

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES  
SANTIAGO – CHILE



## **ESTUDIO EXPERIMENTAL DE LA REMOCIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ION CLORURO DESDE ELECTROLITOS DE PURGA**

Memoria para optar al título de Ingeniera Civil de Minas

FERNANDA AHUMADA GONZÁLEZ

Profesor Guía: Dr. Jorge Ipinza Abarca

ABRIL 2021

## **Agradecimientos**

## Resumen

La electroobtección (EW), operación unitaria de la hidrometalurgia del cobre, realiza purgas o sangrías periódicas de electrolito agotado (comúnmente llamado spent) con el objeto de disminuir aquella impureza que tiene un efecto dañino para la operación normal de la nave electrolítica. Históricamente las purgas en EW, del orden de 2 a 3 [m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>], se han utilizado para disminuir la concentración del ion férrico en el electrolito, debido a que afecta de manera significativa la eficiencia energética del proceso, destinando esa purga hacia la piscina de solución refino, pero estas durante los últimos años han sido también por incrementos de ion cloruro en la nave por sobre los 30-40 [mg·L<sup>-1</sup>], que aumentan la probabilidad de corrosión por picado de los cátodos de acero inoxidable 316L y rigurosidad 2B. Debido a que se debe mantener el volumen de electrolito en la nave, es que se debe reponer el volumen de la purga, lo que implica un costo significativo en agua de osmosis inversa, sulfato de cobre, sulfato de cobalto, ácido sulfúrico y aditivo afinador de grano.

La presente memoria de título estudia y analiza alternativas tecnológicas para el tratamiento de esas purgas con el objetivo de seleccionar la más idónea para retirar el exceso de cloruro y reponer el mismo volumen con una concentración disminuida de este ion, en el rango indicado previamente, en la nave electrolítica.

Los resultados indican que es posible disminuir la concentración del ion cloruro en el electrolito mediante el uso de una celda de electrólisis. La densidad de corriente es una variable importante para lograr disminuir de forma considerable la concentración del ion cloruro en el electrolito, ya que se obtuvo que, a mayor densidad de corriente aplicada, mayor es la disminución de este ion en el electrolito. El cátodo de cobre (hoja madre) obtuvo mejores resultados en la disminución del ion cloruro en el electrolito y de eficiencia de corriente. Al realizar una purga batch, la cual indica que es sin la supervisión constante, de 4 [m<sup>3</sup>] para disminuir el ion cloruro de 50 a 30 [mg·L<sup>-1</sup>], para un inventario de electrolito de 10.000 [m<sup>3</sup>], tiene un costo estimado de 575.000 USD/año que se evita con la implementación de esta celda de tratamiento de purga.

## Abstract

The electro-winning (EW), a unit operation of copper hydrometallurgy, performs periodic purges or bleeding of depleted electrolyte (commonly called spent) in order to reduce that impurity that has a damaging effect on the normal operation of the electrolytic vessel. Historically, EW purges, of the order of 2 to 3 [m<sup>3</sup>·h], have been used to reduce the concentration of the ferric ion in the electrolyte, since it significantly affects the energy efficiency of the process, allocating this purge towards the refining solution pool, but these in recent years have also been due to increases of chloride ion in the ship over 30-40 [mg·L<sup>-1</sup>], which increase the probability of pitting corrosion of the cathodes of 316 L stainless Steel and 2B rigidity. Because the volume of electrolyte in the house must be maintained, the volume of the purge must be replenished, which implies a significant cost in reverse osmosis water, copper sulfate, cobalt sulfate, sulfuric acid and refining additive grain.

This title reports studies and analyzes technological alternatives for the treatment of these purges in order to select the most suitable one to remove excess chloride and replace the same volume with a decreased concentration of this ion, in the range indicated previously, in the electrolytic ship.

The results indicate that it is possible to decrease the concentration of the chloride ion in the electrolyte by using an electrolysis cell. The current density is an important variable to achieve a considerable decrease in the concentration of the chloride ion in the electrolyte, since it was obtained that, the higher the applied current density, the greater the decrease in this ion in the electrolyte. The copper cathode (mother leaf) obtained better results in the decrease of chloride ion on the electrolyte and on current efficiency. When performing a purge batch, which indicates that it is without constant supervision, of 4 [m<sup>3</sup>] to decrease the chloride ion from 50 to 30 [mg·L<sup>-1</sup>], for an electrolyte inventory of 10.000 [m<sup>3</sup>], it has an estimated cost of 575.000 [USD/year] that is avoided with the implementation of this purge treatment cell.

## Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidad
$E_{eq}$	Potencial de equilibrio	V
$\overline{HR}$	Reactivo orgánico	-
$J_{i,convección}(x)$	Transporte de masa por convección	-
$J_{i,difusión}(x)$	Transporte de masa por difusión	-
$J_{i,migración}(x)$	Transporte de masa por migración	-
$J_i(x)$	Flujo de especie i a una distancia x de la superficie del electrodo	-
$\alpha_a, \alpha_c$	Coefficiente de transferencia de carga anódico y catódico, respectivamente	-
$\frac{\delta C_i(x)}{\delta x}, \frac{\delta \varphi(x)}{\delta x}$	Gradiente de concentración y de potencial, respectivamente	-
$\epsilon$	Constante de fuerza de Lennard-Jones para gases comunes	-
A	Área	m <sup>2</sup>
a, b	Constante de Tafel	-
$a_o, a_R$	Actividad de la especie oxidada y reducida, respectivamente	-
$C_b$	Concentración en el seno de la solución	-
CMixto	Control mixto	-
$C_o, C_R$	Concentración de compuestos oxidados y reducidos respectivamente	M
$C_s$	Concentración próxima a la superficie del electrodo	-
CTC	Control por transferencia de carga	-
CTM	Control por transferencia de masa	-
D	Constante de difusividad	m <sup>2</sup> ·h <sup>-1</sup>
DC	Corriente continua	A
$d_c$	Longitud característica de la celda	m
ENH	Electrodo normal de hidrógeno	-
$E^\circ$	Potencial estándar de reducción	V
$E_{celda}^\circ$	Potencial estándar de la celda electrolítica	V
EW	Electroobtención	-
F	Constante de Faraday	C·mol <sup>-1</sup>
FEM	Fuerzo electromotriz	V
I	Intensidad de corriente	A
i	Densidad de Corriente	A·m <sup>-2</sup>
$I_{L,i}, I_{L,a}, I_{L,c}$	Densidad de corriente límite, anódica, catódica, respectivamente	A·m <sup>2</sup>
$i_o$	Densidad de corriente de intercambio	A·m <sup>-2</sup>
k	Coefficiente de transferencia de masa	-
$K_B$	Constante de Boltzmann	-
LX	Lixiviación	-

M	Molaridad	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
$m_f$	Masa final depositada	g
$m_R$	Masa real depositada	g
n	Número de electrones involucrados en la reacción	-
O	Especie oxidada	-
P	Presión	atm
P80	Tamaño de tamiz pasante 80% partículas	$\mu\text{m}$ , in
PLS	Solución rica ("pregnant leaching solution")	-
PM	Peso molecular	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
R	Constante universal de los gases ideales	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Re	Especie reducida	-
Recup	Recuperación	%
$R_{el}$	Resistencia electrolito	-
SX	Extracción por solvente	-
T	Tiempo	s
$T^\circ$	Temperatura	$^\circ\text{C}$ , $^\circ\text{K}$
TM	Tonelada métrica	-
$V(x)$	Velocidad con la que se mueven en el electrolito a lo largo del eje x	-
$V_{\text{celda}}$	Voltaje celda	V
$V_{\text{contactos}}$	Voltaje contactos	V
$V_{\text{reacción}}$	Velocidad de reacción electroquímica	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$
X	Distancia	m
$\Delta G^\circ$	Energía de formación o energía libre de Gibbs	J
$\eta$ , $\eta_a$ , $\eta_c$	Sobrepotencial, anódico, catódico, respectivamente	V
$\eta_i$	Eficiencia de corriente	-
M	Viscosidad	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$\rho$ , d	Densidad	$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\sigma_{AB}$	Diámetro de colisión efectiva	-
$\Omega_D$	Colisión integral	-
u	Velocidad lineal del fluido	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
$\delta$	Espesor de la capa límite de difusión	m
$p_i$	Presión parcial	atm
$\gamma_o, \gamma_R$	Coeficiente de actividad oxidado, reducido, respectivamente	-
$\gamma_i$	Coeficiente de actividad del ion i	-
$z_i$	Carga eléctrica del ion i	-

## Índice

Agradecimientos.....	2
Resumen.....	3
Abstract.....	4
Nomenclatura.....	5
Índice.....	7
Índice de Figuras.....	11
Índice de Tablas.....	13
Capítulo 1 INTRODUCCIÓN.....	15
1.1.    Introducción general.....	15
1.2.    Descripción del Problema.....	17
1.3.    Hipótesis.....	19
1.4.    Objetivos.....	19
1.4.1.    Objetivo General.....	19
1.4.2.    Objetivos Específicos.....	19
Capítulo 2 ELECTROOBTENCIÓN DEL COBRE.....	20
2.1. Descripción del proceso de electroobtención del cobre (EW).....	20
2.2. Composición química del electrolito de avance.....	20
2.3. Reacciones en los electrodos.....	22
2.4. Reacciones en el seno del electrolito.....	23
2.5. Voltaje aplicado a la celda electroquímica.....	23
2.6. Limitaciones de las celdas de electroobtención convencionales.....	26
2.7. Purga de electrolito en la EW.....	28
Capítulo 3 FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA.....	32

3.1. Termodinámica de la electroquímica .....	32
3.2. Diagramas de Pourbaix.....	36
3.2.1. Usos de los diagramas de Pourbaix .....	38
3.3. Cinética Electroquímica .....	39
3.3.1. Leyes de Faraday .....	39
3.3.2. Diagrama de Evans y etapas del proceso electroquímico .....	41
3.3.2.1. Controles cinéticos .....	43
3.3.2.2. Control por transferencia de carga (CTC).....	44
3.3.2.3. Control por transferencia de masa (CTM) .....	46
3.3.2.4. Control mixto (CM).....	50
3.4. Variables de control del proceso electroquímico.....	51
3.4.1. Eficiencia de corriente.....	51
3.4.2. Densidad de corriente.....	51
3.4.3. Temperatura del electrolito .....	52
3.5. Electrólisis del ion cloruro .....	53
3.5.1. Difusión del ion cloruro en EW.....	56
3.5.2. Difusión del ion cloruro en el aire.....	58
Capítulo 4 TECNOLOGÍAS DE CELDAS ELECTROLÍTICAS.....	60
4.1. Aspectos que deben considerar en la selección de un diseño de celda .....	60
4.1.1. Caracterización hidrodinámica.....	60
4.1.2. Caracterización electroquímica.....	60
4.1.3. Producción de un gas en un electrodo.....	60
4.2. Corrosión por picadura del acero inoxidable 316L.....	61
4.3. Tecnologías emergentes para la generación de cloro gas a partir de salmueras .....	63

4.4. Celda de electrodiálisis reactiva convencionales y bipolares .....	65
4.4.1. Celda de electrodiálisis reactiva convencional (EDR).....	69
4.4.2. Celda de electrodiálisis bipolares (EDMB).....	72
4.5. Toxicidad del cloro gas .....	74
4.5.1. Límites permisibles ponderados y permisibles de diferentes gases nocivos bajo condiciones laborales .....	75
4.5.1.1. Tipos de límites permisibles .....	75
4.5.2. Factores de corrección de límites máximos permisibles.....	77
4.5.2.1. Factor de reducción por jornada Laboral (Fj).....	77
4.5.2.2. Factor de corrección por altitud (Fa).....	77
4.6. Antecedentes sobre la remoción del ion cloruro en la electroobtención .....	78
4.6.1. Densidad de corriente.....	78
4.6.2. Concentración de cloruro variable .....	79
4.6.3. Temperatura variable.....	80
4.6.4. Materialidad de ánodo variable.....	80
Capítulo 5 METODOLOGÍA DE TRABAJO.....	81
5.1. Introducción.....	81
5.2. Reactivos químicos .....	81
5.3. Materiales y equipos .....	82
5.4. Técnicas de Análisis instrumental .....	83
5.4.1. Espectrofotometría de absorción atómica (EAA) .....	83
5.4.2. Análisis potenciométrico para la determinación de cloruros .....	83
5.5. Metodología de trabajo .....	84
5.5.1. Montaje del equipo experimental .....	84
5.5.2. Desarrollo experimental .....	86

Capítulo 6 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	87
6.1. Composición iónica del electrolito y coeficiente de actividad .....	87
6.2. Estimación de la generación de Cl <sub>2</sub> a partir de modelos termodinámicos... 89	
6.2.1. Relación entre la emisión de Cl <sub>2</sub> y la concentración de Cl <sup>-</sup> presente en el electrolito, sobre diferentes potenciales de equilibrio. ....	89
6.2.2. Relación entre la emisión de Cl <sub>2</sub> generado y el potencial de equilibrio de la celda de EW a diferentes temperaturas del electrolito. ....	90
6.3. Modelo cinético de la difusión del cloro en el aire .....	92
6.4. Efectos de la densidad de corriente en la emisión de Cl <sub>2</sub> .....	93
6.5. Diseño de una celda convencional para el tratamiento de purga.....	102
6.5.1. Estimación del tamaño de celda requerido .....	102
Capítulo 7 CONCLUSIONES .....	110
Bibliografía .....	112
ANEXO A. Potenciales estándares de reducción a 25°C.....	116
ANEXO B. Actividad iónica y Coeficiente de actividad.....	117
B.1. Cálculo del coeficiente de actividad .....	117
B.1.1 Teoría de Debye-Hückel.....	118
ANEXO C. Cálculo del coeficiente de difusión del cloro. ....	120
ANEXO D. Equipos .....	121
ANEXO E. Protocolos de Análisis de muestras .....	125
E.1. Protocolo de análisis potenciométrico para la determinación de cloruros.....	125
ANEXO F. Composición de cada electrolito sintético fabricado. ....	126

## Índice de Figuras

Figura 2.1: Esquema del proceso hidrometalúrgico, en donde se puede ver el trayecto del electrolito de avance, y el electrolito de purga. ....	29
Figura 3.1 Esquema de una celda electrolítica con un electrolito ácido de cloruro cúprico (ref. creación propia).....	33
Figura 3.2: Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25 °C.....	37
Figura 3.3: Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema cobre-agua a 25 °C. ....	39
Figura 3.4: Representación de las etapas de transferencia en una reacción electroquímica.....	41
Figura 3.5: Diagrama de Evans para electroobtención de Cu.....	43
Figura 3.6: Zonas de Control.....	43
Figura 3.7: Diagrama de Evans en el que se observa la relación entre $i$ y $\eta$ .....	44
Figura 3.8: Diagrama de Evans en que se representa la densidad de corriente de intercambio.....	45
Figura 3.9: Difusión de iones por la capa límite.....	48
Figura 3.10 : Solubilidad del sulfato de cobre en función de la temperatura y concentración de ácido sulfúrico. ....	53
Figura 3.11: Fotografías de la superficie externa de un cátodo de acero inoxidable 316, afectado por la corrosión por picado y por los restos de cobre adheridos.....	54
Figura 3.12: Representación de la difusión del ion cloruro en el sistema.....	57
Figura 3.13: Representación de la difusión en el aire. ....	58
Figura 4.1: Esquema de la corrosión por picadura.....	62
Figura 4.2: Proceso de electrólisis de salmueras de cloruro de sodio.....	64
Figura 4.3: a) Generador de cloro por electrólisis con celda con membrana; b) Celda con membrana. ....	66
Figura 4.4: Esquema de funcionamiento de la EDR con una disolución de NaCl. ....	70
Figura 4.5: Esquema de la electrólisis de una solución acuosa de cloruro cúprico. ....	72

Figura 4.6: Esquema del funcionamiento de la EDMB, para obtener un ácido (HX) y una base (MOH) a partir de la desconcentración de una sal (MX). Se aprecian las membranas bipolares (B), la anionica (A) y la catiónica (C)..... 73

Figura 4.7: Resultados obtenidos de pruebas de electroobtención con 49 [mg·L<sup>-1</sup>] de Cl<sup>-</sup> inicial, 4 [h] de electrólisis a 45 [°C] (Ruiz Gutiérrez, Noviembre 2018). ..... 79

Figura 4.8: Resultados obtenidos de pruebas de electroobtención a 160 [A·m<sup>-2</sup>], 4 [h] de electrólisis a 45 [°C] (Ruiz Gutiérrez, Noviembre 2018). ..... 79

Figura 4.9: Resultados obtenidos de pruebas de electroobtención a 80 [A·m<sup>-2</sup>], 48 [ppm] Cl<sup>-</sup> inicial y 4 [h] de electrólisis (Ruiz Gutiérrez, Noviembre 2018). ..... 80

Figura 5.1: Montaje del sistema del proceso de electro obtención realizado en el laboratorio. .... 85

Figura 6.1: Emisión de Cl<sub>2</sub> vs la concentración de Cl<sup>-</sup> en el electrolito, sobre distintos potenciales de equilibrio estimados a partir de la ecuación 3. 48..... 90

Figura 6.2: Emisión de Cl<sub>2</sub> vs el potencial de equilibrio de la celda de EW, a distintas temperaturas del electrolito, a partir de la ecuación 3. 48. .... 92

Figura 6.3: Simulación de la difusión del ion cloruro en la capa límite para formar cloro gas a un potencial de celda de 2 [V/ENH] y una temperatura de 45 [°C], a partir de la ecuación 3. 45 ..... 93

Figura 6.4: Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-1</sup>]: 56,53 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C]. .... 96

Figura 6.5: Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-1</sup>]: 108,9 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C]. .... 96

Figura 6.6: Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-1</sup>]: 173 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C]. .... 97

Figura 6.7: Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-1</sup>]: 56,53 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C]. .... 97

Figura 6.8: Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-1</sup>]: 108,9 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C]. .... 98

Figura 6.9: Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-1</sup>]: 173 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C]. .... 98

Figura 6.10: Consumo específico de energía ([kWh/kg] Cu) para diferentes materiales para ánodos. ....	101
Figura 6.11: Purga de electrolito requerida en función de la concentración de cloruro en el electrolito de la nave de EW. ....	103
Figura A.1: Potenciales estándares de reducción a 25°C. ....	116
Figura D.2: Fuente de Poder. ....	121
Figura D.3: Estufa Eléctrica para calentar. ....	122
Figura D.4: Electrodo de acero inoxidable. ....	122
Figura D.5: Medidor de potencial. ....	123
Figura D.6: Termómetro de Laboratorio. ....	123
Figura D.7: Balanza de Laboratorio. ....	123
Figura D.8: Bomba peristáltica. ....	124
Figura D.9: Agitador mecánico. ....	124

## Índice de Tablas

Tabla 2.1: Composición de un electrolito estándar. ....	22
Tabla 2.2: Sobrepotenciales por transferencia de carga aparecido en la formación de hidrógeno y oxígeno sobre distintos electrodos (Fuente: ICT) ....	26
Tabla 2.3: Planta de EW de Minera Cerro Colorado (BHP) ....	31
Tabla 2.4: Consumos y reposición de reactivos e insumos en CMCC ....	31
Tabla 4.1: Estudio de costos para una producción de 500 [kg·d <sup>-1</sup> ] de cloro. ....	67
Tabla 4.2: Comparación entre una celda sin y con membrana. ....	68
Tabla 4.3: LPP y LPT para algunos gases nocivos para la salud entregados por el D.S N°594. ....	76
Tabla 5.1: Reactivos utilizados. ....	81
Tabla 5.2: Concentraciones reactivos electrolito sintético. ....	85
Tabla 6.1: Resultados de la concentración de Cl <sup>-</sup> presente en los diferentes electrolitos, entregados por un laboratorio externo. ....	87
Tabla 6.2: Concentración de los iones restantes presentes en cada electrolito. ....	87

Tabla 6.3: Resultados de los coeficientes de actividad del electrolito a distintas temperaturas. ....	88
Tabla 6.4: Criterios de diseño.....	103
Tabla 6.5: Estimación del costo de purga .....	108
Tabla B.0.1: Valores de las constante a y b para calcular el coeficiente de actividad según la Teoría de Debye-Hückel. (Drever, 1997) .....	119

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Introducción general

La vía hidrometalúrgica para la obtención del cobre, consiste en la lixiviación de minerales oxidados y de sulfuros, obteniendo una solución de concentración de 5-9 [g·L<sup>-1</sup>] de cobre, que tiene por nombre PLS (*pregnant leach solution*). Esta solución acuosa rica en iones metálicos de cobre, pasa a la etapa siguiente llamada extracción por solvente, la cual deja un electrolito rico con una concentración de 40-50 [g·L<sup>-1</sup>] de cobre. Este electrolito rico pasa a la etapa de electroobtención (EW), etapa en donde el cobre es depositado mediante una electrolisis, logrando obtener un cátodo de cobre con una pureza de 99,99%.

En la etapa de extracción por solvente, se tiene como objetivo obtener un electrolito rico en cobre, pero este electrolito no presenta sólo cobre, sino otros iones como el  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  o  $Cl^{-}$ , iones que en concentraciones bajas pueden ser beneficiosos para el proceso de depositación del cobre, pero que en mayores concentraciones pueden ser perjudiciales en el proceso, generando una disminución de la pureza final del cátodo de cobre, corrosión del ánodo o afectando la eficiencia en corriente de la celda. Históricamente las purgas de electrolito agotado o spent se han realizado por altas concentraciones de hierro, a la forma de iones férricos ( $Fe^{3+}$ ) y iones ferrosos ( $Fe^{2+}$ ), por su efecto en la caída significativa en la eficiencia en corriente de la nave electrolítica, variable que se hace más significativa a densidades de corriente menores a 300 [A·m<sup>-2</sup>]. Estas purgas se realizan extrayendo cierto volumen de electrolito agotado o spent, el cual es llevado directamente a la piscina de refinado, y al proceso es necesario agregar el mismo volumen de electrolito extraído, pero sin impurezas. Este volumen equivale al mismo volumen de agua y los reactivos (sulfato de cobre, sulfato de cobalto, ácido sulfúrico y afinador de grano) necesarios para mantener constantes las concentraciones de estos reactivos y disminuir las concentraciones de las impurezas.

El uso de sales de cloruro en la lixiviación de minerales sulfurados de cobre, primarios ( $\text{CuFeS}_2$ ), secundarios ( $\text{Cu}_2\text{S}$  y  $\text{CuS}$ ) y sus mezclas, han llevado a que el PLS contenga concentraciones proyectadas de hasta  $100 \text{ [g}\cdot\text{L}^{-1}] \text{ Cl}^-$ . Para evitar el arrastre físico de solución en las operaciones de SX, se han incrementado las barreras de retención mediante el uso de etapas de lavado adicionales, tanques de orgánico cargado lavadores y coalescedores. Sin embargo, en la operación industrial se han detectado en el electrolito de avance valores puntuales por sobre los  $100 \text{ [mg}\cdot\text{L}^{-1}]$ , incrementando la probabilidad de picado del acero inoxidable 316 L con rugosidad 2B.

En el caso específico del ion cloruro, la concentración de este por sobre los 25-30  $\text{[mg}\cdot\text{L}^{-1}]$  en el electrolito rico provoca que se genere un fenómeno denominado “pitting” o picado en las láminas de acero inoxidable en donde se deposita el cátodo de cobre, fijándose el depósito a la misma evitando con ello el despegue de la placa y generando la pérdida de este cátodo permanente, cuyo acopio constituye un pasivo ambiental para la industria minera. Para estos efectos, como medida de precaución en las etapas de ingeniería, se ha incrementado en el balance de masa de la planta el aumento del flujo volumétrico de la purga como una condición de control efectivo para disminuir la concentración de este ion. Por esta razón, la purga se ha incrementado desde 2 a 3  $\text{[m}^3\cdot\text{h}^{-1}]$  a valores sobre 6  $\text{[m}^3\cdot\text{h}^{-1}]$ . Debido a que se debe mantener el volumen de electrolito en la nave, se debe reponer el volumen de purga, lo que implica un costo significativo en agua de osmosis inversa, sulfato de cobre, sulfato de cobalto, ácido sulfúrico y aditivo afinador de grano. Además, se debe considerar el costo de oportunidad de desviar a una etapa inicial un electrolito enriquecido en cobre ( $40 - 50 \text{ [g}\cdot\text{L}^{-1}] \text{ Cu}^{2+}$ ) que está apto para producir cátodos de cobre hacia la piscina de refino.

Un punto de partida para la comprensión teórica del desprendimiento de cloro gas en el ánodo se puede construir a partir del conocimiento existente sobre el proceso de cloro-soda, teniendo presente que este ocurre a un valor de pH cercano al neutro, muy diferente a la situación de un electrolito de purga que tiene una actividad del protón extremadamente alta.

Frente a esta problemática, la presente memoria de título busca analizar diferentes tecnologías y seleccionar aquella que podría aplicarse para disminuir la concentración del ion cloruro en el electrolito spent purgado, con el objeto de devolver el mismo volumen directamente a la nave electrolítica, disminuyendo el costo de esta operación normal de la nave electrolítica para evitar la corrosión por picado de los cátodos de acero inoxidable 316 L.

## 1.2. Descripción del Problema

La concentración de cloruro en el proceso de electroobtención, puede ser beneficiosa hasta niveles de 30 [mg·L<sup>-1</sup>], actuando como afinador de grano complementando la acción de los aditivos derivados de la goma guar como son el guarfloc y el galactasol, favoreciendo la formación de cátodo más compactos, con granos de cobre pequeños, que evitan la captura física de impurezas (Pb, S y C) (Aragón M & Camus A, 2011). Sin embargo, concentraciones superiores a 30 [mg·L<sup>-1</sup>] perjudican el proceso productivo, provocando corrosión por picado o “pitting” y porosidad en las placas de acero inoxidable 316 L, rugosidad 2B, que se utilizan como cátodos para la depositación del cobre contenido en el electrolito. Además de esto, una concentración por sobre los 50 [mg·L<sup>-1</sup>] genera una baja en la eficiencia de la corriente, ya que el ión Cl<sup>-</sup> se adsorbe específicamente sobre el cátodo, donde puede modificar la doble capa y provocar la precipitación de cloruro cuproso  $CuCl_{(s)}$  sobre el depósito de cobre y contaminar el cátodo con cloro, por lo que la reducción de  $Cu^{2+}$  a  $Cu^{+}$  aumenta y por ende la adsorción de  $CuCl$  aumenta el peso del depósito contaminándolo. (Gauvin & Winkler, 1952).

La reciente aplicación de la tecnología de lixiviación de sulfuros secundarios y primarios, usando un pretratamiento del mineral con sales de cloruro en medio ácido sulfúrico en la etapa de aglomerado-curado (15 a 30 [kg] NaCl por tonelada de mineral), además de la utilización de soluciones ricas en cloruro (90 [g·L<sup>-1</sup>] o más) para la lixiviación de sulfuros de cobre (lixiviante clorurado), incide en un aumento del contenido de cloruro en los arrastres de acuoso en el orgánico cargado. Esto puede ser más crítico si la planta opera con agua de mar, debido a la escases hídrica que existe en la industria particularmente en Chile, la que aporta alrededor de 20

[g·L<sup>-1</sup>] de Cl<sup>-</sup> (Philippe , Dixon, & Dal Pozzo, Enero 2010). No obstante, la planta de SX se ha reforzado con unidades de lavado y coalescedores para disminuir el contenido de cloruro en el arrastre de acuoso, en empresas como Minera Cerro Colorado y Minera Spence, comúnmente se registran eventos en los que la concentración de cloruro en el electrolito de avance o rico, pueden llegar hasta 100 [mg·L<sup>-1</sup>] o superior, afectando la integridad de las láminas de acero inoxidable, debido a fenómenos de picado o “pitting”, que obligan al descarte de la placa con el cobre contenido.

En este contexto, el uso de la purga de electrolito agotado o spent constituye una alternativa para disminuir la probabilidad de ocurrencia de estos fenómenos de corrosión. De hecho, las ingenierías que han abordado estos proyectos en sus diversas etapas de desarrollo (perfil, prefactibilidad, factibilidad y diseño), han incluido en los balances de masa un incremento de la purga a valores que al menos duplican el flujo volumétrico de purga, normalmente empleado en operaciones de biolixiviación (2 a 3 [m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>]).

Por esta razón, esta memoria de título analiza alternativas tecnológicas para el tratamiento electroquímico de la fracción de purga adicional por alto cloruro, con el objeto de disminuir la concentración de este ion, hasta niveles recomendados de 30 [mg·L<sup>-1</sup>], para retornar directamente a la nave electrolítica y evitar su disposición en la piscina de solución refino, como se hace actualmente. Esta fracción adicional de purga por cloruro puede llegar a representar del orden del 50% de la purga normal de una planta hidrometalúrgica por biolixiviación.

### **1.3. Hipótesis**

Si se aplica una densidad de corriente controlada a una purga de EW del cobre, entonces será posible disminuir la concentración de cloruro a 30 a 45 [mg·L<sup>-1</sup>] y devolver el volumen de electrolito directamente a la nave electrolítica sin reposición de reactivos.

### **1.4. Objetivos**

#### **1.4.1. Objetivo General**

Seleccionar una tecnología de celda electroquímica para el tratamiento de una purga de EW que permita disminuir la concentración de cloruro a 30 [mg·L<sup>-1</sup>].

#### **1.4.2. Objetivos Específicos**

- Relacionar la generación de cloro gas con la densidad de corriente.
- Relacionar la generación de cloro gas con el material del cátodo.
- Correlacionar la velocidad de eliminación de cloruro como gas cloro a partir de las condiciones operacionales.
- Proponer alternativas tecnológicas para la disminución de la concentración de iones cloruro desde electrolitos ácidos.

## Capítulo 2

# ELECTROOBTENCIÓN DEL COBRE

### 2.1. Descripción del proceso de electroobtención del cobre (EW)

En la electroobtención del cobre metálico se tiene como objetivo obtener cátodos de cobre de 99,99% de pureza. En este proceso se recupera el cobre metálico por electrólisis a partir de una solución altamente ácida de sulfato de cobre ( $CuSO_4$ ). El proceso de electrólisis se logra haciendo pasar una corriente eléctrica continua entre los electrodos (ánodos inertes pero conductivos, y cátodos), los cuales están sumergidos en un electrolito rico en cobre ( $CuSO_4$ ,  $H_2SO_4$  y  $H_2O$ ).

El ánodo está fabricado por laminación de una aleación de plomo, calcio y estaño. El cátodo es una lámina inicial de acero inoxidable o de cobre, y es por sobre él en donde se deposita el cobre presente en el electrolito.

Este proceso se lleva a cabo en celdas de 6 a 8 metros de largo, 1 a 1,5 metros de ancho y de 1 a 1,5 metros de profundidad, por lo que el volumen típico de las celdas electrolíticas es de 10 [m<sup>3</sup>]. El ánodo y el cátodo son láminas de 1 [m<sup>2</sup>] aproximadamente de superficie por lado y estos son colocados intercalados en el interior de la celda. La distancia que existe entre ellos, se define de tal forma de poder disminuir al máximo la caída de tensión que se produce por la resistencia del electrolito, pero manteniendo una distancia que sea suficiente para evitar así los cortocircuitos.

