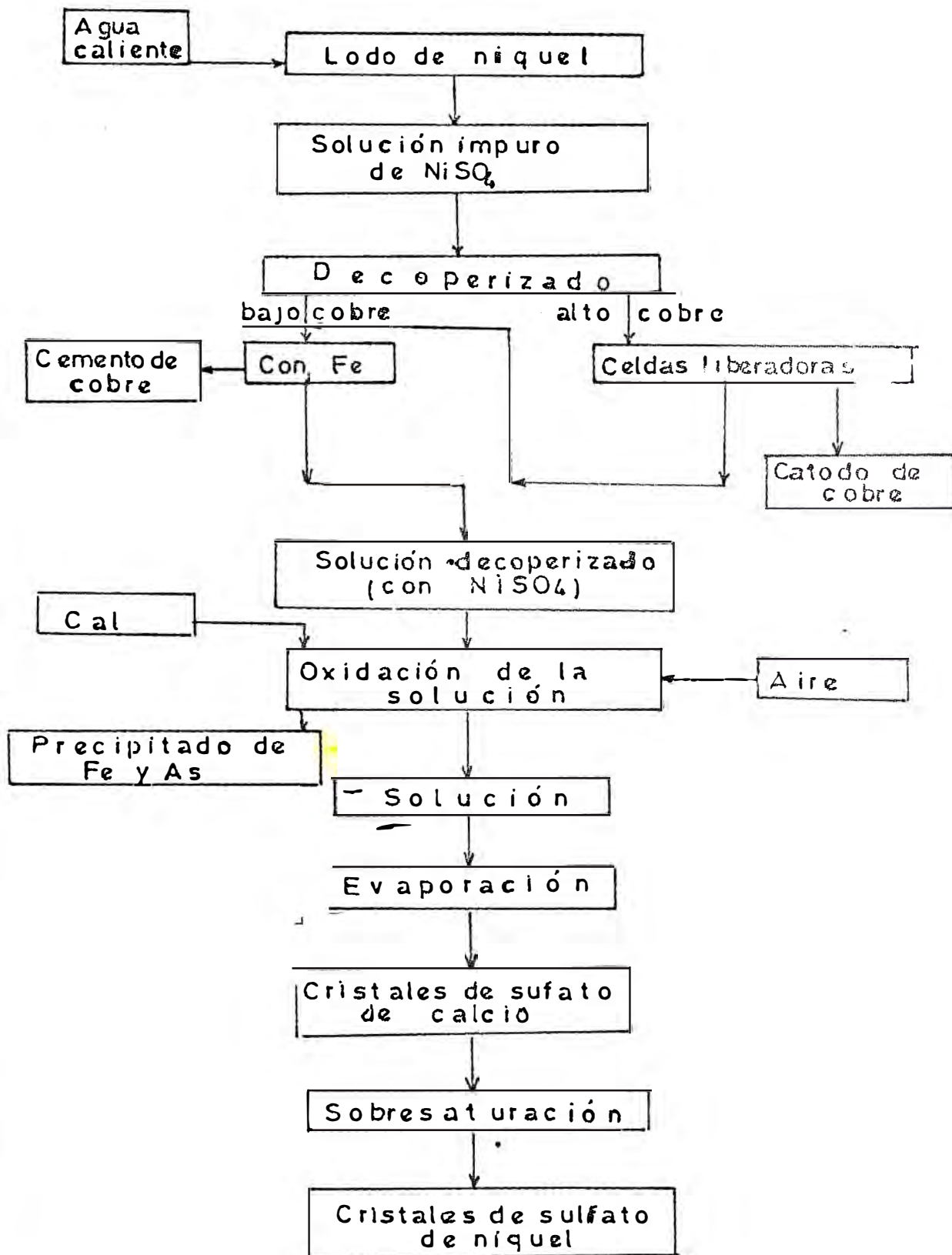
b.-Cuando el contenido de cobre es menor de 1%, se trata con fierro, para obtener el cemento de cobre; luego el fierro de la solución se elimina junto con el arsénico por precipitación oxidando el  $Fe^{+2}$  a  $Fe^{+3}$ ; luego se filtra. Como agente oxidante se insufla aire con adición de cal, en forma de lechada que neutraliza la acidez de la solución.

El calcio remanente que se halla en la solución se elimina por cristalización fraccionada, para el cual previamente se sobresatura por evaporación del agua; de la solución de sulfato de níquel.

Después de cristalizado y separado el sulfato de calcio, se sigue sobresaturando un poco más la solución. Para finalmente dejar en enfriar; con lo que se obtiene cristales de sulfato de níquel, en la figura N°13 se muestra el esquema de obtención de sulfato de níquel.

