

**UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA
Y DE MATERIALES**



**UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA**

**EVALUACIÓN DE PARÁMETROS METALÚRGICOS EN LA
DISOLUCION DE SCRAP ANÓDICO Y GENERACION DE HIDRÓGENO
EN UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS REACTIVA.**

**Trabajo de propuesta de memoria de titulación presentado en
conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el
título de Ingeniero Civil Metalúrgico**

Profesor Guía: Juan Patricio Ibáñez Rivera

**DIEGO ISMAEL DÍAZ BARAHONA
2023**

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mis padres por el apoyo y la paciencia que han tenido en lo largo de esta travesía. Me han permitido lograr algo que durante un tiempo no veía posible, a mi padre le doy las gracias por enseñarme a pensar de manera estructurada y cómo afrontar un problema desde varios puntos de vista para poder resolverlo, a mi madre le doy las gracias por preocuparse diariamente en cómo me fue y recordarme en avanzar.

Le doy las gracias a mi hermano mayor Germán Díaz por conseguir que volviera a terminar mi proceso formativo y sacarme de un punto bajo de mi vida, también le doy las gracias a mi hermano menor Maximiliano Díaz que, aunque quizá no lo sepa, el llevarlo al colegio todos los días me permitió trabajar de manera organizada en este trabajo.

Quiero agradecer a mi profesor Guía, el Dr. Juan Patricio Ibáñez por la confianza que depositó en mi para realizar este trabajo de investigación, por la buena disposición y el apoyo brindado cuando se requería realizar procesos nuevos.

Agradezco a las profesoras Claudia Morales y Leticia Guerra, por el apoyo en el análisis de las “pocas” muestras que se generaron en este trabajo, por la paciencia y la buena disposición que han tenido en estos años.

Para finalizar, le doy gracias a todas las personas que me acompañaron en este proceso, que me prestaron su oído e ideas cuando necesitaba otro punto de vista, que me pidieron ayuda en sus propios proyectos evitando que me estancara.

Muchas gracias a todos,

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la disolución de scrap anódico por medio de electrodiálisis reactiva con el objetivo de establecer los parámetros metalúrgicos que permiten obtener un electrolito de alta concentración de cobre, cerca de 40 g/l, y baja concentración de impurezas como lo son el arsénico, bismuto, hierro, entre otros... y generar hidrógeno gaseoso por reacción catódica.

Para lograr los objetivos mencionados anteriormente se trabaja con una celda modular de acrílico que permite realizar cambios en la densidad de corriente aplicada y la temperatura del sistema, a su vez, como no se requiere un depósito de cobre en el cátodo se busca realizar modificaciones a la forma del cátodo para aumentar la generación de hidrógeno. Lo anterior permite modelar y construir una nueva celda de funcionamiento continuo y que es capaz de operar con múltiples pares ánodo-cátodo simultáneamente.

Las mejores condiciones para llevar a cabo la electrodiálisis reactiva se obtienen cuando se opera a una densidad de corriente de 700 A/m^2 con una temperatura de 65°C , en donde se utiliza una malla de titanio como soporte anódico y un cátodo de cobre en forma de solenoide, llegando a obtener un electrolito de 40 g/l en un tiempo de 4 horas con un consumo de energía de 1870 kWh por tonelada de scrap disuelto y una eficiencia farádica de 109% por la presencia de óxidos en la superficie del scrap.

Al realizar el proceso en continuo con el nuevo modelo de celda a 700 A/m^2 y una temperatura de 60°C se determina un aumento en el consumo de energía del cobre del 15% llegando a un valor de 2220 kWh por tonelada de scrap disuelto y una tasa de generación de hidrógeno de 330 m^3 por tonelada de scrap disuelto, con una eficiencia de hidrógeno del 94% y un consumo de energía de 6,1 kWh por metro cúbico de hidrógeno.

Las concentraciones del electrolito final presentan cobre en 49 g/l con 182 g/l de ácido sulfúrico e impurezas no mayores a los 72 ppm en el caso del arsénico, 57 ppm para el hierro y las otras especies en menos de 10 ppm cada una.

ABSTRACT

This work studies the dissolution of anodic scrap through reactive electrodialysis with the aim of establishing metallurgical parameters that allow obtaining a copper-rich electrolyte, around 40 g/l, and low concentrations of impurities such as arsenic, bismuth, iron, among others... and generating gaseous hydrogen through a cathodic reaction.

To achieve the aforementioned objectives, a modular acrylic cell is used, that allows changes in the applied current density and system temperature. Moreover, since a copper deposit on the cathode is not required, modifications to the cathode shape are sought to increase hydrogen generation. The above allows the modeling and construction of a new cell for continuous operation that is capable of working with multiple anode-cathode pairs simultaneously.

The optimal conditions for carrying out the reactive electrodialysis are obtained when operating at a current density of 700 A/m^2 with a temperature of 65°C . A titanium mesh is used as the anodic support, and a solenoid-shaped copper cathode is employed, resulting in an electrolyte of 40 g/l in 4 hours with an energy consumption of 1870 kWh per ton of dissolved scrap and a faradic efficiency of 109% due to the presence of oxides on the scrap surface.

When the process is carried out continuously with the new cell model at 700 A/m^2 and a temperature of 60°C , there is a 15% increase in copper energy consumption, reaching a value of 2220 kWh per ton of dissolved scrap. The hydrogen generation rate is 330 m^3 per ton of dissolved scrap, with a hydrogen efficiency of 94% and an energy consumption of 6.1 kWh per m^3 of hydrogen.

The final electrolyte concentrations include 49 g/l of copper, 182 g/l of sulfuric acid, and impurity concentrations not exceeding 72 ppm for arsenic, 57 ppm for iron, and less than 10 ppm for each of the other species.

INDICE GENERAL

RESUMEN	II
ABSTRACT	III
INDICE GENERAL.....	IV
INDICE DE FIGURAS	VII
INDICE DE TABLAS	IX
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	11
1.1. Contextualización.....	11
1.2. Objetivos.....	13
1.2.1. Objetivo General.....	13
1.2.2. Objetivos Específicos.....	13
CAPITULO 2. ANTECEDENTES	14
2.1. Fundamentos de electroquímica.....	14
2.1.1. Elementos básicos.....	14
2.1.2. Comportamiento de iones frente a un campo eléctrico	15
2.1.3. Ley de Faraday.....	16
2.1.4. Conductividad eléctrica en electrolitos	18
2.1.5. Reacción de iones en solución.	19
2.2. Electrefinación de cobre	20
2.2.1. Descripción del proceso.....	20
2.2.2. Calidad catódica	22
2.2.3. Subproductos del proceso de electrefinación.....	24
2.2.4. Energía del proceso de electrefinación	28
2.3. Electrodialisis y electrodialisis reactiva	30
2.3.1. Electrodialisis.....	30
2.3.2. Electrodialisis reactiva.	31
2.4. Membranas de intercambio iónico.....	32
2.4.1. Aspectos generales	32
2.4.2. Transporte de iones en una membrana.....	33
2.4.3. Termodinámica de las membranas	35
2.4.4. Características óptimas de una membrana	38

2.5. Efecto Joule	40
2.6. Generación de hidrógeno	41
2.7. Trabajos de electrodiálisis reactiva previos	43
2.7.1. Trabajo de conceptos batch	43
2.7.2. Trabajo de variables del proceso	44
CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	46
3.1. Diseño inicial de celda EDR.....	46
3.2. Respuesta metalúrgica por cambio de membrana	48
3.3. Cambio en la morfología del cátodo	52
3.4. Efecto de la temperatura y densidad de corriente.	55
3.5. Degradación de membranas y deterioro de electrodos.....	56
3.6. Determinación de hidrógeno generado	57
3.7. Proceso continuo en nuevo diseño de celda EDR.....	59
CAPITULO 4. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUCIONES	62
4.1. Respuesta metalúrgica por cambio de membrana	62
4.2. Cambios de morfología del cátodo	65
4.2.1. Consumo específico de energía	65
4.2.2. Eficiencia farádica.....	67
4.2.3. Hidrógeno generado	68
4.2.4. Repetibilidad del cátodo en forma de solenoide.....	70
4.3. Efecto de la temperatura y densidad de corriente.	72
4.3.1. Concentración de cobre e hidrógeno generado	72
4.3.2. Eficiencia farádica de cobre y consumo específico de energía	73
4.3.3. Tasa de generación de hidrógeno	74
4.4. Degradación de membranas y deterioro de electrodos.....	75
4.4.1. Degradación de membranas.....	75
4.4.2. Deterioro de electrodos.....	79
4.5. Proceso continuo en nuevo diseño de celda	81
4.5.1. Determinación de hidrógeno generado	81
4.5.2. Parámetros metalúrgicos del sistema en continuo	84
4.5.3. Generación de barro anódico.....	90
4.5.4. Efecto Joule.....	91
4.5.5. Impurezas en el electrolito final.....	92

CAPITULO 5.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	93
CAPITULO 6.	REFERENCIAS	95
CAPITULO 7.	ANEXOS	99
7.1.	Información adicional de la membrana aniónica AMI-7001S.....	99
7.2.	Diseño de secciones para celda acrílica.....	100
7.3.	Fabricación de celda nueva para electrodiálisis reactiva.....	102
7.4.	Enlaces para videos de creación de burbujas	104

INDICE DE FIGURAS

FIGURA 2.1 DIAGRAMA DE INTERFASE EN SISTEMA ELECTROQUÍMICO.....	15
FIGURA 2.2. SISTEMA ELECTROQUÍMICO SIMPLE.....	16
FIGURA 2.3. SERIE DE POTENCIALES DE OXIDO-REDUCCIÓN PARA DISTINTOS ELEMENTOS.....	20
FIGURA 2.4 DIAGRAMA DE UNA CELDA DE ELECTROREFINACIÓN.....	21
FIGURA 2.5 DIAGRAMA DE SOLIDOS EN SUSPENSIÓN EN UNA CELDA DE ELECTROREFINACIÓN.....	23
FIGURA 2.6 ESQUEMA DE DESGASTE DE ÁNODO Y DEPÓSITO EN EL CÁTODO.....	24
FIGURA 2.7 DIMENSIONES DE UN ÁNODO DE COBRE	27
FIGURA 2.8 SCRAP ANÓDICO DE ELECTROREFINACIÓN.....	27
FIGURA 2.9 DIAGRAMA DE DIFUSIÓN LÍMITE.	29
FIGURA 2.10 DIAGRAMA DE CELDA DE ELECTRODIÁLISIS PARA DESALINIZACIÓN.....	30
FIGURA 2.11 ESQUEMA DE UNA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS REACTIVA.....	31
FIGURA 2.12 DIAGRAMA DE MEMBRANA CATIÓNICA CON GRUPOS FIJO DE CARBOXILO.	33
FIGURA 2.13 ESPECIACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO A 25°C [25].	35
FIGURA 2.14 EFICIENCIA DE CORRIENTE PARA EL DEPOSITO DE METAL M EN FUNCION DEL PH DE LA SOLUCIÓN.	43
FIGURA 3.1 SOPORTE ANÓDICO.....	46
FIGURA 3.2 SECCION DEL COMPARTIMIENTO ANÓDICO PARA CELDA DE ACRILICO INICIAL.....	47
FIGURA 3.3 SECCIÓN DEL COMPARTIMIENTO CATÓDICO PARA CELDA ACRÍLICA INICIAL.	48
FIGURA 3.4 ESQUEMA DE CELDA ACRÍLICA	49
FIGURA 3.5 SCRAP UTILIZADO EN CELDA ACRÍLICA SECCIONADA.	50
FIGURA 3.6 MONTAJE DE CELDA ACRÍLICA SECCIONADA.	50
FIGURA 3.7 MONTAJE DE EXPERIMENTOS EN CELDA DE ACRÍLICO SECCIONADA.....	51
FIGURA 3.8 NUEVAS FORMAS GEOMÉTRICAS DEL CÁTODO DE COBRE.....	53
FIGURA 3.9 MONTAJE PARA EXPERIMENTOS DE CAMBIOS EN LA FORMA DEL CÁTODO.....	53
FIGURA 3.10 MONTAJE DE TUTILADOR PASCO.	54
FIGURA 3.11 A) DEFORMACIÓN DEL ACRÍLICO A ALTA TEMPERATURA; B) PLACA DE ACERO PARA ALTA TEMPERATURA.....	55
FIGURA 3.12 A) SOLENOIDE NUEVO; B) SOLENOIDE OXIDADO; C) SOLENOIDE POLARIZADO.	57
FIGURA 3.13 ESQUEMA PARA MEDICIÓN DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO GASEOSO.	58
FIGURA 3.14 DISEÑO DE NUEVA CELDA DE ELECTRODIÁLISIS REACTIVA.	59
FIGURA 3.15 ESQUEMA DE EXPERIMENTO EN CONTINUO CON NUEVO DISEÑO DE CELDA.....	61
FIGURA 3.16 MONTAJE EXPERIMENTO DE ELECTRODIÁLISIS CON ALIMENTACIÓN CONTINUA.	61
FIGURA 4.1 CONSUMO DE ENERGÍA PARA EXPERIMENTOS POR CAMBIO DE MEMBRANA.....	63

FIGURA 4.2 CONCENTRACIÓN DE COBRE EN EL COMPARTIMIENTO ANÓDICO EN EL TIEMPO.	63
FIGURA 4.3 VARIACIÓN DE LA TEMPERATURA EN ELECTRODIÁLISIS REACTIVA PARA DENSIDAD DE CORRIENTE DE 700 A/M ² A 40 °C.....	64
FIGURA 4.4 VOLTAJE DE CELDA PARA CÁTODO EN FORMA DE SOLENOIDE.....	66
FIGURA 4.5 VOLTAJES PROMEDIO PARA CADA FORMA DE CÁTODO	66
FIGURA 4.6 CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA PARA DISTINTOS CÁTODOS Y DENSIDADES DE CORRIENTE.	67
FIGURA 4.7 HIDRÓGENO ACUMULADO POR DISTINTAS FORMAS DE CÁTODOS.	68
FIGURA 4.8 ESQUEMA DE UN CAMPO MAGNÉTICO GENERADO POR UN SOLENOIDE.	69
FIGURA 4.9 FORMA DE CÁTODO EN SOLENOIDE.	70
FIGURA 4.10.- TASA DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO PARA LOS SOLENOIDES PROBADOS	71
FIGURA 4.11 (A) CONCENTRACIÓN DE COBRE EN ANOLITO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO (B) MASA DE HIDROGENO GENERADO; PARA 700 A/M ² (AZUL), 550 A/M ² (NARANJO) Y 400 A/M ² (PLOMO).....	72
FIGURA 4.12 TASA DE GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.	74
FIGURA 4.13 RUGOSIDAD DE MEMBRANA AMI-7001S PARA DISTINTAS TEMPERATURAS A UNA DENSIDAD DE CORRIENTE DE 700 A/M ²	76
FIGURA 4.14 A) MEMBRANA NUEVA; B) MEMBRANA A 65°C ; C) MEMBRANA A 90°C	76
FIGURA 4.15 RUGOSIDAD DE MEMBRANA UTILIZADA A 700 A/M ² POR UN PERIODO DE 24 HORAS.	77
FIGURA 4.16 CONCENTRACION DE COBRE EN EL COMPARTIMIENTO CATÓDICO PARA EXPERIMENTOS DE DEGRADACION DE MEMBRANAS.	78
FIGURA 4.17 VELOCIDAD DE TRANSPORTE DE COBRE EN MEMBRANA ANIÓNICA	79
FIGURA 4.18 A) SOLENOIDE NUEVO GUARDADO EN CONTACTO CON AIRE; B) SOLENOIDE UTILIZADO GUARDADO EN ÁCIDO; C) SOLENOIDE UTILIZADO GUARDADO EN CONTACTO CON AIRE.....	79
FIGURA 4.19 A) CÁTODO EN FORMA DE SOLENOIDE OXIDADO ANTES DE POLARIZACIÓN; B) CÁTODO EN FORMA DE SOLENOIDE RECUPERADO LUEGO DE POLARIZACIÓN.	80
FIGURA 4.20 SOLENOIDE CONFINADO EN PROBETA INVERTIDA.....	82
FIGURA 4.21 VOLUMEN DE HIDRÓGENO GENERADO PARA MEDICIÓN DIRECTA Y CORREGIDA.	82
FIGURA 4.22 CELDA DE ELECTRÓLISIS DE AGUA PARA LA GENERACIÓN DE HIDRÓGENO.[34].....	84
FIGURA 4.23 NUEVO MODELO DE CELDA PARA ELECTRODIÁLISIS REACTIVA.....	85
FIGURA 4.24 VOLTAJES DE CELDA PARA EXPERIMENTO EN FUNCIONAMIENTO EN CONTINUO A 60°C Y CELDA ACRÍLICA A 64°C.....	86
FIGURA 4.25 CONCENTRACIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO EN COMPARTIMIENTO CATÓDICO PARA EXPERIMENTO EN PROCESO CONTINUO.	87
FIGURA 4.26 CONCENTRACIÓN DE COBRE EN ANOLITO PARA PROCESO EN CONTINUO.....	88

FIGURA 4.27 DISTRIBUCIÓN DE COMPARTIMIENTOS PARA NUEVO MODELO DE CELDA	89
FIGURA 4.28 CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA PARA AMBOS SISTEMAS UTILIZADOS.	90
FIGURA 4.29 TEMPERATURA DEL ANOLITO EN EXPERIMENTACIÓN CONTINUA.....	91
FIGURA 7.1 PARED DE CELDA ACRÍLICA.....	100
FIGURA 7.2 SECCIÓN DEL COMPARTIMIENTO CATÓDICO PARA CELDA ACRÍLICA.	100
FIGURA 7.3 SECCIÓN DE COMPARTIMIENTO ANÓDICO PARA CELDA ACRÍLICA.	101
FIGURA 7.4 PARED DE MEMBRANAS PARA CELDA ACRÍLICA.	101
FIGURA 7.5 CIERRE DE POLIESTIRENO EXPANDIDO PARA IMPRESORA 3D.....	102
FIGURA 7.6 DISEÑO DE CUERPO PRINCIPAL PARA CELDA NUEVA.	103
FIGURA 7.7 DISEÑO DE SOPORTE DE MEMBRANAS PARA NUEVA CELDA.....	104

INDICE DE TABLAS

TABLA 2.1.- COMPOSICIÓN DE ÁNODOS DE CODELCO DIVISIÓN CHUQUICAMATA.[13]	22
TABLA 2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE BARROS ANÓDICOS PROVENIENTES DE ELECTROREFINACIÓN DE CODELCO DIVISIÓN CHUQUICAMATA Y CODELCO DIVISIÓN SALVADOR.[22]	26
TABLA 2.3 VOLTAJES DE COMPONENTES EN ELECTROREFINACIÓN.	28
TABLA 3.1.- ORDEN DE EXPERIMENTOS POR CAMBIO DE MEMBRANA.	51
TABLA 3.2 PARÁMETROS UTILIZADOS EN EXPERIMENTOS DE CAMBIO EN MORFOLOGÍA DE CÁTODO ...	54
TABLA 3.3 RESUMEN DE EXPERIMENTOS PARA EL EFECTO DE LA TEMPERATURA Y DENSIDAD DE CORRIENTE	55
TABLA 4.1. RESUMEN DE CONDICIONES INICIALES PARA CAMBIO DE MEMBRANA.....	62
TABLA 4.2 EFICIENCIA FARÁDICA PARA EXPERIMENTOS POR CAMBIO DE MEMBRANA.	64
TABLA 4.3 EFICIENCIA FARÁDICA PARA COBRE DE LOS DISTINTOS CÁTODOS.....	68
TABLA 4.4 CARACTERÍSTICAS EXPERIMENTO DE CORROBORACIÓN PARA CÁTODO EN FORMA DE SOLENOIDE.	70
TABLA 4.5 RESULTADOS DE EFICIENCIA Y CEE PARA SOLENOIDE	71
TABLA 4.7.- EFICIENCIA FARÁDICA Y CONSUMO ESPECÍFICO DE ENERGÍA CON RESPECTO A LA DISOLUCIÓN DE SCRAP PARA CÁTODO EN FORMA DE SOLENOIDE.	73
TABLA 4.8 RESUMEN DE EXPERIMENTOS DE DETERIORO DE ELECTRODOS.	80
TABLA 4.9 RESULTADOS PARA EFICIENCIA FARÁDICA PARA HIDRÓGENO	83
TABLA 4.10 PARÁMETROS PARA EXPERIMENTOS EN CONTINUO EN CELDA NUEVA.....	85
TABLA 4.11 RESULTADOS DE ELECTRODIALISIS EN FUNCIONAMIENTO CONTINUO A 60°C	86
TABLA 4.12 EFICIENCIA FARÁDICA PARA LOS DISTINTOS COMPARTIMIENTOS.....	89
TABLA 4.13 CONCENTRACIÓN DE IMPUREZAS EN EL ELECTROLITO FINAL.....	92

TABLA 7.1 FICHA TÉCNICA MEMBRANA ANIÓNICA AMI-7001S.....	99
TABLA 7.2 VARIABLES MODIFICADAS EN SLICER ULTIMAKER CURA 5.2.1.....	103
TABLA 7.3 ENLACES PARA VIDEOS DE FORMACIÓN DE BURBUJAS EN DISTINTAS FORMAS DE CÁTODO	104

CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contextualización

El proceso de extracción de cobre por la vía de pirometalurgia tiene por objetivo la fusión de concentrados de cobre, conversión, refinación y moldeo de ánodos los cuales poseen una pureza de 99,5% de Cobre[1]

Estos ánodos deben ser electro-refinados para obtener cátodos de 99,99% de pureza con la finalidad de ser comercializados posteriormente. El proceso de electrorefinación contrapone el ánodo de cobre a un cátodo de acero inoxidable, ambos se encuentran sumergidos en una solución de ácido sulfúrico y cobre teniendo concentraciones cercanas a 180 (g/l) y 45 (g/l) respectivamente. Para llevar a cabo la electrorefinación del cobre se debe aplicar un campo eléctrico entre ambos electrodos, con el cual la reacción anódica (1.1) y la reacción catódica (1.2) pueden ocurrir.