### 2.2. Composición química del electrolito de avance

Los electrolitos industriales pueden tener diversas especies, ya que pueden incorporar arrastre de orgánicos desde la etapa de SX, además del proceso hidrometalúrgico usado y que la composición depende de la mineralogía propia de cada yacimiento. A continuación, se presenta el contenido de cada especie en un electrolito estándar (Alfaro Cortes, 2020):

- **Contenido de Cobre (35/50 g·L<sup>-1</sup>):** La planta jamás debe operar con una concentración de cobre menor a 30 [g·L<sup>-1</sup>] en el electrolito a EW, ya que si el contenido baja de este valor la calidad de cobre catódico se deteriora y en consecuencia habrá mayor contenido de azufre en el depósito, esto es causado por un cambio en la distribución y tamaño de los cristales depositados. La presencia de más de 50 [g·L<sup>-1</sup>], puede provocar la formación de cristales de cobre en las tuberías.
- **Contenido de ácido (150/180 g·L<sup>-1</sup>):** Si la concentración sobrepasa los 180 [g·L<sup>-1</sup>], la corrosión del ánodo es mayor, y es necesario incrementar el agua en el electrolito o reducir la adición de ácido. Si hay menos de 150 [g·L<sup>-1</sup>], el cobre catódico depositado será blando y difícil de desmontar. También se reduce la conductividad del electrolito y por consiguiente aumenta el costo de la electricidad.
- **Concentración de cobalto (100/200 mg·L<sup>-1</sup>):** Reactivo que favorece la adhesión de los óxidos de plomo formados sobre la superficie del ánodo, disminuyendo su velocidad de corrosión. Concentración de cobalto (100/150 [mg·L<sup>-1</sup>], 150 si el contenido de manganeso en el electrolito es alto). Si la concentración de cobalto baja de 90 [mg·L<sup>-1</sup>], el sobrepotencial del ánodo aumenta. Se reduce la resistencia a la corrosión del ánodo de plomo y por lo tanto su vida útil.
- **Cloruro (menos de 30 mg·L<sup>-1</sup>):** Si el nivel de cloruro sobrepasa los 30 [mg·L<sup>-1</sup>], se debe revisar el nivel de cloruro en la solución de electrolito y PLS. A esta concentración se incrementa la posibilidad de picaduras del acero inoxidable del cátodo, por lo tanto, el despegado de cobre se hace difícil. También se ven afectados los depósitos y la orientación de los cristales de cobre depositados, resultando en grano más grueso y con ello un aumento del nivel de impurezas en el depósito. (Ipinza & Aragón , 2013).
- **Hierro (<1,5 g·L<sup>-1</sup>):** El nivel de operación de hierro en el electrolito depende de la cantidad de hierro transferida a través de la SX. En la medida que aumenta en el electrolito, disminuye la eficiencia de corriente y en cierto grado mejora la calidad del cátodo. Sin embargo, si el cátodo es de baja

calidad el hierro será atrapado, lo que lleva a un aumento de las impurezas del depósito.

- **Manganeso (20-60 mg·L<sup>-1</sup>):** concentraciones mayores a 60 [mg·L<sup>-1</sup>] produce la oxidación del orgánico arrastrado y aumenta la corrosión de los ánodos al desprender la capa pasiva de óxido de plomo. (Pagliero , Vergara, & Ipinza, 2001)
- **Adición de afinador de grano:** Este reactivo se deriva de la planta goma guar (guarfloc, galactosol, entre otros) y puede sintetizarse en forma química (DXG). El contenido de este aditivo viene dado por la masa teórica de cobre depositado, por lo que varía en cada faena.

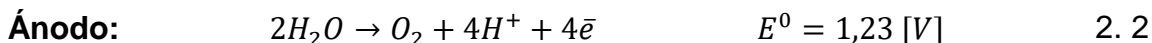
En la Tabla 2.1, se presenta una tabla resumen del contenido de cada especie de un electrolito estándar:

**Tabla 2.1:** Composición de un electrolito estándar.

Componente	Concentración
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150-180 g·L <sup>-1</sup>
Cu	35-50 g·L <sup>-1</sup>
Fe	<1,5 g·L <sup>-1</sup>
Co	100-200 mg·L <sup>-1</sup>
Cl	20-30 mg·L <sup>-1</sup>
Mn	20-60 mg·L <sup>-1</sup>
Guarfloc	120-200 mg·L <sup>-1</sup>

### 2.3. Reacciones en los electrodos

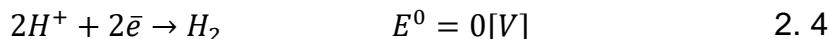
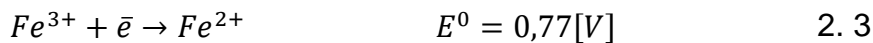
En el proceso de electroobtención del cobre, ocurren las siguientes reacciones principales:



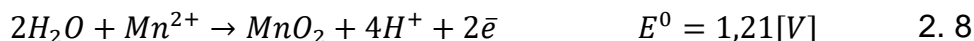
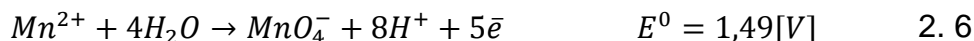
Además de las reacciones principales, ocurren también otras reacciones las cuales son indeseadas, ya que consumen parte de la corriente impuesta sobre el sistema y disminuyen así la eficiencia del proceso, debido a que ésta se mide respecto de la corriente utilizada solo para reducir cobre. Ya que las impurezas presentes en el

electrolito varían de una operación a otra, a continuación, se presentan las reacciones más habituales:

**Cátodo:**

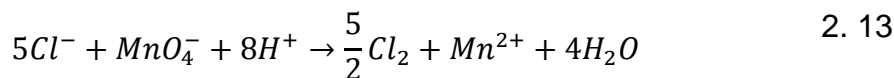
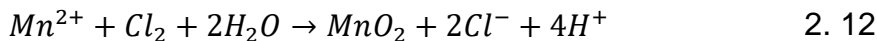
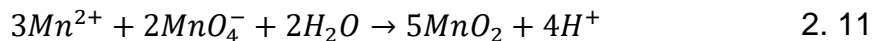
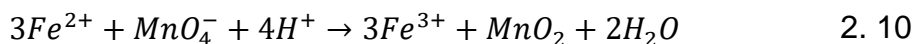
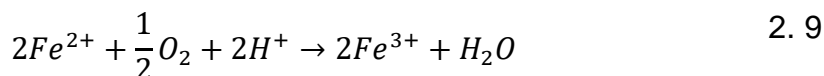


**Ánodo:**



**2.4. Reacciones en el seno del electrolito**

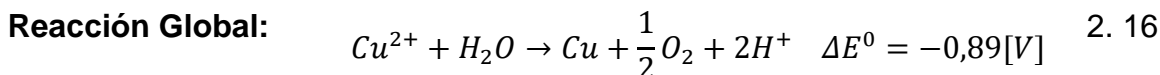
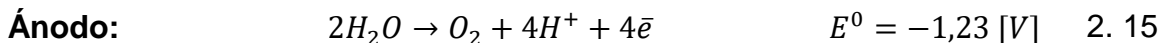
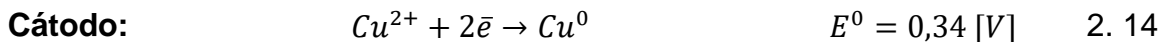
En este caso, las reacciones en solución dependen de igual manera de la composición del electrolito, la cual va variando de una operación a otra, además de la composición del mineral y del tratamiento hidrometalúrgico del mismo. La presencia de impurezas como los iones manganosos, cloruro y ferroso, dan las siguientes reacciones:



**2.5. Voltaje aplicado a la celda electroquímica**

A partir de la serie electroquímica de los metales se podría deducir que para que una reacción electroquímica proceda solo bastaría con aplicar una fuerza electromotriz (FEM), la cual equivale a la suma de los voltajes requeridos por las

reacciones anódica y catódica. Para el caso de la electroobtención como se vio en la sección 2.3, las reacciones principales son:



Como se puede apreciar en la ecuación 2. 16, en condiciones estándar, la variación  $\Delta E^0$  es  $-0,89[V]$ . Este valor de  $\Delta E^0$  corresponde al valor de equilibrio en cada celda. Para considerar la situación real, se debe tomar en cuenta el potencial de reacción ( $\Delta E^0$ ), el sobrepotencial en el ánodo y en el cátodo ( $\eta_{Cu}$  y  $\eta_{O_2}$ ), la resistencia en el electrolito ( $R_{el} * I$ ) y caída de voltaje en los contactos ( $V_{contactos}$ ).

$$V_{celda} = \Delta E^0 + \eta_{Cu} + \eta_{O_2} + R_{el} * I + V_{contactos} \quad 2. 17$$

El voltaje de celda ( $V_{celda}$ ) normalmente para este proceso, tiene un valor aproximado de 2 [V], con una eficiencia de corriente entre un 92 y 96%. Esto da un valor de consumo específico de energía cercano a los 2 [KWh·kg<sup>-1</sup>] de cobre.

El sobrevoltaje está ocasionado por las polarizaciones por concentración y por transferencia de carga ocurridas en el ánodo y cátodo, sin considerar otros tipos de polarización. En las celdas electrolíticas se detectan porque es necesario un voltaje mayor al teórico para mantener la corriente eléctrica deseada. La polarización por concentración aparece cuando la velocidad de transferencia de masa de las especies de reactivo o de producto no es suficientemente rápida para mantener la corriente. Los iones o moléculas son transportados por difusión, migración y convección. La materia se mueve hacia y desde los electrodos y en el seno de la disolución de estas tres formas:

- Difusión: por diferencia de concentraciones entre dos regiones de una solución.

- Migración: los iones se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico. Causa principal del movimiento iónico. Son atraídos y repulsados por fuerzas eléctricas.
- Convección: por agitación u otro método hidrodinámico (diferencias de densidad, temperatura, etc.).

La polarización por concentración depende de:

- La concentración de los reactantes, siendo más probable a concentraciones bajas.
- La concentración de electrolítico, siendo mayor a elevadas concentraciones.
- La agitación mecánica, disminuyendo en soluciones bien agitadas.
- El área del electrodo, disminuyendo a medida que la superficie aumenta.

La polarización por transferencia de carga o cinética surge cuando la velocidad de alguna o ambas reacciones redox no es suficientemente rápida para dar la intensidad demandada por la teoría. Se refiere a la absorción y transferencia de electrones entre electrolito y electrodos (etapa 4, Figura 3.4). La polarización por transferencia de carga:

- Aumenta con la densidad de corriente ( $[A \cdot cm^{-2}]$ ).
- Normalmente, disminuye al aumentar la temperatura.
- Depende de la composición química del electrodo
- Es acusada cuando se producen gases y despreciable cuando hay depositación o cambios de oxidación de un ion.
- No puede predecirse exactamente ya que depende de variables incontrolables. Depende de las condiciones experimentales. Es un dato que debe obtenerse empíricamente.

La Tabla 2.2, muestra el sobrepotencial por transferencia de carga producido en la formación de hidrógeno y oxígeno sobre distintos electrodos. Como puede verse en la Tabla 2.2, la oxidación del agua presenta un sobrepotencial considerable sobre un electrodo de platino para densidades de corriente elevadas. El sobrepotencial

por polarización por transferencia de carga que ocurre en la oxidación del agua salada aumenta el potencial de reducción del agua por encima del potencial de reducción del ion cloro.

**Tabla 2.2:** Sobrepotenciales por transferencia de carga aparecido en la formación de hidrógeno y oxígeno sobre distintos electrodos (Fuente: ICT)

Electrodo	10 [A·m <sup>-2</sup> ]		100 [A·m <sup>-2</sup> ]		1000 [A·m <sup>-2</sup> ]		10000 [A·m <sup>-2</sup> ]	
	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Pt platinado	0,0154	0,398	0,03	0,521	0,0405	0,638	0,0483	0,766
Pt liso	0,024	0,721	0,068	0,85	0,288	1,28	0,676	1,49
Cu	0,479	0,422	0,584	0,58	0,801	0,66	1,254	0,793
Ag	0,4751	0,58	0,7618	0,729	0,8749	0,984	1,089	1,131
Au	0,241	0,673	0,39	0,963	0,588	1,244	0,798	1,63
Grafito	0,5995		0,7788		0,9774		1,22	
Pb	0,52		1,09		1,179		1,262	
Zn	0,716		0,746		1,064		1,229	
Hg	0,90		1,00		1,1		1,1	

## 2.6. Limitaciones de las celdas de electroobtención convencionales

Las celdas convencionales de electroobtención de cobre están limitadas por 3 factores principales:

- **Baja velocidad de transferencia de masa:** limita la máxima densidad de corriente de celda utilizable; esto corresponde a la transferencia de masa en las celdas de electroobtención convencional, la cual limita la máxima densidad de corriente posible de utilizar. Operar a densidades de corriente por sobre los 350 [A·m<sup>-2</sup>] tiene como resultado un depósito de cobre rugoso, menos denso y con mayor contenido de impurezas, lo que afecta tanto la calidad química como física del cátodo. Sin embargo, el uso de densidades de corriente mayores permitiría aumentar la producción de cobre para un tamaño de planta dado, lo que reduciría el costo de capital de las mismas y elevaría los ingresos de cada faena por concepto de venta de cobre. Por estos motivos, se ha investigado en la forma de aumentar la transferencia de masa al interior de la celda de EO aumentando la agitación de la solución, de

modo de disminuir el espesor de la capa de difusión según la Ecuación 3. 33, y así permitir operar a densidades de corriente mayores que las actuales.

Una metodología desarrollada para lograr una celda de EO que opere a altas densidades de corriente consiste en la inyección del flujo de electrolito directamente a la superficie de cada electrodo a través de una línea central con orificios, lo que permite obtener una alta velocidad relativa entre este último y el flujo de solución. Se logró obtener depósitos de buena calidad a densidades de corriente que llegaron a los 430  $[A \cdot m^{-2}]$ . Sin embargo, este método no permite una circulación uniforme de electrolito a través de toda la superficie del electrodo, demostrándose que el aumento en la transferencia de masa sólo se produce en la vecindad de los orificios de inyección de solución. Además, los costos de bombeo asociados a la inyección directa de electrolito, y problemas prácticos tales como la obstrucción de los orificios de inyección, han menoscabado los resultados de este concepto (Gupta & Mukherjee, 1990)

Sin embargo, el método de agitación que mejores resultados ha mostrado a través de las investigaciones realizadas es el burbujeo de aire. Acorde a las investigaciones realizadas, el burbujeo de aire permite trabajar a densidades de corriente tan altas como 640  $[A \cdot m^{-2}]$ , obteniéndose depósitos de cobre de excelente calidad física y química debido a que se logra una alta turbulencia en toda la superficie del cátodo. Esto se ha demostrado mediante mediciones del coeficiente de transferencia de masa y del espesor de la capa de difusión, los cuales resultaron ser mayor y menor, respectivamente, comparados con los obtenidos en la inyección directa de electrolito, mientras que presentaron una distribución uniforme a través de la superficie del cátodo. Los puntos negativos que se pueden mencionar respecto al uso de este método corresponden a que la presencia de burbujas de aire en el electrolito agrega una caída de tensión al sistema, mientras que la salida de las burbujas desde la solución al ambiente puede acrecentar el problema de la neblina ácida.

Sea cual sea el método de agitación utilizado, se debe poner especial atención a la presencia del ión  $Fe^{3+}$  en el electrolito, debido a que un incremento en el nivel de agitación de la solución conlleva una disminución de la eficiencia de corriente debido al uso de corriente catódica para reducir el ion mencionado. Este efecto se ve disminuido al utilizar altas densidades de corriente en la celda. (Cooper, 1985)

- **Baja área superficial específica:** debido a que los cátodos de lámina ofrecen poca área al electrolito para que ocurra la reacción.
- **Alta tensión de celda:** la reacción anódica usada es responsable de casi el 85% del total del voltaje de celda, operando a las densidades de corriente normalmente usadas en las operaciones industriales; es decir, si se mantiene i fija, la reacción anódica es responsable de casi el 85% del consumo energético del proceso. Este porcentaje se descompone en la diferencia entre potenciales de equilibrio de las reacciones anódica y catódica principales, que corresponde a 0,89 [V] aproximadamente (este valor también depende de la reacción catódica), y el sobre potencial de la reacción anódica, que bajo condiciones normales de operación fluctúa alrededor de 0,85 [V].

## 2.7. Purga de electrolito en la EW

En un circuito SX-EW una de las problemáticas que se va formando con el tiempo es la acumulación de impurezas en el electrolito, lo que lleva a que la calidad del cátodo disminuya en el proceso de EW.

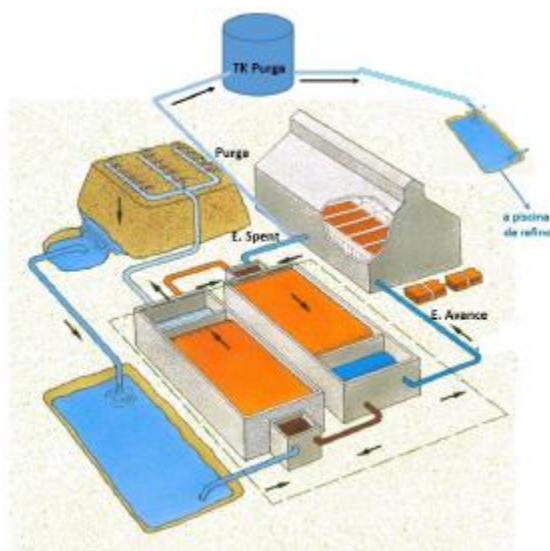
Como se nombró anteriormente, las principales impurezas son  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  o  $Cl^{-}$ , las cuales recirculan constantemente en el circuito, por lo que su concentración aumenta dentro del estanque de EW.

Para disminuir esto, es que se realiza una purga en una fracción específica de la solución de EW, la cual se reemplaza por un volumen igual de agua, con adición de

sulfato de cobre, ácido sulfúrico y aditivos, para así poder disminuir la acumulación de impurezas y así lograr mantener la calidad del cátodo o bien mejorar la eficiencia energética.

Las purgas en el proceso de EW son del orden de 2 a 3 [m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>], y estas van dirigidas posteriormente a la piscina de solución refino. Es por esta razón que este proceso incrementa los costos, ya que se debe mantener el volumen de electrolito en la nave por lo que se debe reponer el mismo volumen de purga. Estos costos se ven reflejados en el agua incorporada por osmosis inversa, sulfato de cobre, sulfato de cobalto, ácido sulfúrico y aditivo afinador de grano.

En la Figura 2.1 se observa un esquema en donde se ve el trayecto del electrolito de avance y el electrolito de purga.



**Figura 2.1:** Esquema del proceso hidrometalúrgico, en donde se puede ver el trayecto del electrolito de avance, y el electrolito de purga.

En minera Quebrada Blanca, producto de los altos contenidos de hierro y de tensoactivos en el electrolito, provenientes del mineral y del encerado de los cátodos, se mantenían condiciones inapropiadas para la operación de la planta como baja eficiencia de corriente, despegue prematuro de las placas de cobre al cosecharlas, baja cantidad de cobre producido en calidad grado A LME, lo que repercutió directamente en la producción, costos y efectividad del proceso (Arenas

& Arrué, 2001). Por esta razón se tomó la decisión de renovar el inventario de electrolito con que se alimentan las celdas de EW, con la finalidad de mejorar las eficiencias en los parámetros operacionales y mejorar la calidad del producto. Para estos efectos se descartaron 200 [m<sup>3</sup>·d<sup>-1</sup>] como valor promedio. Debido a esta renovación se fue obteniendo paulatinamente una optimización en las condiciones operacionales.

Con la renovación de electrolito se logró mejorar significativamente algunos parámetros operacionales como: eficiencia de corriente, disminución de placas despegadas en forma prematura, aumento de la cantidad de cobre grado A LME y al mismo tiempo disminución de las impurezas más importantes que contiene el cobre producido (azufre y plomo).

El despegue prematuro se producía por la disolución de la cera del borde inferior de las placas permanentes, las que al ser sembradas y entrar en contacto con el electrolito se impregnaban con una película que impedía que el cobre depositado se adhiriera firmemente a la placa. Para disminuir la cera en los cátodos se realizaron diferentes pruebas: instalándoles bordes en la parte inferior, pintando la parte inferior y también con placas biseladas, las que finalmente entregan mejores resultados.

Para mantener el hierro en niveles aceptables, se realizó un descarte de electrolito programado que se envía a la piscina de refino, pero que se espera enviar posteriormente a la piscina de PLS. La renovación de electrolito permitió mejorar la operación y calidad del cobre producido. El despegue prematuro de placas de cobre al cosecharlas disminuyó desde 20% a niveles prácticamente nulos. La eficiencia de corriente aumentó desde 87,5 a 92%. La calidad del cobre producido grado A LME aumentó desde un 60 a 90%, asimismo, las impurezas contenidas en el cátodo también disminuyeron. El azufre disminuye desde 7 a 3 [mg·L<sup>-1</sup>] y el plomo bajó desde 2,5 a 1,0 [mg·L<sup>-1</sup>]. El cobre producido grado B disminuyó desde un 40 a 10%. El hierro en el electrolito se logró bajar desde niveles de 4,0 a 2,0 [g·L<sup>-1</sup>], manteniendo un descarte programado permanente.

En Minera Cerro Colorado (CMCC) se ha reportado una purga periódica de 2 [m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup>], orientada a mantener niveles de hierro del orden de 2 [g·L<sup>-1</sup>]. La Tabla 2.3 indica algunos datos operacionales de la EW (Rivas & Vera, 2001).

**Tabla 2.3:** Planta de EW de Minera Cerro Colorado (BHP)

Parámetro	Unidad	Valor
Depósito de cobre	t/mes	11.587
Corriente nave	kA	31,3
Densidad de corriente	A·m <sup>-2</sup>	280
Eficiencia en corriente	%	92,5
Temperatura electrolito entrada a la celda	°C	48,5
Temperatura electrolito salida de la celda	°C	49,0
Descarte de electrolito	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	2,0
Consumo energía eléctrica	Kcal·h <sup>-1</sup>	24.771.870
Producción de oxígeno	Kg·h <sup>-1</sup>	3.921
Agua evaporada	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	2,0

Para esta misma operación, la Tabla 2.4 muestra los consumos y reposición de reactivos en la EW.

**Tabla 2.4:** Consumos y reposición de reactivos e insumos en CMCC

Descripción	Unidad	Valor
Aditivo guar	Kg·h <sup>-1</sup>	5,0
Ácido sulfúrico	t·h <sup>-1</sup>	1,82
Agua	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	8,0
NaCl	Kg·h <sup>-1</sup>	0,74

## Capítulo 3

# FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA

### 3.1. Termodinámica de la electroquímica

En un electrolito ácido con cloruro cúprico se produce la reducción del ion cúprico en el cátodo (cobre metálico) y la formación de cloro gas en el ánodo, debido a la oxidación del ion cloruro, como se muestra en la Figura 3.1.

El electrolito de cloruro cúprico provee una alta concentración de iones  $Cu^{2+}$  y  $Cl^{-}$  que son transportados por la corriente durante el proceso de electrolisis. Dependiendo de la concentración de protones, los iones  $H^{+}$  u  $OH^{-}$ , se reducen y oxidan en sus respectivos electrodos, como es el caso del proceso cloro-soda a pH cercano al neutro, que se describe más adelante en este capítulo.

Los iones positivos de  $Cu^{2+}$  y los  $H^{+}$  (desde el agua o del ácido adicionado) son atraídos hacia el cátodo con carga negativa, siendo preferencialmente depositado el cobre, de acuerdo con la semi-reacción de reducción (3. 1).

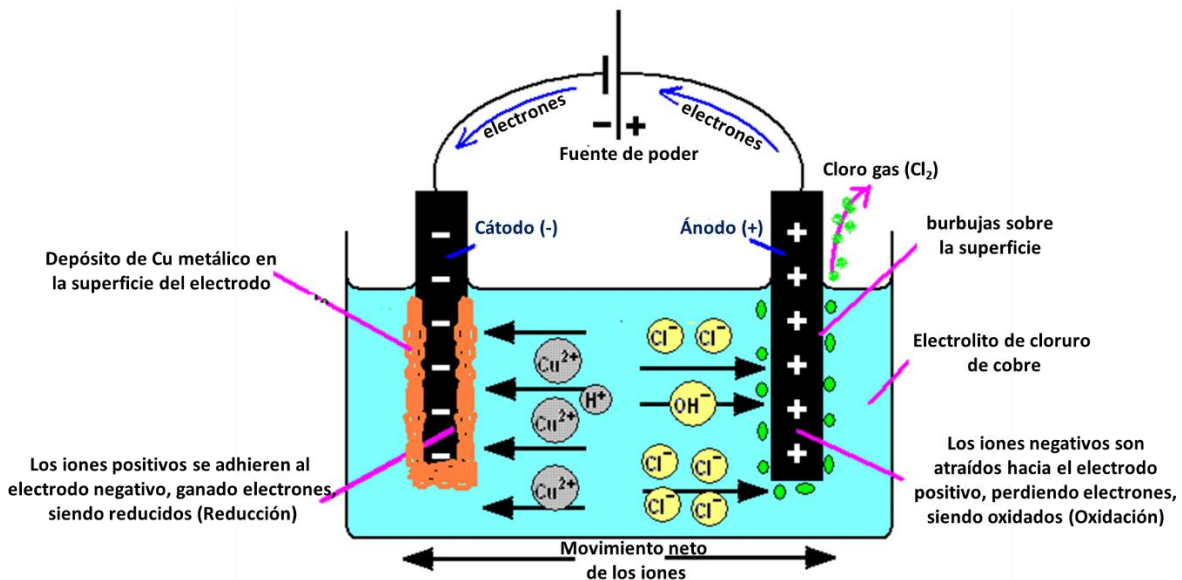


El ánodo (+) atrae los iones  $OH^{-}$  (desde el  $H_2O$ ) y los iones  $Cl^{-}$  (desde el electrolito de cloruro cúprico). Los iones cloruro se descargan preferencialmente en cantidad significativa. Los iones cloruro se oxidan perdiendo un electrón para formar cloro gas en el electrodo positivo, conforme con la reacción de oxidación (3. 2).



A partir del agua se producen cantidades trazas de  $H^{+}$  y  $OH^{-}$  de acuerdo con la reacción (3. 3).





**Figura 3.1** Esquema de una celda electrolítica con un electrolito ácido de cloruro cúprico (ref. creación propia).

En el sistema antes descrito, se genera una diferencia de potencial el cual dependerá directamente del poder de reducción u oxidación de las especies del electrolito y de las condiciones en las que se encuentre el sistema. De esta forma se define el potencial estándar de reducción ( $E^o$ ) como el potencial de una reacción electro-química (reacción química que se genera en la interfaz de un conductor eléctrico (electrodo), y un conductor iónico (electrolito)), cuando la corriente neta que pasa a través de los electrodos es nula y bajo condiciones estándar (cuando todos los solutos están a 1 M y todos los gases están a 1 atm).

Los potenciales estándar de reducción ( $E^o$ ) vienen entregados en relación a un electrodo de referencia (Anexo A), el cual corresponde al electrodo normal de hidrógeno (ENH), que está constituido por un electrodo de platino sobre la cual se produce un desprendimiento de hidrógeno, en medio ácido. Por convención, el ENH tiene un potencial  $E^o = 0$ .

El valor  $E^o$  cuanto más positivo sea, mayor es la tendencia de la sustancia a reducirse. Por lo que a mayor  $E^o$ , el compuesto de la semi-reacción es un agente oxidante más fuerte, ya que es el que tiene más tendencia a reducirse.

Por convención, el potencial estándar de la celda electrolítica ( $E_{celda}^0$ ) que resulta de la diferencia de potencial eléctrico entre el ánodo y el cátodo, está dada por:

$$E_{celda}^0 = E_{cátodo}^0 - E_{ánodo}^0 \quad 3.4$$

El potencial de equilibrio ( $E_{eq}$ ) de una reacción electroquímica, corresponde a la suma del potencial estándar de reducción ( $E^0$ ) y un término que depende de las actividades de las especies involucradas en la reacción y la temperatura del electrolito.

Para una reacción de la forma:



Donde  $O$  corresponde a una especie oxidada y  $Re$  a una reducida. Con esto se puede definir el potencial de equilibrio ( $E_{eq}$ ) a partir de la ecuación de Nernst, de la siguiente forma:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln[Q] \quad 3.6$$

$$Q = \frac{a_O}{a_R} \quad 3.7$$

En donde,  $R$ : constante universal de los gases ideales [ $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ],  $T$ : temperatura [K],  $n$ : número de electrones involucrados en la reacción,  $F$ : constante de Faraday [ $C \cdot mol^{-1}$ ],  $a_O, a_R$ : actividad de la especie oxidada y reducida, respectivamente.

La actividad de iones en soluciones ideales o diluidas, equivale a la concentración:

$$a_i = C_i \quad 3.8$$

Por lo que la ecuación 3.6, queda de la siguiente manera:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln\left[\frac{C_O}{C_R}\right] \quad 3.9$$

Donde,  $C_O, C_R$ : concentración de compuestos oxidados y reducidos respectivamente [M].

En el caso de los gases ideales en una mezcla, la actividad se aproxima a la presión parcial de la especie gaseosa:

$$a_i = p_i \quad 3. 10$$

Por lo que la ecuación 3. 6, queda de la siguiente manera:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln\left[\frac{p_O}{p_R}\right] \quad 3. 11$$

Donde,  $p_O, p_R$ : presión parcial de compuestos oxidados y reducidos respectivamente [atm].

Para el caso de las soluciones reales, la actividad se aproxima a la concentración por el coeficiente de la actividad de dicho componente:

$$a_i = \gamma_i * C_i \quad 3. 12$$

Por lo que la ecuación 3. 6, queda de la siguiente manera:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln\left[\frac{\gamma_O * C_O}{\gamma_R * C_R}\right] \quad 3. 13$$

Donde,  $C_O, C_R$ : concentración de compuestos oxidados y reducidos respectivamente [M] y  $\gamma_O, \gamma_R$ : coeficiente de actividad oxidados y reducidos respectivamente (Anexo B).

Como se dijo anteriormente, los valores del potencial estándar ( $E^0$ ) se pueden obtener desde tablas, pero también se pueden calcular utilizando la energía de formación o energía libre de Gibbs de las especies ( $\Delta G^0$ ), como se aprecia en la ecuación 3. 14 (Chang, 2002):

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{n * F} \quad 3. 14$$

La ecuación 3. 6 representa el potencial de electrodo para el cual  $O$  y  $Re$  están en equilibrio. Al aplicar un potencial  $E$  diferente del potencial de equilibrio  $E_{eq}$  al electrodo, se producirá una transformación de  $Re$  en  $O$  y viceversa (ecuación 3. 5) de modo de retornar a un estado de equilibrio, y se observará un paso de corriente eléctrica neta y un sentido para ésta. Si  $E$  es mayor que  $E_{eq}$  se favorecerá la oxidación de la fase reducida, según la ecuación 3. 6, y el electrodo se denominará ánodo. Por el contrario, si  $E$  es menor que  $E_{eq}$  se favorecerá la reducción de la fase oxidada y el electrodo se denominará cátodo. Se debe hacer notar que en un sistema electroquímico que posea múltiples especies en diversos estados de oxidación se puede dar el caso de que sobre un mismo electrodo se produzcan espontáneamente tanto reacciones anódicas como catódicas.