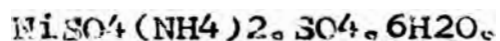
FIG 13

ESQUEMA DE PRODUCCION DE SULFATO DE NIQUEL



### 8.2.-Sulfato de níquel-características.

En el punto anterior se ha tratado, el método de obtener el sulfato de níquel; como producto del tratamiento de la solución electrolítica decolorizada, que sale de las celdas liberadoras. El sulfato de níquel llamada sal de níquel simple, es el hexahidrato :  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de peso molecular 263 y densidad 2.07 ; existe en dos formas: cristales monoclinicos verdes y cristales tetragonales azules. El heptahidratado  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  se presenta como cristales rómbicos , color verde amarillo asimismo la sal doble de níquel, es el sulfato de níquel y amonio en forma de hexahedrita:



### 8.3.-Utilización.

El sulfato de níquel se utiliza en la preparación de catalizadores, como baño de inmersión en el esmaltado para fortalecer la adherencia ; para la obtención de otros compuestos de níquel, como el hidróxido, el carbonato etc. Pero lo que se va a tratar fundamentalmente en los siguientes tópicos ; por ser de interés metalúrgico , es el uso de sulfato de níquel en los baños electrolíticos para niquelado; ya que tienen extensa aplicación en recubrimientos con fines de protección

y/o decorativos, especialmente sobre el acero, cobre y aleaciones y otros metales.

#### 8.4.-Consideraciones de orden técnico para la instalación de un equipo de niquelado.

Se tiene que considerar lo siguiente:

- a.- Volúmen de producción.
- b.- Características del proceso a utilizar.
- c.- tamaño de las piezas a tratar.
- d.- Aspecto del estado bruto de metal ó aleación.
- e.- Composición del metal bruto que va ser tratado.
- f.- Condiciones exigidas a las electrodeposiciones metálicas y a las precipitaciones de óxidos.

#### 8.5.-Tecnología del niquelado - operaciones y procesos

El proceso de niquelado, está regido por los mismos principios y leyes de la electrólisis, siendo su equivalente electroquímico 1.0954 gr/amp-hr ó sea si se desea depositar por electrólisis un metal sobre un objeto ( deposición galvánica ó electrodeposición) este objeto será el cátodo, inmerso en el electrolito constituido por iones de la sal del metal que ha depositarse; que en este caso es el sulfato de níquel . Es bueno hacer resaltar que la solución electrolítica a utilizar-

se en el níquelado debe ser neutra ó ligeramente acidulada, para la buena marcha del proceso; debiéndose controlar periódicamente, dependiendo de la clase de ánodos utilizados; solubles ó insolubles. El proceso de níquelado se realizan en unos recipiente de construcción anticorrosiva, denominado celdas ó cubas que contienen los baños de  $\text{NiSO}_4$ .

#### 8.5.1.-Níquelado electrolítico - objetivos.

Este proceso persigue dos objetivos:

- a.- Como recubrimiento anticorrosivo.
- b.- Decoración de piezas, que por su aspecto físico color blanco; es muy apreciado.

#### 8.5.2.-Preparación de piezas a níquelarse.

Depende de la procedencia de la pieza, si el metal ha sido laminado ó estirado el tratamiento es más simple; para que quede listo, para el recubrimiento se hace un ataque químico, esmerilado, pulido, cepillado, rasqueteado.

En caso de material fundido ó colado requiere tratamientos especiales, dependiendo del metal ó aleación, siendo precisa-



mente el preparado de piezas una de las más importantes de la operación; ya que en gran parte depende de este factor para obtener los resultados deseados.

Procedimiento.

- 1.- Pulido: Para la eliminación de arenas de las fundiciones y rebabas, utilizando materiales abrasivos, como ; lijas finas, inyección de aire a presión, en chorros. Cuanto mejor se limpie con material abrasivo, por ejemplo la fundición de fierro ó fundición de acero moldeado, resultará mejor el recubrimiento.
- 2.- El objeto que ha sido sometido a pulimento, se halla recubierto de grasas, partículas abrasivas, polvo etc., en esta parte de la operación de desengrase ; se eliminan estos materiales y puede realizarse por:
  - Desengrase con gasolina.
  - Desengrase con tricloretileno.
  - Desengrase electrolítico; utilizando como baño electrolítico a base de soda cáustica y cianuro sódico con alta densidad de corriente ( 10-15amp/dm<sup>2</sup>).
  - Desengrase-cobreado: Similar al desengrase electrolítico, obteniéndose un ligero

recubrimiento de cobre.