Para obtener una buena calidad catódica se debe cuidar que la calidad del ánodo se mantenga durante el tiempo, específicamente la calidad superficial y su peso deben ser monitoreados para obtener cátodos de buen acabado superficial. Como se puede apreciar al pasar el tiempo el ánodo va perdiendo su calidad superficial por la reacción anódica, es por ello que cada 12 a 14 días los remanentes de ánodos conocidos como scrap son retirados de las celdas y en su lugar son puestos nuevos ánodos. Este scrap generado representa cerca del 15% del ánodo original los cuales son retornados a una etapa previa para su fundición y nuevo moldeo de ánodos [2].

Junto a los cátodos de cobre, la electrorefinación genera barros anódicos que están compuestos por especies insolubles en ácido sulfúrico como lo son el selenio, telurio, oro, plata, platino, paladio, entre otros. Estas especies poseen alto valor monetario para las empresas y es extraído al mismo tiempo que se realiza el recambio de ánodos [3]

Dentro de las faenas que actualmente operan en Chile, Codelco División Chuquibambilla produce cerca de 270.000 toneladas de cobre fino junto con 80.000 toneladas de scrap anual [4], una parte de esta producción de scrap es enviada nuevamente al convertidor Pierce-Smith como carga fría para su reprocesamiento y obtención de nuevos ánodos de cobre. Como solo un 17% del scrap es recirculado al proceso de conversión deja un remanente que solo es apilado y guardado para su procesamiento, generando pérdidas importantes de material valioso que no puede ser tratado actualmente.

La electrodiálisis convencional (ED) es un proceso por el cual se es capaz de separar iones de interés por medio de la generación de un campo eléctrico entre dos electrodos que promueve la migración de iones entre una membrana de intercambio iónico, compuesta por una matriz polimérica con grupos electronegativos y/o electropositivos según sea el caso necesario [5]. En el caso de la electrodiálisis reactiva se centra en las reacciones que ocurren en los electrodos y no en el movimiento de iones por la membrana, por lo cual, se utilizan membranas iónicas que impidan el movimiento de los iones de interés cortando el sistema y promoviendo otras reacciones en los electrodos.

Como el proceso actual no es lo suficientemente apropiado para el tratamiento de scrap el Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales (DIMM) ha llevado a cabo desde el año 2016 investigaciones sobre la utilización electrodiálisis reactiva (EDR) para su procesamiento [6]. Las investigaciones realizadas por el DIMM se han llevado a cabo en un sistema de dos compartimientos separados por una membrana aniónica para la generación de un electrolito de alta concentración de cobre proveniente de disolución del scrap, durante el primer trabajo se cambia la orientación de los electrodos quedando en una forma ortogonal para utilizar una malla de titanio que soporte el scrap y sea utilizado como ánodo, mientras que el cátodo se mantiene como una plancha de acero inoxidable 316L [7].

El segundo trabajo continúa lo logrando anteriormente, tratando de llevar el sistema desde un funcionamiento batch a un proceso en continuo. Para lograr este objetivo se ve el efecto que tiene la densidad de corriente aplicada, la temperatura y el material del

cátodo en el consumo de energía y la eficiencia del sistema, con lo cual se puede establecer las mejores condiciones para el funcionamiento en continuo, además establecen las primeras mediciones de generación de hidrógeno que ocurre en un sistema de esta índole [8].

Es por todo lo descrito anteriormente que el presente trabajo busca seguir con las investigaciones previas, a su vez que se busca el desarrollo para pilotajes semi-industriales aumentando el procesamiento de scrap y generación de hidrógeno reconfigurando los electrodos y por consiguiente el modelo de celda utilizada.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Establecer los parámetros metalúrgicos relevantes en la disolución de scrap anódico y generación de hidrógeno en una celda de electrodiálisis reactiva.

1.2.2. Objetivos Específicos

- Determinar el efecto de la temperatura y la densidad de corriente en la disolución de scrap anódico y generación de H_2 , estableciendo la respuesta metalúrgica del sistema.
- Determinar el efecto de la morfología del cátodo en la tasa de generación de H_2 .
- Cuantificar el impacto en la temperatura de los electrolitos de la celda por el efecto Joule.
- Cuantificar la producción de barro anódico, desgaste de electrodos y deterioro de membranas.
- Evaluar una celda electro-dialítica de funcionamiento continuo, diseñada y construida según condiciones de operación definidas en los objetivos anteriores, estableciendo los parámetros metalúrgicos del sistema.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES

En esta sección se pretende desarrollar un marco teórico donde se presentan los fundamentos electroquímicos, dinámica de fluidos, el proceso de electrorrefinación del cobre con sus respectivos residuos, procesos de electrodiálisis y termodinámica de procesos con membranas de intercambio iónico.

2.1. Fundamentos de electroquímica

En los procesos electroquímicos existen dos electrodos y un electrolito que interactúan bajo la acción de un campo eléctrico, es por ello que se deben definir algunos conceptos básicos para comprender este trabajo.

2.1.1. Elementos básicos

En primer lugar, se definen:

- **Electrodo:** Es el nombre que toma una superficie conductora, por lo general de material metálico, utilizada para cambiar la forma de conducción de la corriente desde transporte de electrones a movimiento de iones en una solución. En su superficie en contacto ocurren reacciones de oxidación y reducción según sea su polaridad.
- **Electrolito:** Es una solución acuosa que contiene iones disueltos que son transportados cuando se ejerce un campo eléctrico sobre ellos.
- **Interfase:** Es la zona donde ocurren las reacciones de oxido-reducción en las cercanías de los electrodos, por lo cual posee distintas concentraciones de iones al compararla con el seno del electrolito. Un esquema se puede ver en la Figura 2.1 en donde se denota la zona de interfase

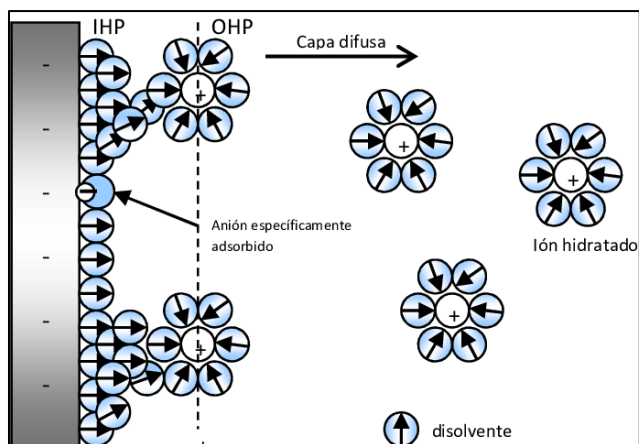


Figura 2.1 Diagrama de interfase en sistema electroquímico.

2.1.2. Comportamiento de iones frente a un campo eléctrico

Los iones disueltos en un electrolito se encuentran en movimiento continuo; este desplazamiento no posee una dirección preferencial y se puede determinar que sumatoria del movimiento de los iones es nulo. Cuando en el electrolito se introducen dos electrodos, con los cuales se induce un campo eléctrico, los iones se desplazan preferentemente hacia el electrodo que posee carga contraria, permitiendo que se pueden separar iones con carga positiva (cationes) e iones de carga negativa (aniones).

En un sistema electroquímico el campo eléctrico es inducido cuando entre los electrodos inmersos en un electrolito existe un flujo de electrones entre ellos, como se puede ver en la Figura 2.2 uno de estos electrodos tendrá carga positiva lo que induce el desplazamiento de los aniones hacia él, mientras que el otro tendrá carga negativa pudiendo atraer los cationes que se encuentran en la solución. Al electrodo cargado negativamente se le conoce como cátodo, mientras que su contraparte cargada positivamente tiene el nombre de ánodo.

El flujo de electrones que existe en los sistemas electroquímicos viene dado por la diferencia de potencial entre las reacciones que ocurren en el ánodo y el cátodo, estas reacciones iónicas permiten el cambio de estado de oxidación de los iones involucrados. Las reacciones que permiten aumentar la valencia del ion y generar electrones se conocen como reacciones oxidantes y ocurren en el ánodo, mientras que de forma

inversa aquellas reacciones en las que el ion interactúa con los electrones para disminuir su estado de valencia se denominan reacciones de reducción y ocurren en el cátodo.

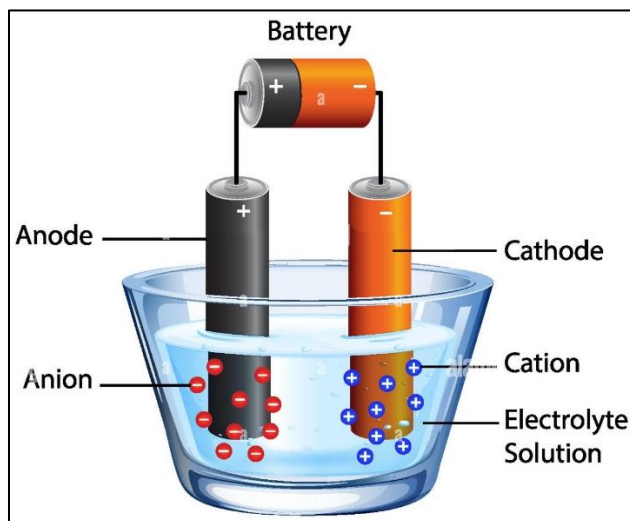


Figura 2.2. Sistema electroquímico simple.

Dependiendo de los elementos de los cuales estén hechos los electrodos estos pueden ser consumidos por la reacción anódica, en donde la reacción de equilibrio (2.1) se ve desplazada hacia la derecha y en la reacción catódica se ve desplazada hacia la izquierda.



2.1.3. Ley de Faraday

La ley de Faraday proviene del estudio de la electrólisis, en estos estudios realizados se denota que la transferencia de carga es la esencia de una reacción electroquímica y constituye el paso de la corriente de electrones (I_e) en el electrodo y la corriente de iones (I_i) en el electrolito. Cuando por el circuito formado por ambos componentes pasa una corriente estacionaria de forma continua, las corrientes en la zona de interfase deben ser continua, es decir,

$$I_e = I_i \quad (2.2)$$

Y si se multiplican ambos miembros de la ecuación (2.2) por un tiempo t , se puede obtener la igualdad expresada en (2.3).

$$I_e \cdot t = I_i \cdot t \quad (2.3)$$

Y por consiguiente se puede determinar que la cantidad de electricidad Q_e que es transportada por los electrones es igual a la cantidad transportada por los iones denominada Q_i , como se ve en (2.4)

$$Q_e = Q_i \quad (2.4)$$

Si se sabe que la cantidad de electricidad debido a un flujo de electrones es la carga correspondiente al número de Avogadro de electrones, es decir,

$$Q_e = N_A \cdot e_o = F \quad (2.5)$$

También se conoce que la carga de cada uno de los iones que participan en alguna de las reacciones es $z_i \cdot e_o$, se puede llegar a la conclusión que el número de iones necesarios para conservar la igualdad de las corrientes y de la carga transportada en la interfase por un tiempo t es:

$$\frac{Q}{z_i \cdot e_o} = \frac{N_A \cdot e_o}{z_i \cdot e_o} = \frac{N_a}{z_i} = \frac{1}{z_i} [\text{moles de iones}] = 1 \text{ eq} - g \quad (2.6)$$

Por lo anterior se puede llegar a la siguiente ley: “El paso de un Faradio (F) de carga, resulta en la reacción de $\frac{1}{z_i} [\text{moles}]$ de iones dotados cada uno de la carga $z_i \cdot e_o$ ”. [9]

Del desarrollo anterior se puede extraer una forma de obtener la masa obtenida o disuelta en relación a la corriente aplicada al sistema electroquímico quedando la igualdad presentada en la ecuación

$$M_X = \frac{I \cdot t \cdot PA(X)}{F \cdot n_{e^-}} \quad (2.7)$$

Donde:

M_X : Masa de sustancia X depositada o disuelta (g)

I : Intensidad de corriente aplicada al sistema (A)

t : tiempo de aplicación de la corriente (s)

PA : peso atómico de la sustancia X $\left(\frac{g}{mol}\right)$

F : Constante de faraday $\left(\frac{C}{mol}\right)$

n_{e^-} : Numero de electrones que participan en la reacción.

2.1.4. Conductividad eléctrica en electrolitos

Toda solución electrolítica, al igual que los conductores metálicos, se pueden considerar un conductor eléctrico y por consiguiente obedecen la ley de Ohm, mostrada en la ecuación (2.8)

$$V = I \cdot R \quad (2.8)$$

A su vez la resistencia de un conductor varía directamente con su longitud L , e inversamente con el área transversal A , generando

$$R = \rho \cdot \left(\frac{L}{A}\right) \quad (2.9)$$

Siendo ρ la resistividad específica de una solución. Si se define la conductancia eléctrica (G) como la magnitud inversa de la resistencia ($G=1/R$) y a su vez definimos la inversa de la resistividad como la conductancia específica (k). Se puede reescribir la ecuación (2.9) llegando a la ecuación (2.10) [10]

$$G = k \cdot \left(\frac{A}{L}\right) \quad (2.10)$$

Cuando se habla de la conductancia específica de un conductor metálico esta queda definida por la conductividad natural del metal, pero en el caso de los electrolitos esta es una función de la concentración y la temperatura del electrolito puesto que esta afecta la movilidad de los iones[11]

2.1.5. Reacción de iones en solución.

Los iones que se mueven a través de la solución y son los responsables del transporte de corriente no son necesariamente los iones que reaccionaran en los electrodos del sistema. La reacción de los iones está dada por el potencial de oxido-reducción del mismo.

En los procesos de electro química los cationes que reaccionan antes en el cátodo, son aquellos que presentan un mayor potencial de reducción, es decir, presentan un menor potencial de oxidación. Como se ve en Figura 2.3 el cobre tiene un potencial de reducción mayor al del hidrógeno, es por ello que los procesos de electrorefinación o electro-obtención se puede obtener cobre metálico aun cuando la concentración de protones puede ser mayor a la del cobre.

SERIE ELECTROMOTRIZ DE LOS ELEMENTOS			
Elemento	Par redox	Semirreacción de electrodo	E° (V)
Litio	Li ⁺ /Li	Li ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Li	-3,05
Rubidio	Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Rb	-2,99
Potasio	K ⁺ /K	K ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ K	-2,92
Bario	Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Ba	-2,90
Estroncio	Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Sr	-2,89
Calcio	Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Ca	-2,87
Sodio	Na ⁺ /Na	Na ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Na	-2,71
Magnesio	Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Mg	-2,34
Aluminio	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Al	-1,67
Cinc	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Zn	-0,76
Cromo	Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Cr	-0,71
Hierro (II)	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Fe	-0,44
Cadmio	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Cd	-0,40
Cobalto	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Co	-0,28
Níquel	Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Ni	-0,25
Estaño	Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Sn	-0,14
Plomo	Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Pb	-0,13
Hierro (III)	Fe ³⁺ /Fe	Fe ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Fe	-0,04
Hidrógeno	H ⁺ /H ₂	2 H ⁺ + 2 e ⁻ ⇌ H ₂	0,00
Cobre (II)	Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Cu	+0,34
Oxígeno	O ₂ /OH ⁻	O ₂ + 2 H ₂ O + 2 e ⁻ ⇌ 4 OH ⁻	+0,40
Cobre (I)	Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Cu	+0,52
Yodo	I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 I ⁻	+0,54
Plata	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Ag	+0,80
Mercurio	Hg ²⁺ /Hg	Pb ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Pb	+0,81
Bromo	Br ₂ /Br ⁻	Br ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 Br ⁻	+1,06
Cloro	Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 Cl ⁻	+1,36
Oro (III)	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3 e ⁻ ⇌ Au	+1,42
Platino	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2 e ⁻ ⇌ Pt	+1,60
Oro (I)	Au ⁺ /Au	Au ⁺ + 1 e ⁻ ⇌ Au	+1,68
Flúor	F ₂ /F ⁻	F ₂ + 2 e ⁻ ⇌ 2 F ⁻	+2,85

Figura 2.3. Serie de potenciales de oxido-reducción para distintos elementos.

Para el caso de los ánodos el comportamiento es similar, aquellos elementos que tienen un potencial de reducción menor se oxidarán primero que los elementos que poseen un potencial de reducción mayor.

2.2. Electrefinación de cobre

2.2.1. Descripción del proceso

El proceso de electrefinación del cobre es una disolución electroquímica en la cual un ánodo proveniente de la etapa final de pirometalurgia, que posee un contenido de 99,5-99,7% de cobre, es disuelto y luego este es depositado en una placa de acero inoxidable para obtener un cátodo de cobre con 99,99% de pureza. Según lo mencionado en el apartado “2.1.4” la conductividad del electrolito está dada por la concentración de iones en solución y la temperatura a la cual se encuentra el electrolito, para el caso del proceso de electrefinación las concentraciones de cobre y ácido son elevadas, además de utilizar una temperatura de 65°C para aumentar la conductividad del electrolito y así disminuir los consumos de energía del proceso.

Una celda de electrorefinación se encuentra formada por múltiples ánodos y cátodos alineados en paralelo con una separación de 50 (mm). En la Figura 2.4 se muestra una configuración normal de una celda de electrorefinación, en donde los ánodos de cobre tienen una carga positiva y los cátodos tienen una carga negativa.[12]

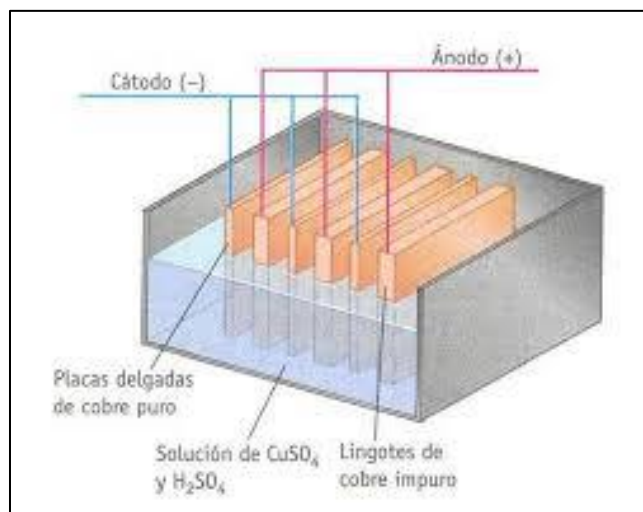
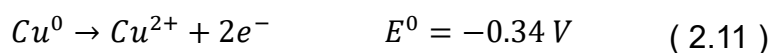


Figura 2.4 Diagrama de una celda de electrorefinación.

El electrolito utilizado está compuesto mayoritariamente por cobre y ácido sulfúrico en concentraciones entre 40-50 gramos de cobre por litro de solución y 180-200 gramos de ácido sulfúrico por litro de solución. En este electrolito se disuelve el cobre contenido en el ánodo mediante la reacción anódica (2.11)

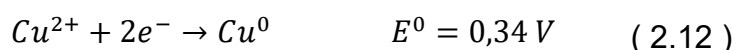


Como se hace mención anteriormente, el ánodo también presenta una serie de elementos como los mostrados en la Tabla 2.1. Estos elementos, conocidos como impurezas, en el caso de ser más nobles que el cobre no se disuelven en el electrolito, por lo que se desprenden del ánodo a medida que se va disolviendo generando barro anódico; las impurezas que tienen un potencial de reacción menor a la del cobre se disuelven pasando al electrolito, donde se puede generar la precipitación de algunas impurezas como el arsénico, bismuto, plomo, hierro, etc....[3]

Tabla 2.1.- Composición de ánodos de Codelco División Chuquicamata.[13]

Elemento	Unidad	Valor
Cobre	%	99,6
Plata	PPM	1050
Oro	PPM	2,03
Selenio	PPM	135
Teluro	PPM	37,6
Níquel	PPM	21
Hierro	PPM	11
Arsénico	PPM	4150
Antimonio	PPM	410
Bismuto	PPM	34,05
Plomo	PPM	65
Titanio	PPM	1,2
Azufre	PPM	11,8
Oxígeno	PPM	1381
Cinc	PPM	34
Cadmio	PPM	<0,2

El cobre que ha sido disuelto y se encuentra en el electrolito es depositado en las planchas de acero inoxidable por medio de la reacción catódica (2.12) que permite cerrar el circuito de la celda de electrorefinación.