La diferencia entre el potencial aplicado  $E$  y el potencial de equilibrio de una reacción  $E_{eq}$  se denomina sobrepotencial ( $\eta$ ) (ecuación 3. 15):

$$\eta = E - E_{eq} \quad 3. 15$$

Si bien la termodinámica electroquímica entrega mucha información, ésta no dice nada acerca de la rapidez con que ocurrirán las reacciones, elemento fundamental en aplicaciones industriales. Para tener una visión completa del sistema electroquímico, es necesario considerar los aspectos cinéticos de la transferencia electrónica, es decir, se debe analizar la cinética electroquímica del sistema, la cual estudia los procesos de electrodos cuando estos se encuentran fuera del equilibrio, es decir, cuando a través del electrodo circula una corriente  $I$ .

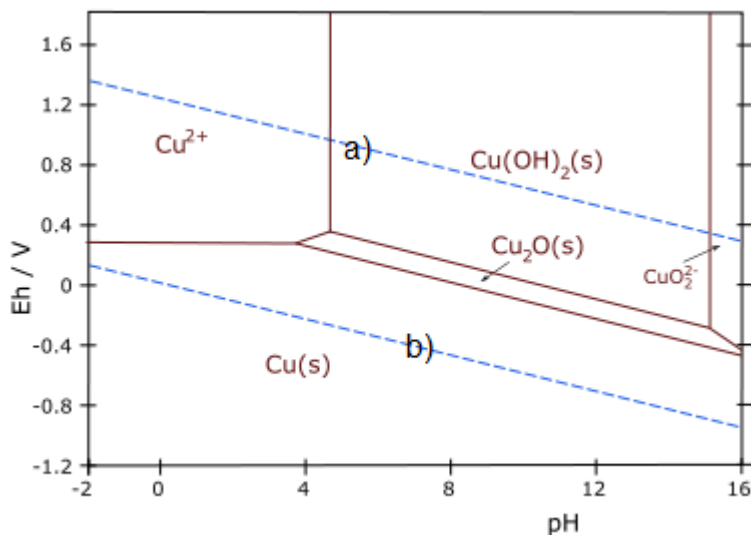
### 3.2. Diagramas de Pourbaix

Un diagrama de Pourbaix es una representación gráfica del potencial (eje de las ordenadas) en función del pH (eje de las abscisas) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas estándar (agua a 25°C). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrolito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros. Tales diagramas se pueden construir a partir

de cálculos basados en la ecuación de Nernst (ecuación 3. 6) y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos (Pourbaix, Agosto 1987).

En la

Figura 3.2 se puede ver el diagrama de Pourbaix para un sistema metal-agua, como es el caso del sistema cobre-agua a 25 °C. En dicho diagrama se puede observar las regiones de estabilidad termodinámica de las especies de cobre en agua: Cu, Cu<sup>2+</sup>, Cu(OH)<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O y CuO<sub>2</sub><sup>2-</sup>.

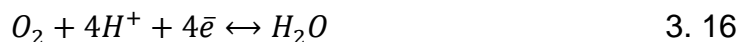


**Figura 3.2:** Diagrama de Pourbaix para el sistema cobre-agua a 25 °C.

Como se puede observar en la Figura 3.2, hay tres tipos generales de líneas en los diagramas de Pourbaix, cada una representa un equilibrio entre dos especies:

- **Líneas horizontales:** indican reacciones con dependencia solamente del potencial, por lo que se rigen bajo la ecuación de Nernst (ecuación 3. 6).
- **Líneas verticales:** indican reacciones con dependencia solamente del pH, por lo que se rigen por la constante de equilibrio (ecuación 3. 7).
- **Líneas oblicuas:** indican reacciones con dependencia tanto del potencial como del pH, por lo que se rigen tanto por la ecuación de Nernst y la constante de equilibrio.

También se puede observar que estos tres tipos de líneas aparecen representadas en el diagrama con dos tipos de trazado: continuo y discontinuo fino. Si aparecen con trazado continuo indican un equilibrio entre dos especies sólidas o bien entre una especie sólida y una especie soluble con distintos valores de actividad. En el caso del trazado discontinuo fino, este indica un equilibrio entre dos especies solubles. Por último, en los diagramas se observan dos líneas discontinuas gruesas señaladas como “a” y “b”, que representan el equilibrio de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno e hidrógeno, respectivamente. La región entre las dos líneas representa una zona donde el agua es estable con respecto al oxígeno y al hidrógeno. Por encima de la línea “a” (condiciones oxidantes), el agua se descompone por desprenderse oxígeno en forma de gas a partir de la siguiente ecuación:



Por debajo de la línea “b” (condiciones reductoras), el agua se descompone por desaparecer los protones en forma de hidrógeno gaseoso.



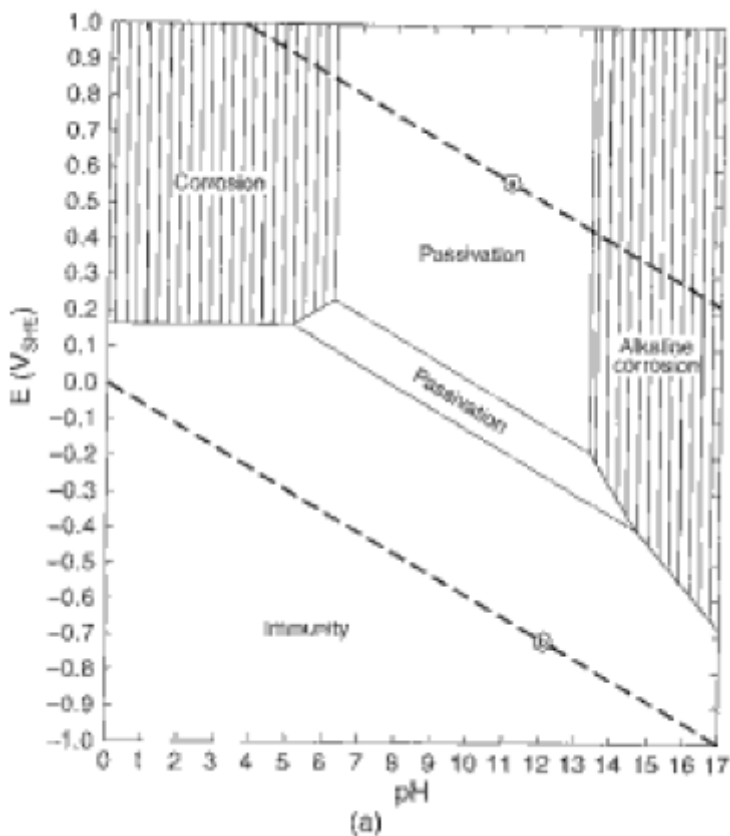
### 3.2.1. Usos de los diagramas de Pourbaix

Los diagramas de Pourbaix son útiles en el campo de la corrosión, además de la electrolisis industrial, recubrimiento, electroobtención y electrorrefinado de metales, celdas eléctricas primarias y secundarias, tratamiento de aguas e hidrometalurgia, etc (Adler, Berndt, & Huet, 2003)

Los diagramas de Pourbaix son particularmente útiles en el estudio del comportamiento frente a la corrosión de materiales metálicos, ya que permiten predecir las zonas de inmunidad, corrosión y pasivación de un metal en un medio agresivo determinado. Si el metal en su forma elemental es la fase termodinámicamente estable, esto indicará condiciones de inmunidad. La corrosión ocurrirá si un catión soluble del metal es la fase termodinámicamente estable. Si un anión complejo soluble del catión en medio alcalino es la fase termodinámicamente estable, lo que ocurre en el caso de metales anfóteros (capaces de comportarse

como ácido o como base), como, por ejemplo, hierro, aluminio, zinc, etc., esto indicará condiciones de corrosión alcalina. La pasivación ocurrirá si un compuesto sólido del metal es la fase termodinámicamente estable, como, por ejemplo, óxido, hidróxido o hidruros. Esta es la razón por la cual habitualmente en los estudios de corrosión los diagramas de Pourbaix aparecen de forma simplificada mostrando las regiones descritas y sin precisar cuáles son las especies estables en cada condición.

En la Figura 3.3 se puede ver un diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema cobre-agua a 25 °C.



**Figura 3.3:** Diagrama de Pourbaix simplificado para el sistema cobre-agua a 25 °C.

### 3.3. Cinética Electroquímica

#### 3.3.1. Leyes de Faraday

Las leyes fundamentales que rigen las reacciones electroquímicas relacionadas con la transferencia de masa, son las Leyes de Faraday, el cual establece que: (Ávila Cruz, 2007)

1° La masa ( $m_F$ ) de una sustancia que se desprende en el electrodo es directamente proporcional a la carga eléctrica ( $Q$ ) que pasa por el electrolito si a través de éste se hace pasar durante un tiempo  $t$  una corriente continua de intensidad  $I$ .

$$m_F = k * Q = k * I * t \quad 3. 18$$

El coeficiente de proporcionalidad  $k$  se denomina equivalente electroquímico de la sustancia. Este coeficiente es numéricamente igual a la masa de la sustancia desprendida cuando por el electrolito pasa la unidad de carga eléctrica y depende de la naturaleza química de la sustancia.

2° Los equivalentes electroquímicos de los elementos son directamente proporcionales a sus equivalentes químicos ( $k_x$ )

$$k = C * k_x \quad 3. 19$$

Donde,  $C$  es cierta constante universal para todos los elementos (constante de Faraday ( $F$ )) y  $k_x$  corresponde al equivalente químico (peso atómico dividido entre su número de oxidación).

$$k = \frac{PM}{F * n} \quad 3. 20$$

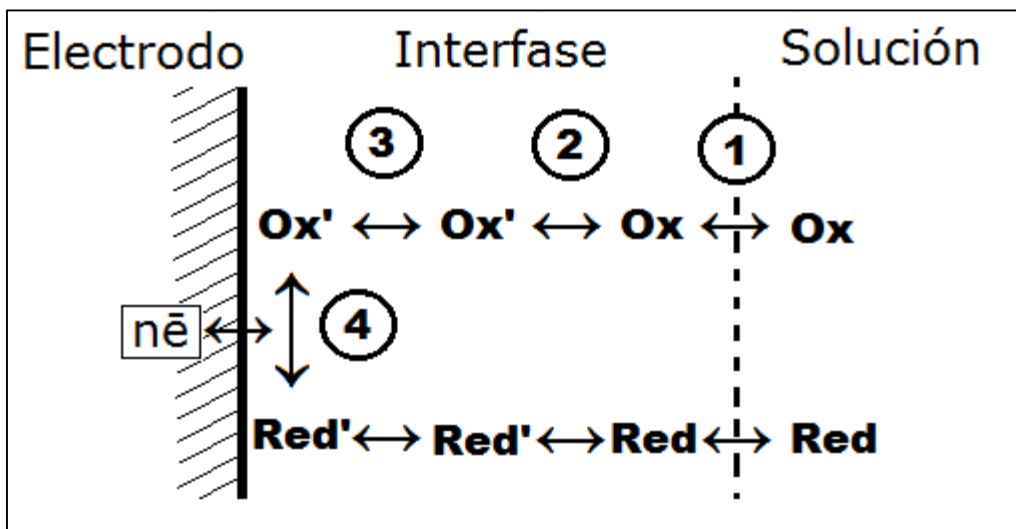
Por lo tanto, al reemplazar la ecuación 3. 20 en la ecuación 3. 18, se obtiene que la ley de Faraday establece que la masa de metal depositado es proporcional a la cantidad de corriente que circula a través de la celda y al tiempo de operación de la electrólisis, obteniéndose la siguiente ecuación 3. 21:

$$m_F = \frac{PM}{n * F} * I * t \quad 3. 21$$

En donde,  $m_F$ : masa depositada [g],  $PM$ : peso molecular del metal depositada [g·mol<sup>-1</sup>],  $n$ : número de electrones involucrados en la reacción,  $F$ : constante de Faraday [96.484,55 C·mol<sup>-1</sup>],  $I$ : Corriente que circula [A],  $t$ : tiempo de operación de la electrólisis [s].

### 3.3.2. Diagrama de Evans y etapas del proceso electroquímico

Una reacción electro-química (ecuación 3. 5) puede ser dividida en las siguientes etapas: (Molina Gómez, 2013)



**Figura 3.4:** Representación de las etapas de transferencia en una reacción electro-química.

1. Transferencia de masa de la especie oxidada desde el seno de la disolución hasta la interfase o superficie del electrodo, puesto que el agotamiento de esta especie en esta región da lugar a la pérdida del equilibrio inicial provocando el transporte de masa y carga (en el caso de que las especies participantes sean iones) desde el seno de la disolución a la interfase.
2. Ruptura de los equilibrios químicos bajo los que se encontraba la especie oxidada inicialmente en el seno de la disolución, como resultado de procesos de protonación, dimerización, etc.
3. Otras reacciones químicas o procesos físicos superficiales tales como adsorción, desorción o cristalización.

#### 4. Transferencia electrónica en la superficie.

Evidentemente, la especie reducida está sometida a una situación similar a la de la especie oxidada, pero en sentido contrario, ya que, independientemente de que esté inicialmente presente o no, deberá cubrir las etapas pertinentes hasta llegar por transporte de materia (y carga) desde la superficie hasta el seno de la solución.

Cada una de las etapas mencionadas puede transcurrir a diferente velocidad, siendo la de menor velocidad, la etapa controlante del proceso global. Cuando la etapa controlante es la correspondiente a la transferencia de masas, se dice que hay una polarización por concentración, mientras que, si es alguna reacción química intermedia, tiene lugar una reacción de polarización. Por otra parte, si el paso limitante es de tipo físico, puede estar presente una polarización por adsorción, desorción o cristalización, y si es la propia reacción electroquímica, tiene lugar una polarización por transferencia de carga (González Pérez & Hernández Hernández, Enero 2002).

La relación que existe entre la densidad de corriente y el potencial del electrodo puede dar a conocer las zonas de control, las cuales pueden ser transferencia de carga, transferencia de masa o mixta. Esto se ve reflejado en un gráfico, el cual lleva por nombre Diagrama de Evans (Figura 3.5). Este diagrama muestra la relación existente entre la densidad de corriente y el potencial de electrodo para una reacción electroquímica.

La zona de transferencia de carga ocurre cuando sobre la superficie del electrodo hay abundante concentración de la especie reactante y es la transferencia de electrones la que controla la densidad de corriente. Ahora, si la concentración de la fase a reaccionar sobre la superficie del electrodo es muy baja, entonces la velocidad de reacción quedará limitada por la capacidad de dicha fase para difundirse a través de la capa límite y/o absorberse en el sólido (Ruiz Gutiérrez, Noviembre 2018).

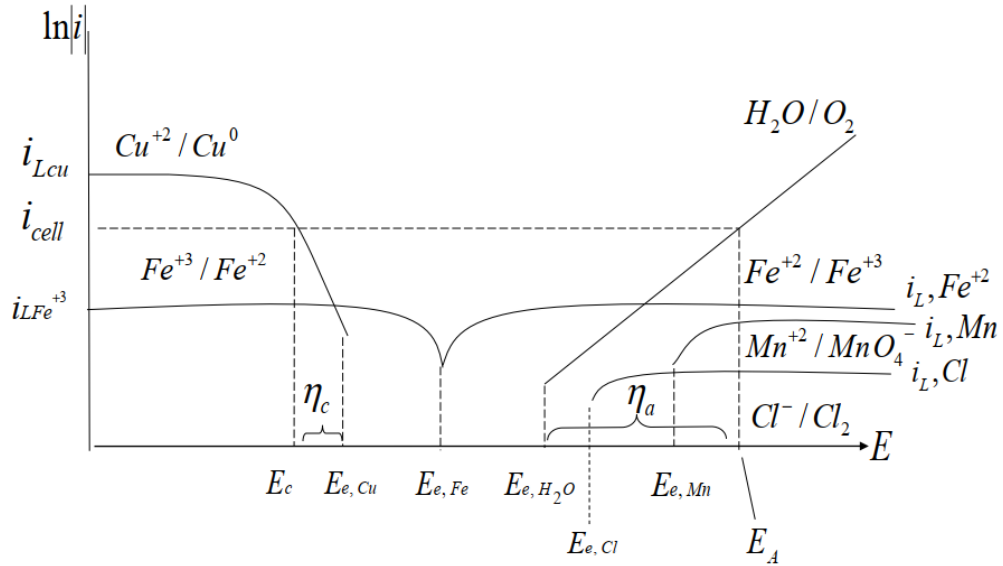


Figura 3.5: Diagrama de Evans para electroobtención de Cu.

### 3.3.2.1. Controles cinéticos

Dependiendo del sobre potencial ( $\eta$ ) generado debido a la aplicación de un potencial  $E$ , es posible distinguir tres tipos de control en la reacción: control por transferencia de carga (CTC), control por transferencia de masa (CTM) y un control que corresponde a una mezcla de los dos anteriores, denominado control mixto (CMixto).

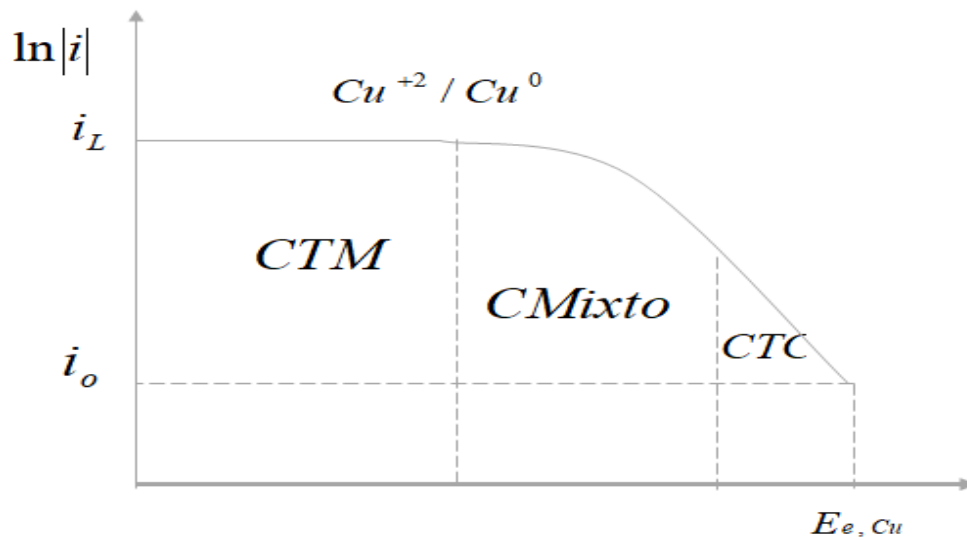


Figura 3.6: Zonas de Control.

### 3.3.2.2. Control por transferencia de carga (CTC)

En este tipo de control la transferencia de carga es la única etapa determinante de la velocidad de reacción, debido a que hay abundante concentración de la especie reactante sobre la superficie del electrodo. Predomina a bajos sobre potenciales y la densidad de corriente  $i$  no depende del mecanismo de transporte de la materia.

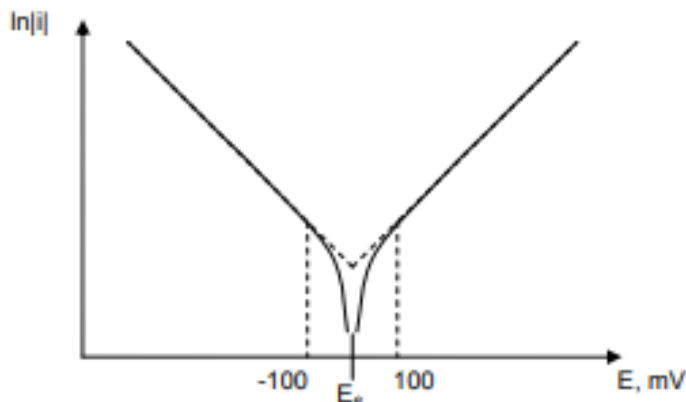
Julius Tafel descubrió que, en ciertas condiciones, existe una relación exponencial entre el sobre potencial ( $\eta$ ) resultante de la corriente aplicada y la velocidad a la que ocurre la reacción. Para una reacción anódica (ecuación 3. 22) y la reacción catódica (ecuación 3. 23), la ecuación de Tafel se escribe de la siguiente forma:

$$\eta_a = a + b * \log(i) \quad 3. 22$$

$$\eta_c = a' + b' * \log(|i|) \quad 3. 23$$

Donde,  $\eta_a, \eta_c$ : sobrepotencial anódico y catódico respectivamente [V],  $a$  y  $b$ : constante de Tafel [V],  $i$ : densidad de corriente [ $A \cdot m^{-2}$ ].

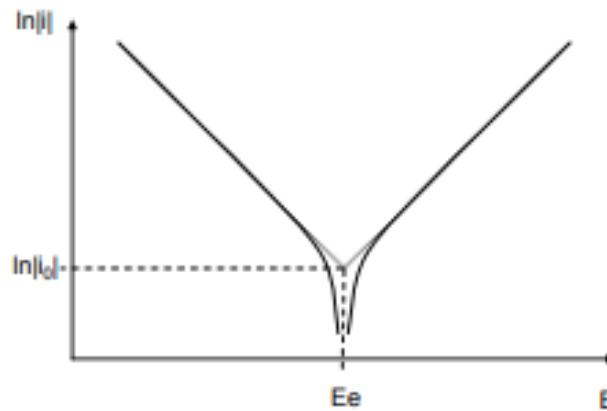
La ecuación de Tafel, es una ecuación empírica que describe las curvas de polarización para valores de sobrepotencial sobre los 100 [mV] (Arriagada Hernández, Diciembre 2006), donde se grafica la corriente versus el potencial (Figura 3.7):



**Figura 3.7:** Diagrama de Evans en el que se observa la relación entre  $i$  y  $\eta$ .

En la Figura 3.7 se ve en la línea segmentada la relación predicha por Tafel, mientras que en línea continua se presenta la evidencia empírica.

En un sistema electroquímico el equilibrio alcanzado es dinámico. Este equilibrio significa que, para una reacción dada, ya sea anódica o catódica, estas siguen sucediendo cuando el sistema está en equilibrio. Estas reacciones ocurren con la misma velocidad, por lo que la corriente neta es nula. La densidad de corriente en la que el sistema se encuentra en equilibrio, se denomina densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) (Figura 3.8) :



**Figura 3.8:** Diagrama de Evans en que se representa la densidad de corriente de intercambio.

Existe una importante relación entre la corriente de intercambio y la reversibilidad de una reacción electroquímica:

- Cuando menor es el valor de  $i_0$ , la cinética es más lenta (pesada) y necesitan sobrepotenciales de activación relativamente mayores para pasar una corriente determinada. En este caso se dice que la reacción es muy irreversible.
- Cuando  $i_0$  es alto, el sistema puede alcanzar altas corrientes incluso con sobrepotenciales muy insignificantes. Se dice que la relación es reversible.

Los conceptos anteriormente mencionados, se ven representados en la Ecuación de Butler-Volmer (ecuación 3. 24), la cual resulta válida también para sobrepotenciales bajos, por lo que la densidad de corriente queda definida de la siguiente forma:

$$i = i_0 * [\exp\left(\frac{\alpha_a * F}{R * T} * \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c * F}{R * T} * \eta\right)] \quad 3. 24$$

Donde,  $\alpha_a$  y  $\alpha_c$ : coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico, respectivamente.

Para valores altos de  $\eta$ , ya sean negativos o positivos, uno de los términos exponenciales en la ecuación de Butler-Volmer (3. 24) se hace despreciable. Por ejemplo, para sobrepotenciales anódicos altos (negativos):

$$\exp\left(\frac{\alpha_a * F}{R * T} * \eta\right) \gg \exp\left(\frac{\alpha_c * F}{R * T} * \eta\right) \quad 3. 25$$

la ecuación de Butler-Volmer (3. 24) queda de la siguiente forma:

$$i = i_0 [\exp\left(\frac{\alpha_a * F}{R * T} * \eta\right)] \quad 3. 26$$

Por lo tanto, a partir de la ecuación 3. 26, se puede obtener el sobre potencial:

$$\eta = \ln \frac{i}{i_0} \left(\frac{R * T}{\alpha_a * F}\right) = \left(\frac{R * T}{\alpha_a * F}\right) * \ln(i) - \left(\frac{R * T}{\alpha_a * F}\right) * \ln(i_0) \quad 3. 27$$

La ecuación 3. 27 corresponde a un comportamiento similar al descrito por Tafel (ecuación 3. 22).

### 3.3.2.3. Control por transferencia de masa (CTM)

A partir de cierto valor de sobre potencial, la velocidad de transferencia de carga es tan rápida que la etapa que controla es la transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. La densidad de corriente es independiente del sobre potencial, pero depende de los mecanismos de transporte de masa, mientras que la concentración de reactivo en la superficie del electrodo se hace cada vez menor (Reddy & Bockris, 1979).

Según la mecánica de fluidos, el transporte de masa de un fluido en un sistema electroquímico es mediante: migración, convección y difusión.

La migración se ve reflejada en el seno de la solución. Este tipo de transporte se produce por gradientes de potencial eléctrico, ya que el movimiento de iones que llevan carga son bajo la influencia de un campo eléctrico. Los cationes se desplazan al cátodo y los aniones se desplazan al ánodo.

La convección se produce en general por cualquier forma de transporte hidrodinámico, ya sea por la agitación del electrolito, o por gradientes de presión, densidad, temperatura o vibraciones.

La difusión se ve reflejada en la vecindad del electrodo. Este tipo de transporte se produce por gradientes de concentración. Esto quiere decir que, al momento de producirse la reacción electroquímica, en la superficie del electrodo disminuye la cantidad de una especie por lo que se genera un movimiento de iones desde una mayor concentración hacia una menor concentración.

La ecuación de Nernst-Planck 3. 28 y 3. 29, representa una transferencia de masa unidireccional a lo largo del eje x:

$$J_i(x) = J_{i,difusión}(x) + J_{i,migración}(x) + J_{i,convección}(x) \quad 3. 28$$

$$J_i(x) = -D_i \frac{\delta C_i(x)}{\delta x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\delta \varphi(x)}{\delta x} + C_i V(x) \quad 3. 29$$

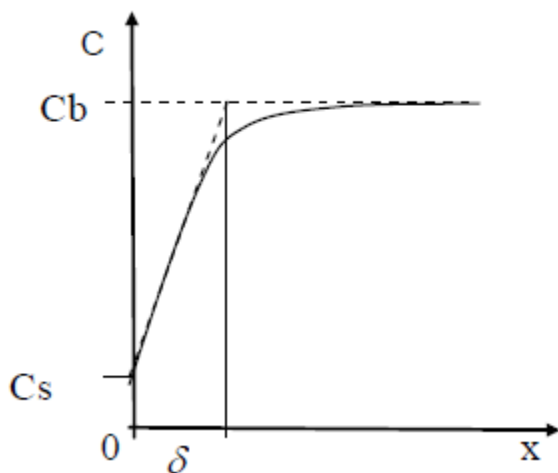
Donde,  $J_i(x)$ : flujo de la especie  $i$ , a una distancia  $x$  de la superficie del electrodo,  $\frac{\delta C_i(x)}{\delta x}$  y  $\frac{\delta \varphi(x)}{\delta x}$ : gradiente de concentración y gradiente de potencial, respectivamente y  $V(x)$ : velocidad con la que un elemento se mueve en el electrolito a lo largo del eje x.

Si bien en el seno del electrolito predomina la migración y la convección, se produce un roce viscoso cuando el fluido circula junto a una superficie sólida y esto da a lugar a una zona donde el único mecanismo que se aprecia es la difusión. Por lo tanto, el flujo de una especie  $i$  a una distancia  $x$  queda de la siguiente forma (McCabe, Smith, & Harriot, 2007):

$$J_{i,difusión}(x) = -D_i \frac{\delta C_i}{\delta x} \quad 3. 30$$

Donde,  $J_{i,difusión}(x)$ : tasa de transporte difusivo [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ],  $D_i$ : constante de difusividad [ $\text{m}^2\cdot\text{h}^{-1}$ ],  $C_i$ : concentración [ $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ ],  $x$ : distancia [m].

La ecuación (3. 30), corresponde a la primera ecuación de Fick, la que establece que el flujo  $i$  es proporcional al gradiente de concentración. Este gradiente de concentración al momento de alcanzar el estado estacionario en una solución agitada se puede aproximar a una tendencia lineal sobre cierta distancia denominada capa límite de difusión ( $\delta$ ) (Figura 3.9):



**Figura 3.9:** Difusión de iones por la capa límite.

En la Figura 3.9 se puede observar,  $C_s$ : concentración próxima a la superficie del electrodo,  $C_b$ : concentración en el seno de la solución,  $\delta$ : espesor de la capa de difusión.

Para expresar la velocidad de difusión como una corriente se reemplaza la ecuación 3. 21 en la ecuación 3. 30, obteniéndose la Ley de Fick:

$$I_d = n_i F D A \frac{C_b - C_s}{\delta} \quad 3. 31$$

Donde,  $C_b$ : concentración del reactante en el seno de la solución,  $C_s$ : concentración del reactante en la superficie del electrodo, y  $\delta$ : espesor de la capa de difusión alrededor del electrodo.

Con un aumento en la densidad de corriente el valor  $(C_b - C_s)$  debiera aumentar, dado que la concentración en la interfase se consume con mayor rapidez.

Si la densidad de corriente se mantiene constante y el electrolito está agitado, entonces disminuye el espesor de la capa de difusión, luego la diferencia de concentraciones  $(C_b - C_s)$  debiera disminuir, es decir, la concentración en la interfase aumenta.

Ahora, tomando un caso en particular en donde el potencial del electrodo es tal que la cantidad de iones electroactivos en la superficie del electrodo disminuyen, hasta tal punto que la concentración en la superficie del electrodo,  $C_s$ , llegue a cero. En estas condiciones el proceso de difusión ha alcanzado su velocidad máxima posible y la corriente no puede aumentar más, aunque el potencial del electrodo aumentara. El valor por el que alcanza un máximo se conoce como densidad de corriente de límite ( $I_L$ ) y se representa en la ecuación 3. 32:

$$I_{L,i} = n_i F D A \frac{C_b}{\delta} \quad 3. 32$$

La densidad de corriente límite es inversamente proporcional al espesor de la capa de difusión, que depende de la velocidad de la solución relativa al electrodo. A mayor agitación, menor es el espesor de la capa de difusión y mayor es la densidad de corriente límite. Una expresión empírica para estimar el espesor de la capa de difusión, válida para electrodos planos, se presenta a continuación:

$$\delta = 3 \left( \frac{d_c}{u} \right)^{1/2} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)^{1/6} D^{1/3} \quad 3. 33$$

Donde,  $d_c$ : longitud característica de la celda (4 veces el área perpendicular al flujo dividido por el perímetro mojado) [m],  $u$ : velocidad lineal del fluido [ $m \cdot s^{-1}$ ],  $\rho$ : densidad del fluido [ $kg \cdot m^{-3}$ ],  $\mu$ : viscosidad del fluido [ $kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$ ]. De manera práctica es de alta dificultad realizar mediciones de  $D$  y  $\delta$ , por lo que se define el coeficiente de transferencia de masa ( $k$ ) como:

$$k = \frac{D}{\delta} \quad 3.34$$

Por lo que reemplazando 3.34 en la ecuación 3.32 se obtiene:

$$I_{L,i} = n_i F D k C_b \quad 3.35$$

### 3.3.2.4. Control mixto (CM)

El control mixto se produce cuando la velocidad por transferencia de carga y la velocidad por transferencia de masa tienen valores similares. La relación que existe entre los controles es entre sus recíprocos:

$$\frac{1}{i_{CM}} = \frac{1}{i_{CTC}} + \frac{1}{i_{CTM}} \quad 3.36$$

Para obtener la densidad de corriente bajo control mixto es necesario reemplazar la ecuación 3.24 y 3.31 en 3.36, para obtener lo siguiente:

$$i_{CM} = \frac{i_0 [\exp(\frac{\alpha_a * F}{R * T} * \eta) - \exp(\frac{-\alpha_c * F}{R * T} * \eta)]}{1 + \frac{i_0}{i_{L,a}} * \exp(\frac{\alpha_a * F}{R * T} * \eta) - \frac{i_0}{|i_{L,c}|} * \exp(\frac{-\alpha_c * F}{R * T} * \eta)} \quad 3.37$$

Donde,  $i_{L,a}$  y  $i_{L,c}$ : densidad de corriente límite anódica y catódica, respectivamente.