-Desengrase con soda cáustica y potasa cáustica: Las piezas son sumergidas en una solución de soda cáustica ó potasa caliente ( 10-12%) durante 4-5 minutos.

3-Mordentada: Después de desengrasar, para una buena adherencia; es recomendable una ligera corrosión.

4-Lavado y enjuague: Varias veces con agua caliente.

5-Desoxidación: Durante un minuto en un baño de ácido sulfúrico al 30gr/lt y 5 gr/lt de ácido nítrico.

6-Lavado y enjuague: Varias veces con agua fría.

7-Cepillado: De todas las partes de la pieza, con cal ó blanqueo con ácido clorhídrico al 10% , para piezas de fierro ó acero.

8-Lavado y enjuague: En la pieza no debe quedar traza alguna de la solución de desengrase, de la mordentada ni de cualquier otra sustancia , debiendo quedar listo para el niquelado.

### 8.5.3.-Operación de niquelado.

Previo preparado de piezas, éstas se sus-

penden en la varilla catódica y como ánodo se utiliza plancha de níquel ó ánodo insoluble (placa de acero inoxidable) inmerso en el electrolito de sulfato de níquel, variando en caso las condiciones de operación .

Cuando se usa ánodos solubles se deja durante cinco minutos, alcanzando la densidad de corriente entre 2-3 amp/dm<sup>2</sup> , luego se lava con agua caliente.

Posteriormente la pieza se somete al níquelado propiamente dicho, con una densidad de corriente entre 3.5-5amp/dm<sup>2</sup>, en un baño con una temperatura de 40-50°C, según las proporciones:

Caso A:

Sulfato de níquel :	115 grs.
cloruro de níquel :	11 "
ácido bórico:	11 "
agua:	0.5 lt.

Caso B:

sulfato de níquel	116 grs.
cloruro de níquel:	15 grs.
ácido bórico:	15 grs.
agua:	1 lt.

## 8.6.- Tipos de niquelado - características de los baños

Se pueden distinguir dos tipos:

- 1.- Niquelados decorativos (capa delgada).
- 2.- Niquelados anticorrosivos (capa gruesa).

De acuerdo al aspecto del recubrimiento obtenido:

a.- Niquelado opaco, que puede ser:

a-1.- Baños lentos (en frío) con baja densidad de corriente:  $0.5-0.8 \text{ amp/dm}^2$ .

a-2.- Baños rápidos (en caliente) a una temperatura de  $40-60^\circ\text{C}$  y utiliza alta densidad de corriente  $1-10 \text{ amp/dm}^2$ .

b.- Niquelado brillante, con el uso de esplendógenos y que no requiere posterior abrillantamiento y puede ser:

b-1.- Niquelado lento, a temperatura ambiente; para recubrimiento de espesores delgados con fines decorativos.

b-2.- Niquelado rápido, en solución caliente; utilizando elevadas densidades de corriente; obteniéndose un producto decorativo y anticorrosivo.

## 8.7.- Equipos requeridos.

Estos equipos estarán en función del tamaño y cantidad de piezas a producirse. Con lo que se

ha expuesto hasta ahora es factible la instalación de una celda de níquelado , para recubrimiento de objetos artesanales ó piezas pequeñas es en tal sentido el motivo del presente capítulo, siendo necesario lo siguiente:

- 1.-Fuente de energía eléctrica de corriente continua, batería, dínamo ó rectificador de corriente con escala pra densidad y voltaje
- 2.-Equipos y accesorios de desengrase.
- 3.-Baño electrolítico de desengrase.
- 4.-Baño de lavado en frío.
- 5.-Baño de decapado.
- 6.-Baño de lavado en caliente.
- 7.-Instalación de secado.
- 8.-Pequeña máquina pulidora, además cepillos de cerdas, disco de paño.

En la figura N° 14 , se muestra la disposición de una celda de níquelado, que puede ser instalado a nivel artesanel.

## CAPITULO IX

### OBSERVACIONES - RECOMENDACIONES

### Y CONCLUSIONES

Como corolario del presente trabajo de Tesis, cuya finalidad ha sido visto en el capítulo I; planteo las observaciones recomendaciones y conclusiones en tres aspectos:

- 1.- Respecto al desarrollo y resultados del estudio experimental de las pruebas de purificación del electrolito impuro ( proceso de decoperización).
- 2.- Relacionando lo anterior, con las operaciones y procesos de purificación del electrolito en las refinerías de Ilo y Oroya.
- 3.- Los avances técnicos científicos referente a la refinación electrolítica de cobre y el electrowining.