2.2.2. Calidad catódica

Los cátodos de cobre que se obtienen del proceso de electrorefinación además de tener un 99,99% de cobre deben tener un cierto estándar de calidad superficial, esto se logra con varios puntos que deben ser considerados. Uno de ellos es en base a las impurezas que se encuentran en el electrolito, como se ve en la Figura 2.5 los precipitados generados por la presencia de arsénico, bismuto y antimonio pueden flotar en la celda, por lo que se les conoce como lamas flotantes, estas lamas flotantes pueden estar formadas por $BiAsO_4$, $SbAsO_4$, SbO_3 y Bi_2O_3 [14] que aparecen cuando la relación de concentraciones de los elementos principales que lo componen cumple la ecuación (2.13).[15]

$$\frac{[As]}{[Bi] + [Sb]} < 2 \quad (2.13)$$

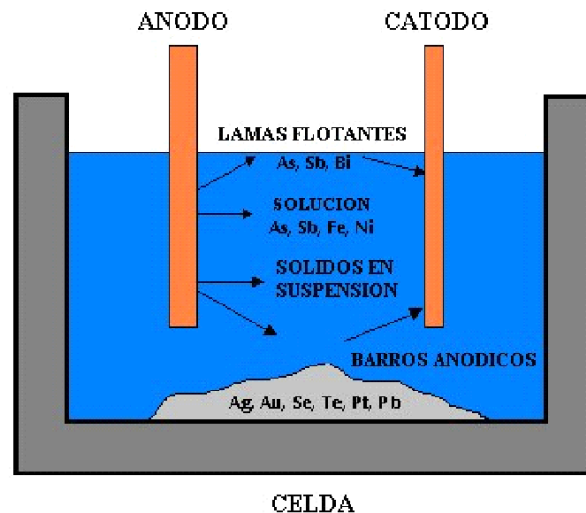


Figura 2.5 Diagrama de sólidos en suspensión en una celda de electrorefinación.

Los sólidos en suspensión se forman por el desprendimiento de los elementos más nobles desde el ánodo y a su vez del desprendimiento de dendritas desde el cátodo, estos sólidos tienen un bajo tamaño por lo que no tienen el peso necesario para decantar a la zona del barro anódico por lo que se encuentran en el seno de la solución donde pueden ser arrastrados por el flujo del electrolito dentro de la celda de electrorefinación.

El flujo que ingresa a la celda debe ser controlado para mantener un flujo laminar, esto con el propósito de no levantar barro anódico desde el fondo de la celda, junto a lo anterior el mantener un flujo laminar disminuye el riesgo que los sólidos en suspensión se incrusten en el cátodo disminuyendo su calidad físico-química.[16]

Por la ley de Faraday se sabe que al aumentar la intensidad de corriente aplicada al sistema se logran obtener los cátodos de cobre en menor tiempo, pero a la vez que esto ocurre la densidad de corriente aplicada también aumenta lo que trae consigo una depositación no regular que permite la formación de nódulos, crecimiento dendrítico, entre otros [17]. Esto trae la consecuencia que el acabado superficial de los cátodos se vuelve rugoso, una forma de contrarrestar el crecimiento desmedido es la utilización de

aditivos como: cola, tiourea, avitone y cloruro [18]. Cada uno de estos aditivos tiene un efecto beneficioso en la depositación de cobre, la cola y el avitone se utilizan para fomentar la nucleación de cobre y evitar el crecimiento dendrítico, mientras que la tiourea y el cloruro se utilizan para el afinamiento de grano evitando la formación de nódulos.

El ánodo de cobre mientras se va disolviendo presenta un desgaste en la superficie como se muestra en la Figura 2.6, este desgaste no es simétrico puesto que la disolución se localiza en sectores preferentes de la superficie de los ánodos y solo en las zonas que están en contacto con el electrolito. A medida que la superficie del ánodo se desgasta la calidad del depósito en el cátodo va disminuyendo [19], esto se debe a que la distancia entre los electrodos aumenta y el campo eléctrico entre ellos se ve disminuido dando paso a depósitos de cobre de menor calidad. Por lo anterior se deben cambiar los ánodos cargados en intervalos regulares para mantener la calidad superficial del producto final obtenido del proceso de electrorefinación.

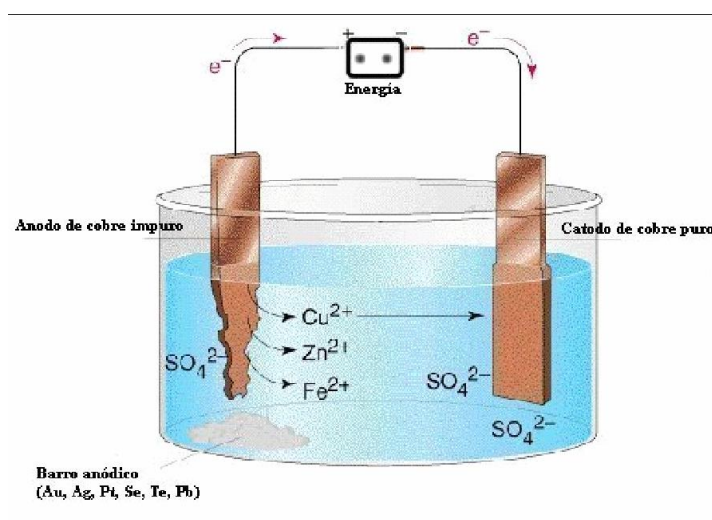


Figura 2.6 Esquema de desgaste de ánodo y depósito en el cátodo.

2.2.3. Subproductos del proceso de electrorefinación

Junto con la obtención de cátodos de cobre se obtienen subproductos como los electrolitos de purga, el scrap anódico y el barro anódico, estos subproductos son reprocesados para recuperar elementos de valor de ellos.

2.2.3.1. Electrolito de Purga

Los elementos como el arsénico, bismuto, antimonio, plomo, entre otros, se van concentrando en el electrolito a medida que el proceso se lleva a cabo, este aumento en la concentración se debe a que no existe una salida del sistema para estos elementos, es por ello que llegando a cierto punto de concentración (definido por la faena) se requiere realizar una purga, lo cual significa eliminar una parte del electrolito y adicionar un electrolito de sulfato de cobre que permite mantener la concentración de cobre mientras disminuye la concentración de las impurezas presentes en el electrolito de trabajo. En el caso de que esta purga no se realice puede traer consigo la precipitación de sólidos por sobresaturación del electrolito a su vez que puede contaminar el cátodo por atrapamiento de electrolito.

2.2.3.2. Barro anódico

El barro anódico está constituido por los elementos que no son disueltos y son más nobles que el cobre como Au, Ag, Ti, Pt, Pd, Te y Se. Como el barro decanta en las celdas de electrefinación puede ser recuperado para su posterior tratamiento en plantas de metales nobles. El tratamiento del barro consiste en la lixiviación del cobre en condiciones atmosféricas para su posterior filtración y secado con lo que se obtiene barro anódico descubrizado [20]. El barro anódico descubrizado puede ser comercializado o bien pasar por etapas posteriores en donde se extrae el selenio, luego se produce un metal doré para su posterior electrólisis para la recuperación de plata con una pureza de 99,99% y luego una electrólisis de oro para obtener una pureza de 99,99% [21].

El proceso de electrefinación puede producir entre 1 a 5 kilogramos de barro anódico por tonelada de ánodos procesados, la Tabla 2.2 presenta la composición de los barros anódicos producidos por algunas faenas chilenas.

Tabla 2.2 Composición química de barras anódicas provenientes de electrorrefinación de Codelco División Chuquicamata y Codelco División Salvador.[22]

Elemento	Mercado	Chuquicamata	Salvador
Oro	0 - 6	0,1 - 0,14	0,3 - 0,63
Plata	6 - 60	24 - 28	12 - 21
Cobre	3 - 50	0,5 - 0,8	5 - 9
Selenio	0,5 - 10	8 - 11	6 - 13
Teluro	0,5 - 26	1 - 1,8	0,2 - 1
Arsénico	0,5 - 27	5 - 8	6 - 13
Antimonio	0,1 - 16	10 - 15	8 - 22
Bismuto	0 - 2	0,6 - 1,5	0,01 - 0,9
Plomo	0,3 - 35	<1	<1
Níquel	0 - 40	<0,05	<0,18
Platino (ppm)	0 - 10.000	30 - 60	25 - 50
Paladio (ppm)	0 - 10.000	30 - 60	25 - 50

2.2.3.3. Scrap anódico

La forma inicial de un ánodo de cobre se puede ver en la Figura 2.7, como se menciona en la sección anterior la disolución del ánodo a la vez que puede disminuir la calidad superficial del cátodo también puede generar corto circuitos si todo el ánodo es disuelto, lo anterior hace que se generen remanentes de los ánodos que tienen por nombre scrap anódico.

Al ser remanentes de los ánodos, el scrap tiene las mismas composiciones que el ánodo original y por consiguiente son reprocesados en las etapas anteriores del proceso pirometalúrgico como carga fría en los hornos de fusión o convertidores [15][19]. Al ser una carga que vuelve a parte de los procesos anteriores queda en evidencia que el reprocesamiento de este scrap genera una masa recirculante que no puede ser retirada del proceso, adicionalmente el cobre anódico producido por la carga de scrap aumenta en su contenido de impurezas y por consiguiente las impurezas presentes en el electrolito aumentan a su vez que obligan a realizar una mayor purga de electrolito para contrarrestar esto.

Esta carga recirculante consiste en cerca de un 17% del scrap producido en la etapa de electrorefinación lo trae consigo no solo costos de logística, transporte y energía para su reprocesamiento limitando, sino que además la mayor parte de la masa generada de scrap solo se puede apilar para su procesamiento posterior.[2]

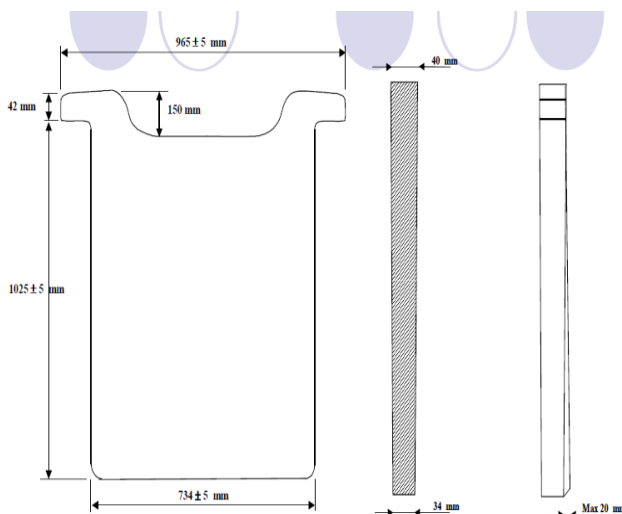


Figura 2.7 Dimensiones de un ánodo de cobre

Al comparar la Figura 2.7 y la Figura 2.8, se puede ver que el scrap anódico se compone principalmente de la zona de los soportes y el cuerpo principal del ánodo inicial, esto se debe a que la disolución del ánodo comienza por los bordes del cuerpo y solo en las zonas donde se encuentra sumergido en el electrolito, dando como resultado bordes redondeados en la parte inferior y los soportes superiores con la forma inicial.



Figura 2.8 Scrap anódico de electrorefinación.

2.2.4. Energía del proceso de electrefinación

Para llevar a cabo el proceso de electrefinación se aplica una corriente constante entre los electrodos, la energía total de cada celda se puede obtener mediante la ecuación

$$W = V_{celda} \cdot I_{celda} \cdot t \quad (2.14)$$

Donde V es el voltaje de la celda, I es la intensidad de corriente y t es el tiempo que se aplica la corriente.

Como la corriente en la celda es constante, el voltaje varía dependiendo de la sección de la celda que se está estudiando, en la Tabla 2.3 se puede observar cómo se distribuye el voltaje de la celda en los distintos aspectos que la componen.

Tabla 2.3 Voltajes de componentes en electrefinación.

Componente	Voltaje (V)	%
Diferencia de potencial entre reacciones catódica y anódica	0	0%
Sobre potencial anódico	0,05	12,5%
Sobre potencial catódico	0,05	12,5%
Resistencia del electrolito	0,2	50%
Pérdidas	0,1	25%
Voltaje de celda (V)	0,4	100%

Cabe destacar que las pérdidas del sistema pueden variar dando un voltaje mayor al mostrado en la tabla anterior. En el caso de las reacciones catódica y anódica al tener el mismo valor se anulan entre si dando una diferencia de 0, pero como existe una diferencia de concentración en las cercanías de los electrodos como se ve en Figura 2.9 se tiene un sobrepotencial que está ligado a la pendiente de concentración originada por la depositación o disolución del cobre.[23]

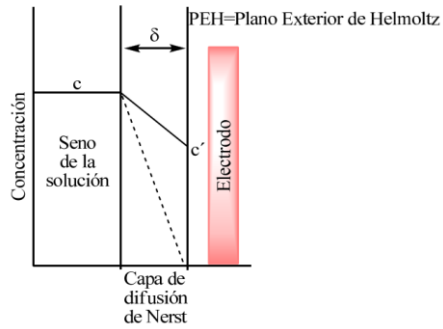


Figura 2.9 Diagrama de difusión límite.

La resistencia del electrolito que depende de la conductividad del mismo como se analiza en la sección anterior, se puede calcular como se muestra en la fórmula (2.15).

$$R_{electrolito} = \left(\frac{1}{k} \right) \cdot \left(\frac{d_{ac}}{A} \right) \quad (2.15)$$

Que se refiere a la relación entre la distancia entre ánodo y cátodo con el área de una cara de los electrodos junto con la conductividad del electrolito.

Se puede establecer el consumo específico de energía (CEE) como la energía requerida para la oxidación o reducción de un metal cualquiera por medio de la ecuación:

$$CEE = \frac{V_{sistema} \cdot I \cdot t}{M} \quad (2.16)$$

Donde $V_{sistema}$ es el voltaje del sistema en estudio en Volts, I es la intensidad de corriente en amperes, t es el tiempo en que el sistema se encuentra energizado en horas y M es la masa de metal oxidado o reducido en estudio con unidades de toneladas. En el caso de este trabajo se utiliza la masa de scrap disuelto para obtener el consumo específico de energía.

2.3. Electrodiálisis y electrodiálisis reactiva

2.3.1. Electrodiálisis

La electrodiálisis (ED) es un proceso electro-químico que permite separar iones de un electrolito por medio de la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos, la configuración estándar de una celda de electrodiálisis consta de ambos electrodos conectados a una fuente de poder inmersos en un electrolito y separados por una membrana de intercambio iónico situada en forma ortogonal al campo eléctrico.

Este proceso se inicia con el propósito de desalinizar agua y para ello se posicionan membranas aniónicas y catiónicas en un patrón alternado entre el ánodo y cátodo. Lo anterior permite que los cationes se desplacen hacia el cátodo mientras que los aniones se desplacen en sentido contrario hacia el ánodo, permitiendo que compartimientos adyacentes tengan concentraciones iónicas distintas.[5]

Como se muestra en la Figura 2.10 los iones de sodio al tener carga positiva son atraídos por el cátodo siendo capaces de traspasar las membranas catiónicas y son retenidos por las membranas aniónicas, lo contrario ocurre con los iones de cloruro que son atraídos por el ánodo. Cabe destacar que el sistema no es específico para estos iones, si la solución tuviese otro tipo de iones, estos también se verán afectados por el campo eléctrico inducido por los electrodos.

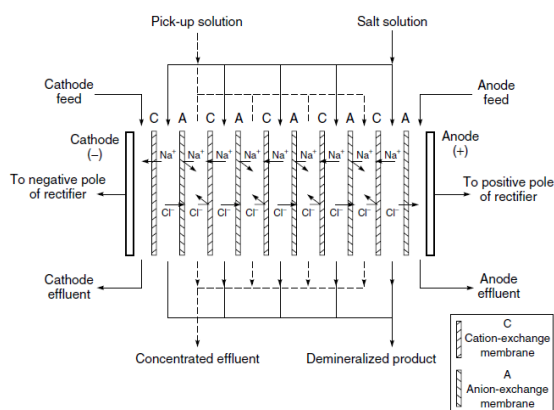


Figura 2.10 diagrama de celda de electrodiálisis para desalinización.

2.3.2. Electrodiálisis reactiva.

La electrodiálisis reactiva (EDR) es un proceso electro-químico en el cual el objetivo es obtener productos desde las reacciones de los electrodos y no tan solo del movimiento de los iones de los electrolitos involucrados. Para ello los compartimientos son separados por una membrana de intercambio iónico, puesta en forma ortogonal al campo eléctrico generado, que evita el movimiento de los iones de interés a los distintos electrodos.

Una configuración usual para este tipo de procesos es el mostrado en la Figura 2.11 en la cual los compartimientos anódico y catódico están separados por una membrana aniónica.

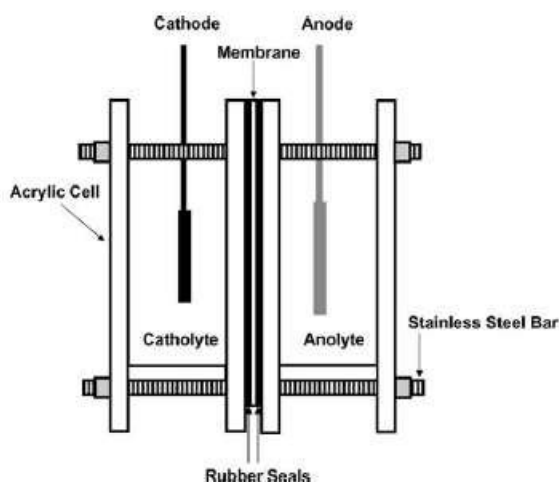


Figura 2.11 Esquema de una celda de electrodiálisis reactiva.

El compartimiento anódico (CA) está compuesto por un electrodo de cobre que se desea oxidar y un electrolito (anolito) de ácido sulfúrico con sulfato de cobre, en el compartimiento catódico (CC) está compuesto de un electrodo metálico este puede ser acero inoxidable, titanio u otro metal y un electrolito (catolito) de ácido sulfúrico diluido sin presencia de otros iones.

En este proceso la reacción anódica es la misma que ocurre en el proceso de electrefinación (2.11) la cual permite obtener iones cúpricos que aumentarán su concentración en el anolito, por otro lado la reacción catódica cambiará dado que el

catolito no posee presencia de iones metálicos que puedan ser depositados en el electrodo por medio de su reducción, la reacción que se obtiene es la mostrada en la ecuación (2.17) en donde los hidrogeniones presentes en el electrolito reaccionan con los electrones encontrados en el cátodo para generar hidrógeno gaseoso.



2.4. Membranas de intercambio iónico

2.4.1. Aspectos generales

Uno de los puntos principales de la electrodiálisis y electrodiálisis reactiva es la utilización de membranas de intercambio iónico, las cuales son membranas permeables que permiten el transporte selectivo de iones a través de su estructura. Por esta selectividad, es posible la clasificación en dos categorías: las membranas catiónicas que permiten el paso de cationes y las membranas aniónicas que permiten el paso de aniones.

La estructura de las membranas de intercambio iónico está compuesta por una matriz polimérica con grupos fijos cargados eléctricamente, estas cargas permiten el paso de iones que posean carga contraria. En el caso de las membranas catiónicas se utilizan grupos fijos cargados negativamente, como lo son: $-SO_3^{-}$, $-COO^{-}$, $-PO_3^{2-}$, $-PO_3H^{-}$, $-C_6H_4O^{-}$, permitiendo el paso de iones cargados positivamente, por otro lado, las membranas aniónicas poseen grupos funcionales cargados positivamente como lo son: $-NH_3^{+}$, $-NRH_2^{+}$, $-NR_3^{+}$, PR_3^{+} , los cuales permiten el paso a iones cargados negativamente[24]. Un ejemplo de membrana de intercambio iónico se muestra en la Figura 2.12, donde se puede ver una membrana catiónica con grupos funcionales fijos carboxilo que permite el paso de cationes de sodio y repele los aniones de cloruro.

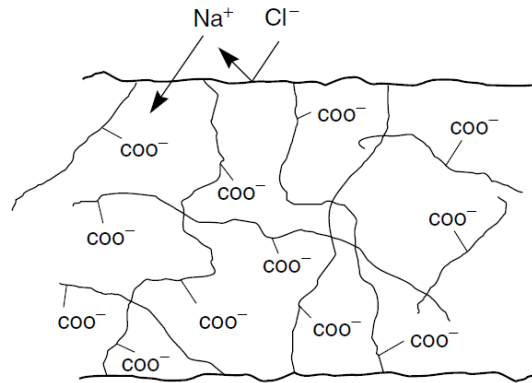


Figura 2.12 Diagrama de membrana catiónica con grupos fijo de carboxilo.