Finalmente, ya que normalmente el sobre potencial anódico y catódico es lo suficientemente alto como para permitir despreciar la reacción inversa, se puede definir las expresiones de  $i_{CMixto}$  para la reacción catódica 3.38 y anódica 3.39:

$$|i_{CM,c}| = i_{0,c} * \frac{|i_{L,c}|}{(i_{0,c} + |i_{L,c}| * \exp(\frac{\alpha_c * F}{R * T} * \eta_c))} \quad 3.38$$

$$i_{CM,a} = i_{0,a} * \frac{i_{L,a}}{(i_{0,a} + i_{L,a} * \exp(\frac{-\alpha_a * F}{R * T} * \eta_a))} \quad 3.39$$

Para considerar la situación real, se debe tomar en cuenta el potencial de reacción ( $\Delta E^0$ ), el sobre potencial en el ánodo y en el cátodo ( $\eta_{Cu}$  y  $\eta_{O_2}$ ), la resistencia en el electrolito ( $R_{el} * I$ ) y caída de voltaje en los contactos ( $V_{contactos}$ ).

$$V_{celda} = \Delta E^0 + \eta_{Cu} + \eta_{O_2} + R_{el} * I + V_{contactos} \quad 3. 40$$

El voltaje de celda ( $V_{celda}$ ) normalmente para este proceso, tiene un valor aproximado de 2 [V], con una eficiencia de corriente entre un 92 y 96%. Esto da un valor de consumo específico de energía cercano a los 2 [kWh·kg<sup>-1</sup>] de cobre.

### 3.4. Variables de control del proceso electroquímico

#### 3.4.1. Eficiencia de corriente.

La masa final depositada que se obtiene a partir de la ecuación de Faraday ( $m_F$ ) es una masa teórica o estequiométrica, ya que en este caso se considera que toda la corriente que circula se aprovecha solo para depositar el metal. Esto es el caso ideal, ya que en la realidad, existen reacciones parásitas y la masa depositada realmente ( $m_R$ ) es menor a la teórica.

La eficiencia de corriente ( $\eta_I$ ) se define como la razón entre la cantidad de cobre depositada y la que se debería haber depositado teóricamente según la ley de Faraday, e indica la corriente que efectivamente se utiliza en la reacción, y se representa en la ecuación 3. 41:

$$\eta_I = \frac{m_R}{m_F} \quad 3. 41$$

#### 3.4.2. Densidad de corriente.

Se define la densidad de corriente ( $i$ ) como la corriente ( $I$ ) que fluye o pasa por unidad de superficie ( $A$ ) de electrodo, como se aprecia en la ecuación 3. 42.

$$i = \frac{I}{A} \quad 3. 42$$

Por otro lado, si la velocidad de reacción electroquímica ( $v_{reacción}$ ) de la especie equivale a la masa ( $m_F$ ) en el tiempo ( $t$ ) y el área de depositación ( $A$ ), se obtiene a partir de la ecuación de la ley de Faraday 3. 21 y la ecuación 3. 42 la ecuación 3. 44

$$v_{reacción} = \frac{m_F}{A * t} = \frac{\frac{PM}{n * F} * i * A * t}{A * t} = \frac{PM}{n * F} * i \quad 3. 43$$

Por lo tanto, se puede determinar que la velocidad de una reacción electroquímica es directamente proporcional a la densidad de corriente.

### **3.4.3. Temperatura del electrolito**

Las especies en el electrolito son transportadas por migración, difusión y convección. Un aumento de la temperatura de la solución afecta a estos tres procesos de la siguiente forma:

- Aumenta la movilidad de los iones, después eleva la conductividad eléctrica de la solución, incrementando así las velocidades de migración.
- Aumenta la solubilidad del cobre, por lo que permite mayores gradientes de concentración y mayores velocidades de difusión, como se observa en la Figura 3.10)
- Disminuye la viscosidad, implicando así la generación de mayores velocidades de convección.

Por lo tanto, a mayores temperaturas del electrolito se mejora las velocidades de transporte, por lo que se facilita el movimiento de iones de cobre hacia el electrodo, logrando que el proceso se realice a mayores densidades de corriente.

La temperatura del electrolito en la electroobtención de cobre oscila entre 45 – 50 [°C], esto para minimizar el desprendimiento de óxido de plomo del ánodo, además de las condiciones climáticas de las faenas mineras y el precio del petróleo, principal combustible utilizado para calentar la solución.

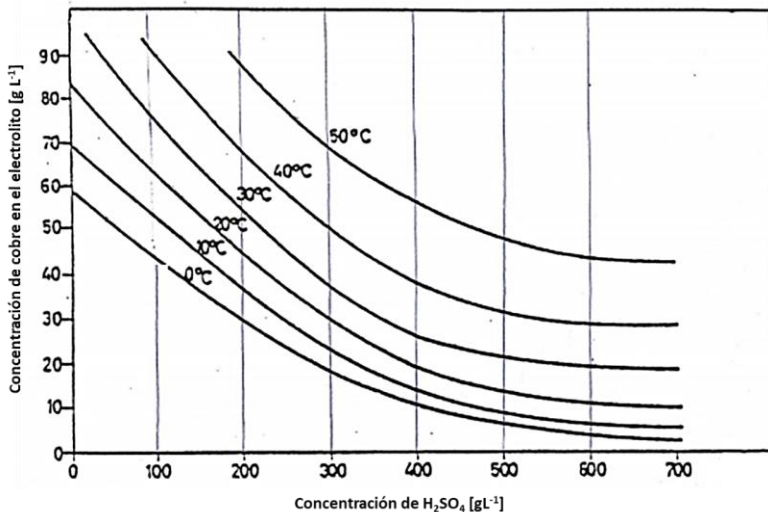
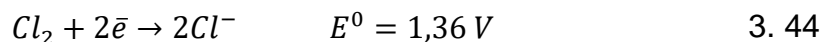


Figura 3.10 : Solubilidad del sulfato de cobre en función de la temperatura y concentración de ácido sulfúrico.

### 3.5. Electrólisis del ion cloruro

El cloro se encuentra en el electrolito como ion cloruro ( $Cl^-$ ) en donde, el potencial de equilibrio del sistema



está dado a partir de la ecuación 3. 6, la ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = 1,36 + \frac{0,06}{2} * \log \frac{p_{Cl_2}}{a_{Cl^-}^2} \quad 3.45$$

Si,  $a_{Cl^-} = 10^{-3} M$  (36 [mg·L<sup>-1</sup>]),  $p_{Cl_2} = 1$  [atm] (cloro puro)

Entonces:

$$E_{eq} = 1,36 - 0,06 * \log 10^{-3} = 1,36 - 0,18 = 1,18 V \quad 3.46$$

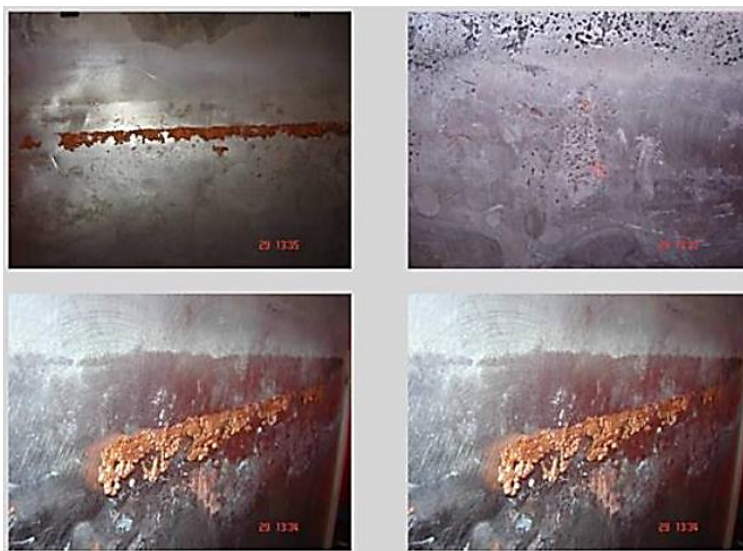
En el ánodo ( $E_a > 1,18 V$ ), se produce la oxidación anódica del ion cloruro ( $Cl^-$ ), a cloro gas,  $Cl_2$ , según la siguiente semi-reacción:



Como se dijo anteriormente, el cloro gaseoso es un oxidante energético y genera problemas de corrosión de los ánodos de plomo y de los cátodos de acero inoxidable.

En el cátodo el ion cloruro, se adsorbe específicamente sobre el electrodo, modificando la estructura de la doble capa y puede provocar la precipitación de cloruro cuproso ( $CuCl$ ), sobre el depósito de cobre y contaminar el cátodo con cloro. Sin embargo, el  $Cl^-$ , también juega un rol de inhibidor, aumentando el sobrepotencial catódico ( $\eta_{Cu}$ ) y por esta vía favoreciendo la velocidad de nucleación cuando su concentración es menor a 30  $[mg \cdot L^{-1}]$ , como se ha indicado previamente.

Pero el efecto del cloro más negativo en las celdas de EW del cobre, es que provoca corrosión por picadura de las placas de acero inoxidable por rompimiento de su capa de pasivación y en consecuencia su concentración en el electrolito está limitada a 30  $[mg \cdot L^{-1}]$ . La Figura 3.11 muestra los efectos de este fenómeno de picado sobre la placa de acero inoxidable en una planta de EW del cobre.



**Figura 3.11:** Fotografías de la superficie externa de un cátodo de acero inoxidable 316, afectado por la corrosión por picado y por los restos de cobre adheridos.

Las emisiones de  $Cl_2$ , a partir de la electrólisis del ion cloruro, pueden ser cuantificadas a partir de la ecuación de Nernst (ecuación 3. 6) por ende se deduce que la concentración de  $Cl_2$  viene dada por la siguiente expresión:

Ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln[Q] \quad 3.48$$

$$Q = \frac{a_O}{a_R} \quad 3.49$$

Entonces reemplazando la ecuación 3.49 en 3.48 se tiene:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln\left[\frac{a_O}{a_R}\right] \quad 3.50$$

La actividad de iones en soluciones reales, es equivalente a la concentración por el coeficiente de actividad de la especie:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad 3.51$$

$\gamma_i$ : coeficiente de actividad

Por lo que la ecuación 3.50 queda:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln\left[\frac{\gamma_O * C_O}{\gamma_R * C_R}\right] \quad 3.52$$

En el caso de los gases ideales, la actividad se aproxima a la presión parcial de la especie gaseosa:

$$a_i = p_i [atm] \quad 3.53$$

Por lo que la ecuación 3.50 queda:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln\left[\frac{p_O}{p_R}\right] \quad 3.54$$

Entonces se tiene, al asumir el cloro gas como un gas ideal y en el caso del ion Cl<sup>-</sup> como una solución real, se obtiene lo siguiente:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{R * T}{n * F} * \ln\left[\frac{p_{Cl_2}}{\gamma_{Cl^-}^2 * C_{Cl^-}^2}\right] \quad 3.55$$

$$p_{Cl_2} = e^{\frac{(E_{eq}-E^0)*n*F}{R*T}} * [Cl^-]^2 * \gamma_{Cl^-}^2 \quad 3. 56$$

A partir de la teoría de los gases ideales se tiene:

$$P * V = n * R * T \quad 3. 57$$

$$P = \left(\frac{n}{V}\right) * R * T \quad 3. 58$$

$$[Cl_2] = \frac{p_{Cl_2}}{R * T} \quad 3. 59$$

Entonces reemplazando la ecuación 3. 59 en 3. 56, se obtiene:

$$[Cl_2] * R * T = e^{\frac{(E_{eq}-E^0)*n*F}{R*T}} * [Cl^-]^2 * \gamma_{Cl^-}^2 \quad 3. 60$$

$$[Cl_2] = \frac{e^{\frac{(E_{eq}-E^0)*n*F}{R*T}} * [Cl^-]^2 * \gamma_{Cl^-}^2}{R * T} \quad 3. 61$$

La concentración de  $Cl_2$  depende de las siguientes variables:

- Temperatura del electrolito en la nave.
- Concentración de cloruro en el electrolito rico.
- Potencial real aplicado sobre la celda.

### 3.5.1. Difusión del ion cloruro en EW

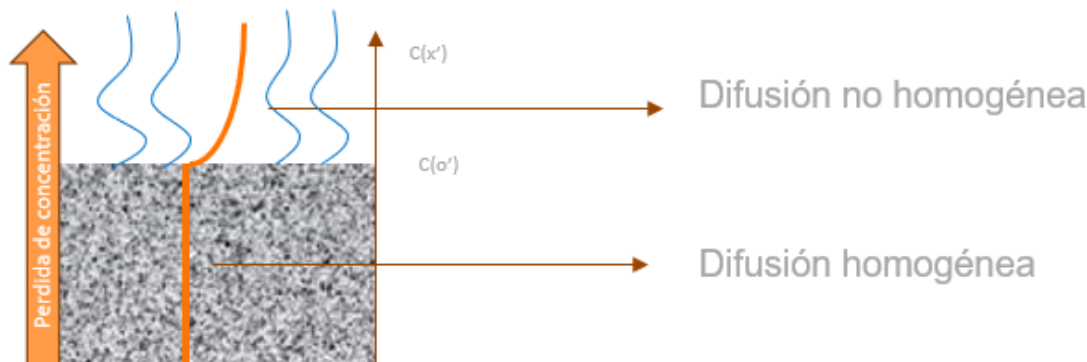
Debido a las bajas concentraciones del ion cloruro presente en el electrolito, la emisión de  $Cl_2$  presenta un control másico (CTM) por lo llano de su curva en el Diagrama de Evans (Figura 3.5). Esto quiere decir que, la emisión de  $Cl_2$  está controlada por un proceso de gradientes de concentraciones, donde las partículas concurrirán al lugar de menor concentración, a través de un campo difusional de la materia. De esta forma, la formulación más apropiada de la ley de Fick (Ecuación 3. 31) para la difusión de una especie A en una mezcla binaria en reposo de las especies A y B, en una dirección x específica, se expresa de la siguiente manera:

$$J_{A,difusión}(x) = -D_{AB} \frac{\delta C_A}{\delta x} \quad 3. 62$$

La ecuación 3. 62, también está representada por la siguiente ecuación:

$$J_{A,difusión}(x) = D_{AB} * A * \frac{\delta C_A}{\delta x} \quad 3. 63$$

Según condiciones normales de operación, el cloro gaseoso debe atravesar dos medios, el electrolito y el aire.



**Figura 3.12:** Representación de la difusión del ion cloruro en el sistema.

Según experiencias en faenas mineras (Escondida, Spence, Codelco Gabriela Mistral) el ingreso de aire al interior de la celda mediante un burbujeo suave, genera mejoras en la calidad de los cátodos obtenidos en el proceso de electroobtención.

En el ánodo el desprendimiento de oxígeno, contribuye a la agitación del electrolito en la interfase disminuyendo o incluso eliminando la capa límite. Como se observa de acuerdo a la siguiente relación para la corriente límite de difusión, modificará interiormente la densidad de corriente de trabajo en función de la corriente límite, lo que se puede expresar como:

$$i_L = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot [Cl^-]^0}{\delta} \quad 3. 64$$

Donde, n: número de electrones o cargas transferidas [n=2], F: constante de Faraday [96.500 A·s·mol<sup>-1</sup>], D: coeficiente de difusión del ion cloruro en el medio, δ: espesor de la capa límite de difusión, [Cl<sup>-</sup>]<sup>0</sup>: concentración de ion cloruro en el seno de la solución.

Al existir un burbujeo permanente que agite el electrolito se espera una disminución en el espesor de la capa límite de difusión,  $\delta$ , por lo mismo el efecto inmediato es un aumento en el valor de la corriente límite de acuerdo a la ecuación anterior, lo que permitiría aumentar el rango de trabajo óptimo.

### 3.5.2. Difusión del ion cloruro en el aire

La difusión másica de un elemento posee como referencia el valor total de la concentración, con el fin de determinar el porcentaje del elemento presente en el total de la solución. Pero considerando que la solución posee una concentración total casi invariable, la relación quedará dada de la siguiente manera:

$$J_{A,difusión}(x) = D_{AB} * A * \frac{\delta C}{\delta x} \quad 3.65$$

Donde,  $D_{AB}$ : constante de difusividad y representa la dificultad que tiene las partículas de un elemento al transportarse por un determinado medio,  $A$ : área total donde se desea apreciar la relación y  $\frac{\delta C}{\delta x}$ : cambio en la concentración por unidad de longitud en la dirección  $x$  del flujo.

Para este caso, se considera el gradiente de concentración como una variable de primer orden, dado que la distancia en la cual se estima su magnitud es muy pequeña.

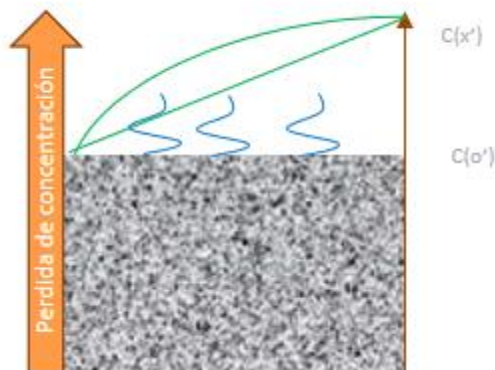


Figura 3.13: Representación de la difusión en el aire.

Las condiciones externas de un medio, afectan directamente sobre la difusividad que presentan las partículas. Generando una variación de dificultad en el transporte de estas. Esto quiere decir, por ejemplo, que, si la presión del medio aumenta, el transporte de partículas será mucho más complicado, provocando una disminución en la tasa de difusividad de ese elemento.

Es por esto que el coeficiente de difusividad de una partícula A a través de un medio B, se representa por el siguiente modelo cinético de colisiones, denominado Ecuación de Chopman-Enskog (McCabe, Smith, & Harriot, 2007):

$$D_{AB} = \frac{0,001858T^{\frac{3}{2}}\left(\frac{M_A + M_B}{M_A * M_B}\right)^{1/2}}{P * \sigma_{AB}^2 * \Omega_D} \quad 3. 66$$

Donde,  $D_{AB}$ : difusividad [ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $T$ : temperatura [K],  $M_A$ ,  $M_B$ : pesos moleculares de los componentes A y B respectivamente,  $P$ : presión [atm],  $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ : diámetro de colisión efectiva [Å],  $\Omega_D$ : colisión integral ( $f\left(\frac{KT}{\epsilon_{AB}}\right)$ ),  $k_B$ : constante de Boltzmann,  $\epsilon$ : constante de fuerza de Lennard-Jones para gases comunes y  $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$ . En el Anexo C, se presenta esta correlación de difusión del cloro en el aire.

## Capítulo 4

# TECNOLOGÍAS DE CELDAS ELECTROLÍTICAS

### 4.1. Aspectos que deben considerar en la selección de un diseño de celda

La caracterización de una celda electrolítica requiere de tres aspectos fundamentales:

#### 4.1.1. Caracterización hidrodinámica

Incluye el estudio del comportamiento del electrolito en el interior de la celda, que ayuda en gran medida a evaluar el diseño de la misma, para prevenir posibles problemas en relación con la acumulación de gases electrogenerados en su interior, ya que este problema es común en estos procesos. De esta forma se determinan algunos parámetros de operación, principalmente el caudal volumétrico en el que el reactor tiene un mejor comportamiento, es decir en el que presenta un comportamiento cercano al flujo pistón.

#### 4.1.2. Caracterización electroquímica.

Considera el estudio del consumo energético y la determinación de la eficiencia de la celda. Estas son dos variables muy importantes para evaluar la rentabilidad del proceso y de esta forma calcular el valor de CAPEX necesario para su desarrollo, así como el tiempo necesario para recuperar la inversión.

#### 4.1.3. Producción de un gas en un electrodo

En las celdas para la producción de gases, se desarrollan reacciones que producen burbujas de gas, que pueden causar diversos problemas en su interior. En una fase gaseosa, bajo ciertas condiciones, no existe la transferencia de carga, por lo tanto, al acumularse las burbujas en el interior de la celda provocan el incremento de la resistencia eléctrica, con ello el aumento en el voltaje de celda y el incremento en el consumo energético del proceso. Además, se ve afectada la transferencia de masa hacia y en el electrodo (Wu & Rangaiah, 1993).

## **4.2. Corrosión por picadura del acero inoxidable 316L**

La corrosión por picaduras es un tipo de corrosión muy localizado que conduce a la creación de pequeños hoyos en el material. Esta suele producirse en materiales resistentes a la corrosión uniforme, como los aceros inoxidables o las aleaciones de aluminio (Peña Ballesteros, Rodríguez Vanegas, Anteliz, & Sarmiento Klapper, 2011). La fuerza motriz de este tipo de corrosión es la despasivación de una pequeña área de material, convirtiéndola en un ánodo, mientras que los alrededores funcionan como un cátodo formando así una celda de corrosión.

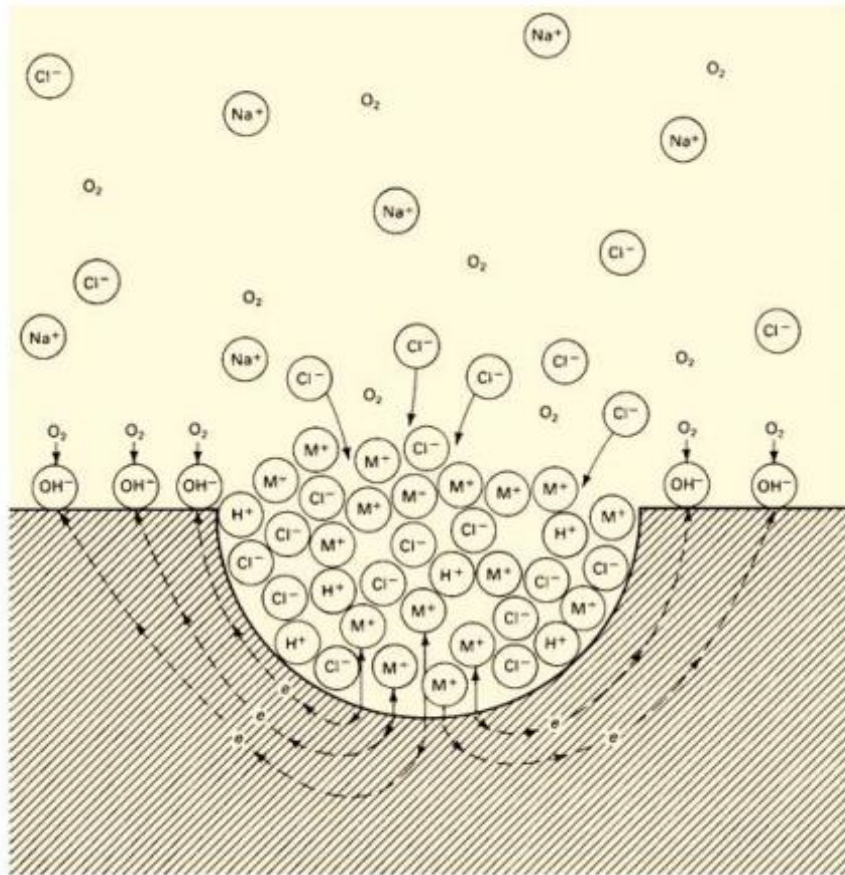
Los iones de cloro facilitan las picaduras al promover la ruptura de la capa pasivadora en áreas localizadas, lo que es especialmente cierto en el caso de haber imperfecciones superficiales las que pueden ser del orden de micro grietas superficiales. El cloruro en un anión de un ácido fuerte y muchos cationes metálicos presentan una considerable solubilidad en soluciones con cloruro. Es relativamente pequeño y posee una alta difusividad, por lo que puede interferir directamente en la capa pasivadora de los metales.

La presencia de agentes oxidantes en un ambiente que contiene cloruros es generalmente muy perjudicial y favorecerá aún más la corrosión localizada. La mayoría de los agentes oxidantes incrementan la probabilidad de corrosión por picadura proporcionando reactivos catódicos adicionales y aumentando el potencial local. De estos el más común es el oxígeno disuelto. Sin embargo, es importante también destacar que la presencia de oxidantes en el sistema puede inducir pasividad al desplazar el equilibrio del sistema.

La corrosión por picaduras se considera autocatalítica en su naturaleza, esto significa que, cuando una picadura comienza a crecer, las condiciones locales son alteradas de tal manera que el crecimiento de la picadura se promueve.

En la Figura 4.1 se muestra un esquema en donde se refleja que el ambiente local de la picadura se agota en el reactivo catódico (que en este caso es oxígeno), por lo que la reacción catódica ocurre en la superficie externa fuera de la picadura,

donde el reactante es más abundante. El entorno de la picadura se vuelve rico en cationes metálicos como resultado del proceso de disolución en la picadura misma.



**Figura 4.1:** Esquema de la corrosión por picadura.

La concentración de iones negativos como el cloruro también aumenta dentro de la picadura, a fin de equilibrar la carga asociada a la concentración de cationes y mantener la neutralidad de las cargas. Este enriquecimiento de aniones ocurre por electromigración desde la solución en respuesta al gradiente de potencial que se forma como resultado de la caída de potencial a lo largo del camino entre el interior de la picadura y los sitios catódicos de la superficie fuera de la picadura.

El pH también decrece dentro de la picadura debido a la hidrólisis del catión metálico.

Por otro lado, debido a la reacción catódica, el pH crece localmente en los sitios catódicos, sin embargo, la acidez producida en la picadura no es neutralizada por

la reacción catódica a razón de la separación espacial de las reacciones anódicas y catódicas.

El ambiente ácido y con cloruros formado dentro de la picadura es agresivo para la mayoría de los metales y tiende a evitar la repasivación y promover la propagación continua de la picadura.

### **4.3. Tecnologías emergentes para la generación de cloro gas a partir de salmueras**

El proceso de generación electrolítica de cloro se basa, en términos generales, en la electrólisis de una disolución de cloruro sódico o sal común en agua (salmuera). El corazón del generador es una celda de electrólisis que contiene dos electrodos: el ánodo (+) y el cátodo (-). En esta celda se introduce una solución de cloruro sódico, que se obtiene simplemente disolviendo sal en agua.

Los iones que se hallan presentes son:

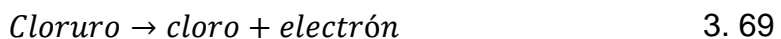
Procedentes de la sal, el ion cloruro ( $Cl^-$ ) y el ion sodio ( $Na^+$ ):



Procedentes del agua, el hidrógeno ( $H^+$ ) y el ion hidroxilo ( $OH^-$ ):



En el electrodo positivo (ánodo), los iones cloruro ceden un electrón y se transforman en cloro:

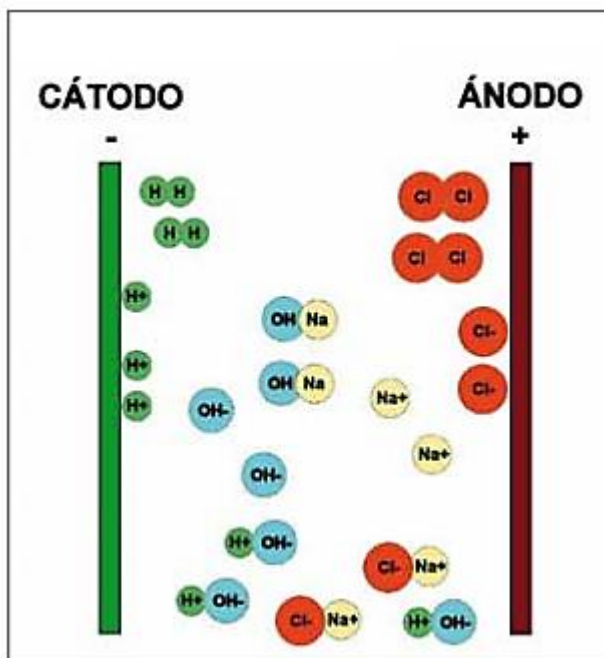
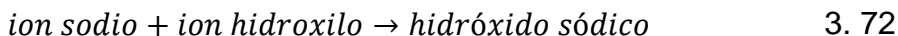


En el agua queda el sodio ( $Na^+$ ) restante.

En el electrodo negativo (cátodo), el hidrogenión ( $H^+$ ) capta un electrón y se transforma en hidrógeno ( $H_2$ ):

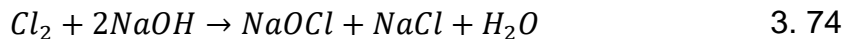


En el agua quedan los iones hidroxilo ( $OH^-$ ) restantes. Los iones sodio ( $Na^+$ ) e hidroxilo ( $OH^-$ ) restantes se unen para formar hidróxido sódico ( $NaOH$ ), que queda en solución junto con el resto de la salmuera no utilizada en el proceso de electrólisis (Figura 4.2).



**Figura 4.2:** Proceso de electrólisis de salmuera de cloruro de sodio.

En presencia de hidróxido sódico ( $NaOH$ ), el cloro ( $Cl_2$ ) formado en el ánodo no puede extraerse de la celda ya que reacciona inmediatamente para formar hipoclorito sódico ( $NaOCl$ ) y cloruro sódico ( $NaCl$ ):



Finalmente, se obtiene una mezcla de:

- Hipoclorito sódico de baja concentración, aproximadamente al 0,8%.
- Una concentración residual de cloro en equilibrio.
- Una concentración residual de hidróxido sódico en equilibrio.

- Salmuera residual no utilizada en el proceso de electrólisis.

#### **4.4. Celda de electrodiálisis reactiva convencionales y bipolares**

En multitud de ocasiones es necesario separar una especie química de otras con el objetivo final de, recuperarlas y analizarlas o seleccionarlas para que participen en una reacción química. Estas separaciones se pueden realizar a pequeña o gran escala, se fundamentan en diferentes técnicas y sistemas de separación en función de la finalidad última de la separación y las especies implicadas (Li & Calo, 1992).