#### Aspecto 1

- La purificación del electrolito impuro, por el método de electrowining es factible y recomendable con el sistema de circulación en cascada
- Que las eficiencias de corriente en el experimento, decrece en cada una de las celdas; así tenemos ,para la primera celda la eficiencia

de corriente es de orden de 90%, para la segunda 80% y 50% para la tercera.

- La deposición de las impurezas como el antimonio arsénico, bismuto, sólo se obtiene bajo dos condiciones.
    - a) Alta densidad de corriente.
    - b) Concentración de cobre en el electrolito menor de 10 gr/litro.
  - En lo que respecta a la impureza antimonio como se prevee se debe de tratar de precipitar elevando el voltaje de depósito de cada una de las celdas.
  - Cuando se realizó el trabajo experimental, en el último grupo, con mayor densidad de corriente que que origina la eliminación de gases tóxicos o venenosos; ( arseniatos ) se usó una capa de petróleo como recubrimiento.
  - En las primeras celdas del experimento se encontró en el fondo de la misma un precipitado blanco cuyo análisis cualitativo indicó presencia de bismuto y antimonio y en menor proporción el arsénico y cobre, no se hizo el análisis cualitativo(\*) por ser muy pequeña cantidad la muestras.
  - En las etapas de las pruebas donde la composición del electrolito en cobre es baja, el depósito ca-
- (\*) debe decir: cuantitativo..

- tódico obtenido en la que más impurezas contiene.
- Del análisis del gráfico N° 8 , que representa la variación de la composición del electrolito de cobre versus densidad de corriente en las diferentes etapas de la prueba, previo ajuste de datos ( método estadístico ) se nota que tiende a cero ( decrecimiento ) a medida que aumenta la densidad de corriente
  - Del gráfico; N° 9 , que representa la variación de la concentración del ácido sulfúrico en el electrolito en las diferentes etapas de la prueba, con la densidad de corriente; muestra que a medida que aumenta la densidad de corriente, la concentración del ácido aumenta.
  - La figura N° 1.2, Variación porcentual de las concentraciones de  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , versus densidad de corriente sintetiza las dos conclusiones anteriores.
  - En lo que respecta a las impurezas de As y Sb, se corrobora; de que altas densidades de corriente se deposita en el cátodo, pero en lo que respecta al gráfico N°10 se nota la disminución de la concentración del As y un ligero aumento de Sb.
  - Del gráfico N°11, la variación de las concentra



ciones de fierro y níquel con varias densidades de corriente; en las diferentes etapas de la prueba prácticamente la variación es mínima, manteniéndose casi constante.

- Se recomienda trabajar, con una temperatura entre 55-56 °C, ya que el aumento de la temperatura motiva una disminución de la resistividad del electrolito.

#### **CONCLUSIONES DE LA VENTAJA DE LA CIRCULACION EN CASCA DA DE ELECTROLITO A NIVEL DE CELDAS LIBERADORAS:**

- La ventaja de circulación en cascada en las celdas liberadoras, es que evita la redisolución de la deposición catódica; que incrementa el contenido de cobre en el electrolito.
- Otra es la obtención en las primeras celdas, depósitos catódicos que pueden ser fundidos en la planta de ánodos, ya que el contenido de impurezas (As, Sb etc.). en estos cátodos es permisible, para esta operación.
- Así mismo con circulación en cascada, reduce el tiempo de operación en relación al sistema de circulación en batch; con el consiguiente beneficio.
- Obtener electrolitos a la salida de las celdas liberadoras, que permiten recuperar el sulfato de níquel sin problemas.

## Aspecto 2

De lo observado en las refineries de Ilo y Oroya es importante llegar a la conclusión de que la electrorefinación de cobre conlleva a conocer varios factores, que inciden y que permitan llegar a obtener óptimos resultados; así los factores que requieren su determinación mediante la investigación:

- Composición del electrolito.
- Circulación del electrolito.
- Densidad de corriente.
- Ajustes de adición.
- Problemas de Pasivación.
- Tiempo de deposición.
- Espacios entre electrodos.
- Condiciones de fabricación de las láminas iniciales.
- Purificación del electrolito.
- Impurezas en el electrolito, y su recuperación o eliminación.
- Consumo y recuperación de ácido sulfúrico.