2.4.2. Transporte de iones en una membrana

Si en una solución se tiene una concentración de cationes c^+ y una concentración de aniones c^- , la velocidad de los cationes en un campo eléctrico aplicado E es u (cm/s) y la velocidad de los aniones medida en la misma dirección es $-v$ (cm/s). Si cada catión tiene la carga protónica $+e$ y cada anión tiene una carga $-e$, se puede obtener la carga transportada en un área de membrana de 1 cm^2 como se ve en la ecuación (2.18)

$$\frac{I}{F} = c^+(u)(+e) + c^-(-v)(-e) = ce(u + v) \quad (2.18)$$

Donde I es la intensidad de corriente y F es la constante de Faraday que permite convertir la carga eléctrica en flujo de corriente en amperes.

La fracción de corriente que transportan los aniones y los cationes no son necesariamente iguales, esta fracción de corriente se denomina como número de transporte. Es por lo anterior que se puede obtener que el número de transporte del catión t^+ y el anión t^- siguen la relación:

$$t^+ + t^- = 1 \quad (2.19)$$

Al combinar las ecuaciones (2.18) y (2.19) se obtiene la el número de transporte para un catión es:

$$t^+ = \frac{c^+ue}{ce(u+v)} = \frac{u}{u+v} \quad (2.20)$$

Y para el caso de un anión es:

$$t^- = \frac{v}{u+v} \quad (2.21)$$

El número de transporte puede se puede ver afectado por el tamaño de cada ion y por consiguiente iones con bajo tamaño que poseen la misma carga que el grupo fijo de una membrana pueden atravesarla. Para estos casos el número de transporte del ion excluido es bajo, siendo lo normal entre 0 y 0,05, mientras que el número de transporte para los iones con carga opuesta están entre 0,95 y 1. [5]

En este trabajo se utilizan membranas aniónicas por lo que es necesario saber que especies que están presentes en un electrolito pueden atravesarla. En primer lugar, modelamientos de un electrolito de sulfato de cobre con ácido sulfúrico han permitido establecer que en soluciones de alta acidez el ácido sulfúrico tiene una disociación incompleta generando iones HSO_4^- , H^+ y SO_4^{2-} como se muestra en la Figura 2.13, siendo mayoritariamente iones bisulfato los encontrados en alta acidez. Esto trae consigo que el ion bisulfato puede transportarse desde el compartimiento catódico al compartimiento anódico por la carga que tiene junto con los iones sulfatos.

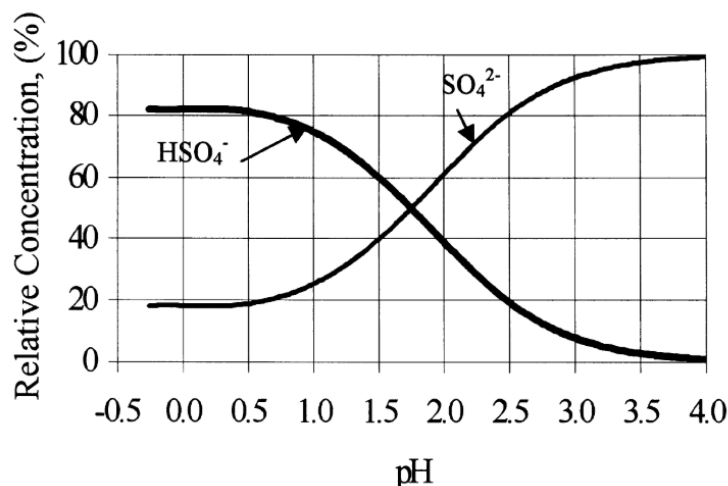


Figura 2.13 Especiación de ácido sulfúrico a 25°C [25].

Con la figura se puede establecer que se tienen iones de HSO_4^- , H^+ , SO_4^{2-} y Cu^{2+} , todos estos iones pueden atravesar las membranas anódicas en distintas fracciones dependiendo del tamaño de los iones. Los aniones se concentrarán en el compartimiento anódico pudiendo generar un aumento en la acidez por medio del bisulfato.

2.4.3. Termodinámica de las membranas

En los procesos que utilizan membranas el transporte de carga eléctrica ocurre espontáneamente cuando los sistemas no se encuentran en equilibrio. Este equilibrio se determina por las distintas propiedades del sistema, como lo son la presión, temperatura, potencial químico y potencial eléctrico. La forma de comparar dos sistemas y comprobar si están en equilibrio es por medio de la energía libre de Gibbs (G). Así, se puede definir que dos sistemas se encuentran en equilibrio cuando sus energías libres son iguales ($\Delta G=0$).

Para que exista una transferencia de iones entre dos sistemas debe existir un cambio en la energía libre de Gibbs, el cual debe ser expresado como:

$$dG_{p,T} = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \cdot dn_i = \sum_i \mu_i \cdot dn_i, \quad i = 1, 2, \dots, n; i \neq j \quad (2.22)$$

La expresión (2.22) corresponde al cambio de energía que tiene un sistema abierto a la atmósfera y que posee temperatura constante, para el estudio de la electrodiálisis o electrodiálisis reactiva se utilizan sistemas de esta índole. El diferencial de energía libre expresado se conoce como el potencial químico μ_i de cada componente de la solución con la cual se está trabajando. Este parámetro puede ser expresado como la suma de un potencial estándar y otro referido a la actividad del componente en la solución a estudiar, quedando la expresión

$$(\mu_i)_{p,T} = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad (2.23)$$

Donde μ_i^0 es el potencial químico del componente i en condiciones estándar y a_i es la actividad del componente en la solución.

En los procesos de membranas coexisten dos subsistemas homogéneos separados por la membrana en cuestión y a su vez se conoce que el número de moles n_i de los componentes de cada subsistema cambia por el transporte desde uno al otro a través de la membrana, en base a lo anterior se puede establecer la relación:

$$d(n_i)^x = -d(n_i)^y \quad (2.24)$$

Donde x e y son los subsistemas conectados por la membrana.

En base a esto se puede definir que el cambio en la energía libre de Gibbs por la transferencia de masa entre ambos subsistemas es:

$$\Delta G = \sum_i (\mu_i^x - \mu_i^y) \cdot dn_i^y \quad (2.25)$$

A su vez, se puede definir el volumen parcial molar del componente según la expresión:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T} \quad (2.26)$$

y el cambio en el potencial químico de un componente en la solución según la temperatura como:

$$du_i = \bar{V}_i \cdot \Delta p + R \cdot T \cdot d \ln(a_i) \quad (2.27)$$

Al utilizar las expresiones (2.25) y (2.27) se puede obtener una formulación que permite establecer el cambio de los potenciales químicos con respecto a la diferencia de presión (Δp), la temperatura T y las actividades del componente en estudio en cada subsistema:

$$\Delta \mu_i = \mu_i^x - \mu_i^y = \bar{V}_i \cdot \Delta p + R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a^y}{a^x} \right) \quad (2.28)$$

La expresión anterior muestra que el transporte de las especies entre la membrana está controlado por la diferencia de presión entre los sistemas y la actividad o concentración de la especie.[26]

Cuando a un sistema con membranas se le aplica un campo eléctrico existe la migración de iones desde un subsistema al otro, por lo que se debe definir el potencial electroquímico de cada componente (η_i) por medio de la siguiente expresión:

$$\eta_i = \mu_i + z_i \cdot F \cdot \varphi \quad (2.29)$$

Donde z_i es la valencia electroquímica del componente, F es la constante de Faraday y φ es el potencial eléctrico.

Cuando se está en un equilibrio el potencial electroquímico de la membrana (superíndice m) y el de la solución (superíndice s) son iguales por lo que se puede obtener la igualdad:

$$\mu_i^{o,s} + RT \ln(a_i^s) + z_i \cdot F \cdot \varphi^s = \mu_i^{o,m} + RT \ln(a_i^m) + z_i \cdot F \cdot \varphi^m \quad (2.30)$$

Se define el potencial de Donnan (φ_{Don}) como la diferencia de potencial eléctrico entre la membrana y la solución, en base a esto y utilizando la expresión (2.30) se obtiene la relación:

$$\varphi_{Don} = \varphi^m - \varphi^s = \frac{R \cdot T}{z_i \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{a_i^s}{a_i^m}\right) \quad (2.31)$$

Con el potencial de Donnan se puede establecer que existe a medida que aumenta la concentración de carga fija en la membrana o la concentración en el electrolito es baja hay menor probabilidad de que los co-iones puedan atravesar la membrana.[27][28]

2.4.4. Características óptimas de una membrana.

Existen características intrínsecas de las membranas que deben ser tomadas en cuenta para su selección. Para el caso del presente trabajo de investigación se utilizan membranas aniónicas AMI-7001S.

2.4.4.1. Permeoselectividad

Corresponde a una medición de permeabilidad de contraiones en relación a co-iones, a medida que este valor aumenta se espera que el transporte de contraiones a través de la membrana sea alto y que el transporte de co-iones sea bajo, permitiendo que la membrana se comporte como barrera. En el caso de la membrana aniónica utilizada se tiene una permeoselectividad del 90% por lo que existe un traspaso de co-iones de cobre al compartimiento catódico además de protones.

2.4.4.2. Resistencia eléctrica

El voltaje de una celda de electrodiálisis o electrodiálisis reactiva está dado por la siguiente expresión:

$$V = \Delta E_e + \eta_a + |\eta_c| + \sum (I \cdot R_{ele}) + \sum (I \cdot R_{mem}) \quad (2.32)$$

Donde ΔE_e es la diferencia de potenciales de las reacciones anódica y catódica, η_a y η_c son los sobre potenciales de las reacciones, $\sum (I \cdot R_{mem})$ es la sumatoria de las caídas de potencial producto de las membranas utilizadas y $\sum (I \cdot R_{ele})$ es la sumatoria de las caídas de potencial con respecto a los electrolitos utilizados.

Con respecto a las caídas de potencial de las membranas se puede mencionar que la resistencia eléctrica de la membrana influye significativamente en el voltaje de celda y por consiguiente en el consumo de energía del proceso. En el caso de la membrana aniónica utilizada se tiene una resistencia eléctrica de $40 \frac{\text{ohm}}{\text{cm}^2}$, esta resistencia se encuentra ligada a la densidad de grupos funcionales fijos que posee la membrana.

2.4.4.3. Estabilidad térmica y mecánica

La estabilidad mecánica y térmica está dada por su estructura polimérica, en el caso de la membrana utilizada corresponde a un gel de poliestireno entrecruzado con divinilbenzeno, Esta configuración permite que la membrana sea utilizada hasta temperaturas de 90°C y presiones de 80 psi.

2.4.4.4. Estabilidad química

La estabilidad química permite establecer la resistencia de los grupos funcionales fijos a su desprendimiento cuando cambia la acidez de las soluciones con la cual se está trabajando, se espera que los grupos funcionales fijos estén disociados en el mayor rango de pH para que pueda ocurrir la transferencia de iones a través de la membrana. Para el caso de estudio la membrana presenta grupos funcionales fijos de amonio cuaternario que permiten trabajar en un rango de pH entre 1 y 10.

La ficha técnica de la membrana AMI-7001S está en el anexo 7.1.

2.5. Efecto Joule

El efecto Joule es un aumento en la temperatura de una solución debido al flujo de corriente por una resistencia inmersa en la solución, en el caso de la electrodiálisis reactiva se consideran resistencias inmersas a ambos electrodos.

Según la primera ley de Joule se puede establecer una relación del calor generado por el flujo eléctrico de un conductor como:

$$Q_{cond} = I^2 \cdot R \cdot t \quad (2.33)$$

Donde I es la intensidad de corriente aplicada, R es la resistencia del conductor y t es el tiempo por el cual se está aplicando la corriente [29]

Esta energía calórica es transferida al electrolito por medio de la convección, por lo que se puede definir la energía calórica que recibe el electrolito como:

$$Q_{elec} = m \cdot \int_{T_1}^{T_2} Cp(T, [X]_i) \cdot dT \quad (2.34)$$

Donde m es la masa de electrolito, T es la temperatura del electrolito, $[X]_i$ es la concentración de los iones en solución y Cp es el calor específico del electrolito en función de la temperatura y la concentración de los iones.

Junto a lo anterior, en los procesos de electrodiálisis y electrodiálisis reactiva el sistema no se encuentra aislado, dando paso a pérdidas de calor al ambiente por radiación, esta pérdida se ve aumentada a medida que aumenta la diferencia de temperatura entre el ambiente y la solución, además al trabajar a temperaturas de electrefinación existe energía perdida en la evaporación de agua, es por ello que a modo general el balance de energía es:

$$Q_{cond} = Q_{elec} + Q_{rad} + Q_{evap} \quad (2.35)$$

2.6. Generación de hidrógeno

Uno de los puntos que se desean analizar en este trabajo es la generación de hidrógeno que se produce como reacción catódica, es por ello que conocer las reacciones que pueden competir con la de reducción de los protones es relevante.

En la mayoría de los casos de procesos con depositación electroquímica la generación de hidrógeno se ve como una deficiencia del proceso, esto debido a que se gasta energía eléctrica en producir hidrógeno y no en la depositación de metal. En los casos de depositación metálica se busca que la relación entre la corriente utilizada para la generación de hidrógeno y la corriente utilizada para la depositación del metal i_H/i_M se incline hacia el metal.

En base a lo anterior se puede decir que:

$$\frac{i_H}{i_M} \rightarrow 0 ; \frac{i_M}{i_H + i_M} \rightarrow 1 \quad (2.36)$$

Se puede definir la corriente de hidrógeno y la corriente del metal como:

$$i_H = i_{0,H} \cdot e^{-\left(\vec{\alpha}_H \cdot \frac{F}{RT}\right)(\Delta\Phi - \Delta\Phi_{e,H})} \quad (2.37)$$

$$i_M = i_{0,M} \cdot e^{-\left(\vec{\alpha}_M \cdot \frac{F}{RT}\right)(\Delta\Phi - \Delta\Phi_{e,M})} \quad (2.38)$$

De las expresiones anteriores se tiene que $\Delta\Phi_{e,H}$ corresponde al potencial de equilibrio para el hidrógeno, $\Delta\Phi_{e,M}$ corresponde al potencial de equilibrio del metal M, $i_{0,H}$ es la densidad de corriente de intercambio para el hidrógeno, $i_{0,M}$ es la densidad de corriente de intercambio del metal M, $\vec{\alpha}_H$ es el coeficiente de transferencia para la generación de hidrógeno, $\vec{\alpha}_M$ es el coeficiente de transferencia para la depositación del metal M.

Suponiendo que existe una igualdad en los coeficientes de la transferencia de las expresiones (2.37) y (2.38), es decir, $\vec{\alpha}_H = \vec{\alpha}_M = \alpha$ se puede obtener:

$$\frac{i_H}{i_M} = \left[\frac{i_{0,H}}{i_{0,M}} \cdot e^{\left(\bar{\alpha} \cdot \frac{F}{RT}\right) \cdot (\Delta\Phi_{e,H} - \Delta\Phi_{e,M})} \right] e^{\frac{F}{RT} \cdot (\bar{\alpha}_M - \bar{\alpha}_H) \Delta\Phi} \quad (2.39)$$

La expresión anterior indica que la fracción de la intensidad total que se dedica al desprendimiento de hidrógeno depende de la relación de las densidades de corriente de intercambio, los potenciales de equilibrio y la reacción de reducción del metal M, a modo general el depósito de metal se ve favorecido cuando existe un potencial de equilibrio mayor al del desprendimiento de hidrógeno, una densidad de corriente de intercambio alta y un bajo coeficiente de transferencia.

En el caso que los potenciales de equilibrio, densidad de corriente de intercambio y coeficiente de transferencia sean desfavorables para el depósito de metal, esto puede seguir manteniendo altas eficiencias, esto se debe a que el desprendimiento de hidrógeno puede quedar limitado por el transporte de protones desde el seno de la solución a la superficie del cátodo.

En este caso se puede tener la relación:

$$\frac{i_H}{i_M} = \frac{DnFC_{H^+}^0}{\delta i_{0,M}} e^{\left(\bar{\alpha}_M \cdot \frac{F}{RT}\right) (\Delta\Phi - \Delta\Phi_e)} \quad (2.40)$$

donde D es el coeficiente de difusión, n es la cantidad de electrones intercambiados por los protones y δ es el espesor de la capa de difusión. Esta relación indica que a medida que la concentración de protones disminuye se favorece la reducción de metal.

Al graficar la relación de las corrientes con el pH se obtiene la Figura 2.14, en donde se puede apreciar que, si se mantiene soluciones altamente ácidas o bien se supera la corriente del depósito del metal, se puede mantener el desprendimiento de hidrógeno [8].

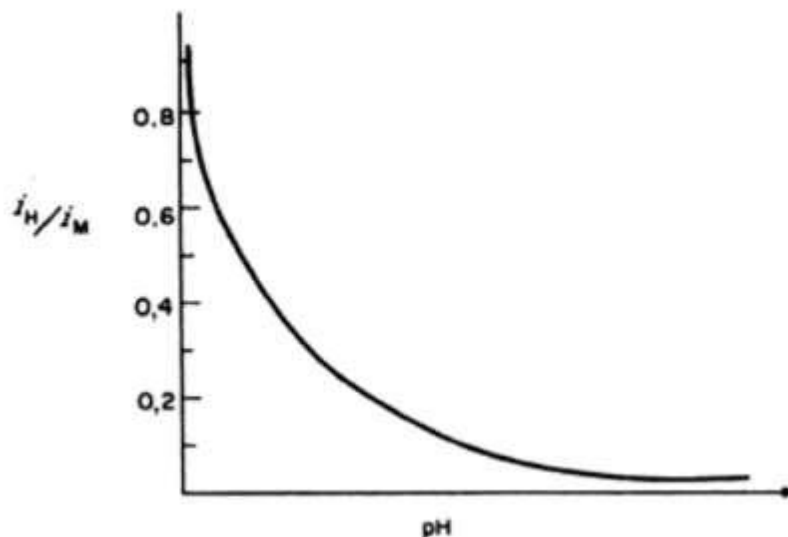


Figura 2.14 Eficiencia de corriente para el depósito de metal M en función del pH de la solución.

Para el caso de estudio se opera con una solución inicial sin iones metálicos por lo que el sistema mantendrá la generación de hidrógeno, como la permeoselectividad de la membrana es 90% existe un flujo de iones cúpricos desde el compartimiento anódico al compartimiento catódico, pero como las concentraciones de cobre son bajas y la acidez de la solución es alta el sistema se inclina a la generación de hidrógeno por sobre la depositación de cobre.

2.7. Trabajos de electrodiálisis reactiva previos

Existen dos trabajos previos realizados con el propósito de llevar a cabo la disolución de scrap anódico utilizando electrodiálisis reactiva.

2.7.1. Trabajo de conceptos batch

En este trabajo se diseña una celda de electrodiálisis reactiva de acrílico con el objetivo de obtener un electrolito rico capaz de ser retornado a los procesos de electro-obtención y/o electro-refinación a partir de la disolución de scrap anódico.

Para ello se implementa un soporte metálico que permite sumergir completamente los cuerpos de scrap anódico, una membrana aniónica que permite enriquecer el electrolito del compartimiento anódico y un cátodo de acero 316L para la generación de hidrógeno.

Los primeros experimentos realizados permiten determinar que utilizar un soporte de titanio para el ánodo permite mantener una alta estabilidad electroquímica y a su vez un menor consumo energético en comparación al acero 316L.

Luego se realizan experimentos para ver la respuesta del sistema a distintas densidades de corriente, manteniendo una temperatura de 45°C, dando como resultado que los mejores resultados se obtiene con una densidad de corriente de 300 (A/m²) que permite obtener un consumo específico de energía de 1300 (kWh/ton scrap disuelto) con una eficiencia por sobre el 100%, en el caso de la generación de hidrógeno se obtiene una eficiencia del 28%.

Al mismo tiempo se realizan experimentos de operación continua con recarga de scrap, en estos experimentos no se aprecian aumentos de la tensión de celda al recargar scrap, y se puede generar 1,5 kg de barro anódico por tonelada de scrap disuelto.[7]

Estos experimentos de disolución de scrap anódico por electrodiálisis reactiva presentan una buena alternativa para el procesamiento de este subproducto generado por la electro-refinación. Los resultados dan índices de consumo específico de energía y tasa de generación de hidrógeno que pueden ser mejorados al modificar las variables del sistema como lo son la densidad de corriente, temperatura, y los elementos de los electrodos.

2.7.2. Trabajo de variables del proceso

En este trabajo se utiliza una celda de acrílico con alimentación continua de solución y scrap anódico. El principal objetivo determinar la respuesta metalúrgica que tiene este tipo de celda al variar la densidad de corriente entre 400, 600 y 800 (A/m²), temperatura de las soluciones utilizadas entre 20, 45 y 60 °C y el uso de distintos electrodos.