La electrodiálisis se basa en el transporte de masa, y éste es el resultado de la existencia de un gradiente de potencial electro químico a través de una membrana. El potencial eléctrico, componente del potencial electro químico, actúa como fuerza motriz de las componentes iónicas, lo que se traduce en que las componentes cargadas negativamente (aniones) migran hacia el ánodo y las componentes cargadas positivamente (cationes) migran hacia el cátodo. Idealmente, las membranas son impermeables a las moléculas que carecen de carga eléctrica.

La electrodiálisis es un método moderno de tratar afluentes, el cual no produce contaminación y que al permitir la separación de iones según su signo y tamaño por el uso de membranas aniónicas y catiónicas, así como sintetizar compuestos de calor comercial por medio de membranas bipolares (electrohidrólisis, EH), permita también la separación y concentración de compuestos tóxicos, la recuperación de agua limpia y metales, la reducción de la toxicidad de ciertos efluentes. (Casas, Castro, Crisóstomo, & Cifuentes, 2002).

Se ha demostrado que en estos procesos se puede usar la oxidación de  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$  como reacción anódica en el electroobtención del cobre (Casas, Castro, Crisóstomo, & Cifuentes, 2002) esto generando así una disminución en el requerimiento energético, además de que elimina la generación de neblina ácida en las celdas electrolíticas.

Si se desea obtener cloro gas o hipoclorito de elevada pureza, con un elevado rendimiento y sin la presencia de salmuera residual, en la célula de electrólisis es imprescindible separar los procesos de cada electrodo (Figura 4.3).



**Figura 4.3:** a) Generador de cloro por electrólisis con celda con membrana; b) Celda con membrana.

Esta separación se consigue utilizando una membrana catiónica que no deja pasar el agua, pero permite el paso de cationes, como el sodio, necesario para conseguir el equilibrio iónico del agua. Con esta membrana será posible separar los productos que se forman en los electrodos y recuperarlos en forma individual.

La parte de la célula donde se halla el ánodo y en la cual se genera el cloro ( $\text{Cl}_2$ ) se alimenta con la disolución de salmuera. La parte de la célula donde se halla el cátodo, en la cual se forma el hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) y el agua se concentra en iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ), se alimenta con agua descalcificada.

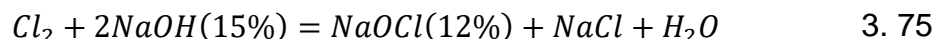
Utilizando una membrana (Figura 4.3b) se obtienen dos soluciones diferentes:

Una, en la parte del ánodo, que contiene cloro y salmuera residual no utilizada en el proceso de electrólisis. Como no existe hidróxido sódico que reaccione con el cloro, de esta solución, por vacío, se puede separar el cloro puro y la salmuera puede recuperarse para su reutilización posterior.

Otra, en la parte del cátodo, que será una solución de hidróxido sódico concentrado (aproximadamente al 15%), de elevada pureza y sin presencia de salmuera.

Posteriormente, si así se desea, se puede unir el cloro con el hidróxido sódico para obtener hipoclorito sódico concentrado, de alta pureza y sin presencia de salmuera.

Las reacciones que tienen lugar se muestran en la Figura 4.3. Además, el cloro y el hidróxido sódico que se obtienen en forma individual y por separado, pueden combinarse para formar hipoclorito sódico, una alternativa de lixiviante para los sulfuros de cobre secundarios.



La salmuera residual pasa posteriormente a una etapa de tratamiento para extraer el cloro residual que contiene y recircula de nuevo a la celda. De esta forma, en la tecnología de celda con membrana se obtiene: i) cloro gas, ii) hidróxido sódico puro, aproximadamente al 15% en volumen y iii) opcionalmente, hipoclorito de sodio de alta concentración, aproximadamente al 12,5% en volumen.

Los costos asociados a la aplicación de esta tecnología a una salmuera se indican en la Tabla 4.1. El sistema de generación de cloro por electrólisis de salmuera permite obtener cloro o hipoclorito concentrado con un coste significativamente inferior al de su preparación a partir de cloro gas e hidróxido sódico o bien al de adquisición de hipoclorito sódico comercial. En el caso de que la planta pueda aprovechar el hidróxido sódico por separado, el balance económico es todavía más positivo y la amortización del equipo mucho más rápida.

**Tabla 4.1:** Estudio de costos para una producción de 500 [kg·d<sup>-1</sup>] de cloro.

Costes diarios aproximados	Consumo	Precio	Cloro + Hidróxido sódico	Hipoclorito sódico
Sal	825 kg	0,24 US\$/kg	197 US\$	197,4 US\$
Agua	4 m <sup>3</sup>	1,68 US\$/m <sup>3</sup>	6,7 US\$	6,7 US\$
Energía eléctrica	1925 kWh	0,096 US\$/kWh	184 US\$	196 US\$
Reactivos (*)	varios	varios	18 US\$	18 US\$
Coste producción diario			406,8 US\$	407,4 US\$
Recuperación NaOH (**)	1127 kg	0,29 US\$/kg	-323,7	
<b>Coste total diario</b>			<b>83,8 US\$</b>	<b>407,4 US\$</b>

<b>Coste por kg de cloro</b>			<b>0,17 US\$/kg</b>	<b>0,81 US\$/kg</b>
------------------------------	--	--	---------------------	---------------------

Notas.

(\*) = reactivos utilizados en tratamientos internos del generador (descalcificación, etc.).

(\*\*) = calculado como hidróxido sódico al 50%. Costes diarios aproximados Consumo Precio Cloro + hidróxido sódico.

Durante el proceso de electrólisis, en el compartimento del cátodo se forma hidrógeno (H<sub>2</sub>). Este gas, en el aire, en concentraciones superiores al 2%, forma mezclas explosivas. Por consiguiente, debe ser eliminado de forma segura.

Para su eliminación, el hidrógeno formado habitualmente se diluye rápidamente en el aire mediante un sistema de ventilación. La dilución se realiza a una concentración inferior al 2% (de esta forma no existe riesgo de explosión), y siempre con ventilador de seguridad para su envío de forma segura a la atmósfera.

La Tabla 4.2, muestra un contraste de ventajas y desventajas entre las celdas sin y con membranas.

**Tabla 4.2:** Comparación entre una celda sin y con membrana.

<b>Generación de hipoclorito sódico</b>	
<b>Al 12,5% - Células con membrana</b>	<b>Al 0,8% - Células sin membrana</b>
El cloro se separa de la salmuera; la dosificación del hipoclorito formado no incorpora cloruro sódico en el agua	El cloro no se separa de la salmuera: la dosificación del hipoclorito comporta también la adición de cloruro sódico
El cloruro sódico usado no entra en contacto con el agua y no debe cumplir ninguna Norma específica, basta con que sea de elevada pureza	El cloruro sódico usado entra en contacto con el agua y cuando el agua se destina a consumo humano debe cumplir la norma UNE-EN 14805 según la Orden Ministerial SSI 304/2013
La salmuera se recircula y se reaprovecha. El 90% de la salmuera se convierte en cloro	La salmuera no se reaprovecha. Solo el 33% de la salmuera se convierte en cloro
La producción de cloro y el consumo de sal pueden regularse fácilmente en el proceso electrolítico (del 10% al 100%); la salmuera que no se ha convertido en cloro se reaprovecha	La producción de cloro en el proceso de electrólisis y el consumo de sal no pueden regularse, ya que la salmuera que no se ha convertido en cloro no se reaprovecha sino que queda en el producto final

El proceso con membrana puede producir hipoclorito sódico al 12,5% o cloro gas + hidroxido sódico al 15%	El proceso sin membrana solo puede producir hipoclorito sódico al 0,8%
El proceso con membrana produce hidróxido sódico puro (sin salmuera), por separado, al 15% con posibilidad de consumo o venta	El proceso sin membrana no produce hidróxido sódico por separado
El proceso con membrana produce 7 mg de ión clorato (ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ) por cada gramo de cloro	El proceso sin membrana produce 40 mg de ion clorato (ClO <sub>3</sub> ) por cada gramo de cloro
La acumulación requerida de hipoclorito al 12,5% es 15 veces inferior a la necesaria si se genera al 0,8% con los ahorros de materiales y espacio correspondientes	La acumulación requerida de hipoclorito al 0,8% es 15 veces superior a la necesaria si se genera al 12,5% con los costes de materiales y espacio correspondientes
Por cada kg de cloro generado se consumen 1,65 kg de sal	Por cada kg de cloro generado se consumen de 2,2 a 3,5 kg de sal
Por cada kg de cloro generado se consumen 8 litros de agua	Por cada kg de cloro generado se consumen 126 litros de agua
Por cada kg de cloro generado se consumen 3,9 kWh de energía eléctrica	Por cada kg de cloro generado se consumen de 4,5 a 5,5 kWh de energía eléctrica

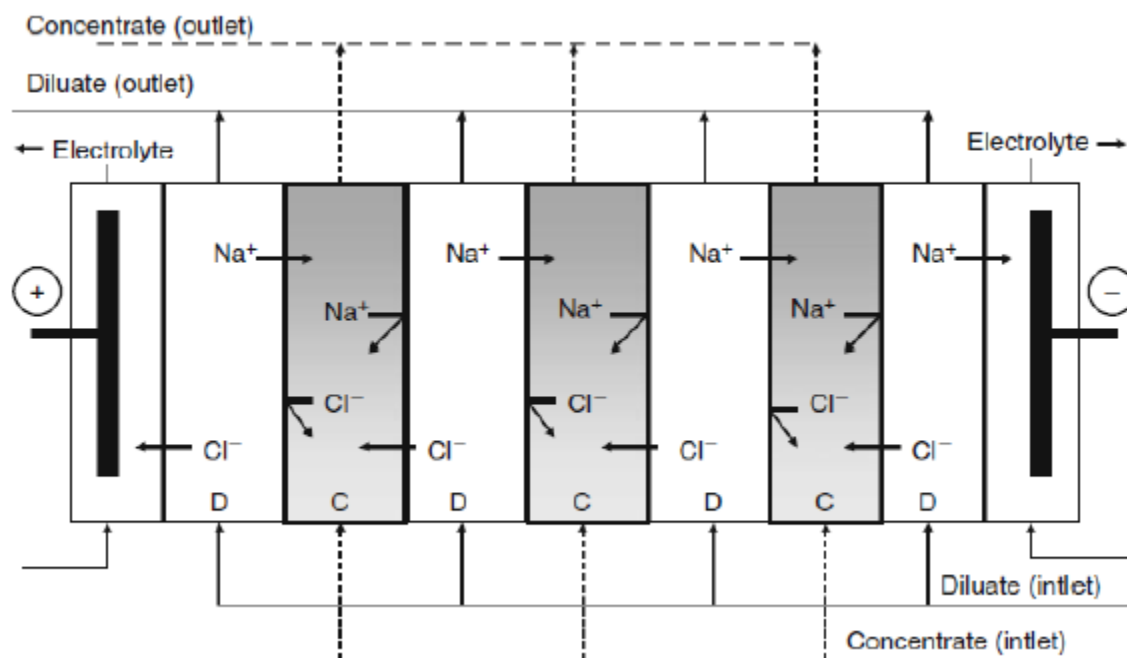
#### 4.4.1. Celda de electrodiálisis reactiva convencional (EDR)

La electrodiálisis es un proceso de separación electro química en el que membranas de intercambio iónico homopolares (que poseen la propiedad de permitir el transporte selectivo de especies según su carga) y una diferencia de potencial eléctrico generado por la presencia de una corriente que circula a través de electrodos, son usadas para separar especies iónicas y otros componentes no cargados presentes en una solución acuosa. Cuando el objetivo del transporte selectivo de especies es propiciar la aparición de reacciones químicas específicas en los electrodos mientras se mantienen separadas algunas especies iónicas de otras, se habla de electro diálisis reactiva (EDR) (Gómez-Biedma, Soria, & Vivó, 2002).

Estos procesos se llevan a cabo en celdas especialmente diseñadas en las que se dispone, de manera alternada, membranas de intercambio homopolares entre un

ánodo y un cátodo. Las membranas aniónicas sólo permiten el paso de aniones, mientras que las catiónicas sólo permiten el paso de cationes (Li & Calo, 1992).

Una membrana catiónica es una lámina que contiene una matriz porosa de resina, a la cual están fijos grupos electro negativos tales como  $SO_3^-$ ,  $PO_3^{2-}$  y  $SO_2R$ . Estos grupos fijos son balanceados por iones móviles de carga positiva que son fácilmente transportados de un grupo a otro. Esta es la razón por la cual la membrana catiónica es capaz de permitir el flujo casi exclusivo de cationes. Análogamente, una membrana aniónica permitirá casi de forma exclusiva el paso de aniones debido a que en su matriz porosa se encuentran fijos grupos de carga positiva tales como  $NR_3^+$  y  $NH_3^+$  balanceados con grupos móviles negativos.



**Figura 4.4:** Esquema de funcionamiento de la EDR con una disolución de NaCl.

En la Figura 4.4 se presenta un esquema en donde se puede ver el funcionamiento de la EDR con una disolución de NaCl, en donde, se introducen dos corrientes de la misma disolución base. Existe una entrada con la corriente a desconcentrar, (línea continua inlet) y otra entrada con la corriente que se concentrará (línea discontinua inlet). Aplicando una diferencia de potencial entre los electrodos, los iones empezarán a migrar según su polaridad. Se puede ver los diferentes

compartimentos de la estación formadas por membranas homopolares. El hecho de tener las membranas homopolares alternadas, genera el movimiento necesario para que los iones pasen de una corriente a otra. Se puede apreciar como el sodio ( $\text{Na}^+$ ) atraviesa la membrana catiónica y el cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) es repelido, y viceversa. Una vez los iones vayan migrando, se obtendrán a la salida, dos concentraciones distintas de sal (una más concentrada que la otra). También se puede apreciar una corriente que circula por los electrodos. Esta corriente se llama corriente de limpieza de electrodos, y como su nombre indica, es utilizada para evitar la formación de sólidos en los electrodos, y que estos sólidos puedan disminuir el rendimiento de la estación.

Dentro de las propiedades más importantes de las membranas de intercambio iónico es la gran selectividad con respecto de la carga, además de su baja resistencia eléctrica y buena estabilidad química.

Dentro de las limitaciones en el uso de la EDR es que, al utilizarse con sustancias orgánicas insolubles, existe una posibilidad que estas precipiten en la membrana, provocando así que no se realice un correcto funcionamiento y elevando de manera drástica la tensión de la celda. Además de esto, estos procesos se vuelven menos factibles a concentraciones muy bajas o altas de los electrolitos, esto debido a grandes pérdidas de energía y la disminución en la conductividad de las disoluciones. Otro problema es la acidez o basicidad de las soluciones a tratar, ya que a pH muy altos o muy bajos las membranas se deterioran. Para solucionar esta problemática es que se adicionan compuestos químicos, o se genera una mayor turbulencia en el sistema, la limpieza periódica de las membranas, inversión periódica de corriente y pretratamiento de los electrolitos.

Una patente industrial (United States Patent Patente nº 4,645,578, 1987) define un procedimiento para la electrolisis de una solución acuosa de cloruro cúprico usando EDR. La solución de lixiviación que contiene cloruro cúprico se introduce en la celda catódica que contiene un electrolito acuoso y la solución pobre en cobre se introduce en la celda anódica. La membrana semi permeable es permeable a los cationes polivalentes, permitiendo el movimiento de los iones sodio u otros cationes

monovalentes desde el ánodo hacia el cátodo durante la electrólisis. El cobre metálico se deposita en el cátodo y el cloro gas se desprende en el ánodo para su confinamiento.

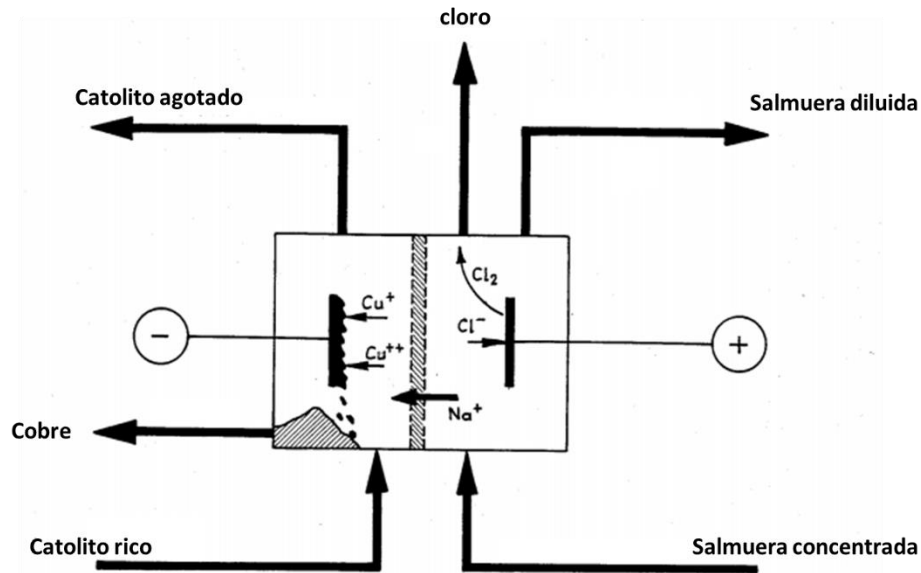
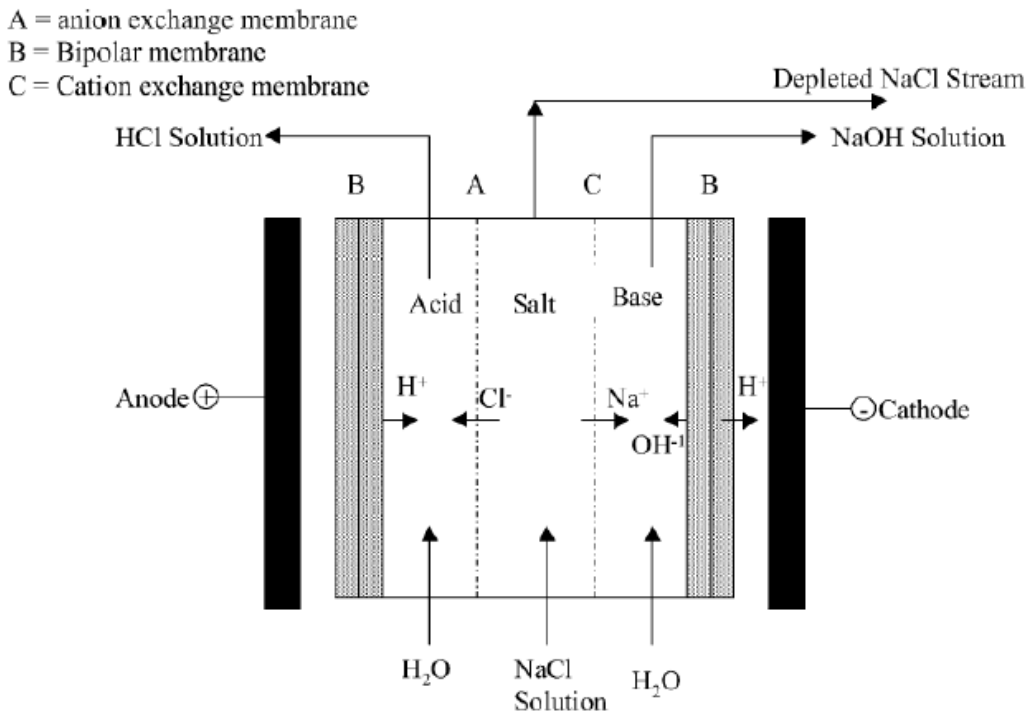


Figura 4.5: Esquema de la electrólisis de una solución acuosa de cloruro cúprico.

#### 4.4.2. Celda de electrodiálisis bipolares (EDMB)

En el desarrollo de la tecnología de electrodiálisis, la utilización de las membranas bipolares aporta una componente innovadora muy importante. Estas membranas están formadas por dos capas: una de ellas formada por una membrana de intercambio catiónico y la otra con una membrana de intercambio aniónico, separadas por un medio poroso (región de transición o interfase) lo que permite conseguir una alta capacidad para disociar el agua al generar un campo eléctrico, generando protones ( $H^+$ ) e hidroxilos ( $OH^-$ ) por el lado catiónico y aniónico respectivamente. La región de transición tiene como función la reducción del consumo de energía necesaria para llevar a cabo la técnica de EDR.

La EDMB se basa en hacer pasar una corriente de solución salina a través de varias membranas homopolares y bipolares. Éstas están entre 2 electrodos, con una disposición determinada que dependerá de la aplicación que se requiera. Como consecuencia de la reducción de la resistencia, esta es capaz de producir con un costo energético menor, por lo que reducirían los costos de producción.



**Figura 4.6:** Esquema del funcionamiento de la EDMB, para obtener un ácido (HX) y una base (MOH) a partir de la desconcentración de una sal (MX). Se aprecian las membranas bipolares (B), la aniónica (A) y la catiónica (C).

En la Figura 4.6 se pueden apreciar que ocurren las siguientes reacciones:



En la fase de transición de la membrana bipolar, al aplicar una caída de potencial, se disocia la molécula de agua dando lugar a la reacción 3.76. Luego, los protones e hidroxilos son atraídos por el cátodo y el ánodo respectivamente. Al mismo tiempo los iones de la sal son capaces de atravesar las membranas catiónicas y aniónicas para pasar la corriente de la base y del ácido, respectivamente. En la corriente del ácido el anión reacciona con el protón de la membrana bipolar dando lugar a la reacción 3.77. En la corriente de la base ocurre algo similar, donde el catión de la sal reacciona con el hidroxilo ocurriendo la reacción 3.78. (Cortina Pallás, Abril 2015).

La principal ventaja de este método es que en los distintos compartimentos de la celda electrolítica se pueden conseguir directamente disoluciones de ácidos y bases

con los iones procedentes de una sal de partida y los H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> procedentes del agua, y, por otra parte, la cantidad de gases generados es despreciable. El potencial de la tecnología de electrodiálisis con membranas bipolares se presenta como alternativa en campos como la recuperación o valorización de residuos o la obtención de determinados productos químicos mediante tecnologías limpias, dando lugar a su creciente implantación en numerosas industrias.

Una de las desventajas del uso de las membranas bipolares es su alto costo y baja durabilidad en comparación con las membranas homopolares, además de la elección de electrodos que sean resistentes a la corrosión aumentando así aún más los costos.

#### **4.5. Toxicidad del cloro gas**

El cloro gas (Cl<sub>2</sub>) es un gas verdoso amarillento, con olor sofocante y agrio. El gas es altamente corrosivo y muy tóxico por inhalación. Es detectable a 0,02-3,5 [mg·L<sup>-1</sup>].

Los efectos siguientes se han observado en seres humanos expuestos brevemente al cloro gas:

- Irritación leve de la nariz a 1–3 [mg·L<sup>-1</sup>].
- Irritación de los ojos a 5 [mg·L<sup>-1</sup>].
- Irritación de la garganta a 5–15 [mg·L<sup>-1</sup>].
- Dolor inmediato del pecho, vómitos, alteraciones del ritmo respiratorio y tos a 30 [mg·L<sup>-1</sup>].
- Daño del pulmón (neumonía tóxica) y edema pulmonar (líquido en los pulmones) a 40–60 [mg·L<sup>-1</sup>].
- Muerte después de 30 minutos de exposición a 430 [mg·L<sup>-1</sup>].
- Muerte después de unos minutos de exposición a 1,000 [mg·L<sup>-1</sup>].

Estas concentraciones son aproximadas; los efectos dependen también de la duración de la exposición. En general, las personas que sufren de condiciones tales

como alergias o fiebre del heno, o las que fuman mucho, tienden a sufrir efectos más graves que personas con buena salud o que personas que no fuman.

#### **4.5.1. Límites permisibles ponderados y permisibles de diferentes gases nocivos bajo condiciones laborales**

Las reglamentaciones del D.S N°594 (Diario Oficial de la República de Chile, 1999) establecen las condiciones sanitarias y ambientales básicas que deberá cumplir todo lugar de trabajo, sin perjuicio de la reglamentación específica que se haya dictado o se dicte para aquellas faenas que requieren condiciones especiales. Establece, además, los límites permisibles de exposición ambiental a agentes químicos y agentes físicos, y aquellos límites de tolerancia biológica para trabajadores expuestos a riesgo ocupacional.

El límite permisible es la concentración ambiental de una sustancia en el ambiente de trabajo, bajo la cual existe razonable seguridad de que una persona sana y normal, podrá desempeñarse durante toda su vida laboral, sin sufrir molestias ni daños a la salud a causa de su actividad laboral.

##### **4.5.1.1. Tipos de límites permisibles**

El D.S N°594 establece 3 tipos de límites permisibles:

- **Límite Permisible Ponderado (LPP):** Valor máximo permitido para el promedio ponderado de las concentraciones ambientales de contaminantes químicos existente en los lugares de trabajo durante la jornada normal de 8 horas diarias, con un total de 45 horas semanales.
- **Límite Permisible Temporal (LPT):** Valor máximo permitido para el promedio ponderado de las concentraciones ambientales de contaminantes químicos en los lugares de trabajo medidas en un periodo de 15 minutos continuos dentro de la jornada de trabajo. Este límite no podrá ser excedido en ningún momento de la jornada.
- **Límite Permisible Absoluto (LPA):** Valor máximo permitido para concentraciones ambientales de contaminantes químicos medida en cualquier momento de la jornada de trabajo.

El promedio ponderado de las concentraciones ambientales de contaminantes químicos no deberá superar los límites permisibles ponderados (LPP) establecidos. Se podrán exceder momentáneamente estos límites, pero en ningún caso superar cinco veces su valor. Con todo, respecto de aquellas sustancias para las cuales se establece además un límite permisible temporal (LPT), tales excesos no podrán superar estos límites. Tanto los excesos de los límites permisibles ponderados, como la exposición a límites permisibles temporales, no podrán repetirse más de cuatro veces en la jornada diaria, ni más de una vez en una hora.

En la Tabla 4.3, se indican los valores de LPP y LPT para algunos gases nocivos para la salud, entregados por el D.S N°594.

**Tabla 4.3:** LPP y LPT para algunos gases nocivos para la salud entregados por el D.S N°594.

Especie gaseosa	LPP		LPT	
	mg·L <sup>-1</sup>	mg·m <sup>-3</sup>	mg·L <sup>-1</sup>	mg·m <sup>-3</sup>
NO	20	25	-	-
NO <sub>2</sub>	2,4	4,5	5	9,4
SO <sub>2</sub>	1,6	4	5	13
CO	20	23	-	-
HNO <sub>3</sub>	1,6	4,2	4	10
Cl <sub>2</sub>	0,4	1,2	1	2,9

Los datos entregados en la Tabla 4.3 establece los límites permisibles ponderados y temporales para las concentraciones ambientales de las sustancias contaminantes químicas para 8 horas diarias y 45 horas por semana, a condiciones de altitud menor a 1.000 m.

Los valores para una faena en particular deben ser determinados, según la altitud que se encuentre y el régimen de jornada que utilice (horas de trabajo por día).

- Los límites permisibles de una faena se determinan para cada contaminante, según las condiciones del lugar.

- Las mediciones de concentraciones ambientales se realizan a condiciones del lugar y se comparan con los valores límites corregidos.

#### **4.5.2. Factores de corrección de límites máximos permisibles**

##### **4.5.2.1. Factor de reducción por jornada Laboral (Fj)**

Cuando la jornada de trabajo sobrepase las 8 horas diarias, el efecto de mayor dosis de tóxico que recibe el trabajador unida a la reducción del período de recuperación durante el descanso, se compensará multiplicando los límites permisibles ponderados por el factor de reducción "Fj" que resulte de la aplicación de la fórmula siguiente, en que "h" será el número de horas trabajadas diarias:

$$F_j = \frac{8}{h} * \frac{24 - h}{16} \quad 4.1$$

Para una jornada de 8 horas diarias, con un total superior a 45 horas semanales y hasta 48 horas semanales, se utilizará  $F_j = 0,90$

El factor "Fj" deberá expresarse con dos decimales, elevando el segundo de éstos al valor superior si el tercer decimal es igual o superior a cinco y despreciando el tercer decimal si fuere inferior a cinco. No deberán efectuarse aproximaciones parciales.

##### **4.5.2.2. Factor de corrección por altitud (Fa)**

Cuando los lugares de trabajo que estén a una altura superior a 1000 metros sobre el nivel del mar, los límites permisibles absolutos, ponderados y temporales expresados en  $[mg \cdot m^{-3}]$  y en  $[fibras/cc]$  lo cuales están establecidos, se deberán multiplicar por el factor "Fa" que resulta de la aplicación de la fórmula siguiente, en que "P" será la presión atmosférica local medida en milímetros de mercurio:

$$F_a = \frac{P}{760} \quad 4.2$$

El factor "Fa" deberá expresarse con dos decimales, elevando el segundo de éstos al valor superior si el tercer decimal es igual o superior a cinco y despreciando el tercer decimal si fuere inferior a cinco.

## **4.6. Antecedentes sobre la remoción del ion cloruro en la electroobtención**

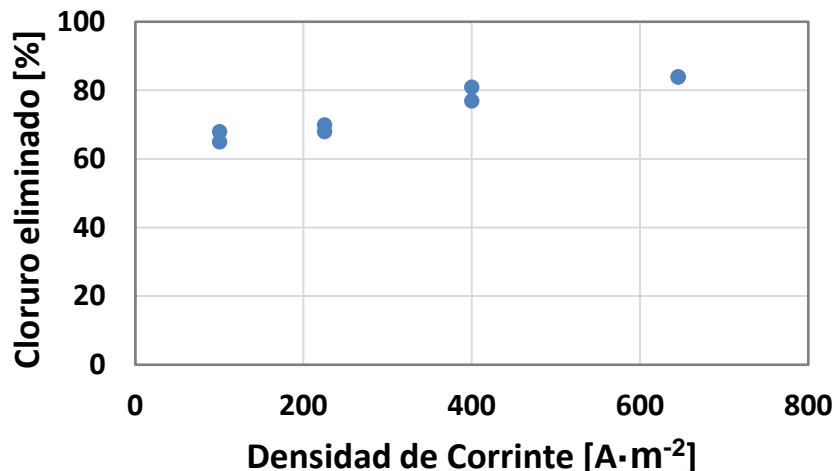
Uno de los estudios realizados previamente (Ruiz Gutiérrez, Noviembre 2018), corresponde al control de la concentración de cloruro en el electrolito de electroobtención mediante un uso de una celda de sacrificio. Dicha celda se presenta como primera etapa del proceso de electroobtención, por lo que ocuparía el volumen completo de electrolito de avance o rico.

Este estudio se realizó en un baño de agua termoestabilizado para mantener la temperatura fija del electrolito, además de que se realizó en un sistema batch, consistente en un vaso precipitado con 450 [mL] de electrolito, un cátodo de acero inoxidable 316 L y un ánodo de plomo puro.

Dentro de los resultados obtenidos en dicho estudio, los cuales fueron realizados a escala de laboratorio, se analizan a continuación.