## Aspecto 3

La dinámica de desarrollo de la ciencia y tecnología permite vislumbrar innovaciones, en el campo de la electrorefinación y electrodeposición del

cobre; así tenemos, un estudio, denominado:

1.- " **Electrólisis de metales no-ferrosos**" que consiste en:

- a) Una celda para la refinación electrolítica de cobre y electrowining de cobre.
- b) Esta celda tiene la característica de tener un cátodo móvil así mismo el electrolito con alta velocidad de flujo; y el ánodo y cátodo están separados por un diafragma.
- c) La celda tiene la forma de un canal, con una longitud que uno desee.
- d) El electrolito se junta, se filtra y se divide en dos partes; una parte va al cátodo y la otra al ánodo.
- e) La filtración del electrolito es para separar el lodo anódico.
- f) El cátodo se presenta como alambre enrollado en dos partes, una parte que viene del exterior a la otra bobina.
- h) El ánodo toma la forma de bloques y está en la celda hasta su total disolución.
- i) La corriente eléctrica tiene una alta densidad de corriente,  $1,000 - 2000 \text{ Am/m}^2$  y puede ser continua y alterná.

j) El cobre obtenido no tiene la desventaja del cobre refinado en las celdas tradicionales obteniéndose una pureza de 99.995%

2.- Otro aspecto importante en el estudio de la electrodeposición ( Electrowining ) es el efecto del cobalto (Co SO<sub>4</sub>) en los depósitos catódicos; con ánodos insolubles; así:

La General Mills, encontró que 50 p.p.m. de cobalto, en el electrolito actúa como un inhibidor de plomo, impidiendo que se deposite en el cátodo.

así mismo la Bagdad, realizó pruebas durante tres años, utilizando entre 30 y 50 p.p.m. de Co; obteniendo un depósito catódico con 2 p.p.m. de plomo, en vista de esto ha realizado gestiones para vender su cobre, con una pureza de 99.97 % y 1-2 p.p.m. de plomo.

Realizando los estudios respectivos, la Nchanga; obtuvo resultados satisfactorios utilizando 55-60 p.p.m. de Co. los mejores resultados obtuvo la Bagdad con 70-75 p.p.m. de Co.

En el Perú, en Cerro verde han comenzado

a utilizar este aditivo (  $\text{CoSO}_4$  ) en una cantidad de 100- 200 p.p.m., mejorando los depósitos catódicos.

En concreto, como es de preverse; los efectos favorables ó desfavorables y las condiciones óptimas dependen del contenido de impurezas y la cantidad de éstas que acompañan al mineral. Asimismo el tratamiento adecuado para su obtención , plantea la importancia de la investigación teniendo como referencia los trabajos realizados en otras partes, para las condiciones propias de nuestros recursos.

## BIBLIOGRAFIA

- **The principles of copper smelting.**  
By Peters, Edward Dyer  
London Hill Publishing.
- **The Science and Technology of Metal, its alloys and Compounds.**  
Allison Butts. - Book  
Reinhold Publishing Corporation -USA ,
- **Metalurgy of the Non-Ferrous Metals.**  
Sir Isaac Pitman & Sons, Ltda. - Londres.
- **Metalurgia Extractiva de los metales no ferrosos**  
John N. Bray - copias.
- **The Hydrometallurgy of copper.**  
Greena Walt, Willian Eckert.  
Mc Graw Hill Book Co. - Newyork.
- **Electroquímica y sus fundamentos fisicoquímicos.**  
Danneel, Heinrich.  
Ed. Labor S.A. Barcelona.
- **Electro Metallurgy**  
By Watt, Alexander - D. Van Nostrand Newyork.
- **Electroquímica Industrial**  
Mantell, Charles Letman. - 2d. Reverté Barcelona.

- Contributions a la Theorie des electrolytes forts,  
Ganthier - Villars & Cie - Paris.
- Dissociationeolitolitiquo.  
Gay Lwis Máxime León - Ed. Hermann & Cie - Paris.
- Metallurgy of the Non- Ferrous Metals.  
W.H. Dennis - Sir Isaac Pitman & SONS. Ltda.
- Manual práctico de recubrimiento electrolítico.  
Arbollet, L. Ed. Hispano Europea.
- Electrometalurgía.  
Eugenio Ferrer Dalman - Ed Madrid.
- Electrólisis.  
Tablas de LATIMER. WENDELL M.
- Niquelado  
Ruber Darío.
- Manual de Ingeniero químico  
John H. Perry - Ed. Uthea.
- Análisis de baños lectrolíticos  
Lango Ford. - Ed Aguilar.
- Proyecto de factibilidad de obtención de sulfato de níquel comercial - Tesis- UNTAC- Flavio Begazo y Raúl del Pzo.
- Estadística aplicada a la Ingeniería.  
J. Mothes - J. Torrens Ibern- Colección Cero y Energía.
- Anuario Minero Comercial.