En los primeros resultados se obtiene que al cambiar el material del cátodo da cobre electrolítico se puede disminuir el consumo de energía en un 19%, además de mantener la estabilidad del voltaje de celda con mayor facilidad en comparación al utilizar acero 316L o titanio.

Luego de los experimentos de variación de densidad de corriente y temperatura se obtiene que en las nuevas condiciones se al trabajar con 400 (A/m^2) y una temperatura de 60°C se puede obtener un consumo específico de energía de 1250 (kWh/ton de scrap disuelto). Con la salvedad que existe un deterioro importante de la membrana, dando información que es necesario utilizar una membrana resistente a las altas temperaturas para obtener menores consumos de energía.

Los electrolitos que se generan de este tipo de proceso mantienen altas concentraciones de cobre (>40 g/l) y bajas concentraciones de impurezas como lo son el arsénico, bismuto y antimonio.

En este trabajo no se hace un seguimiento de la generación de hidrógeno puesto que se enfoca el trabajo en la disolución del scrap y la respuesta del sistema a las modificaciones de los electrodos [8].

Para concluir los trabajos previos se puede apreciar que el cambio en los electrodos tiene un efecto importante en la respuesta del sistema, junto a lo anterior el cambio de membranas a unas resistentes a las mayores temperaturas puede permitir la disminución del consumo de energía y aumentar la vida útil de las propias membranas.

CAPITULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En esta sección se detalla la propuesta de trabajo experimental que es empleada. Se describen los insumos utilizados en cada una de las baterías de experimentos junto con la forma de la celda y la forma de obtención de datos.

3.1. Diseño inicial de celda EDR

La celda utilizada en la primera parte de los experimentos contempla secciones de acrílico y gomas de ajuste que al ser apretadas por pernos de acero permite generar un sello hermético dentro de cada compartimiento y a su vez mantener el sello con la membrana aniónica.

Uno de los propósitos principales de la celda es que debe poder contener el cuerpo de scrap en su totalidad es por ello que el soporte anódico a utilizar es el mostrado en la Figura 3.1, el cual permite conectar los remanentes de scrap con una fuente de poder para cerrar el circuito eléctrico del sistema.



Figura 3.1 Soporte anódico

Para la fabricación de la celda se utiliza acrílico en secciones de 10 mm para poder manejar el volumen de cada compartimiento y que sea capaz de contener el área de la

base del soporte anódico. Junto a estas secciones se utilizan gomas de ajuste para generar un cierre hermético entre las secciones y así poder crear un compartimiento del sistema.

Se debe tener en consideración que se desea obtener un electrolito con alta concentración de cobre por lo que el uso de una membrana aniónica que pueda separar ambos compartimientos se hace indispensable para el proceso, en este punto se utiliza una membrana resistente a altas temperaturas discutida en la sección anterior de este trabajo. Esta membrana debe ser colocada entre dos gomas de ajuste para mantener la hermeticidad y a la vez separar los compartimientos.

En la Figura 3.2 se muestra la forma de una sección del compartimiento anódico en el cual se aprecian muescas en el parte inferior con el propósito de que el soporte anódico no sufra deformaciones por la masa de scrap anódico. Y los diseños se pueden encontrar en el anexo Diseño de secciones para celda acrílica.7.2

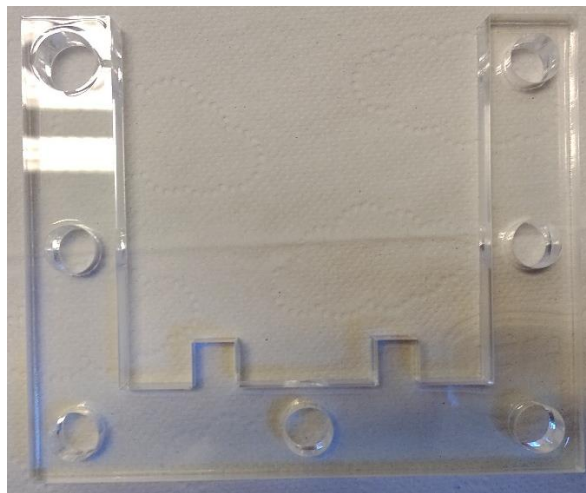


Figura 3.2 Seccion del compartimiento anódico para celda de acrilico inicial.

Para el caso de las secciones del compartimiento catódico se utilizan piezas como la mostrada en la Figura 3.3, que se puede ver un cambio en la parte superior con el objetivo de poder guiar el hidrógeno y a su vez minimizar la neblina ácida que pudiese crearse por la generación de hidrógeno en el cátodo.

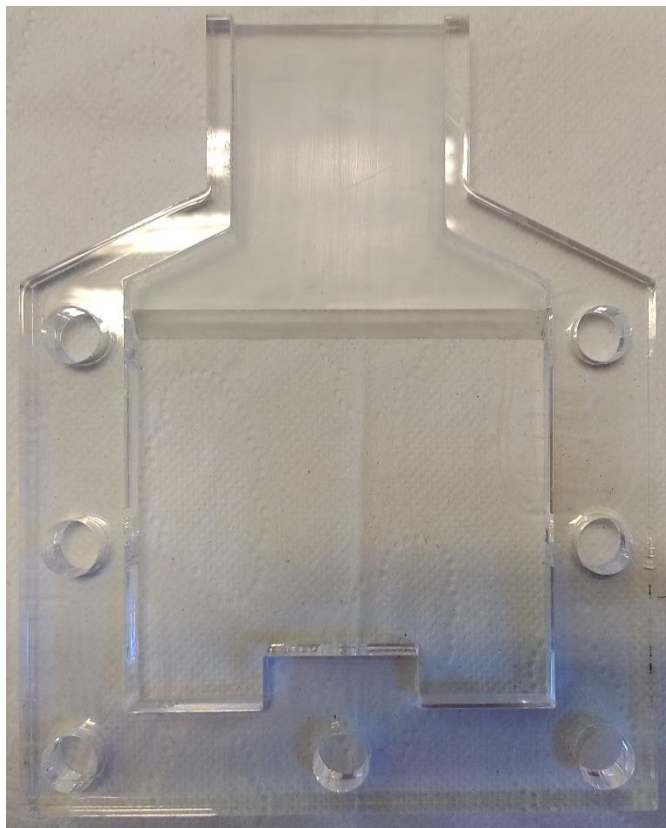


Figura 3.3 Sección del compartimiento catódico para celda acrílica inicial.

La parte inferior del compartimiento catódico tiene un sobresaliente para que el cátodo este en el centro del compartimiento y así evitar cambios de voltaje del sistema por cambios en la separación de ambos electrodos.

3.2. Respuesta metalúrgica por cambio de membrana

El proceso de electrodiálisis reactiva para la disolución de scrap requiere el uso de una membrana aniónica que permita aumentar la concentración de cobre de un electrolito, para el caso de esta investigación se utiliza una membrana resistente a las altas temperaturas distinta a la utilizada en las investigaciones previas, por lo que es necesario determinar la respuesta del sistema a esta nueva membrana.

Para ello se realizan experimentos batch con variación de densidad de corriente (400, 550 y 700 A/m²) y temperatura (40 y 55 °C), con este rango se puede tener una base de

información para establecer el voltaje del sistema, el consumo de energía y la eficiencia farádica para la disolución de scrap.

El volumen de cada compartimiento puede variar dependiendo de las secciones utilizadas en cada uno, en base a los experimentos previos se establece que una malla de titanio como soporte anódico y un cátodo de cobre electrolítico son la mejor opción para el proceso. Como se muestra en la Figura 3.4 en el compartimiento anódico se realiza agitación mecánica con el propósito de homogeneizar la solución.

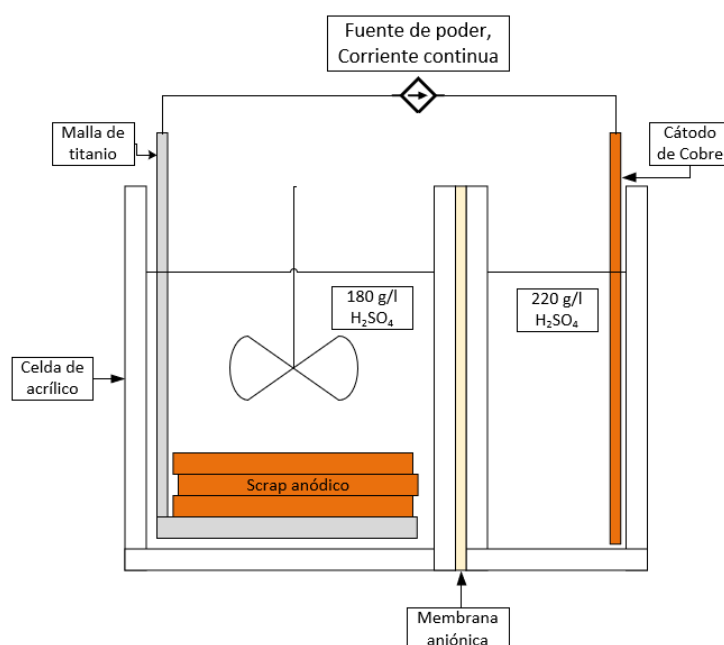


Figura 3.4 Esquema de celda acrílica

En el compartimiento catódico se utiliza una solución de 220 g/l de ácido sulfúrico y en el compartimiento anódico una solución de 180 g/l de ácido sulfúrico, las concentraciones son distintas puesto que se espera que cuando se desee escalar este proceso a forma continua, el catolito tenga una concentración similar a los 180 g/l luego de la generación de hidrogeno. Los electrodos tienen un área de $5,5 \times 6 \text{ cm}^2$, en la malla de titanio es colocado scrap anódico de las mismas dimensiones y son utilizados diferentes formas apiladas hasta lograr 100 gramos. En la Figura 3.5 se puede ver scrap luego de un experimento que representa la diferencia entre cada uno de los trozos utilizados.



Figura 3.5 Scrap utilizado en celda acrílica seccionada.

El montaje de la celda se presenta en la Figura 3.6, al finalizar el experimento se muestra la diferencia entre ambos compartimientos, se puede observar que existe una alta concentración de iones cúpricos en el anolito, de intensa coloración azul, y solución de ácido sulfúrico en el compartimiento catódico.

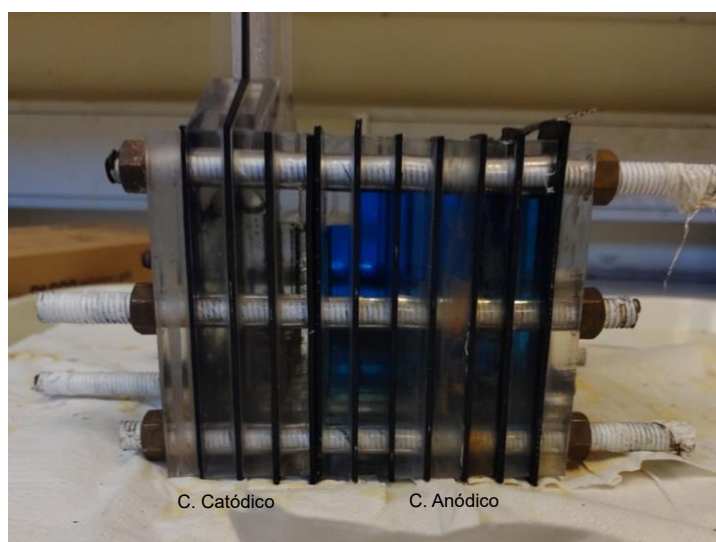


Figura 3.6 Montaje de celda acrílica seccionada.

En la Tabla 3.1 se muestra el orden de los experimentos de esta parte, los cuales se realizan por un periodo de 4 horas cada uno, en los cuales se toman muestras de los electrolitos a tiempos regulares, temperatura y voltaje del sistema.

Tabla 3.1.- Orden de experimentos por cambio de membrana.

		Densidad de corriente (A/m ²)		
		400	550	700
Temperatura (°C)	40	E6	E8	E4
	55	E5	E7	E3

Se toman 5 ml de muestra y se restituye el volumen de cada compartimiento con solución inicial, junto a lo anterior se utiliza sensores de temperatura y voltaje marca PASCO que registran mediciones cada 5 segundos. Para mantener la temperatura se utiliza un baño termostático y se utiliza un agitador mecánico para el compartimiento anódico a una velocidad de 250 RPM.

El montaje de los experimentos se puede ver en la Figura 3.7, la celda está inmersa en un reservorio plástico que está en el baño termostático para contener la solución ácida en caso de filtraciones por deformaciones de la celda.

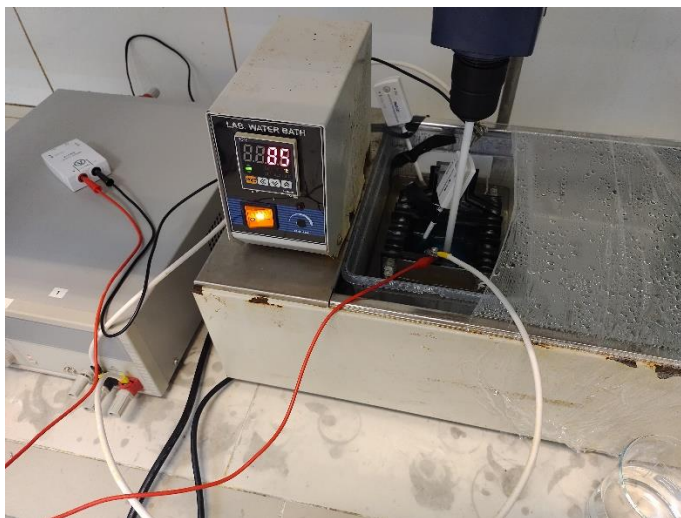


Figura 3.7 Montaje de experimentos en celda de acrílico seccionada.

Las muestras de solución son diluidas para realizar análisis de concentración de cobre en el anolito mediante espectroscopia de absorción atómica. Las muestras del catolito

son diluidas para realizar titulaciones ácido-base con hidróxido de sodio en concentración de 0,05 N que permite contabilizar la disminución de protones, con la cual se proyecta el volumen de hidrógeno generado

El scrap es pesado nuevamente para calcular el consumo específico de energía del sistema y la tasa de generación de hidrogeno.

3.3. Cambio en la morfología del cátodo

En los trabajos anteriores se establece que al cambiar el material del cátodo se puede disminuir el voltaje de la celda, y en este trabajo se busca establecer el efecto producido por los cambios en la forma del cátodo para aumentar el área manteniendo el volumen constante.

Se mantienen las concentraciones utilizadas en los experimentos por el cambio de membrana, se mantiene los 100 gramos de scrap utilizados y el área del cátodo se mantiene en $5,5 \times 6 \text{ cm}^2$ para cada una de las formas mostradas en la Figura 3.8. Donde:

- a) Placa con perforaciones
- b) Placa lisa
- c) Cilindro con perforaciones
- d) Cilindro liso
- e) Alambre en espiral
- f) Alambre en solenoide

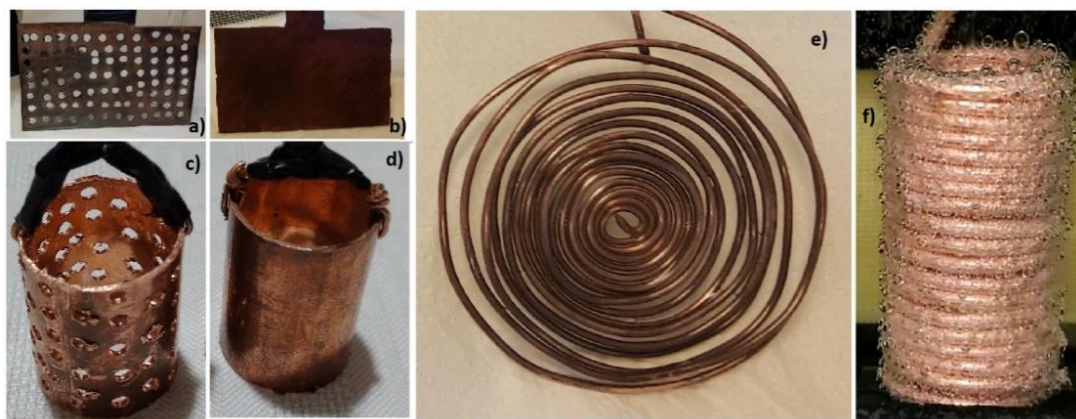


Figura 3.8 Nuevas formas geométricas del cátodo de cobre.

Para estos experimentos se utiliza cada uno de los electrodos a temperatura ambiente pudiendo observar y grabar la forma y modo de generación de hidrógeno.

Los experimentos son realizados por 4 horas y se realizan cambios en la densidad de corriente cada hora, utilizando 400, 550, 700 y 1000 A/m². Con esto se puede obtener cambios en la concentración de protones en el compartimiento catódico.

Para ver el cambio en el voltaje del sistema se utiliza un sensor de voltaje, además se utiliza un sensor de temperatura que cuantificar el efecto joule presente en cada densidad de corriente, el montaje de estos experimentos se muestra en la Figura 3.9.

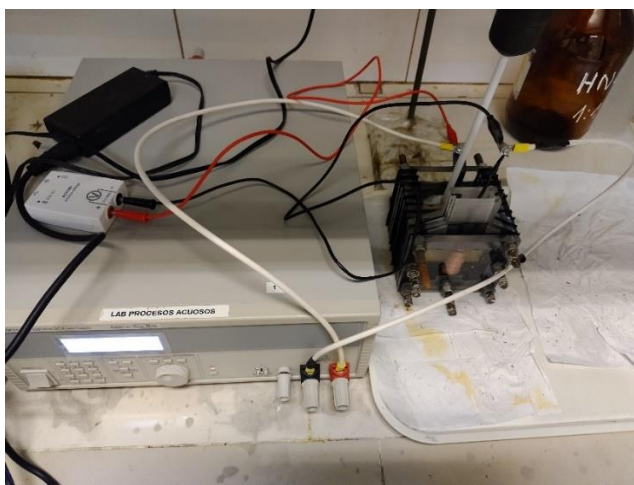


Figura 3.9 Montaje para experimentos de cambios en la forma del cátodo.

El cambio de la concentración de los protones en el catolito se obtiene con la titulación ácido base y para obtener una medición con mayor exactitud se utiliza un titulador PASCO, que permite medir el cambio de acidez con mayor resolución que el viraje de color por la utilización de fenolftaleína. El montaje utilizado se puede observar en la Figura 3.10.



Figura 3.10 Montaje de titulador PASCO.

Se puede observar un resumen de los experimentos realizados en la Tabla 3.2, se muestra que el área de los electrodos se mantiene constante e igual para cátodo y ánodo.

Tabla 3.2 Parámetros utilizados en experimentos de cambio en morfología de cátodo

Variable	E10	E11	E12	E13	E14	E15
Tipo de cátodo	Placa lisa	Placa perforada	Tubo liso	Tubo perforado	Espiral	Solenoid
Temperatura inicial (°C)	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente	ambiente
[H₂SO₄] CA (g/l)	180	180	180	180	180	180
[H₂SO₄] CC (g/l)	220	220	220	220	220	220
Volumen CA (ml)	450	450	450	450	450	450
Volumen CC (ml)	160	160	160	160	160	160
Masa scrap (g)	100	100	100	100	100	100
Área electrodos (cm²)	33	33	33	33	33	33

3.4. Efecto de la temperatura y densidad de corriente.

Para comenzar con este apartado se requiere tener una base realizar las comparaciones para ello se realizan experimentos con la mejor forma determinada del cátodo. Para estos experimentos se usan las condiciones mostradas en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Resumen de experimentos para el efecto de la temperatura y densidad de corriente

	<i>E27</i>	<i>E25</i>	<i>E24</i>	<i>E23</i>	<i>E26</i>
Densidad de corriente (A/m²)	700	400	550	700	700
Temperatura (°C)	20	55	55	55	64
Volumen CC (ml)	140	120	120	120	120
Volumen CA (ml)	290	280	280	290	280
tiempo (h)	4	4	4	4	4
Área (cm²)	33	33	33	33	33
Masa inicial (g)	107,1	80,7	89,8	100,9	119

Para el caso del experimento a una temperatura de 65°C y alta densidad de corriente se utilizan tapas de acero en la celda sumergida en el baño termorregulado para contrarrestar la deformación que sufre la celda por la presión de las tuercas de apriete y la alta temperatura, esta deformación y las placas se pueden ver en la Figura 3.11.