### **4.6.1. Densidad de corriente**

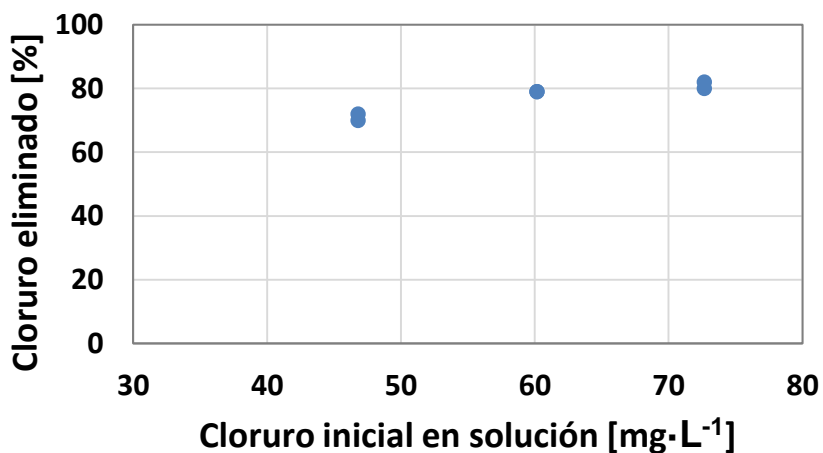
En la Figura 4.7 se muestran los resultados de los experimentos realizados a distintas densidades de corriente. Se puede apreciar que la tendencia es lineal, lo que significa que, a mayor densidad de corriente, mayor es el % de cloruro eliminado. Dentro de los resultados obtenidos, se tiene que a una densidad de corriente de 100 [ $A \cdot m^{-2}$ ] se eliminó un 65% de cloruro, y con una densidad de corriente de 645 [ $A \cdot m^{-2}$ ] se eliminó un 84% de cloruro.



**Figura 4.7:** Resultados obtenidos de pruebas de electroobtención con  $49 [mg \cdot L^{-1}]$  de  $Cl^-$  inicial, 4 [h] de electrólisis a  $45 [^{\circ}C]$  (Ruiz Gutiérrez, Noviembre 2018).

#### 4.6.2. Concentración de cloruro variable

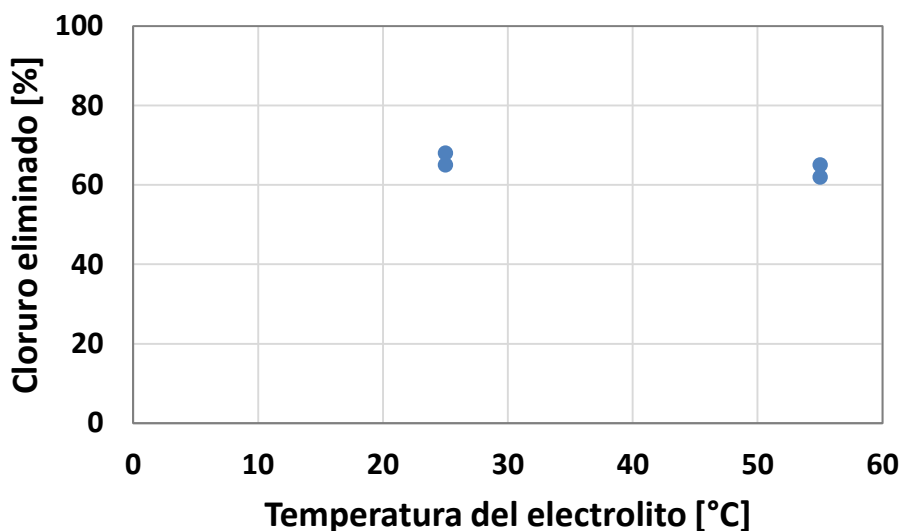
En la Figura 4.8 se muestran los resultados de los experimentos realizados con soluciones a distintas concentraciones de cloruro. Se puede apreciar, que la tendencia es lineal, al igual que el punto anterior, por lo que, al aumentar la concentración de cloruro en solución, mayor es el % de cloruro eliminado de la misma. Dentro de los datos obtenidos a partir de esto, es que el consumo energético no aumentó, por lo que se descarta la posibilidad de que el cloruro quede en el cátodo como cloruro cuproso ( $CuCl$ ).



**Figura 4.8:** Resultados obtenidos de pruebas de electroobtención a  $160 [A \cdot m^2]$ , 4 [h] de electrólisis a  $45 [^{\circ}C]$  (Ruiz Gutiérrez, Noviembre 2018).

#### 4.6.3. Temperatura variable

En la Figura Figura 4.9 se muestran los resultados de los experimentos realizados a distintas temperaturas. El experimento a 22 [°C] disminuyó entre un 65 y 68% de cloruro en solución, y el experimento a 55 [°C] disminuyó entre un 62 y 65%.



**Figura 4.9:** Resultados obtenidos de pruebas de electroobtención a 80 [A·m<sup>-2</sup>], 48 [ppm] Cl<sup>-</sup> inicial y 4 [h] de electrólisis (Ruiz Gutiérrez, Noviembre 2018).

#### 4.6.4. Materialidad de ánodo variable

Para este análisis, se comparó el grafito con el titanio como material del ánodo. Se hicieron pruebas con densidad de corriente de 200 [A·m<sup>-2</sup>], pero al iniciar el experimento con el ánodo de titanio el voltaje aumentó por sobre los 36 [V], provocando que la fuente de poder limitara su funcionamiento y no se alcanzara la intensidad de corriente deseada. Por esta razón es que se trabajó con una densidad de corriente de 150 [A·m<sup>-2</sup>], en donde arrojó resultados de una eliminación entre 43-49% del cloruro en solución con el ánodo de titanio y con una densidad de 200 [A·m<sup>-2</sup>] se eliminó entre un 11-16% del cloruro en solución con el ánodo de grafito.

## Capítulo 5

### METODOLOGÍA DE TRABAJO

#### 5.1. Introducción

Se realizaron ensayos experimentales preliminares para evaluar la conducta de la densidad de corriente sobre la ocurrencia de la semi reacción de la oxidación del ion cloruro.

Para el tratamiento de la purga se consideró una celda convencional con un electrolito de purga típico y adiciones variables de cloruro de sodio. Las principales variables que se estudiaron experimentalmente fueron:

- Densidad de corriente aplicada al proceso.
- Material de fabricación del ánodo.
- Concentración inicial del ion cloruro en el electrolito.

La variable respuesta, que es la emisión de cloro de gas, se obtuvo como diferencia de la concentración de cloruro en la entrada y salida de celda, manteniendo el flujo constante.

Los resultados experimentales se complementaron con los resultados teóricos obtenidos de ecuaciones electroquímicas haciendo variar el potencial del electrodo y temperatura del electrolito.

#### 5.2. Reactivos químicos

Para preparar el electrolito sintético se utilizaron los siguientes reactivos p.a, presentados en la Tabla 5.1:

**Tabla 5.1:** Reactivos utilizados.

Reactivo	Fórmula	Pureza [%]
Ácido Sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97,20
Sulfato de Cobre	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	99,58
Sulfato Ferroso	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	99,50
Sulfato Férrico	Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	99,50

Sulfato de Cobalto	CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	99,00
Cloruro de Sodio	NaCl	99,00
Guarfloc	-	-

### 5.3. Materiales y equipos

Los equipos utilizados se nombran a continuación, y sus imágenes se pueden observar en el Anexo D.

#### Equipos:

- **Celdas de acrílico:** Celda diseñada y construida en impresora 3D marca PRUSA, modelo MK3 usando material PETG, marca SAKATA, resistente al ácido, para realizar los ensayos de electrólisis a escala de laboratorio. (Figura D.1, Anexo D)
- **Fuente de poder:** Fuente de alimentación de la corriente necesaria para operar la celda (Figura D.2, Anexo D)
- **Calefactor eléctrico:** Utilizada para mantener constante la temperatura del electrolito en 50 [°C]. (Figura D.3, Anexo D)
- **Electrodos (plomo, hoja madre de cobre, acero inoxidable):** placas que son utilizadas como electrodos para realizar el proceso de tratamiento de purga. La placa de plomo se utiliza como ánodo, y la placa de hoja madre de cobre y de acero inoxidable como cátodo. (Figura D.4, Anexo D)
- **Voltímetro:** Utilizado para medir el potencial redox del proceso. (Figura D.5, Anexo D)
- **Termómetro analógico de mercurio:** Se utilizó para controlar la temperatura del electrolito. (Figura D.6, Anexo D)
- **Balanza de precisión:** Se utilizó para preparar el electrolito sintético, los distintos reactivos fueron pesados en una balanza con una sensibilidad de 0,001 [g] (Figura D.7, Anexo D)
- **Bomba peristáltica:** Se utilizó para recircular el electrolito desde un compartimiento de acero inoxidable ubicada por debajo de la celda de material PETG, marca SAKATA. (Figura D.8, Anexo D)
- **Agitador mecánico:** Su utilizó para preparar el electrolito sintético. (Figura D.9, Anexo D)

#### Materiales:

- Vasos de precipitado
- Baguetas

- Bidón plástico para almacenamiento de electrolito rico
- Frascos plásticos para muestras de electrolito

## **5.4. Técnicas de Análisis instrumental**

### **5.4.1. Espectrofotometría de absorción atómica (EAA)**

La EAA constituye una de las técnicas más empleadas para la determinación de más de 60 elementos, principalmente en el rango de  $\mu\text{g/ml}$ - $\text{ng/ml}$  en una gran variedad de muestras. En espectroscopía de absorción atómica la concentración de un elemento en una muestra se determina por comparación de la absorbancia de la solución muestra con la absorbancia de soluciones estándar de concentración conocida. Si cualquier constituyente de la muestra altera uno o más pasos en el proceso de formación de átomos en su estado fundamental en la llama, llevará a un error en la medición de la concentración. Cuando la absorbancia de soluciones estándar, y de concentración conocida del elemento a determinar, se grafica versus la concentración, se obtiene una curva de alibración. La curva obtenida presenta un comportamiento lineal a bajas concentraciones, y la concentración de la muestra puede ser determinada por interpolación de su absorbancia en la curva de calibración.

En el caso de este estudio es que se utilizó esta técnica, para medir la concentración de cobre total en los diferentes electrolitos de entrada y salida.

En el caso de este estudio es que se utilizó esta técnica, para medir la concentración de cobre total en los diferentes electrolitos de purga de entrada y salida.

### **5.4.2. Análisis potenciométrico para la determinación de cloruros**

La técnica de medición potenciométrica ayuda a obtener información acerca de la composición de una solución mediante la determinación del potencial que se genera entre dos electrodos en función del volumen de un valorante. Las valoraciones potenciométricas aportan datos más fiables que los obtenidos en las valoraciones que usan indicadores químicos, además de ser especialmente útiles para disoluciones coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies insospechadas.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia (en este caso, electrodo de calomelano). Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo indicador (en este caso, electrodo de plata).

En una valoración potenciométrica se valora una muestra con una solución de concentración conocida de agente valorante, que en el caso de la determinación de cloruros es el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ) y se realiza un seguimiento del potencial entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia en función del volumen agregado del agente valorante. El punto final de la valoración se observa cuando se produce un cambio brusco en el valor de ese potencial. Otros procedimientos utilizados para determinar el punto final de una valoración potenciométrica son el de las tangentes y el de la primera derivada. (ver en Anexo E el protocolo de la técnica).

## **5.5. Metodología de trabajo**

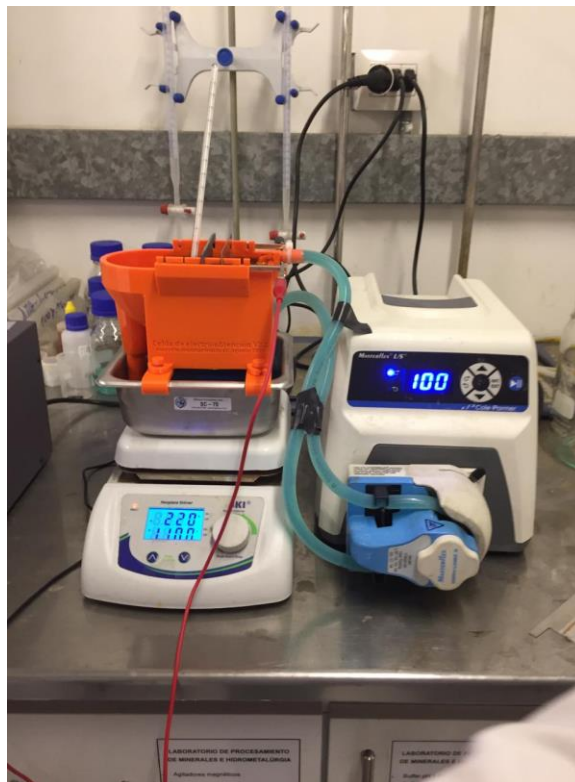
### **5.5.1. Montaje del equipo experimental**

Se diseñó una celda de material PETG, marca SAKATA usando una impresora 3D PRUSA, modelo MK3 de manera que pudiera montarse de manera segura sobre un recipiente metálico para mantener constante la temperatura del electrolito.

La celda fue montada sobre un recipiente de acero inoxidable que contiene el electrolito de purga sintético a 45 [°C]. Para mantener el electrolito de purga a esta temperatura, el recipiente metálico se encuentra encima de la placa calefactora del equipo calefactor. El electrolito se recircula continuamente mediante una bomba peristáltica entre el recipiente metálico y la celda de electrólisis, durante 40 min, sin reposición de reactivos y agua.

Los ensayos electrolíticos discontinuos, se realizan usando un volumen total de electrolito de purga de 1.200 [mL] y volumen efectivo de la celda de 600 [mL]. Se emplearon como cátodo, material de acero inoxidable y de cobre (hoja madre) y

como ánodo una placa de plomo que estaban conectados a una fuente de poder. El montaje del equipo se muestra en la Figura 5.1. Las dimensiones del ánodo y cátodo fueron de 6x6 cm<sup>2</sup>, respectivamente.



**Figura 5.1:** Montaje del sistema del proceso de electro obtención realizado en el laboratorio.

El electrolito sintético se preparó usando reactivos de calidad p.a. para formular la concentración de los iones principales encontrados como promedio en electrolitos de purga, cuya composición se indica en la Tabla 5.2.

**Tabla 5.2:** Concentraciones reactivos electrolito sintético.

Reactivo	Concentración
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	180 g·L <sup>-1</sup>
Cu <sup>2+</sup>	40 g·L <sup>-1</sup>
Fe <sup>2+</sup>	0,3 g·L <sup>-1</sup>
Fe <sup>3+</sup>	1,2 g·L <sup>-1</sup>
Co	0,2 g·L <sup>-1</sup>
Cl <sup>-</sup>	50, 100, 150 mg·L <sup>-1</sup>
Guarfloc	0,1 g·L <sup>-1</sup>

En el Anexo E se presenta una Tabla con la composición de cada electrolito sintético de purga, preparado para este estudio, con diferentes concentraciones de cloruro.

El tiempo de cada electrólisis fue de 40 minutos, variando la densidad de corriente y el material de ánodo, y manteniendo constante la temperatura del electrolito en 45 [°C].

### **5.5.2. Desarrollo experimental**

Se realizaron en total 18 experimentos, variando la densidad de corriente, el material de cátodo y la concentración inicial de cloruro en el electrolito sintético de purga.

La densidad de corriente aplicada fue de 50, 100 y 150 [A·m<sup>-2</sup>]. Para cada valor de densidad de corriente se experimentó con cátodos de acero inoxidable y de lámina inicial de cobre (hoja madre).

En cada experimento se estudió el efecto de la concentración inicial de cloruro en el electrolito con valores de 50, 100 y 150 [mg·L<sup>-1</sup>] de Cl<sup>-</sup>.

Al término de la electrólisis se tomaron muestras representativas de la alimentación y salida del electrolito de purga, considerando un volumen de 200 [mL] para su análisis químico por cobre, usando espectrofotometría de absorción atómica y de ion cloruro mediante la técnica de potenciometría, ambas técnicas descritas previamente.

## Capítulo 6

### RESULTADOS Y DISCUSIONES

Los resultados obtenidos en esta memoria de título provienen de la experimentación a escala de laboratorio y modelos de la termodinámica y cinética electroquímica para explicar los fenómenos físicos y químicos observados.

#### 6.1. Composición iónica del electrolito y coeficiente de actividad

La concentración del ion cloruro presente en los 3 electrolitos sintéticos fabricados para realizar las pruebas se obtuvieron a partir de un laboratorio externo, el cual entregó los siguientes resultados:

**Tabla 6.1:** Resultados de la concentración de Cl<sup>-</sup> presente en los diferentes electrolitos, entregados por un laboratorio externo.

Electrolito	Concentración Cl <sup>-</sup> [moles·L <sup>-1</sup> ]
ELE-Cl-50	0,05653
ELE-Cl-100	0,1089
ELE-Cl-150	0,173

Las concentraciones de los demás iones presentes en cada electrolito de purga son constantes y se estiman por estequiometría a través de la masa del reactivo y su pureza, considerando el volumen de 1.200 mL. La composición química de estos elementos que acompañan al ion cloruro indicado en la Tabla 6.1, se muestran en la Tabla 6.2.

**Tabla 6.2:** Concentración de los iones restantes presentes en cada electrolito.

Ion	Concentración [moles·L <sup>-1</sup> ]
H <sup>+</sup>	10,2349
(SO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>	2,5055
Cu <sup>2+</sup>	0,6295
Fe <sup>2+</sup>	0,0054
Fe <sup>3+</sup>	0,0215
Co <sup>2+</sup>	0,0031
Na <sup>+</sup>	0,0014
O <sup>2-</sup>	3,2822

A partir de los resultados anteriores y de la Ecuación 3. 81, Teoría de Davies-Huckel, presentada en el Anexo B, se calculó la fuerza iónica de los iones, para su uso en la ecuación para determinar el coeficiente de actividad de los principales iones del electrolito de purga en función de la temperatura del electrolito. De esta manera se determinó la fuerza iónica del ion cloruro:

$$Fuerza\ Iónica = 18,0699 [moles \cdot L^{-1}]$$

Con este valor se calcula el coeficiente de actividad del ion cloruro, cuyos valores en función de la temperatura, en el rango de 20 a 50 °C, se indican en la Tabla 6.3.

**Tabla 6.3:** Resultados de los coeficientes de actividad del electrolito a distintas temperaturas.

Temperatura [°C]	Coeficiente de actividad [Cl <sup>-</sup> ]
20	0,804
22	0,803
24	0,801
26	0,799
28	0,797
30	0,795
32	0,794
34	0,792
36	0,790
38	0,788
40	0,786
41	0,785
42	0,784
43	0,783
44	0,781
45	0,780
46	0,779
47	0,778
48	0,777
49	0,776
50	0,775

La fuerza iónica se consideró con una concentración de Cl<sup>-</sup> de 50 [mg·L<sup>-1</sup>] (3,283 [moles·L<sup>-1</sup>]), ya que el valor no varía mucho (0,009%) en relación a los valores reales de la concentración de Cl<sup>-</sup> de los 3 electrolitos preparados sintéticamente.

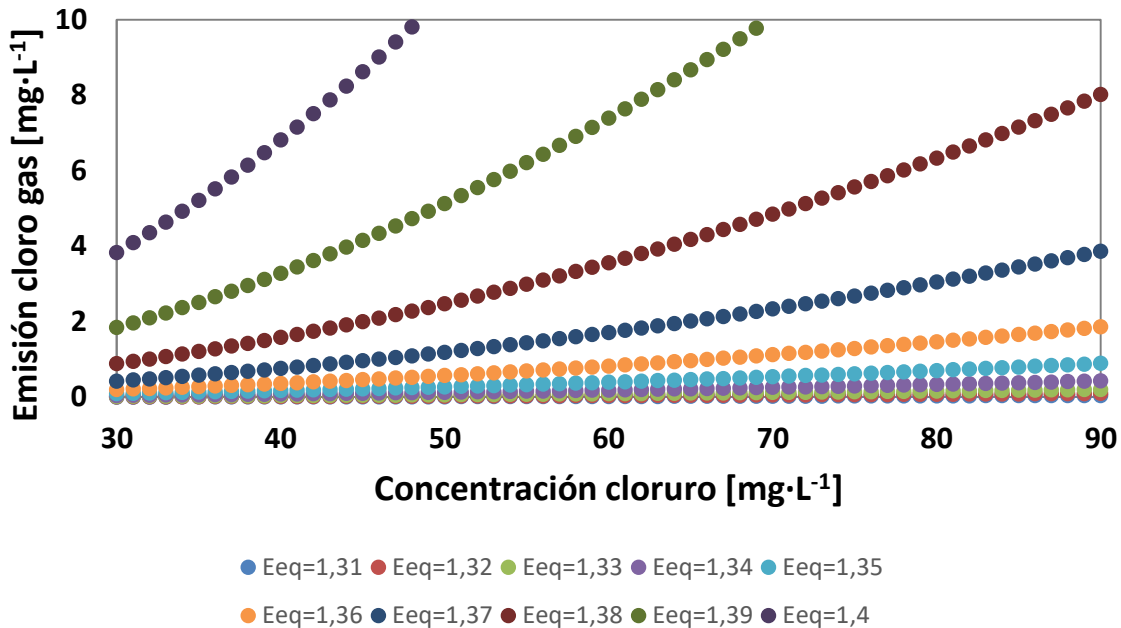
## **6.2. Estimación de la generación de Cl<sub>2</sub> a partir de modelos termodinámicos**

A partir de la ecuación de Nernst (ecuación 3. 6), es posible obtener la relación existente entre la emisión de Cl<sub>2</sub> y la concentración de Cl<sup>-</sup> presente en el electrolito y la relación entre la emisión de Cl<sub>2</sub> generado y el potencial de la celda de EW, para diferentes temperaturas del electrolito.

### **6.2.1. Relación entre la emisión de Cl<sub>2</sub> y la concentración de Cl<sup>-</sup> presente en el electrolito, sobre diferentes potenciales de equilibrio.**

La Figura 6.1 muestra el gráfico de la modelación de la ecuación 3. 61, en donde se relaciona la emisión del Cl<sub>2</sub> en la electrólisis y la concentración de Cl<sup>-</sup> presente en el electrolito a diferentes potenciales de celda y a 45 [°C], basados en la ecuación 3. 61 deducida previamente. Se puede observar que la tendencia es parabólica, además que a mayor concentración de Cl<sup>-</sup> y a mayor potencial de equilibrio del sistema, se genera una mayor emisión de Cl<sub>2</sub> en la electrólisis.

En consecuencia, para situaciones reales con concentraciones de cloruro en el electrolito sobre 100 [mg·L<sup>-1</sup>] será necesario aplicar un potencial de celda alto, probablemente tendiendo a los valores de las celdas de cloro-soda en que este valor es del orden de 3 a 4 [V/ENH]. En esta condición la semi reacción de formación de cloro gas en el ánodo ocurrirá en un corto período de tiempo del orden de segundos, evitando con esto una disminución significativa de la concentración de cobre en el electrolito, que se deposita en el cátodo de cobre (hoja madre) o en el acero inoxidable (316 L). A diferencia del proceso de cloro-soda, la existencia de iones de impureza de concentraciones relevantes, como el hierro y el manganeso, harán que el proceso pierda eficiencia en la medida que la densidad de corriente disminuya por debajo de los 300 [A·m<sup>-2</sup>].



**Figura 6.1:** Emisión de Cl<sub>2</sub> vs la concentración de Cl<sup>-</sup> en el electrolito, sobre distintos potenciales de equilibrio estimados a partir de la ecuación **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

### 6.2.2. Relación entre la emisión de Cl<sub>2</sub> generado y el potencial de equilibrio de la celda de EW a diferentes temperaturas del electrolito.

En la Figura 6.2, se puede comprobar que la variación de la temperatura en el sistema afecta directamente a la emisión de Cl<sub>2</sub>, siendo esta también con una conducta parabólica. Puede observarse en la figura que entre 1,31 y 1,38 [V/ENH] prácticamente no ocurre la semi reacción de oxidación del cloruro debido a que estos valores son menores o muy cercanos al potencial de equilibrio de esta semi reacción que tiene un valor de 1,36 [V/ENH]. Si se considera la resistencia del electrolito ácido en el potencial anódico, este potencial teórico se incrementa significativamente generando un retardo no incorporado en la Ecuación 3. **61**.

También puede observarse en esta figura, que al aumentar la temperatura del electrolito desde 20 hasta 50 [°C] se produce una disminución de la emisión del cloro gas. Esto es consistente con lo indicado en la literatura (Camacho, Díaz , Moreno, & Clemente, 1980), que indica que la solubilidad del cloro gas en agua destilada disminuye de 0,0675 [g·mol·L<sup>-1</sup>] a 20 °C a cerca de 0,0307 [g·mol·L<sup>-1</sup>] a 45 °C, a presión atmosférica. Estos valores disminuirán al usar electrolitos y aumentan al disminuir la presión. Por ejemplo, con una presión parcial de 700 mm Hg, la

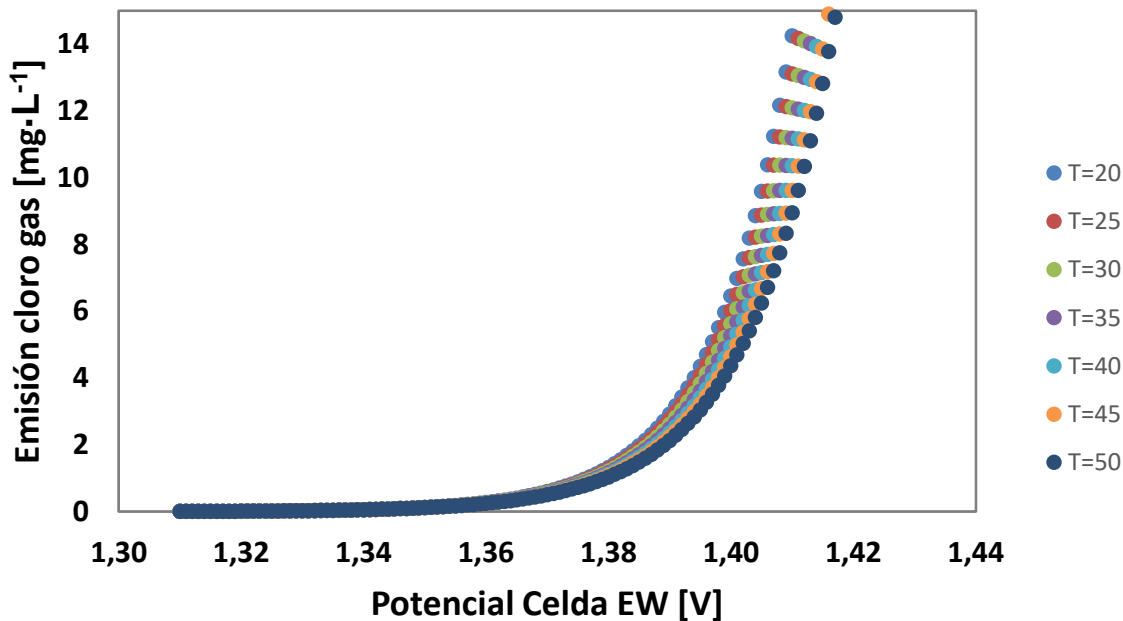
solubilidad en agua destilada a 20 °C es de 0,0990 [g·mol·L<sup>-1</sup>] y a 45 °C es de 0,0602 [g·mol·L<sup>-1</sup>].

Cuando el cloro se absorbe en agua destilada, la formación del ion tricloruro es despreciable, y consecuentemente puede determinarse la solubilidad del cloro molecular en agua a partir de la concentración de cloro total [Cl<sub>2</sub>]<sub>T</sub>, utilizando datos de equilibrio de la reacción de hidrólisis determinados experimentalmente (Connick & Chia , 1959).

$$K_H = \frac{a_{Cl^-} \cdot a_{H^+} \cdot a_{ClOH}}{a_{Cl_2}} \cong \frac{[Cl^-] \cdot [H^+] \cdot [ClOH]}{[Cl_2]_M} \cdot \gamma_{\pm}^2$$

En esta ecuación se ha supuesto que los coeficientes de actividad del ácido hipocloroso y del cloro molecular son aproximadamente iguales y  $\gamma_{\pm}$  representa el coeficiente de actividad iónico medio del ácido clorhídrico. A partir de datos experimentales (Fair, 1948) puede demostrarse que cuando el cloro se disuelve en agua destilada, la disociación del ácido hipocloroso formado en la hidrólisis es despreciable, con lo que llamando [Cl<sub>2</sub>]<sub>H</sub> al cloro hidrolizado, la ecuación anterior se puede escribir de la siguiente forma:

$$\frac{[Cl_2]_H^3}{[Cl_2]_T - [Cl_2]_H} = \frac{K_H}{\gamma_{\pm}^2}$$



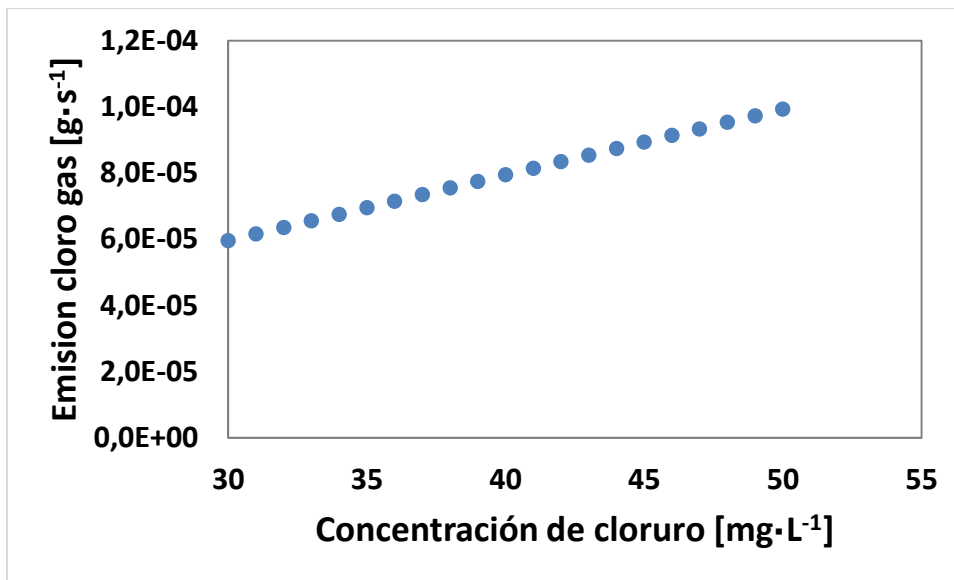
**Figura 6.2:** Emisión de Cl<sub>2</sub> vs el potencial de equilibrio de la celda de EW, a distintas temperaturas del electrolito, a partir de la ecuación 3. 48.

### 6.3. Modelo cinético de la difusión del cloro en el aire

Por las cantidades de cloruro presentes en el electrolito, el mecanismo de control cinético será por transferencia de masa, en la interfase electrolito-electrodo (ánodo), en la que se produce la oxidación del ion cloruro en color gas. A partir de la ecuación 3. 63, se considera la difusión del ion cloruro a través de la capa límite por las características homogéneas que posee el cloruro en esta capa. Al aumentar proporcionalmente la concentración de Cl<sup>-</sup>, aumentará también la cantidad de Cl<sub>2</sub> emitido en el mismo intervalo de tiempo, mostrándose esto, en la Figura 6.3. El valor del coeficiente de difusividad del cloro en el aire se presenta en el Anexo C.

Se puede observar en la Figura 6.3, que para un potencial de celda dado, la modelación de la ecuación 3. 65, produce una conducta lineal debido a que no incluye los efectos resistivos presentes en el sistema anódico, que finalmente determinan el valor del sobrepotencial anódico descrito en la ecuación de Bottler-Volmer (3. 24). No obstante, este resultado cinético es coherente al mostrar que al aumentar la concentración de cloruro se incrementa también la formación de cloro

gas, cuyos valores de emisión deberían ser menores si se considera los valores de sobrepotencial.



**Figura 6.3:** Simulación de la difusión del ion cloruro en la capa límite para formar cloro gas a un potencial de celda de 2 [V/ENH] y una temperatura de 45 [°C], a partir de la ecuación 3. 45

#### 6.4. Efectos de la densidad de corriente en la emisión de Cl<sub>2</sub>

Mediante una celda de electroobtención convencional, se estudió experimentalmente a escala de laboratorio el efecto de la densidad de corriente sobre la disminución de cloruro entre el electrolito de entrada y de salida. Se asumió en función de los potenciales aplicados que el único gas que se desprende de la celda es el cloro gaseoso.

A partir de la Tabla F.1 (Anexo F) que muestra los resultados experimentales en celdas electrolíticas de laboratorio, se construyen las Figuras 6.4 a 6.9. En estos experimentos se evalúa el efecto del valor de densidad de corriente sobre el grado de emisión de cloro gas en la celda electrolítica.

Teóricamente, si la resistencia del electrolito y el área del electrodo permanecen constantes, al aumentar la densidad de corriente, aumenta directamente el potencial de la celda, de acuerdo con la ecuación 6. 1.

$$V = R * I = R * i * A \tag{6. 1}$$

Se puede observar que el aumento de la emisión de cloro gas con el incremento de la densidad de corriente, es una conducta que no es afectada por el tipo de substrato o materialidad del cátodo o la concentración del ion cloruro en el electrolito. Sin embargo, el cambio de material de acero inoxidable a cobre (hoja madre) produce un efecto positivo en el sistema, permitiendo un aumento de la emisión de cloro gas en ánodo de plomo.

Para una concentración de cloruro de 56,53 [mg·L<sup>-1</sup>] en el electrolito (casos 1 y 4), y densidad de corriente de 50 [A·m<sup>-2</sup>], se puede observar que el cambio de cátodo de acero inoxidable a cobre produce un incremento de la emisión de cloro gas desde 1,0 a 5,0 %, respectivamente, es decir un aumento relativo de 80%.

El cambio del material del cátodo de acero inoxidable a cobre, casos 2 y 4, con una concentración de cloruro en el electrolito de 108,9 [mg·L<sup>-1</sup>] y densidad de corriente de 50 [A·m<sup>-2</sup>], produce un incremento de la emisión de cloro gas en el ánodo de plomo desde aproximadamente 3 a 4%, respectivamente, es decir un aumento relativo de 25%. Bajo estas mismas condiciones, pero incrementando la concentración del ion cloruro en el electrolito a 173 [mg·L<sup>-1</sup>], casos 3 y 6, este incremento es desde 10 a 15 [%], respectivamente, es decir un aumento relativo de 33 [%].

En consecuencia, para una densidad de corriente constante y cualquiera sea el material de cátodo, un incremento de la concentración del ion cloruro en el electrolito produce un aumento significativo de la emisión de cloro gas. Este efecto notoriamente es mayor usando un cátodo de cobre que de acero inoxidable.

Al aumentar la densidad de corriente a un valor de 100 [A·m<sup>-2</sup>], se mantiene una conducta similar, pero con un grado de emisión diferente. Para los casos 1 y 4, este incremento es de 3 a 10 [%], para cátodo de acero inoxidable y de cobre, respectivamente, con una variación de 70%, valor levemente inferior al observado con 50 [A·m<sup>-2</sup>]. pero evidentemente con un mayor nivel de emisión del gas. Para los casos 2 y 5, con mayor concentración de ion cloruro, 108,9 [mg·L<sup>-1</sup>], manteniendo las otras condiciones constantes, se produce una leve disminución de

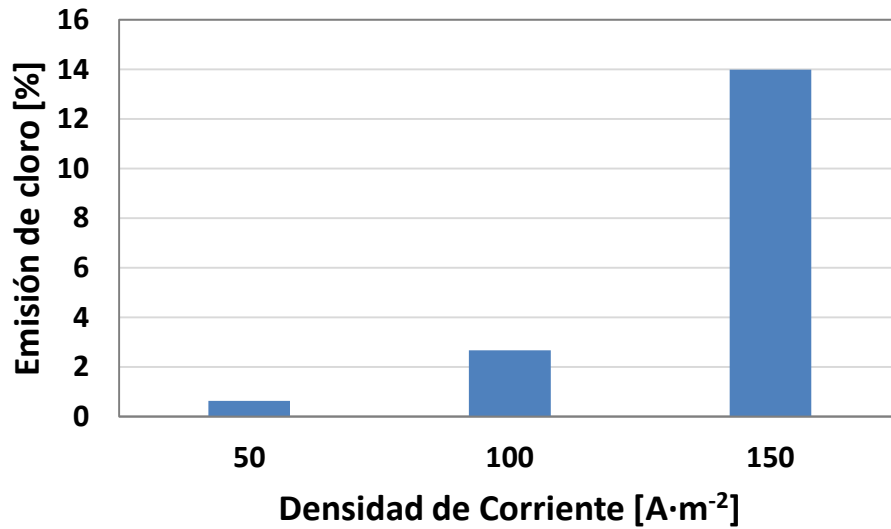
la emisión de gas usando cátodo de cobre. Sin embargo, para una concentración de cloruro aun mayor, 173 [mg·L<sup>-1</sup>], para los casos 3 y 6, manteniendo las condiciones de densidad de corriente, se produce un incremento de la emisión de cloro en el ánodo de plomo desde 10 a 18,5 [%], con cátodo de acero inoxidable y de cobre, respectivamente, representando un aumento relativo de 46%.

Finalmente, incrementando la densidad de corriente a 150 [A·m<sup>-2</sup>], para los casos 1 y 4, nuevamente observamos para una concentración de cloruro de 56,53 [mg·L<sup>-1</sup>], una leve disminución de la emisión de cloro gas de 14 a 12 [%] para cátodo de acero inoxidable y cobre, respectivamente, mostrando una caída de 14 [%]. Al incrementar la concentración del ion cloruro en el electrolito, casos 2 y 5, se visualiza un incremento de la emisión de gas desde 9 a 11 [%], indicando un aumento relativo de 18 [%] usando cátodo de cobre en lugar de acero inoxidable. Un nuevo aumento de la concentración de cloruro, 173 [mg·L<sup>-1</sup>], casos 3 y 6, muestra un significativo aumento de la emisión de cloro gas desde 12 a 19 [%], en cátodos de acero inoxidable y cobre, respectivamente, con incremento relativo de 37 [%].

**Caso 1.** Cátodo de acero inoxidable 316 L usando un electrolito con una concentración de 56,53 [mg·L<sup>-1</sup>] de cloruro.

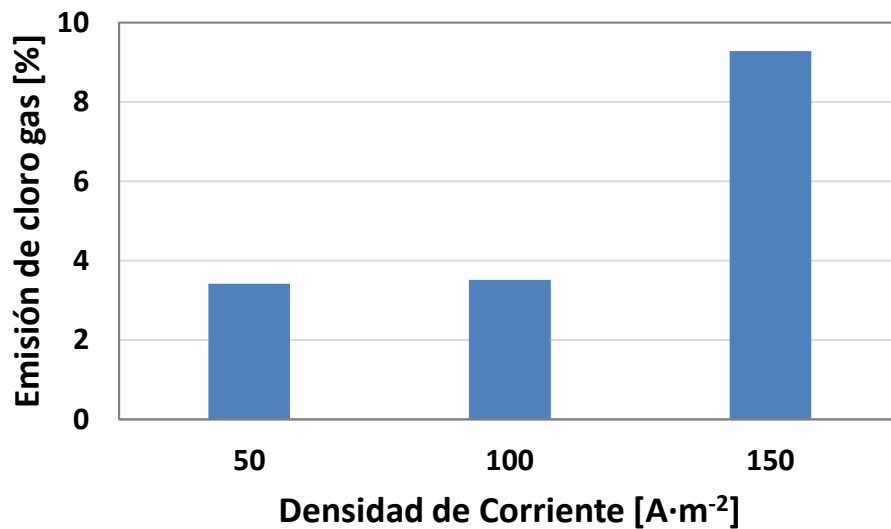
La

Figura 6.4, muestra el efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas empleando un electrolito con 56,53 [mg·L<sup>-1</sup>] Cl<sup>-</sup>.



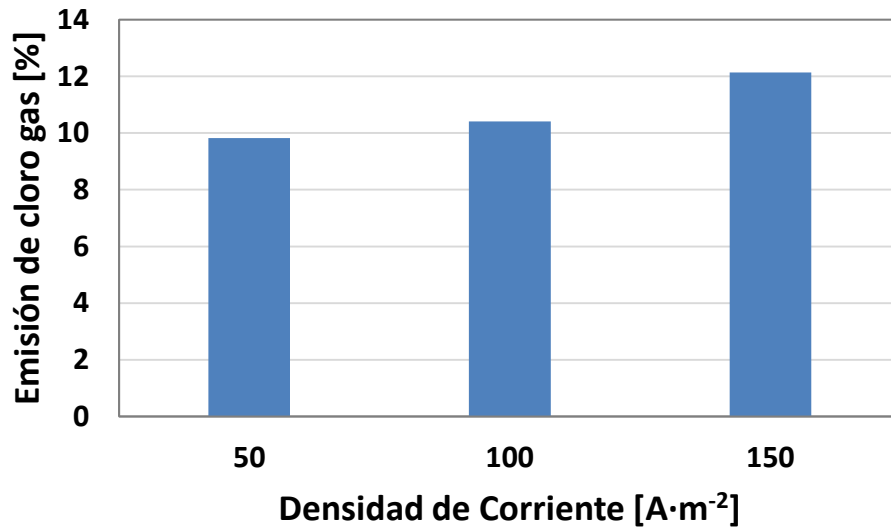
**Figura 6.4:** Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas.  $[Cl^{-1}]$ : 56,53  $[mg \cdot L^{-1}]$ .  
T: 47  $[^{\circ}C]$ .

**Caso 2.** Cátodo de acero inoxidable 316 L con un electrolito de 108,9  $[mg \cdot L^{-1}]$  de  $Cl^{-1}$ .



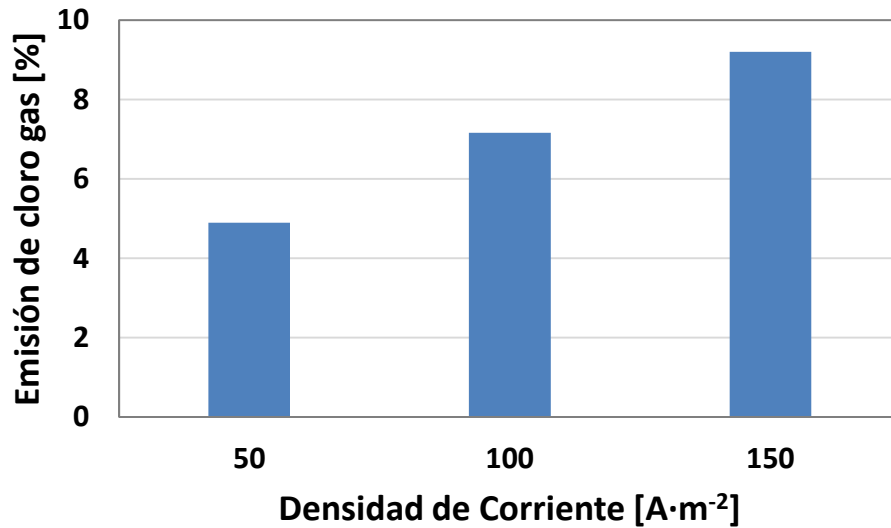
**Figura 6.5:** Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas.  $[Cl^{-1}]$ : 108,9  $[mg \cdot L^{-1}]$ .  
T: 47  $[^{\circ}C]$ .

**Caso 3.** Cátodo de acero inoxidable 316 L con un electrolito de 173 [mg·L<sup>-1</sup>] de Cl<sup>-1</sup>



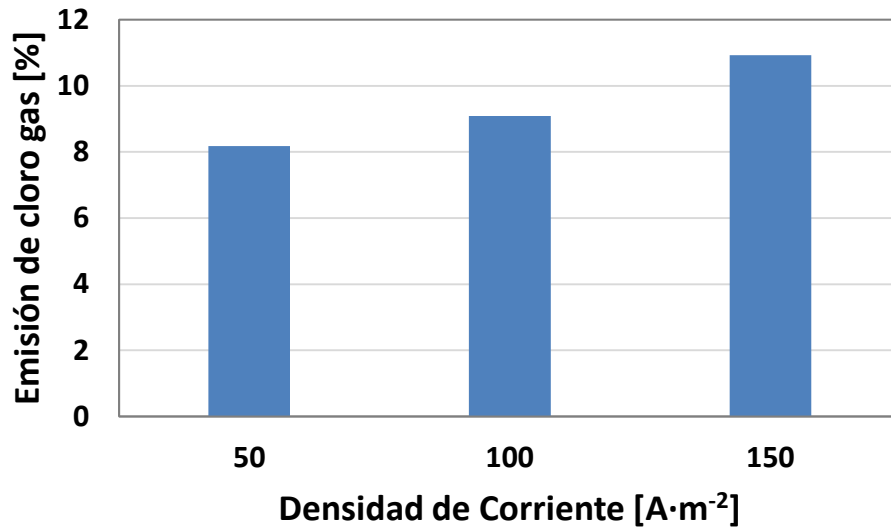
**Figura 6.6:** Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-1</sup>]: 173 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C].

**Caso 4.** Cátodo de cobre con un electrolito de 56,53 [mg·L<sup>-1</sup>] de Cl<sup>-1</sup>



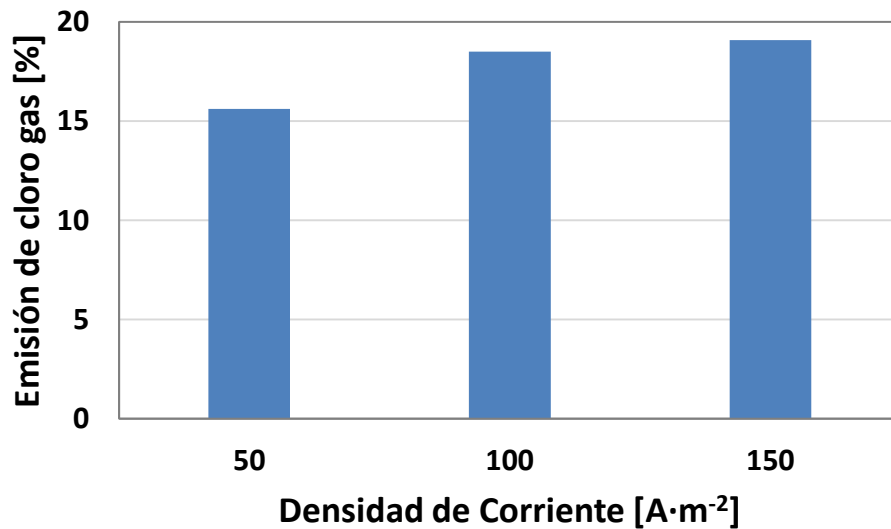
**Figura 6.7:** Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-1</sup>]: 56,53 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C].

**Caso 5.** Cátodo de cobre con un electrolito de 108,9 [mg·L<sup>-1</sup>] de Cl<sup>-</sup>



**Figura 6.8:** Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-</sup>]: 108,9 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C].

**Caso 6.** Cátodo de cobre con un electrolito de 173 [mg·L<sup>-1</sup>] de Cl<sup>-</sup>



**Figura 6.9:** Efecto de la densidad de corriente sobre la emisión de cloro gas. [Cl<sup>-</sup>]: 173 [mg·L<sup>-1</sup>]. T: 47 [°C].

Los resultados analizados previamente coinciden plenamente con la teoría, verificándose la ecuación de Nernst. En efecto, la semi reacción de oxidación del

ion cloruro viene dada por la ecuación 3. 47, en la que 2 moles de cloruro producen 1 mol de cloro gas. Para esta semi reacción la ecuación de Nernst se expresa como:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{p_{Cl_2}}{[a_{Cl^-}]^2}$$

Considerando:

$E^{\circ}$  = potencial estándar  $Cl^-/Cl_2$  = 1,36 V/ENH

n = número electrones en la semi reacción anódica = 2

R = constante universal de los gases = 8,314 [J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>]

T = temperatura del electrolito = 273+50 °C = 323 [K]

F = constante de Faraday = 96.500 [J·V<sup>-1</sup>·(mol e<sup>-</sup>)<sup>-1</sup>]

Entonces:

$$E = 1,36 + \frac{8,314 \cdot 323}{2 \cdot 96.500} \cdot \log \frac{p_{Cl_2}}{[a_{Cl^-}]^2}$$

$$E = 1,36 + 0,014 \cdot \log \frac{p_{Cl_2}}{[a_{Cl^-}]^2}$$

Despejando en función de la presión parcial del cloro gas se tiene:

$$p_{Cl_2} = [a_{Cl^-}]^2 \cdot 10^{\frac{\Delta E}{0,014}}$$

Sabiendo que:

$$\Delta E = R \cdot i \cdot A$$

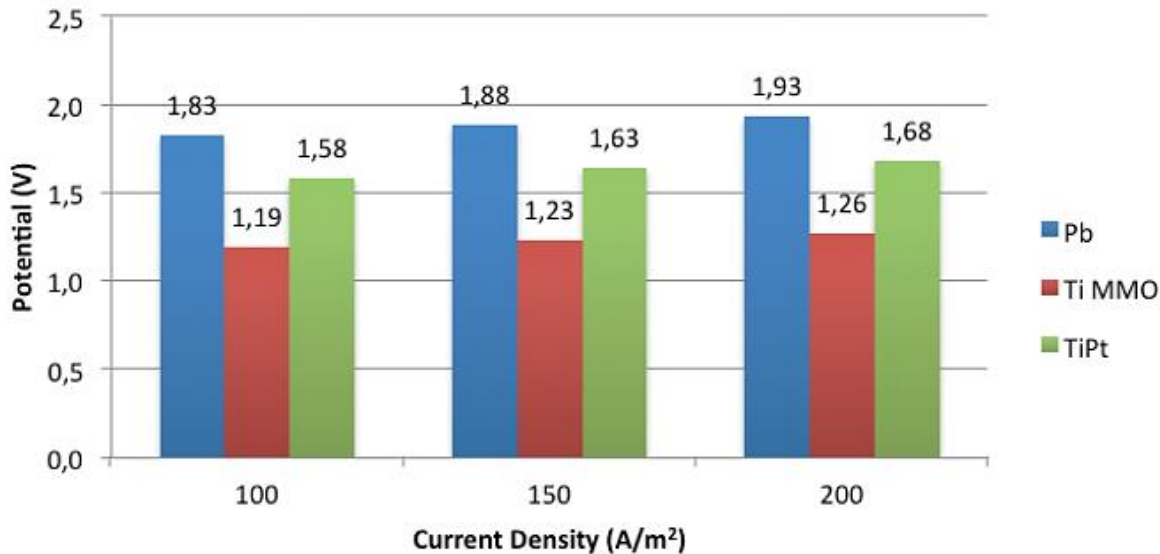
Tenemos que:  $p_{Cl_2} = [a_{Cl^-}]^2 \cdot 10^{\frac{R \cdot i \cdot A}{0,014}}$

En consecuencia, se valida experimentalmente que al aumentar la concentración del cloruro en el electrolito se incrementa la emisión de cloro gas y adicionalmente, al aumentar la densidad de corriente se produce un nuevo aumento de la emisión

de cloro gas. Para lograr la máxima emisión de cloro gas, se debe en consecuencia operar con densidades de corriente alta, con concentraciones en purga sobre 50 [mg·L<sup>-1</sup>] y empleando un cátodo de cobre (hoja madre).

Es interesante observar que el cátodo de cobre mejora significativamente la emisión del cloro gas en el ánodo respecto de un cátodo de acero inoxidable. Un estudio con fines similares (Ruiz Gutiérrez, Noviembre 2018) indica que la generación de cloro gas sobre un ánodo de titanio es superior al encontrado con un ánodo de grafito. Además, un estudio de electroobtención de molibdeno (Gacitúa, 2008), muestra que la masa depositada es mayor sobre un cátodo de cobre (hoja madre) que sobre un cátodo de grafito. En todos estos estudios se ha evidenciado que los mejores resultados se han debido a un incremento de la corriente (o del voltaje), catalizando las reacciones de oxido-reducción, disminuyendo con ello la corriente o voltaje aplicado externamente. En todos ellos se evidencia que el mejor material de ánodo o cátodo seleccionado, produce una disminución significativa del consumo específico de energía.

Se ha indicado (Valenzuela, Matamala, & Videla, 2017) que para densidades de corriente superiores a aproximadamente 10 [A·m<sup>-2</sup>] el ánodo de plomo exhibe un sobre potencial mayor que las aleaciones Ti/Pt y el Ti/MMO. Considerando que las plantas industriales operan a aproximadamente 200 [A·m<sup>-2</sup>], el plomo es notoriamente peor desde el punto de vista energético que cualquiera de los otros materiales analizados. A partir de la Figura 6.10 se desprende que a medida que aumenta la densidad de corriente aumenta levemente el consumo específico de energía al crecer el sobre potencial requerido. Además, es notorio ver cómo el plomo requiere de más energía para el desarrollo del proceso en todo el rango de análisis. Así, para un electrolito dado, los resultados señalan que para una celda operando a 200 [A·m<sup>-2</sup>] el uso de un ánodo de plomo requeriría un 53% más de energía que si la reacción anódica se hiciera sobre la superficie de Ti/MMO, y el mismo plomo requeriría un 15% más que el Ti/Pt.



**Figura 6.10:** Consumo específico de energía ([kWh/kg] Cu) para diferentes materiales para ánodos.

Todo lo anterior demuestra la importancia de la materialidad de los electrodos que se consideren para la construcción de una celda para el tratamiento de la purga.

Un artículo asociado con la corrosión de un ánodo de plomo (Cifuentes, y otros, 2015), indica que 10 [mg·L<sup>-1</sup>] de ion cloruro en el electrolito produce una disminución del 40% de la pérdida de peso del ánodo. Aumentando la concentración de cloruro a 20 y 100 [mg·L<sup>-1</sup>], también se produce una disminución de la corrosión, pero en una menor proporción (25 a 35%). No existen antecedentes en la literatura técnica sobre el efecto del cloruro en la integridad de un ánodo de plomo y sus aleaciones en la electroobtención del cobre, pero su efecto protector probablemente se deba al poder oxidante del cloruro, que podría tender a estabilizar la capa de PbO<sub>2</sub> conductora que se forma superficialmente sobre el electrodo. Esto también podría deberse a una reacción redox en la solución. En consecuencia, el plomo y sus aleaciones sería el material de ánodo más adecuado para esta celda electroquímica para el tratamiento de purga.

## 6.5. Diseño de una celda convencional para el tratamiento de purga

### 6.5.1. Estimación del tamaño de celda requerido (para una planta de tratamiento de mineral de 50 [KTPD])

Se considera un inventario de electrolito de 10.000 [L]. La filosofía de operación considera una celda operando en forma batch cuando se produzca un incremento sobre 50 [mg·L<sup>-1</sup>] de cloruro en el electrolito rico.

La concentración de cloruro que se debe eliminar del electrolito va desde el valor real del electrolito en proceso hasta un valor operacional de control de 30 [mg·L<sup>-1</sup>] es decir:

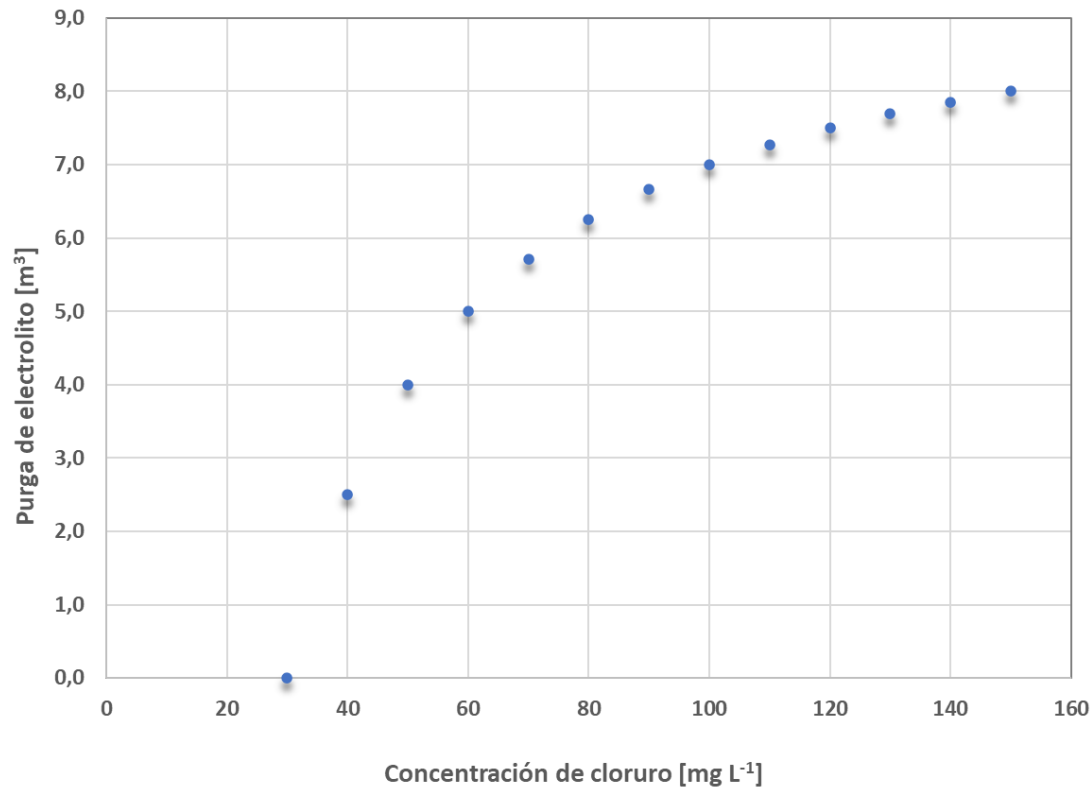
$$[Cl^-] = \frac{50 - 30}{50} = 0,4 \text{ mgL}^{-1}$$

$$[Cl^-] = 10.000 \cdot (0,05 - 0,03) = 200 \text{ g}$$

De esta manera el volumen de electrolito a descarte es de:

$$P_E = \text{purga electrolito} = \frac{200}{0,05} = 4.000 \text{ L}$$

Se debe descartar y reponer 4.000 [L] de electrolito para equilibrar la impureza de cloruro. La Figura 6.11, muestra el requerimiento de purga de electrolito spent en función de la concentración de cloruro del electrolito de la nave. Para asegurar cualquier tipo de evento, la planta de purga de cloruro debería contar con un TK de purga de 20 [m<sup>3</sup>].



**Figura 6.11:** Purga de electrolito requerida en función de la concentración de cloruro en el electrolito de la nave de EW.

**Tabla 6.4:** Criterios de diseño.

Parámetro	Unidad	Valor
Purga de electrolito	m <sup>3</sup>	4
Densidad de corriente	A·m <sup>-2</sup>	150
Cu en electrolito	g·L <sup>-1</sup>	40
Emisión de cloro gas	%	20
Material electrodo catódico	----	cobre
Material electrodo anódico	----	plomo
Tiempo de electrólisis	h	2
[Cl <sup>-</sup> ] inicial	mg·L <sup>-1</sup>	50
[Cl <sup>-</sup> ] final	mg·L <sup>-1</sup>	30
Flujo electrolito	m <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup>	2
Eficiencia de corriente	%	89
Superficie de depósito	m <sup>2</sup>	2

Número de ánodos en celda	un	3
Número de cátodos en celda	un	2
Resistencia del electrolito	Ohms	$5,8 \times 10^{-5}$
Temperatura del electrolito	°C	50
TK de purga entrante	un	1
Volumen TK de purga entrante	m <sup>3</sup>	20
TK de purga saliente	un	1
Volumen TK de purga saliente	m <sup>3</sup>	20

$$I_c = i \cdot S_c = 150 \cdot 2 = 300 [A]$$

$$I_{tranco} = I_c \cdot N_c = 300 \cdot 2 = 600 [A]$$

**Ley de Faraday:** Se usará para calcular la masa farádica o masa teórica de cobre depositada en el cátodo de cobre durante las 2 h de electrolisis.

$$M = \frac{PM \cdot i \cdot t}{n \cdot F}$$

Una variación de esta ecuación, es la siguiente:

$$M_F = EEQ \cdot N_c \cdot i \cdot S_c \cdot t$$

$$M_F = 1,1852 \cdot 10^{-6} \cdot 2 \cdot 150 \cdot 2 \cdot 2 = 1,4 \cdot 10^{-3} [t]$$

Es decir, durante las 2 [h] requeridas para retirar el cloruro, el cobre depositado en las hojas madre es de 1400 [g], por lo que no se afecta de manera significativa la concentración de cobre en el electrolito de purga final que se devolverá a la nave.

M<sub>F</sub>: masa farádica de cobre (t·d<sup>-1</sup>)

EEQ: equivalente electroquímico [1,1852x10<sup>-6</sup> (t·A<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>)]

N<sub>c</sub>: número de cátodos por celda (2)

i: densidad de corriente (A·m<sup>-2</sup>)

$S_c$ : superficie catódica ( $m^2$ )

t: tiempo en que circula la corriente (h)

**Masa real:** consideramos la eficiencia del proceso, para esto se toma un valor promedio de la eficiencia en EW del cobre.

$$\eta = \frac{M_R}{M_F} \cdot 100$$

$\eta$ : eficiencia de corriente

$M_R$ : masa real

$M_F$ : masa farádica o teórica

En consecuencia:

$$M_R = \eta \cdot M_F = 0,89 \cdot 1,4 \cdot 10^{-3} = 1,27 \cdot 10^{-3} [t]$$

### Consumo específico de energía

El potencial de la celda será:

$$V_c = R \cdot i \cdot A = 5,8 \cdot 10^{-5} \cdot 150 \cdot 2 = 0,0174 \left[ \frac{V}{ENH} \right]$$

$$I = i \cdot A = 150 \cdot 2 = 300 [A]$$

$$CEE = \frac{I \cdot N_c \cdot V_c \cdot t}{1000 \cdot M_R}$$

CEE: consumo específico de energía [KWh/kg]

I: corriente circulante [A]

$N_c$ : número de cátodos por celda

$V_c$ : voltaje por celda [V]

t: tiempo [h]

$M_R$ : masa real depositada [t]

$$CEE = \frac{300 \cdot 2 \cdot 0,0174 \cdot 2}{1000 \cdot 1,25 \cdot 10^{-3}} = 16,5 \frac{W \cdot h}{kg} = 1,65 \cdot 10^{-2} \frac{KWh}{kg}$$

**Balance de masa por  $Cl^-$**

$$\frac{dx}{dt} = q \cdot [Cl^-]^{in} - q \cdot \left(\frac{x}{V}\right) - \frac{PM \cdot I \cdot t \cdot \eta}{n \cdot F}$$

Donde:

x: masa de cloruro [kg]

V: volumen de electrolito [ $m^3$ ]

q: flujo volumétrico de electrolito [ $m^3/h$ ]

En estado estacionario  $[dx/dt]=0$ , y se obtiene que:

$$0 = q \cdot \Delta Cl^- - \frac{PM \cdot I \cdot \eta}{n \cdot F}$$

$$\Delta[Cl^-] = \frac{1}{q} \cdot \frac{PM \cdot I \cdot \eta}{n \cdot F}$$

En esta expresión  $\Delta[Cl^-]$  es la variación de la masa de cloruro respecto del flujo circulante [ $Kg \cdot m^{-3}$ ]. Por lo tanto:

$$\Delta[Cl^-] = \frac{1}{2 \left[\frac{m^3}{h}\right] \cdot \frac{1}{3.600} \left[\frac{h}{s}\right]} \cdot \frac{35,4 \left[\frac{Kg}{Kmol}\right] \cdot 300[A] \cdot 0,89}{2 \cdot 96.500 \left[\frac{A \cdot s}{mol}\right] \cdot 1.000 \left[\frac{mol}{Kmol}\right]}$$

$$\Delta[Cl^-] = 0,088 \left[\frac{Kg}{m^3}\right] = 88 \left[\frac{mg}{L}\right]$$

Con este resultado en la práctica se reduce la concentración de cloruro desde 50 a 38 [ $mg L^{-1}$ ], valor aceptable para retornar a la nave de EW.