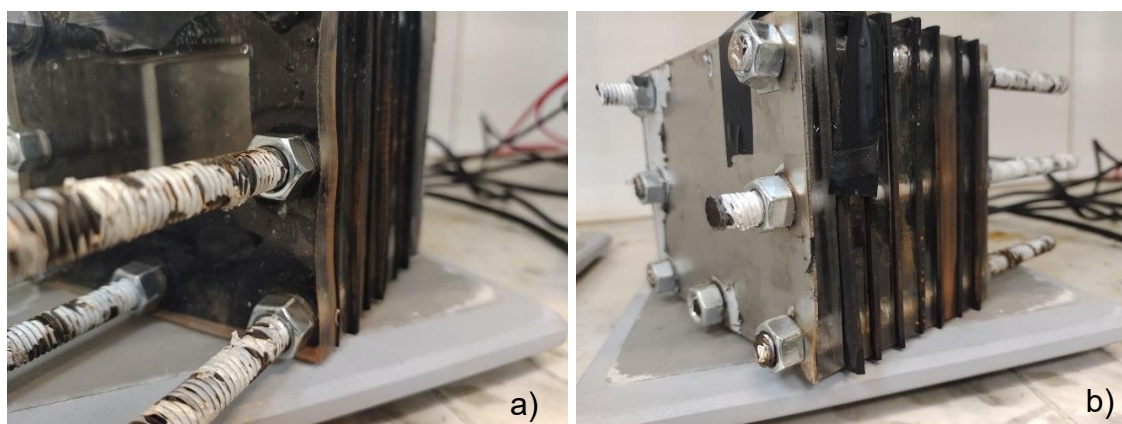


Figura 3.11 a) Deformación del acrílico a alta temperatura; b) placa de acero para alta temperatura.

Las concentraciones de las soluciones iniciales se mantienen como las utilizadas en los experimentos realizados por el cambio de membrana.

Para este experimento se realizan mediciones de temperatura y voltaje utilizando los mismos sensores PASCO de los experimentos anteriores, además de extraer muestras de solución de ambos compartimientos para el análisis de concentración de cobre y el cambio de acidez del anolito y catolito respectivamente.

3.5. Degradación de membranas y deterioro de electrodos.

Uno de los objetivos específicos de este trabajo es la determinación del deterioro de los electrodos y la degradación que poseen las membranas al estar en un ambiente de alta acidez y temperatura.

En una primera instancia se usa la membrana aniónica AMI-7001S en el proceso de electrodiálisis reactiva a 700 A/m^2 a distintas temperaturas por un periodo de 4 horas. Permitiendo medir la rugosidad por ambos lados de la membrana junto con fotografías por una lupa electrónica.

Como segunda parte se realizan experimentos con 700 A/m^2 a una temperatura de 65°C durante, 4, 8, 12, 16, 20 y 24 horas, en las cuales se les toma medidas de rugosidad al finalizar el experimento. A su vez, se compara la rugosidad con membranas utilizadas anteriormente expuestas a distintas temperaturas con la misma densidad de corriente y una membrana nueva como control. Junto a lo anterior se mide la concentración de cobre en el compartimiento catódico con el objetivo de conocer si el aumento de rugosidad reduce la permeoselectividad de la membrana.

El deterioro de los electrodos se enfoca en el cátodo, dado que al ser de cobre es más susceptible al ambiente agresivo en el cual se encuentra inmerso. Para ello se compara el voltaje de celda, la eficiencia farádica y el consumo específico de energía de tres tipos de cátodos en forma de solenoide. Como se muestra en la Figura 3.12, se utiliza un electrodo nuevo, un electrodo ya utilizado que ha sido lavado y expuesto al ambiente por 24 horas creando una pequeña capa de óxido y un tercer electrodo que ha pasado por la

oxidación de 24 horas y se la ha invertido la polaridad del sistema para desprender el óxido y volver a obtener un cátodo de similar calidad a la inicial.

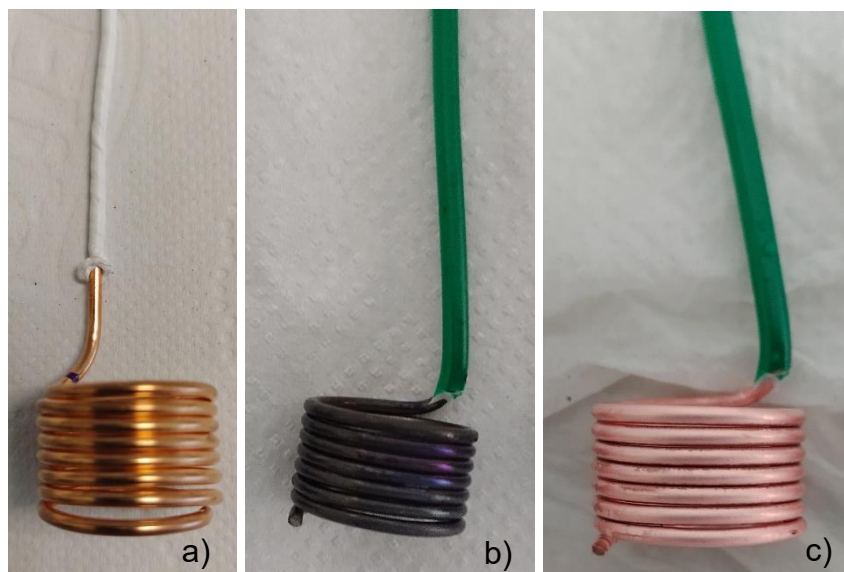


Figura 3.12 a) Solenoide nuevo; b) Solenoide oxidado; c) Solenoide Polarizado.

Para las pruebas se utiliza un área de electrodo de 33 cm^2 (área del soporte de titanio y solenoide son iguales) y una densidad de corriente de 700 A/m^2 a temperatura ambiente, se utiliza concentraciones de 180 y 220 g/l de ácido sulfúrico para los compartimientos anódico y catódico respectivamente para un volumen de 350 y 160 ml.

3.6. Determinación de hidrógeno generado

En los experimentos que se realizan hasta este punto la generación de hidrógeno ha sido determinada por la diferencia de concentración de acidez en el compartimiento catódico, pero esto no es posible cuando la concentración de ácido se mantiene constante por la alimentación continua de una solución con mayor concentración de ácido. Por lo anterior se utiliza un método alternativo que busca atrapar el hidrógeno en una probeta invertida llena con solución ácida, un esquema del montaje se puede ver en la Figura 3.13.

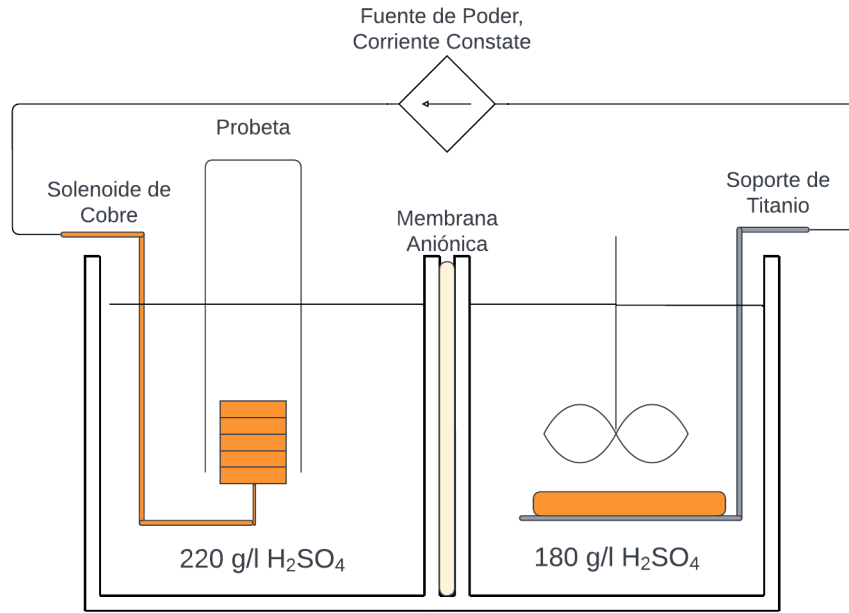


Figura 3.13 Esquema para medición de generación de hidrógeno gaseoso.

Para estos experimentos se utiliza 700 A/m² y se mantiene el área de los electrodos en 33 cm², como el solenoide está completamente almacenado en la probeta todo el gas será recolectado y al controlar el tiempo durante el cual se entrega energía al sistema se puede obtener un caudal de hidrógeno gaseoso por medio de la expresión (3.1).

$$Q_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{t_{sistema}} \quad (3.1)$$

El procedimiento para estos experimentos es energizar el sistema durante un minuto y tomar el dato de volumen, se repite 5 veces por cada hora de experimento con una duración de 4 horas.

Con este dato y la disolución de scrap se puede obtener la tasa de generación de hidrógeno en relación al scrap procesado por medio de la ecuación (3.2)

$$T_{H_2} = \frac{Q_{H_2} \cdot t_{experimento}}{M_{scrap\ disuelto}} \quad (3.2)$$

3.7. Proceso continuo en nuevo diseño de celda EDR

Para la parte final de este trabajo de experimentación se requiere la fabricación de una nueva celda de electrodiálisis reactiva que permita utilizar 4 pares ánodo-cátodo a la vez que permite alimentar una solución de ácido sulfúrico de concentración 220 g/l, permita la generación de hidrógeno, la disolución de scrap anódico y obtener un electrolito de 40g/l de cobre con 180 g/l de ácido sulfúrico.

Es por lo anterior que se diseña la celda mostrada en la Figura 3.14 que denota cuatro compartimientos anódicos ubicados en la parte exterior de la celda que se encuentran interconectados para permitir el flujo de electrolito de 180 g/l de ácido para cargarlo con iones cúpricos provenientes de la disolución de scrap.

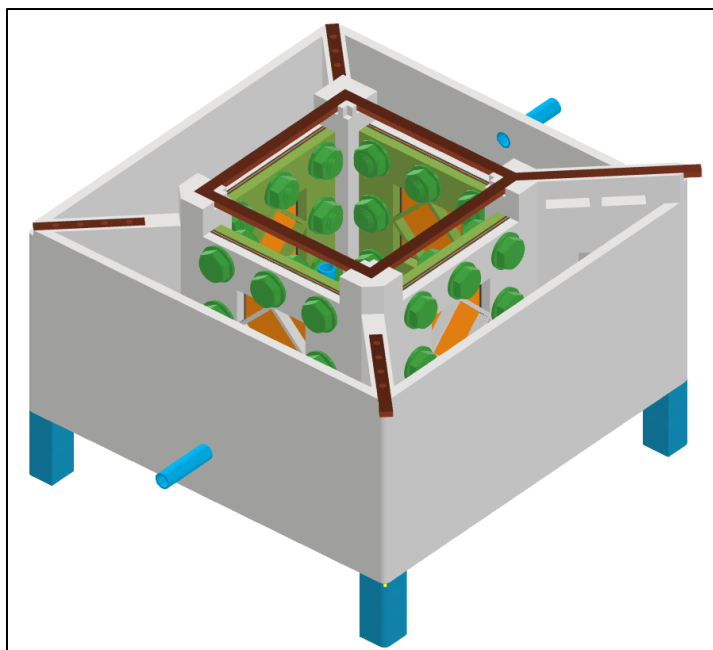


Figura 3.14 Diseño de nueva celda de electrodiálisis reactiva.

A su vez, en el centro de la celda se encuentra un compartimiento catódico que contiene cuatro solenoides de cobre funcionando de forma simultánea para la generación de hidrógeno y reducción de la acidez de la solución que ingresa con 220 g/l de ácido sulfúrico. El sistema eléctrico está compuesto por barras de cobre en la parte superior que permiten conectar los solenoides a la fuente de poder, mientras que para

interconectar eléctricamente los compartimientos anódicos se utilizan los soportes de titanio como conexión en las esquinas de la celda, para aumentar la conductividad se utilizan barras de cobre en las uniones de los soportes. El procedimiento de fabricación de la celda se puede ver en el anexo 7.3.

La celda tiene un volumen de compartimiento catódico de 600 ml y en el compartimiento anódico de 1600 ml, en este último se usan soportes para poder utilizar cerca de 1200 g de scrap anódico separados entre los cuatro sectores.

Claro está que se requieren equipos secundarios para llevar a cabo esta parte del trabajo, se utilizan bombas peristálticas para mover el electrolito, baños termorregulados para mantener la temperatura de la celda e intercambiadores de calor para aumentar la temperatura del electrolito que ingresa a los distintos compartimientos. Un esquema del proceso se puede ver en la Figura 3.15.

Estos experimentos son llevados a cabo por 20 horas con alimentación continua de ácido con una densidad de corriente de 700 A/m^2 y una temperatura inicial de 60°C , durante este tiempo se monitorea el voltaje y la temperatura de la celda por los sensores PASCO, junto a esto se toman muestras de los electrolitos cada dos horas para determinar las concentraciones de cobre y ácido en el anolito y catolito respectivamente.

Al ser experimentos de 20 horas obtiene una masa de barro anódico que puede ser medido para obtener la tasa de producción de barro en el proceso. Junto a lo anterior y para completar el estudio se analiza la concentración de impurezas del electrolito final principalmente se analiza el arsénico, bismuto, hierro, zinc, plomo y plata.

Evaluación de parámetros metalúrgicos en la disolución de scrap anódico y generación de hidrógeno en una celda de electrodiálisis reactiva

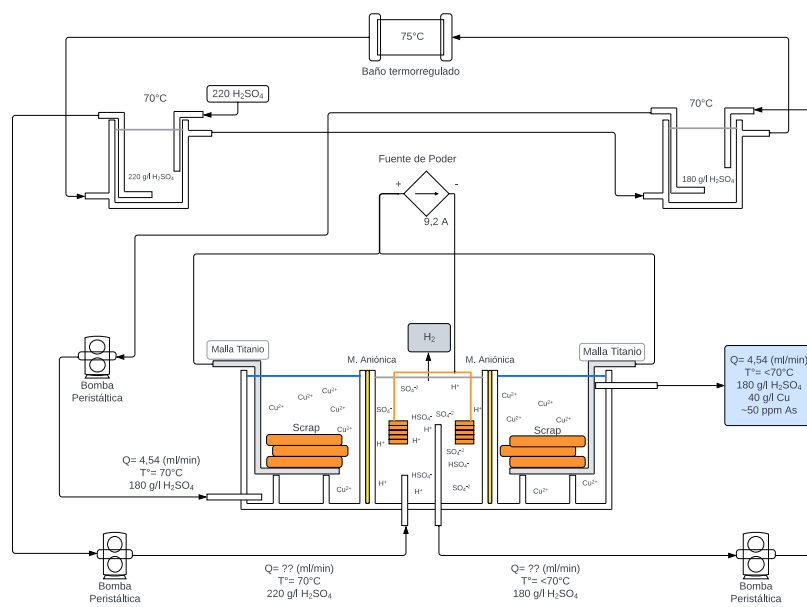


Figura 3.15 Esquema de experimento en continuo con nuevo diseño de celda.

El montaje real del experimento se puede ver en la Figura 3.16 en donde se puede ver el uso de un segundo baño termostático para mantener la temperatura de celda en el rango de temperatura deseado.



Figura 3.16 Montaje experimento de electrodiálisis con alimentación continua.

CAPITULO 4. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUCIONES

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en esta investigación, además de un análisis de los resultados y su implicancia desde un punto de vista metalúrgico para un próximo escalamiento a nivel de planta piloto.

4.1. Respuesta metalúrgica por cambio de membrana

Como se especifica en la sección anterior al utilizar una membrana resistente a la alta temperatura se debe obtener información base para realizar las comparaciones y análisis de los experimentos posteriores. Un resumen de los experimentos se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Resumen de condiciones iniciales para cambio de membrana.

Variable	E3	E4	E5	E6	E7	E8
Densidad de corriente (A/m ²)	700	700	400	400	550	550
Temperatura inicial (°C)	55	40	55	40	55	40
[H ₂ SO ₄] CA (g/l)	180	180	180	180	180	180
[H ₂ SO ₄] CC (g/l)	220	220	220	220	220	220
Volumen CA (ml)	450	450	450	450	450	450
Volumen CC (ml)	160	160	160	160	160	160
Masa scrap (g)	100	100	100	100	100	100
Área electrodos (cm ²)	33	33	33	33	33	33

Cuando se compara el consumo específico de energía de los experimentos realizados se puede obtener lo mostrado en la Figura 4.1, en donde se denota que un aumento en la densidad de corriente trae consigo un aumento en el consumo de energía, este consumo alcanza valores de 2700 kWh por tonelada de scrap disuelto para una densidad de corriente de 700 A/m² y 45°C, al aumentar la temperatura se observa una disminución del 13% del consumo de energía.

Evaluación de parámetros metalúrgicos en la disolución de scrap anódico y generación de hidrógeno en una celda de electrodiálisis reactiva

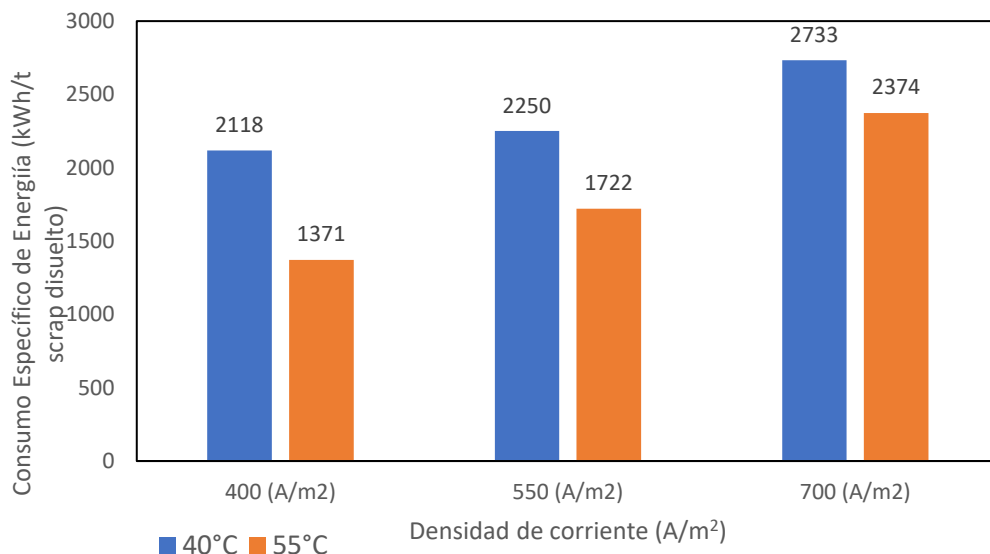


Figura 4.1 Consumo de energía para experimentos por cambio de membrana.

En cuanto a las concentraciones de cobre alcanzadas se puede ver en la Figura 4.2 que al aumentar la densidad de corriente la velocidad de disolución aumenta, lo cual es consistente con la ley de Faraday, mostrada en la ecuación (2.7).

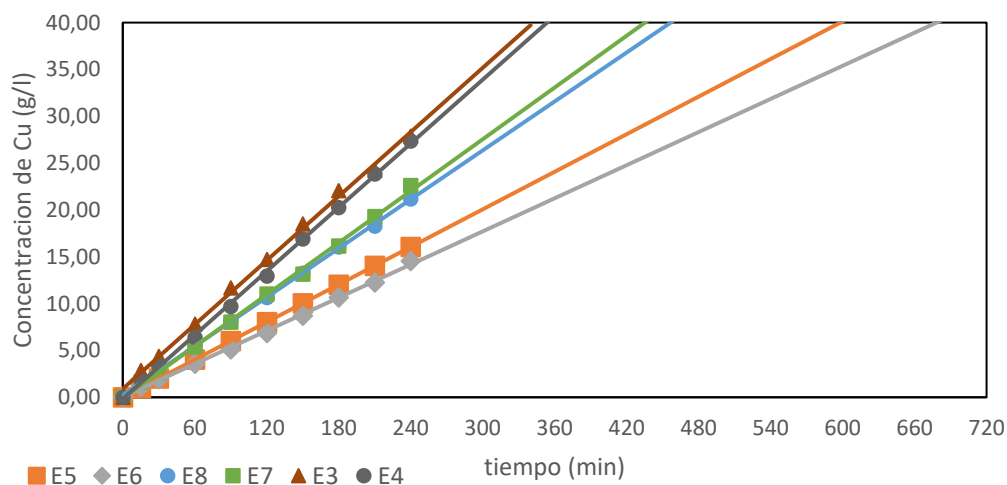


Figura 4.2 Concentración de cobre en el compartimiento anódico en el tiempo.

A su vez, se muestra que para un volumen de 450 ml se puede obtener una concentración de 40 g/l de cobre cerca de las 6 horas de experimentación en forma batch.

Cuando se comparan la eficiencia farádica de estos experimentos se obtiene lo mostrado en la Tabla 4.2, todos estos experimentos tienen una eficiencia sobre el 100%, esto se debe a que en el scrap existe oxígeno en forma de óxidos de cobre que son disueltos por una reacción química en medio ácido.

Tabla 4.2 Eficiencia farádica para experimentos por cambio de membrana.

		densidad de corriente (A/m^2)		
		400 (A/m^2)	550 (A/m^2)	700 (A/m^2)
Temperatura ($^{\circ}C$)	40	104%	103%	104%
	55	104%	105%	105%

En estos experimentos se registra la temperatura del electrolito, con respecto al tiempo, un ejemplo de los datos obtenidos se muestra en la Figura 4.3, donde se puede ver que existe un aumento leve en la temperatura luego de los 60 minutos producto del efecto Joule.