Las plantas de EW funcionan con la tecnología adecuada para mantener un control de la concentraciones en los gases que se emanan y de la formación de neblina

ácida, por lo tanto con respecto a la emanación de  $\text{Cl}_2$ , se debe tener los niveles controlados por los límites permitidos por el D.S N°594 corregidos para cada faena, por lo que es indispensable considerar la instalación de sistemas de ventilación que permitan esto.

### 6.5.2. Costo asociado a la purga de electrolito

La purga de electrolito como se ha discutido previamente es una práctica normal en operaciones de EW para disminuir la concentración de hierro que afecta la eficiencia en corriente y que constituye una remoción permanente de electrolito con un flujo volumétrico del orden de  $3 \text{ [m}^3 \cdot \text{h}^{-1}\text{]}$ . La ocurrencia de incrementos de cloruro en el electrolito por sobre los  $30 \text{ [mg} \cdot \text{L}^{-1}\text{]}$  es una condición eventual que requiere incrementar la purga en un instante dado para evitar fenómenos de corrosión en la nave.

Para tener un orden de magnitud del costo asociado a la purga se considera el costo asociado a la purga de  $4 \text{ [m}^3\text{]}$ . Esta purga obliga a devolver un electrolito similar al purgado, pero sin contenido de cloruro.

La reposición de purga debe considerar para este caso particular en estudio:

a) reposición de cobre

$$[\text{Cu}]_{\text{reposición}} = 40 \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] \cdot 4 \text{ [m}^3\text{]} = 160 \text{ [kg]}$$

Considerando reactivo  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  con 98% pureza, la demanda de reactivo será de:

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{M_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Cu}}} \cdot \frac{m_{\text{Cu}}}{\left(\frac{\text{pureza}}{100}\right)}$$

$$m_{\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{250}{63,5} \cdot \frac{160}{0,98} = 643 \text{ [kg]}$$

b) reposición de ácido sulfúrico

$$[H_2SO_4]_{reposición} = 180 \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \cdot 4[m^3] = 720 \text{ kg}$$

Considerando la densidad del ácido sulfúrico (95% de pureza) de 1.840 [kg·m<sup>-3</sup>], se tiene:

$$[H_2SO_4]_{reposición} = \frac{720[kg]}{1.840 \left[ \frac{kg}{m^3} \right] \cdot 0,95} = 0,41 [m^3]$$

c) Reposición de sulfato de cobalto

Considerando una concentración típica de 120 [mg·L<sup>-1</sup>], y pureza de 98%, se tiene:

$$[Co]_{reposición} = 120 \left[ \frac{mg}{L} \right] \cdot \frac{4.000 [L]}{0,98} = 0,5 [kg]$$

$$[CoSO_4 \cdot 5H_2O]_{reposición} = \frac{M_{CoSO_4 \cdot 5H_2O}}{M_{Co}} \cdot m_{Co}$$

$$[CoSO_4 \cdot 5H_2O]_{reposición} = \frac{245}{58,9} \cdot 0,5 = 2,0 [kg]$$

d) Reposición de goma guar

Considerando una adición típica de 150 [mg·L<sup>-1</sup>] y pureza del 100%, se tiene:

$$[Goma \ guar]_{reposición} = 150 \left[ \frac{mg}{L} \right] \cdot 4.000 [L] = 0,6 [kg]$$

**Tabla 6.5: Estimación del costo de purga**

Producto	Costo unitario [USD/kg]	Consumo [kg]	Costo total [USD]
Agua	5	4.000	20.000
Sulfato de cobre	6	643	3.858
Sulfato de cobalto	10	2	20

Ácido sulfúrico	0,1	720	72
Goma guar	1,17	0,6	0,7
<b>Costo total [USD]</b>			<b>23.951</b>
<b>Costo total por m<sup>3</sup> de purga [USD·m<sup>-3</sup>]</b>			<b>24</b>

Si se considera solo dos eventos de incremento de cloruro por mes en la nave de EW, es decir 24 eventos/año, al usar la celda electrolítica para purga, se ahorran por este concepto cerca de 575.000 USD/año. Este es un valor muy conservador debido a que las purgas podrían considerar concentraciones de cloruro superiores a 50 [mg·L<sup>-1</sup>] incrementando el volumen de purga (ver Figura 6.11).

El CAPEX de la celda electrolítica para el tratamiento electroquímico de la purga es de aproximadamente 1,2 MUSD y a este se le agrega un 30% por las obras civiles que esta implica, por lo tanto, hace un total de 1,56 MUSD. El OPEX es absorbido por el OPEX de la planta dado que representa un 0,04% de ocupación de la celda en relación con el tamaño de la nave electrolítica.

## Capítulo 7

### CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el estudio de memoria permiten concluir que:

- Se valida la hipótesis planteada en esta memoria, probándose que es posible disminuir la concentración de cloruro contenido en la purga de electrolito usando una celda de electrolisis para promover la formación de cloro gas en el ánodo.
- La temperatura del electrolito tiene poca influencia en el nivel de emisión de cloro gas en el ánodo de cobre y su respuesta está vinculada con la solubilidad de este gas en el electrolito.
- La materialidad del ánodo o del cátodo juega un rol significativo tanto en el nivel de emisión de cloro gas como en el consumo específico de energía. Se encontró que el cátodo de cobre induce un mayor desprendimiento de cloro gas en el ánodo de plomo que el cátodo de acero inoxidable.
- Al incrementar la densidad de corriente, independiente de la materialidad del cátodo, se produce un aumento de la generación de cloro gas en el ánodo.
- Se estimó que para un inventario de electrolito de 10.000 [m<sup>3</sup>], una purga batch de 4 [m<sup>3</sup>] para disminuir la concentración de cloruro de 50 a 30 [mg·L<sup>-1</sup>] tiene un costo estimado de 575.000 USD/año que se evita con la implementación de esta celda de tratamiento de purga.

- El CAPEX de la celda electrolítica es de aproximadamente 1,2 MUSD al cual se le incluye un 30% por las obras civiles asociadas. Mientras que el OPEX es absorbida por el OPEX de la planta dado que representa un 0,04% de ocupación de celda en relación con el tamaño de la nave.

### **Recomendaciones**

- Considerando los resultados satisfactorios de la electrolisis para reducir la concentración de cloruro en el electrolito, se recomienda evaluar la tecnología de celdas de membranas, ampliamente utilizadas para extraer selectivamente uno o más iones de impureza.
- En el caso de las celdas convencionales, se recomienda evaluar diferentes alternativas de materialidad de ánodos y cátodos para encontrar la mejor combinación de electrodos que produzca la mayor generación de cloro gas y el menor consumo específico de energía.
- Con el objeto de dimensionar la celda electrolítica se recomienda hacer un estudio cinético con la mejor dupla de electrodos para ánodo y cátodo, con el objeto de determinar el tiempo óptimo de residencia.

## Bibliografía

- Adler, T., Berndt, C., & Huet, F. (2003). *Corrosion: Fundamentals, Testing and Protection. ASM Handbook, Volume 13*. ASM Internacional.
- Alfaro Cortes, R. E. (Julio de 2020). *Procesos de Electro obtención de cobre EW*. Obtenido de Academia.edu: [https://www.academia.edu/36544958/PROCESOS\\_ELECTRO\\_OBTENCION\\_DE\\_COBRE\\_EW](https://www.academia.edu/36544958/PROCESOS_ELECTRO_OBTENCION_DE_COBRE_EW)
- Aragón M, J., & Camus A, J. (2011). Efecto de la concentración de ión cloruro en la estructura de electrodepositos de cobre. *Latinoamérica de Metalurgia y Materiales*, 31(2).
- Arenas, R., & Arrué, D. (2001). *Renovación de electrolito en Compañía Minera Quebrada Blanca S.A*. II Encuentro Minero del Cono Sur de América y VII Encuentro Minero Región de Tarapacá, Univeridad Arturo Pratt.
- Arriagada Hernández, P. (Diciembre 2006). *Diseño, construcción y optimización de una celda de electro obtención de cobre con cátodo particulado móvil basada en electrodiálisis reactiva (tesis de pregado)*. Santiago: Universidad de Chile.
- Ávila Cruz, J. R. (2007). <https://www.ecured.cu/>. Recuperado el Junio de 2020, de [https://www.ecured.cu/Leyes\\_de\\_la\\_electr%C3%B3lisis\\_de\\_Faraday](https://www.ecured.cu/Leyes_de_la_electr%C3%B3lisis_de_Faraday)
- Camacho, F., Díaz , F., Moreno, V., & Clemente, J. (1980). *Solubilidad de cloro en agua y disoluciones de electrolitos*. España: Anales de Química. Universidad de La Laguna, Vol 76.
- Casas, J. M., Castro, J. M., Crisóstomo, G., & Cifuentes, L. (2002). *Modelación de un nuevo proceso de electroobtención de cobre basado en electrodiálisis reactiva*. Santiago, Chile: CONAMET/SAM.
- Castaños, E. (13 de Agosto de 2015). <https://cienciaonthecrest>. Recuperado el Junio de 2020, de <https://cienciaonthecrest.com/2015/08/13/procesos-electroliticos/>

- Chang, R. (2002). *Química, Séptima Edición*. Atlampa, México: McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A.
- Cifuentes, L., Astete, E., Crisóstomo, G., Simpson, J., Cifuentes, G., & Pilteux, M. (2015). *Corrosion and protection of lead anodes in acidic copper sulphate solutions*.
- Cifuentes, L., Ortiz, R., & Casas, J. (2005). *Electrowinning of copper using Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> anodic reaction in a squirrel cage cell based on reactive electro dialysis*. American Institute of Chemical Engineer Journal.
- Connick, R., & Chia, T. (1959). J. Am. Soc., 81, 1280.
- Cooper, W. C. (1985). Advances and future prospects in copper electrowinning. *Journal of Applied Electrochemistry*.
- Cortina Pallás, J. L. (Abril 2015). *Valorización de salmueras concentradas mediante electrodiálisis con membranas bipolares (Tesis grado)*. Barcelona, España: Escuela Técnica Superiores de Ingeniería Industrial de Barcelona.
- Diario Oficial de la República de Chile. (15 de septiembre de 1999). D.S 594. Obtenido de <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?i=167766&f=2019-06-20&p=>
- Drever, J. I. (1997). *The geochemistry of Natural Waters, tercera edición*. Universidad de Wyoming, EEUU: Prentice Hall.
- Fair, G. (1948). J. Am. Water Works Assoc., 40, 1051.
- Gacitúa, G. (2008). *Electro-codeposición de Mo-Co*. Santiago: Memoria de Título de ingeniero civil de minar Universidad de Chile.
- Gauvin, W., & Winkler, C. (1952). *The effect of Chloride Ions on Copper Deposition*. Montreal, Canadá: Journal of the Electrochemical Society.
- Gómez-Biedma, S., Soria, E., & Vivó, M. (2002). Temas para residentes: análisis electroquímico, Vol 51. *Revista Diagnóstico Biológico*.

- González Pérez, C., & Hernández Hernández, L. (Enero 2002). *Introducción al análisis instrumental*. Barcelona, España: Ariel, S.A.
- Gupta, C. K., & Mukherjee, T. K. (1990). *Hydrometallurgy in Extraction Processes*. Florida, EEUU: CRC Press.
- Ipinza, J., & Aragón, J. (2013). Effect of Polyacrylamide Concentration on Copper Deposit Quality Obtained by Electrolytic Refining. *Revista de Metalurgia* (49),6, 449-457.
- L. Suárez, E. N. (1987). *United States Patent Patente nº 4,645,578*.
- Li, N., & Calo, J. (1992). *Separation and Purification Technology*. New York: CRC Press.
- McCabe, W., Smith, J., & Harriot, P. (2007). *Operaciones unitarias en ingeniería química*. México: McGraw-Hill Interamericana Editores, S.A.
- Merkel, B. J., & Kirk Nordstrom, D. (2005). *Groundwater Geochemistry: A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems*. Heidelberg, Alemania: Springer-Verlag.
- Molina Gómez, Á. (2013). *Transferencia electrónica en la interfase electrodo-disolución*. Murcia, España: Academia de Ciencias de la Región de Murcia.
- Pagliero, A., Vergara, F., & Ipinza, J. (2001). *Influencia del manganeso en la corrosión de ánodos Pb-Ca-Sn*. Chile: II Encuentro Minero Cono Sur de América, VII Encuentro Minero Región de Tarapacá, Universidad Arturo Prat.
- Peña Ballesteros, D., Rodríguez Vanegas, N., Anteliz, C., & Sarmiento Klapper, H. (2011). Evaluación de la susceptibilidad a la corrosión por picado del acero API 5L X42 expuesto a un ambiente con cloruros y CO<sub>2</sub> mediante la técnica de ruido electroquímico. *Revista de Metalurgia*, 14.
- Philippe, R., Dixon, R., & Dal Pozzo, S. (Enero 2010). *Sal or seal: Seawater supply options for the mining industry*. Chile: Hatch Ingenieros y Consultores Ltda.

- Pourbaix, M. (Agosto 1987). *Lecciones de corrosión electroquímica, Tercera Edición*. Instituto Español de Corrosión y Protección.
- Reddy, A., & Bockris, J. (1979). *Electroquímica Moderna*. Barcelona: Reverté, S.A.
- Rivas, L., & Vera, G. (2001). *Análisis de las etapas de extracción por solventes y electroobtención de Compañía Minera Cerro Colorado mediante simulaciones metalúrgicas*. II Encuentro Minero del Cono Sur de América y VII Encuentro Minero Región de Tarapacá, Universidad Arturo Prat.
- Ruiz Gutiérrez, B. (Noviembre 2018). *Control de concentración de cloruro en electrolito de electroobtención mediante el uso de celda de sacrificio (tesis de pregrado)*. Valparaíso: Universidad Técnica Federico Santa María.
- Sanchez San Ramón, J. ( Julio 2012). *Procesos químicos en el agua*. Salamanca, España: Departamento Geología Univ. Salamanca.
- Valenzuela, P., Matamala, L., & Videla, A. (2017). *Reduction of energy consumption in copper electro-winning plants by using metal-oxide-coated titanium alloys*. Departamento de Ingeniería de Minería, Escuela de Ingeniería, Pontificia Católica de Chile.
- Wu, W., & Rangaiah, G. (1993). *Effect of gas evolution on dispersion in an electrochemical reactor*. Journal of Applied Electrochemistry.

## ANEXO A. Potenciales estándares de reducción a 25°C

SEMIRREACCIÓN	$E^{\circ}(\text{V})$
$\text{Li}^+(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{Li}(\text{s})$	-3.05
$\text{K}^+(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{K}(\text{s})$	-2.93
$\text{Ba}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$	-2.90
$\text{Sr}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Sr}(\text{s})$	-2.89
$\text{Ca}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Ca}(\text{s})$	-2.87
$\text{Na}^+(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Mg}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}(\text{s})$	-2.37
$\text{Be}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Be}(\text{s})$	-1.85
$\text{Al}^{3+}(\text{ac}) + 3e^- \longrightarrow \text{Al}(\text{s})$	-1.66
$\text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}(\text{s})$	-1.18
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-(\text{ac})$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{s})$	-0.40
$\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$	-0.31
$\text{Co}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Sn}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}(\text{s})$	-0.14
$\text{Pb}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$2\text{H}^+(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Sn}^{4+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}^{2+}(\text{ac})$	+0.13
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{Cu}^+(\text{ac})$	+0.15
$\text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.20
$\text{AgCl}(\text{s}) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$	+0.22
$\text{Cu}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{ac})$	+0.40
$\text{I}_2(\text{s}) + 2e^- \longrightarrow 2\text{I}^-(\text{ac})$	+0.53
$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \longrightarrow \text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{OH}^-(\text{ac})$	+0.59
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2(\text{ac})$	+0.68
$\text{Fe}^{3+}(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}(\text{ac})$	+0.77
$\text{Ag}^+(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{Ag}(\text{s})$	+0.80
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{l})$	+0.85
$2\text{Hg}^{2+}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Hg}_2^{2+}(\text{ac})$	+0.92
$\text{NO}_3^-(\text{ac}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 3e^- \longrightarrow \text{NO}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.96
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Br}^-(\text{ac})$	+1.07
$\text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{ac}) + 14\text{H}^+(\text{ac}) + 6e^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+}(\text{ac}) + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.33
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-(\text{ac})$	+1.36
$\text{Au}^{3+}(\text{ac}) + 3e^- \longrightarrow \text{Au}(\text{s})$	+1.50
$\text{MnO}_4^-(\text{ac}) + 8\text{H}^+(\text{ac}) + 5e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{ac}) + 4\text{H}_2\text{O}$	+1.51
$\text{Ce}^{4+}(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}(\text{ac})$	+1.61
$\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.70
$\text{H}_2\text{O}_2(\text{ac}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.77
$\text{Co}^{3+}(\text{ac}) + e^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}(\text{ac})$	+1.82
$\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+(\text{ac}) + 2e^- \longrightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+2.07
$\text{F}_2(\text{g}) + 2e^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{ac})$	+2.87

Figura A.1: Potenciales estándares de reducción a 25°C.

## ANEXO B. Actividad iónica y Coeficiente de actividad

En una solución electrolítica con muy pocos iones disueltos, todos los iones presentes son activos, lo que significa que todos los iones desempeñan un papel en una reacción química, como, por ejemplo: se unen entre ellos produciendo la precipitación de una sustancia.

En una solución electrolítica con bastantes iones disueltos, no todos los iones pueden ser activos: sus cargas eléctricas impiden que todos ellos sean activos a los efectos indicados arriba.

Esto es la actividad iónica, la cantidad de iones presentes en la solución electrolítica que son activos y se expresa de la siguiente manera:

$$\textit{Actividad} = \textit{Concentración} * \textit{Coef de actividad} \quad 3.79$$

$$a_i = [ ]_i * \gamma_i \quad 3.80$$

El coeficiente de actividad se presenta con la letra griega  $\gamma$  (gamma) y su valor varía de 1 (100% del ion activo) a 0,4 o menos (0,4 corresponde al 40% del ion activo)

### B.1. Cálculo del coeficiente de actividad

Se debe tener el valor de todas las concentraciones de los iones presenten en el electrolito. Con esto, para convertir concentraciones en actividades se debe calcular el coeficiente de actividad de cada ion ( $\gamma_i$ ) para ese electrolito.

El coeficiente de actividad depende de (Sanchez San Ramón, Julio 2012):

- El radio y la carga del eón (los divalentes tienen menor actividad que monovalentes; en cambio, en los elementos sin carga, como la sílice, la actividad es igual a la concentración)
- La temperatura de la solución (influye poco comparado con los otros factores)
- La cantidad de iones disueltos (a mayor cantidad de iones menor proporción del ion es activa).

Esta cantidad de iones disueltos presentes en la solución electrolítica se representa por la fuerza iónica ( $I$ ). Es una medida adecuada para medir el efecto de las interacciones ion-ion y ion-solvente, y se expresa de la siguiente manera:

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad 3.81$$

En donde,  $m_i$ : concentración del elemento  $i$  [mol/L] y  $z_i$ : carga del elemento  $i$ .

### B.1.1 Teoría de Debye-Hückel

Existen varias fórmulas para calcular para el coeficiente de actividad, pero en este caso se utilizará la Teoría de Debye-Hückel.

P. Debye y E. Hückel (1923), trabajaron en el problema de las interacciones iónicas, sobre la base de que los iones en solución se encuentran rodeados de un exceso de iones de carga opuesta (atmósfera iónica), que limita su movimiento (es más probable, por ejemplo, que un ión positivo, considerado central o de referencia, se encuentre rodeado por iones negativos, que por iones de su mismo signo). El movimiento se ve limitado en dos aspectos: la atmósfera iónica es deformada cuando el ión central se mueve, de manera que su centro se encuentra detrás del ión, y el movimiento de éste es retardado por la atmósfera (efecto de relajación); también, esta última, al tener carga opuesta a la del ion central, tenderá a moverse en sentido contrario a la del ion, debido al campo eléctrico, durante la migración (efecto electroforético). Las atracciones interiónicas y el efecto del solvente son, en esencia, la causa de la desviación que sufren los electrolitos del comportamiento ideal.

Dado que el concepto de actividad ya había sido desarrollado en la época de Debye y Hückel, y debido también a que se conocían datos experimentales para muchos electrolitos, estos investigadores usaron los resultados obtenidos para probar su teoría, calculando coeficientes de actividad, en donde presentan lo siguiente:

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad ; \quad I < 0,1 \quad 3.82$$

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} + bI \quad ; I > 0,1 \quad 3.83$$

En donde,  $\gamma_i$ : coeficiente de actividad del ion,  $z_i$ : carga eléctrica del ion,  $A$  y  $B$ : constantes que dependen de la temperatura,  $a$  y  $b$ : constantes que dependen de cada ion (radio hidratado y carga) y  $I$ : fuerza iónica de la disolución.

Los valor de  $A$  y  $B$ , se calculan a partir de la siguiente relación (Merkel & Kirk Nordstrom, 2005):

$$A = \frac{1,82483 * 10^6 \sqrt{d}}{(\varepsilon * T_k)^{3/2}} \quad 3.84$$

$$B = \frac{50,2916 \sqrt{d}}{(\varepsilon * T_k)^{1/2}} \quad 3.85$$

$$d = 1 - \frac{(T_c - 3,9863)^2 * (T_c + 288,9414)}{508929,2 * (T_c + 68,12963)} + 0,011445 * e^{-374,3/T_c} \quad 3.86$$

$$\varepsilon = 2727,586 + 0,6224107 * T_k - 466,9151 * \ln(T_k) - \frac{52000,87}{T_k} \quad 3.87$$

En donde,  $d$ : densidad,  $\varepsilon$ : constante dieléctrica,  $T_c$ : temperatura en [°C] y  $T_k$ : temperatura en [K].

Para el caso de los valores de  $a$  y  $b$ , esto se presentan en la Tabla B.0.1:

**Tabla B.0.1:** Valores de las constante  $a$  y  $b$  para calcular el coeficiente de actividad según la Teoría de Debye-Hückel. (Drever, 1997)

Ion	a	b
Ca <sup>2+</sup>	5,0	0,165
Mg <sup>2+</sup>	5,5	0,2
Na <sup>2+</sup>	4,0	0,075
Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	3,5	0,015
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,4	0
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	5,0	-0,04
Sr <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup>	5,0	
Fe <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	6,0	
H <sup>+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>	9,0	

## ANEXO C. Cálculo del coeficiente de difusión del cloro.

Ecuación de Chopman-Enskog:

$$D_{AB} = \frac{0,001858T^{\frac{3}{2}} \left( \frac{M_A + M_B}{M_A * M_B} \right)^{1/2}}{P * \sigma_{AB}^2 * \Omega_D}$$

Donde,  $D_{AB}$ : difusividad [ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ],  $T$ : temperatura [K],  $M_A$ ,  $M_B$ : pesos molecular de los componentes A y B respectivamente,  $P$ : presión [atm],  $\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2}$ : diámetro de colisión efectiva [Å],  $\Omega_D$ : colisión integral ( $f\left(\frac{kT}{\epsilon_{AB}}\right)$ ),  $k_B$ : constante de Boltzmann,  $\epsilon$ : constante de fuerza de Lennard-Jones para gases comunes y  $\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}$ .

Para efectos de cálculos, se toma el cloro en aire a 45 [°C].

Por lo tanto, se obtiene:

$$T = 45 + 273 = 318 \text{ [K]}$$

$$M_{Cl_2} = 70,906 [g \cdot mol^{-1}]; M_{aire} = 28,97 [g \cdot mol^{-1}]$$

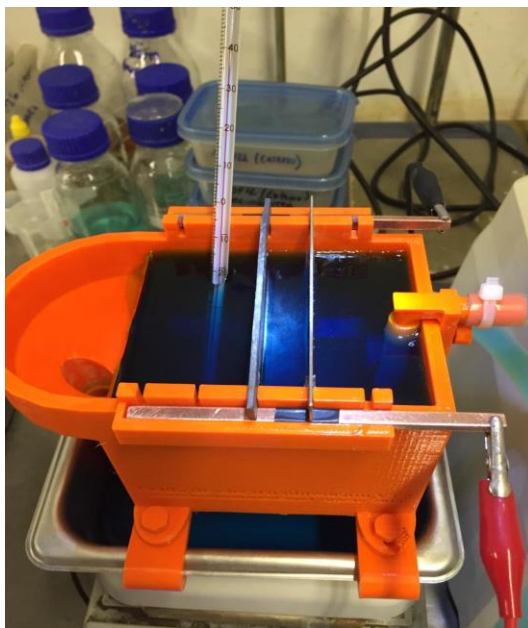
$$P = 1 [atm]$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = 3,964 \text{ [Å]}$$

$$\Omega_D = f\left(\frac{kT}{\epsilon_{AB}}\right) = 1,072$$

$$\therefore D_{Cl_2} = 0,138 [cm^2 \cdot s^{-1}]$$

## ANEXO D. Equipos



**Figura D.1:** Celda de acrílico para realizar el proceso de electro obtención a nivel de laboratorio.



**Figura D.2:** Fuente de Poder.



**Figura D.3:** Estufa Eléctrica para calentar.



**Figura D.4:** Electrodo de acero inoxidable.



**Figura D.5:** Medidor de potencial.



**Figura D.6:** Termómetro de Laboratorio.



**Figura D.7:** Balanza de Laboratorio.



**Figura D.8:** Bomba peristáltica.



**Figura D.9:** Agitador mecánico.

## **ANEXO E. Protocolos de Análisis de muestras**

### **E.1. Protocolo de análisis potenciométrico para la determinación de cloruros**

1. Tomar la muestra en un vaso precipitado de 250 [mL]
  - Para PLS tomar alícuota 10 [mL]
  - Para electrolitos tomar alícuota 50 [mL]
  - Para muestras de REF y agua lavados tomar alícuota de 10 [mL]
2. En el caso de que la muestra sea alta en concentración de cloruro mayor a 10 [g·L<sup>-1</sup>], se realiza una dilución previa con el dilutor automático Hamilton, utilizando la matriz acuosa para cloruros.
3. Una vez tomadas las alícuotas en sus respectivos vasos precipitados, completar con H<sub>2</sub>O destilada has 100 [mL].
4. Prender el equipo y cebar una vez antes de comenzar a utilizar.
5. Elegir el método de medición:
  - Para PLS o REF el método es en [g·L<sup>-1</sup>]
  - Para electrolitos el método en en [mg·L<sup>-1</sup>]
6. Verificar el volumen de la solución de relleno del electrodo, se debe quitar el tornillo que trae el electrodo para poder utilizar.
7. Se introduce el electrodo de Ag en la muestra para poder comenzar con la medición, se confirma el volumen de la alícuota, presionar START, comienza titulación con AgNO<sub>3</sub> 0,1 [N]
8. Una vez terminada la medición el equipo nos entrega la concentración de cloruro ya calculada, solo en caso de que la muestra tenga dilución se debe multiplicar por esta para obtener la concentración final de cloruro.
9. Si la muestra tiene poca o alta concentranción de cloruro, el equipo no hará el corte y seguirá titulado hasta arrojar el siguiente mensaje “excede el máximo”.
10. Se recomienda para muestras mayores a 10 [mg·L<sup>-1</sup>].

## ANEXO F. Composición de cada electrolito sintético fabricado.

Tabla F.1: Composición de los diferentes electrolitos utilizados.

Rótulo	Prueba	Cu <sup>2+</sup> [gpl]	Fe <sup>3+</sup> [gpl]	Fe <sup>2+</sup> [gpl]	Co [mg·L <sup>-1</sup> ]	Cl <sup>-</sup> [mg·L <sup>-1</sup> ]	Cl <sup>-</sup> real inicial [mg·L <sup>-1</sup> ]	Cl <sup>-</sup> real final [mg·L <sup>-1</sup> ]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [gpl]	Guar [mg·L <sup>-1</sup> ]
ELE-50-P1-AI	1	40	1,2	0,3	200	50	56,53	56,17	180	100
ELE-50-P2-AI	2	40	1,2	0,3	200	50	56,53	55,02	180	100
ELE-50-P3-AI	3	40	1,2	0,3	200	50	56,53	48,62	180	100
ELE-50-P4-Cu	4	40	1,2	0,3	200	50	56,53	53,76	180	100
ELE-50-P5-Cu	5	40	1,2	0,3	200	50	56,53	52,48	180	100
ELE-50-P6-Cu	6	40	1,2	0,3	200	50	56,53	51,22	180	100
ELE-100-P7-AI	7	40	1,2	0,3	200	100	108,9	105,18	180	100
ELE-100-P8-AI	8	40	1,2	0,3	200	100	108,9	105,07	180	100
ELE-100-P9-AI	9	40	1,2	0,3	200	100	108,9	98,79	180	100
ELE-100-P10-Cu	10	40	1,2	0,3	200	100	108,9	100	180	100
ELE-100-P11-Cu	11	40	1,2	0,3	200	100	108,9	99	180	100
ELE-100-P12-Cu	12	40	1,2	0,3	200	100	108,9	97	180	100
ELE-150-P13-AI	13	40	1,2	0,3	200	150	173	156	180	100
ELE-150-P14-AI	14	40	1,2	0,3	200	150	173	155	180	100
ELE-150-P15-AI	15	40	1,2	0,3	200	150	173	152	180	100
ELE-150-P16-Cu	16	40	1,2	0,3	200	150	173	146	180	100
ELE-150-P17-Cu	17	40	1,2	0,3	200	150	173	141	180	100
ELE-150-P18-Cu	18	40	1,2	0,3	200	150	173	140	180	100