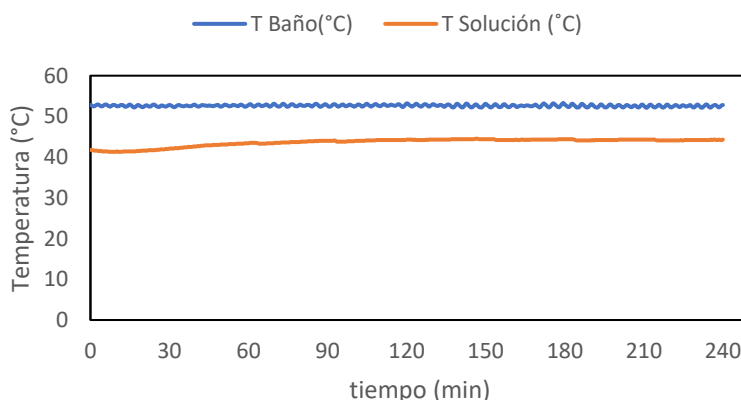


Figura 4.3 Variación de la temperatura en electrodiálisis reactiva para densidad de corriente de $700 A/m^2$ a $40^{\circ}C$

Los experimentos realizados en investigaciones anteriores determinan que el consumo específico de energía al utilizar una membrana aniónica Neosepta AMX se puede reducir a 1250 (kWh/t) de scrap disuelto si la temperatura se aumenta a $60^{\circ}C$ y se utiliza una

densidad de corriente de 400 A/m^2 , pero con la salvedad que existe una degradación importante de la membrana. Al comparar el consumo específico de energía de ambas membranas se determina que existe un aumento del 10% al utilizar la membrana aniónica AMI-7001S, este aumento se puede deber a que en este trabajo se utiliza una temperatura de 55°C , teniendo esto en consideración se puede establecer que no existe una diferencia en la respuesta del sistema al cambiar de membrana. A su vez, la membrana AMI-7001S puede trabajar a mayores temperaturas sin sufrir una degradación.

4.2. Cambios de morfología del cátodo

Para responder al segundo objetivo específico se busca determinar la respuesta del sistema en los parámetros metalúrgicos de interés al cambio en la morfología del cátodo, para ello se analizan el consumo específico de energía, la eficiencia farádica y la generación de hidrógeno desde el catolito.

4.2.1. Consumo específico de energía

Para obtener el consumo específico de energía por la ecuación (2.16) la variable más relevante es el voltaje se celda. En base a lo anterior se presentan los datos obtenidos.

Los datos de voltaje recolectados por el sensor se muestran en la Figura 4.4, se puede ver que para cada densidad de corriente aplicada existe un voltaje constante durante cada sección, es por ello que se puede obtener un voltaje promedio para cada tipo de cátodo y densidad de corriente estudiada.

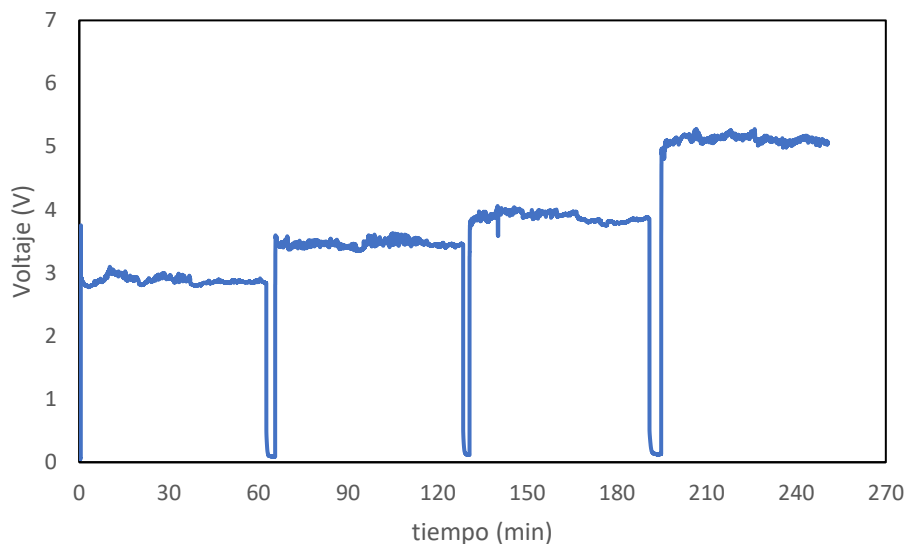


Figura 4.4 Voltaje de celda para cátodo en forma de solenoide.

Los voltajes promedio se muestran en la Figura 4.5, cuando se compara los voltajes en cada densidad de corriente no se aprecian diferencias significativas entre los distintos tipos de cátodos.

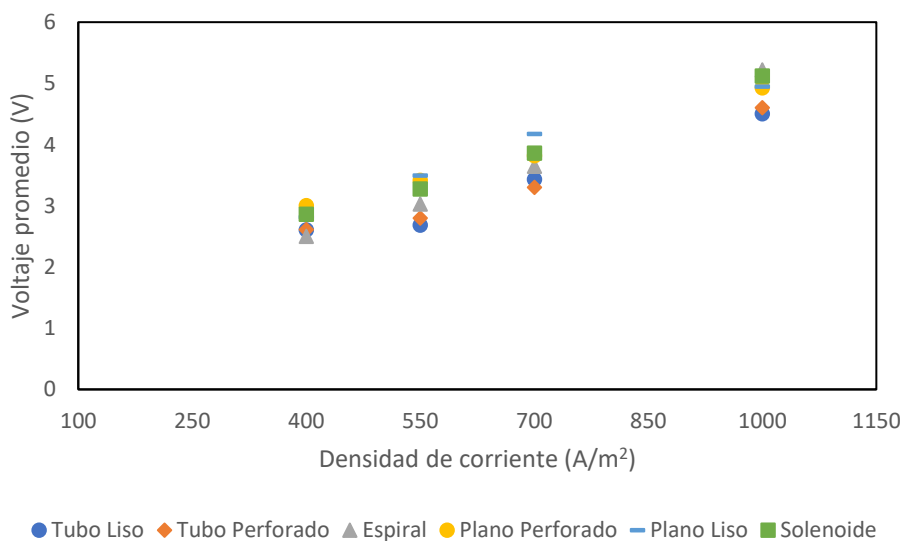


Figura 4.5 Voltajes promedio para cada forma de cátodo

Sabiendo la tendencia de los voltajes promedio, se puede obtener el consumo específico de energía mostrados en la Figura 4.6 donde se observar un aumento en el CEE a medida

que aumenta la densidad de corriente del sistema, a su vez, se puede ver que las formas de “tubo” tienden a tener el menor consumo de energía en todas las densidades de corriente.

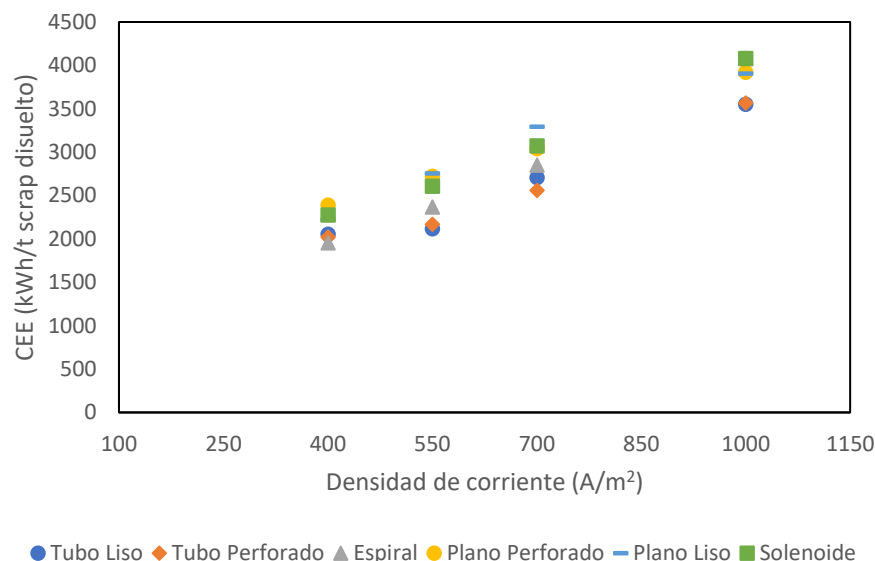


Figura 4.6 Consumo específico de energía para distintos cátodos y densidades de corriente.

Este comportamiento se debe a que los tubos utilizan un mayor espacio en el compartimiento catódico en comparación a los planos y el solenoide, esto permite que la distancia entre los electrodos disminuya y por consiguiente disminuya la resistencia del electrolito afectando el voltaje de celda.

4.2.2. Eficiencia farádica

Se conoce que la eficiencia farádica corresponde a la razón entre la masa disuelta de cobre y la esperada por la reacción electroquímica de oxidación del cobre mostrada por la ecuación (2.7), con lo anterior se puede establecer que la eficiencia farádica de estos experimentos se mantiene por sobre el 100%, aun cuando esto ocurre el proceso se mantiene igualitario para todas las formas geométricas del cátodo, indicando la independencia entre ambos factores.

Tabla 4.3 Eficiencia farádica para cobre de los distintos cátodos

	Tubo Liso	Tubo Perforado	Placa Perforada	Placa Lisa	Espiral	Solenoides
M. Disuelta Farádica (g)	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4	10,4
M. Disuelta Real (g)	11,1	11,3	11,0	11,1	11,2	11,0
Eficiencia Farádica (%)	107%	109%	106%	107%	108%	106%

4.2.3. Hidrógeno generado

El hidrógeno generado durante los experimentos se calcula por tramos de densidad de corriente y luego se suma para obtener un hidrógeno acumulado en el tiempo como se puede ver en la Figura 4.7. Para lo anterior se utiliza la titulación ácido-base que permite obtener la concentración de protones en la solución y por diferencia de estas concentraciones se puede evaluar el hidrógeno que se genera por la semi reacción catódica. Esta es una estimación donde el paso de iones bisulfato (HSO_4^-) y los protones son iguales dando como resultado que la diferencia de concentración solo se debe a la semi reacción catódica.

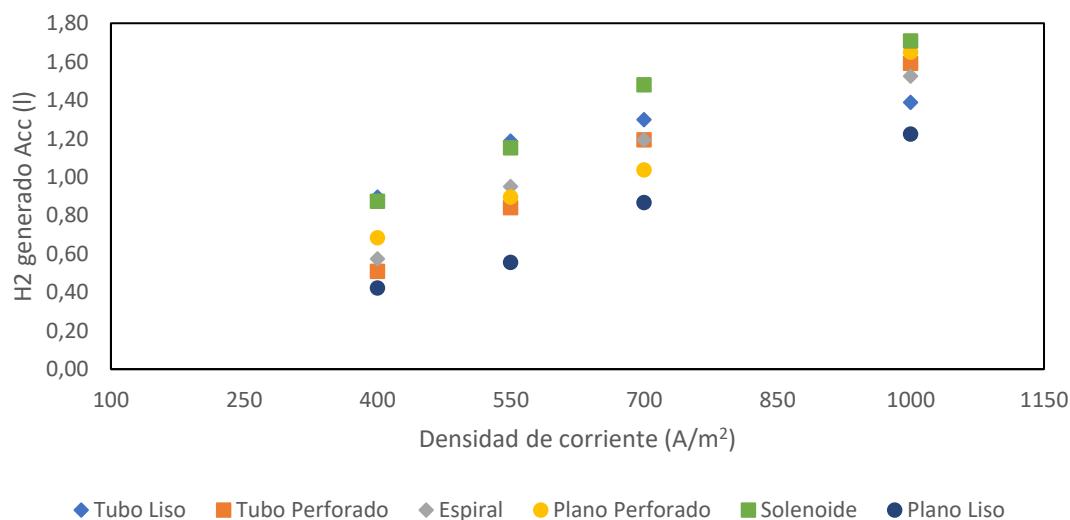


Figura 4.7 Hidrógeno acumulado por distintas formas de cátodos.

Estudios realizados para determinar el efecto de la electro deposición de cobre [30] y la electro deposición de cobalto [31] hablan que al aplicar un campo magnético perpendicular al campo eléctrico producido por los electrodos de un sistema de electro-obtención la depositación del metal se ve disminuida y la generación de hidrógeno como reacción de competencia se ve aumentada, esto se debe a que el campo magnético generado disminuye la capa límite por convección del electrolito en la cercanías de la superficie catódica, a su vez que el hidrógeno gaseoso al ser diamagnético puede ser repelido por el campo magnético dando espacio para el contacto con solución nueva para la generación de nuevas burbujas.

En el caso de este trabajo al no tener iones metálicos, la generación de hidrógeno se puede ver aumentada por la presencia de un campo magnético, este campo magnético puede ser generado por un solenoide como se muestra en la Figura 4.8 y tiene una dirección perpendicular al campo eléctrico generado entre los electrodos de la celda. Lo anterior es consistente con los trabajos antes mencionados dando como resultado una mayor generación de hidrogeno por el efecto del campo magnético inducido.

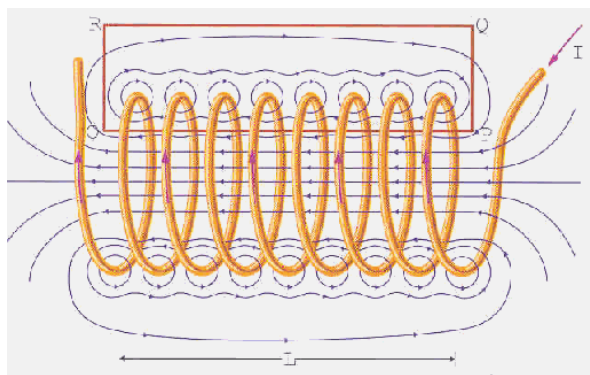


Figura 4.8 Esquema de un campo magnético generado por un solenoide.

En la Figura 4.9 se puede ver la formación de burbujas para el electrodo en forma de solenoide que ha sido utilizado en este trabajo, junto a esto en los tomados para los distintos tipos de electrodos, se puede ver que a medida que aumenta la densidad de corriente las burbujas son de menor tamaño y no coalescen dando como resultado flujos mayores con respecto al espacio utilizado por el electrodo, los enlaces para ver los videos se pueden ver en el anexo 7.4.

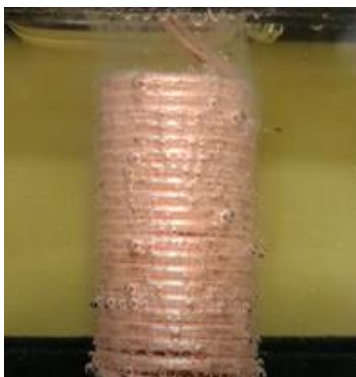


Figura 4.9 Forma de cátodo en solenoide.

4.2.4. Repetibilidad del cátodo en forma de solenoide

En base a los datos de generación de hidrógeno, eficiencia farádica y consumo específico de energía se decide seguir toda la experimentación con un cátodo en forma de solenoide, es por ello que se pasa a realizar un triplicado para ver repetibilidad del experimento con las características mostradas en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Características experimento de corroboración para cátodo en forma de solenoide.

Tipo de Sistema	Tipo Ánodo	Tipo Cátodo	Densidad de corriente	tiempo experimento
Batch	Malla titanio	Cobre Solenoide	400 A/m ²	4 horas
Temperatura	Agitación	Reposición de muestra	Sol CC inicial	Sol CA inicial
20 °C	200 RPM	Si	220 g/l H ₂ SO ₄	180 g/l H ₂ SO ₄

Cabe destacar que el área de los electrodos se mantiene igual en 33 cm² para el soporte de titanio y el solenoide de cobre.

En base a lo anterior se calcula el CEE, y la eficiencia farádica para la disolución de cobre dando lo mostrado en la Tabla 4.5, como se puede ver los resultados son similares

teniendo una eficiencia por sobre el 100% debiendo las diferencias a la cantidad de óxidos que se pueden encontrar en la superficie del scrap utilizado. El consumo específico de energía en este caso se mantiene en torno a los 1650 kWh por tonelada de scrap disuelto.

Tabla 4.5 Resultados de Eficiencia y CEE para Solenoide

	a	b	c
Voltaje promedio (V)	2,1	2,0	2,1
Masa disuelta farádica (g)	1,56	1,56	1,56
Masa disuelta real (g)	1,67	1,60	1,64
Eficiencia farádica Cu (%)	107%	102%	105%
CEE Cu (kWh/ton Cu)	1655,9	1651,6	1691,5

Para obtener la tasa de generación de hidrógeno se utiliza el mismo procedimiento de titulación ácido-base utilizado en los experimentos anteriores, al realizar esto se obtienen los datos mostrados en la Figura 4.10.

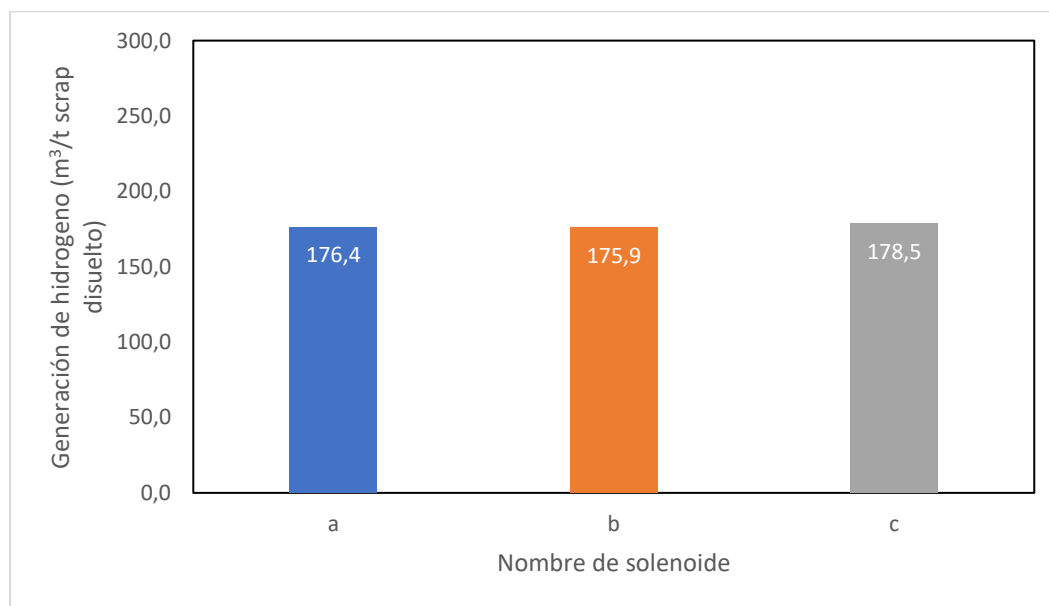


Figura 4.10.- Tasa de generación de hidrógeno para los solenoides probados

Al realizar un análisis de variabilidad se obtiene que la media para la generación de hidrógeno es de 176,9 (m³/t scrap disuelto) con una desviación estándar de 1,4 (m³/t

scrap disuelto), estos datos dan como resultado un error relativo de 0,8% por lo que el proceso tiene una alta repetibilidad.

4.3. Efecto de la temperatura y densidad de corriente.

Este apartado permite responder al primer objetivo específico, para ello se determina como se ve afectado la concentración de cobre, el hidrógeno generado, la eficiencia farádica y el consumo específico de energía.

4.3.1. Concentración de cobre e hidrógeno generado

En la Figura 4.11 (a) se muestran las concentraciones de Cu en el compartimiento anódico que se alcanzan al utilizar las distintas densidades de corriente a una temperatura de 55°C, como se puede ver al disminuir el volumen del compartimiento anódico se es capaz de llegar a los 40 g/l con una densidad de 700 A/m², las concentraciones tienen una tendencia lineal por lo que se puede estimar en que tiempo para llegar a la misma concentración es de 5 horas para 550 A/m² y 6,5 horas para 400 A/m².

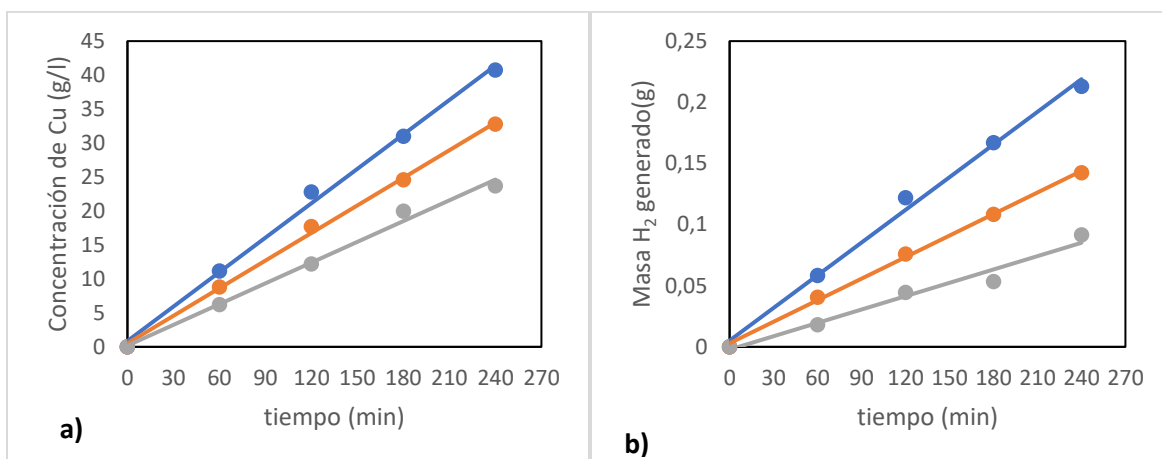


Figura 4.11 (a) Concentración de Cobre en anolito en función del tiempo
(b) Masa de hidrogeno generado; para 700 A/m² (azul), 550 A/m² (naranja) y 400 A/m² (plomo)

La ley de Faraday determina que la masa disuelta o depositada en un proceso electroquímico está linealmente relacionada con la intensidad de corriente aplicada al

sistema, es por esto que en la Figura 4.11 (b) se observa que la masa de hidrógeno generado tiene una tendencia lineal para las tres densidades de corriente en estudio.

4.3.2. Eficiencia farádica de cobre y consumo específico de energía

En la Tabla 4.6 se presentan las eficiencias farádicas y el consumo específico de energía para los distintos experimentos donde se observa que la eficiencia farádica se mantiene constante, como se muestra en la ley de Faraday, la masa depositada o disuelta está limitada por la corriente aplicada al sistema dando como resultado que la masa disuelta se mantenga constante con el aumento de temperatura.

Tabla 4.6.- Eficiencia farádica y consumo específico de energía con respecto a la disolución de scrap para cátodo en forma de solenoide.

Densidad de Corriente (A/m ²)	700	550	400	700	700
Temperatura (°C)	55	55	55	65	20
Eficiencia farádica (%)	101%	105%	105%	109%	103%
CEE (kWh/t scrap disuelto)	2164	1680	1392	1871	2780

Sabemos que el voltaje de celda es uno de los puntos más relevantes en el cálculo del consumo específico de energía y para una celda de electrodiálisis reactiva se puede calcular como:

$$V_{cell} = \Delta E_e + \eta_a + |\eta_c| + I \cdot R_a + I \cdot R_c + I \cdot R_m + P \quad (4.1)$$

Donde ΔE_e es la diferencia entre los potenciales de equilibrio de las reacciones anódica y catódica; η_a y η_c corresponden a los sobrepotenciales; $I \cdot R_a$, $I \cdot R_c$ y $I \cdot R_m$ corresponden a la caída de tensión en los electrolitos utilizados y la membrana, P representa la caída de tensión de los diversos contactos eléctricos presentes en la cerca.

Según se puede ver solo la diferencia entre los potenciales de equilibrio no se ven influenciados por la corriente y a su vez, son directamente proporcionales a ella quedando en evidencia que un aumento en la intensidad de corriente aplicada al sistema llevará consigo un aumento en el voltaje de celda y por consiguiente en el consumo específico de energía. Esto se ve reflejado cuando se analizan los CEE a una temperatura de 55°C

a distintas densidades de corriente dando un aumento del 55% cuando se utiliza 700 A/m² en comparación a 400 A/m².

Dentro de los componentes de la ecuación (4.1) los que se ven afectados por la temperatura son las resistencias de los electrolitos, esta es inversamente proporcional a la conductividad que poseen, y a su vez sabemos que la conductividad de cualquier electrolito aumenta con el aumento de la temperatura, por lo anterior cuando se aumenta la temperatura se espera una disminución del voltaje de celda. Como se puede ver en la Tabla 4.6 cuando se analiza el efecto de la temperatura para una densidad de corriente de 700 A/m² se tiene una disminución del 33% cuando se aumenta desde los 20°C a los 65°C.

4.3.3. Tasa de generación de hidrógeno

Las tasas de generación de hidrógeno es una forma de analizar el volumen de hidrógeno generado mientras se lleva a cabo la oxidación de scrap anódico, los resultados obtenidos se pueden ver en la Figura 4.12, donde se muestra que al utilizar 700 A/m² permite aumentar en un 68% la tasa de generación de hidrógeno cuando se compara a la densidad de corriente de 400 A/m², a su vez el aumento en la temperatura no da señales de modificar las reacciones involucradas en este proceso.

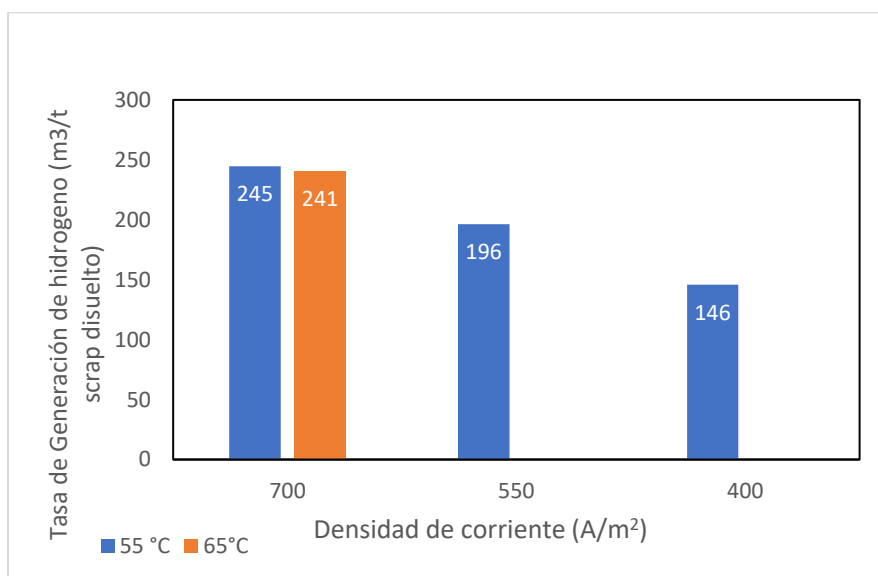


Figura 4.12 Tasa de generación de hidrógeno.

Toda la información anteriormente mostrada entrega que las mejores condiciones de trabajo se obtienen cuando se utiliza una temperatura cercana a los 65°C con una densidad de corriente de 700 A/m², esto se debe a que con estas configuraciones se tienen altas eficiencias farádicas para la disolución de cobre y la generación de hidrógeno mientras se mantiene un consumo específico de energía bajo.

4.4. Degradación de membranas y deterioro de electrodos

En este apartado se busca responder una parte del cuarto objetivo específico viendo la degradación que pueden obtener las membranas al medir su rugosidad y por imágenes en una lupa electrónica, además del deterioro que pueden tener los electrodos.

4.4.1. Degradación de membranas

Para la primera parte se contactó la membrana a distintas temperaturas como se menciona en el apartado 3.5, y posteriormente se mide la rugosidad en 20 puntos distintos por ambos lados de la membrana para graficar donde se encuentra el 95% de los datos obtenidos, con lo anterior se obtiene lo mostrado en la Figura 4.13. El proveedor de la membrana determina que es posible utilizar la membrana hasta una temperatura de 90°C, pero las condiciones a las cuales está sometida la membrana en este caso son más agresivas a las estimadas por el proveedor, se puede observar que al mantener una temperatura entre los 55°C y los 65°C la rugosidad de la membrana se mantiene constante dando un valor de 1,7 micrones, no así cuando se aumenta a los 90°C dando una rugosidad promedio de 2,1 micrones.

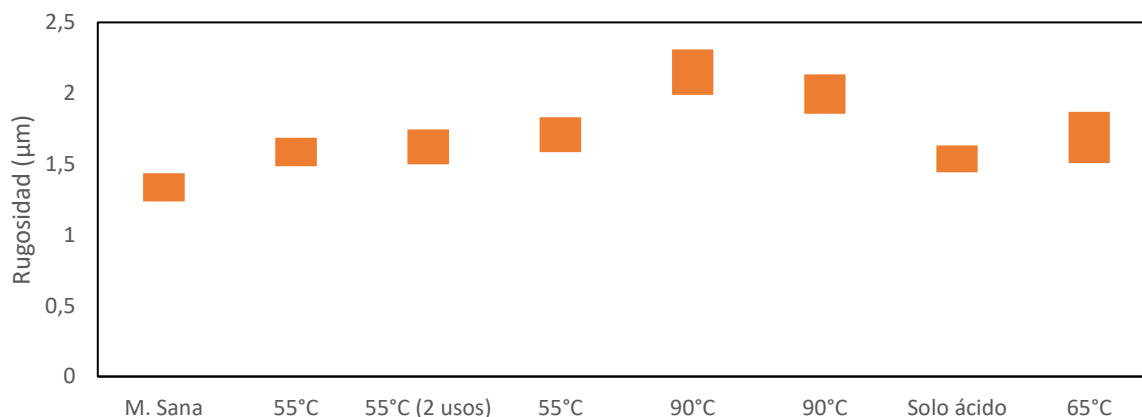


Figura 4.13 Rugosidad de membrana AMI-7001S para distintas temperaturas a una densidad de corriente de 700 A/m^2

La temperatura y el uso repetido de la membrana traen consigo un aumento en la distribución de la rugosidad medida, como se puede ver en la membrana utilizada a los 65°C tiene una distribución mayor que la utilizada a los 55°C por una sola vez, algo similar ocurre cuando se utiliza por segunda vez la misma membrana, la distribución aumenta, pero se mantiene el promedio de las mediciones.

Cuando se analizan las imágenes mostradas en la Figura 4.14 se puede ver la membrana nueva posee una superficie homogénea, mientras que la membrana a 65°C se comienza a ver la estructura interna de la membrana, pero mantiene la superficie de la membrana nueva, cuando se observa la membrana a 90°C la estructura interna está más expuesta en comparación a los 65°C . Esto conlleva al aumento en la rugosidad mostrada en la Figura 4.13.



Figura 4.14 a) membrana nueva; b) membrana a 65°C ; c) membrana a 90°C

Luego de exponer la membrana a 700 A/m^2 a 65°C por 24 horas se obtiene lo mostrado en la Figura 4.15, en donde se presenta el promedio de rugosidades registradas (puntos azules), el promedio de las mediciones (línea punteada en naranja) y el intervalo donde se puede encontrar el 95% de las mediciones (líneas punteadas de color amarillo y plomo), al realizar un análisis t-student se puede determinar que no existe una diferencia significativa entre las mediciones realizadas por lo que se puede concluir que en el tiempo estudiado no se presenta una variación en la rugosidad de la membrana.

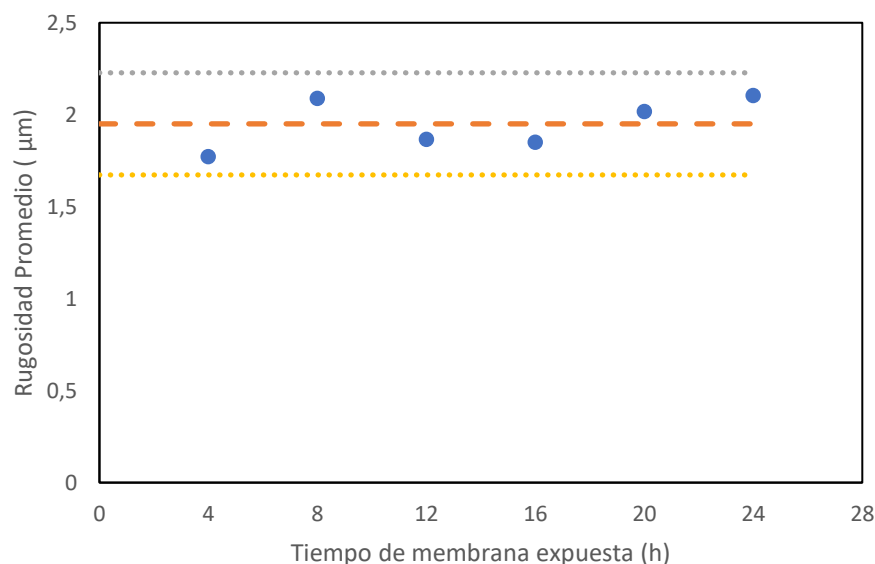


Figura 4.15 Rugosidad de membrana utilizada a 700 A/m^2 por un periodo de 24 horas.

Para el caso de la concentración en el compartimiento catódico se obtiene lo mostrado en la Figura 4.16. Con estos datos no es posible obtener una medición de la permeoselectividad de la membrana dado que se requiere la utilización de electrodos de referencian y soluciones estándar para determinar los potenciales de los electrolitos utilizados y la diferencia entre la membrana [32].

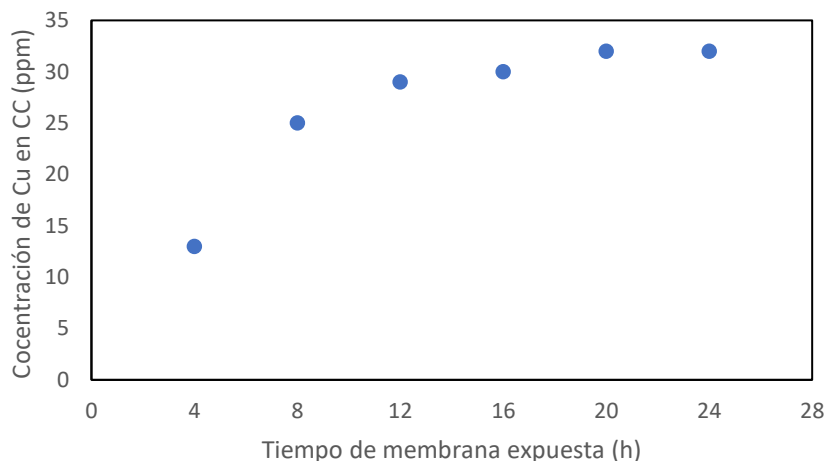


Figura 4.16 Concentracion de cobre en el compartimiento catódico para experimentos de degradacion de membranas.

En base a lo anterior se puede realizar un análisis de la velocidad de transporte del cobre, en el caso que exista una degradación de la membrana la velocidad de transporte debería ir en aumento en el tiempo dado que la degradación de la permeoselectividad dictamina que el cobre podrá ser transportado por la membrana más rápido o se verá un mayor aumento de concentración a un mismo tiempo, si se observa la Figura 4.17 en las primeras 8 horas la velocidad de transporte se mantiene constante en 0,28 gramos de cobre por hora y metro cuadrado de membrana, en base a este resultado se puede determinar que no existe una degradación de la membrana en este intervalo de tiempo, para el caso posterior a las ocho horas se ve que la velocidad de transporte disminuye, como se ha hablado con anterioridad en el cátodo existe una competencia entre las reacciones de reducción de cobre y generación de hidrógeno gaseoso, dando paso a que con una concentración de 25 ppm es posible la electro deposición de cobre en el cátodo.

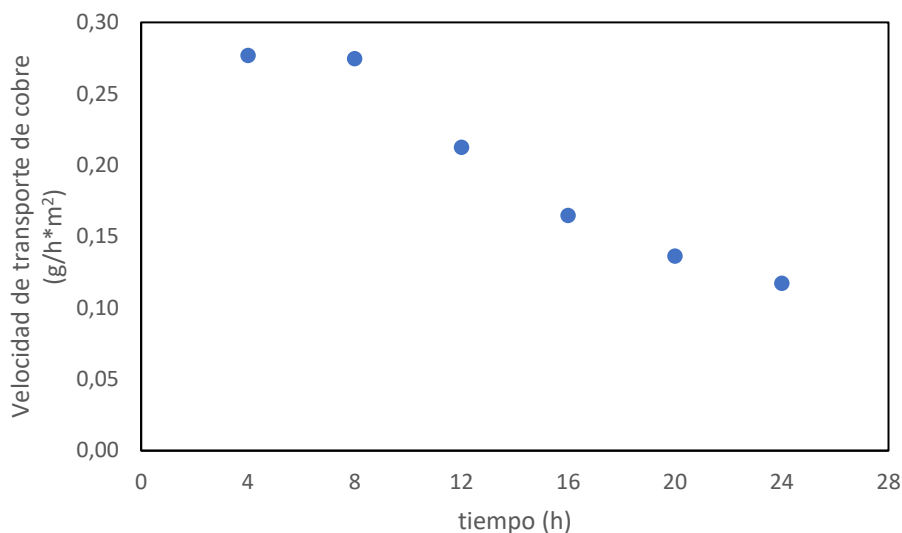


Figura 4.17 Velocidad de transporte de cobre en membrana aniónica

4.4.2. Deterioro de electrodos

Como se puede ver en la Figura 4.18 b) se puede ver que luego de utilizar el solenoide durante 4 horas a una densidad de corriente de 700 A/m^2 y luego guardarlo durante 24 horas en ácido sulfúrico se puede ver que existe una pequeña oxidación, cuando se realiza el mismo procedimiento y se guarda el solenoide en un vaso abierto al ambiente este se oxida completamente, como se menciona anteriormente existen iones cúpricos que traspasan la membrana y pueden depositarse en el solenoide, este cobre depositado se oxida rápidamente al contacto con el aire formando esta capa de óxido.

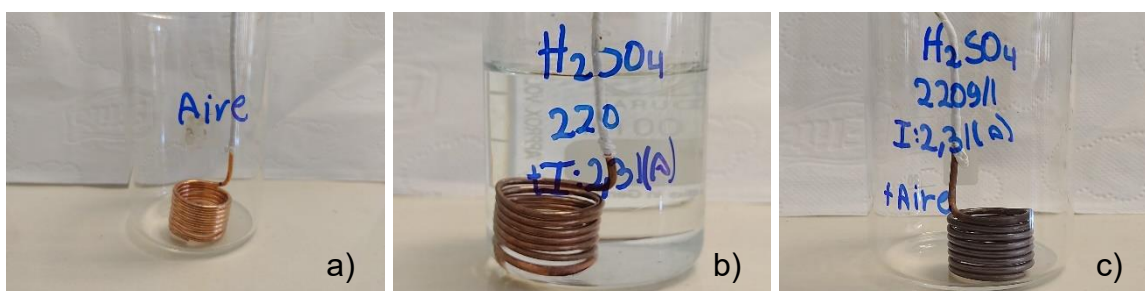


Figura 4.18 a) solenoide nuevo guardado en contacto con aire; b) solenoide utilizado guardado en ácido; c) solenoide utilizado guardado en contacto con aire.

Para obtener el cátodo en forma de solenoide recuperado se realiza una polarización del solenoide oxidado durante 5 minutos ocurriendo lo mostrado en la Figura 4.19, esta polarización trae consigo la pérdida de masa por parte de los electrodos llegando a un 2% en todos los casos.

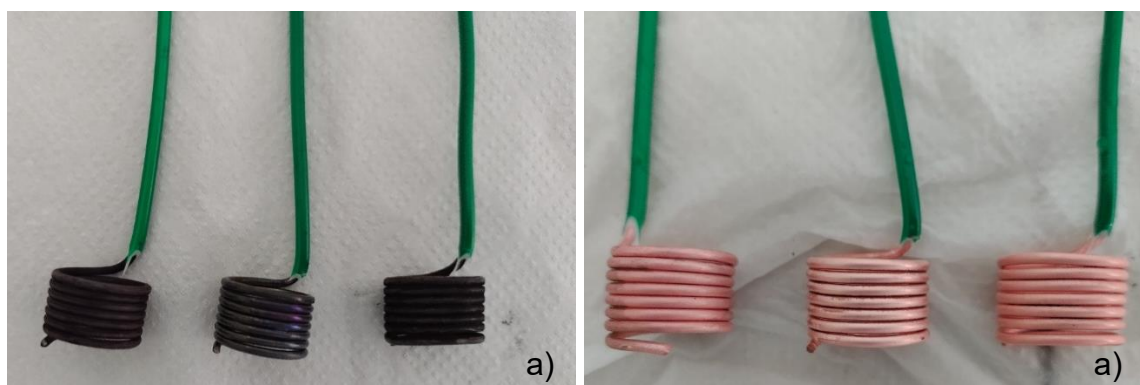


Figura 4.19 a) Cátodo en forma de solenoide oxidado antes de polarización; b) cátodo en forma de solenoide recuperado luego de polarización.

Ya con los electrodos recuperados por la polarización se realizan los experimentos respectivos de acuerdo a la Tabla 4.7, con el fin de poder comparar la eficiencia farádica y el consumo de energía del proceso al utilizar los distintos cátodos.

Tabla 4.7 Resumen de experimentos de deterioro de electrodos.

	Solenoide Nuevo	Solenoide Recuperado	Solenoide Oxidado
tiempo (h)	4	4	4
Densidad de corriente (A/m²)	700	700	700
Temperatura (°C)	55	55	55
Corriente aplicada (A)	2,31	2,31	2,31
Voltaje Promedio (V)	2,74	2,73	2,80
Eficiencia farádica de disolución de scrap %	102%	101%	102%
CEE (kWh/t scrap disuelto)	2256	2272	2324
Aumento de CEE	0%	1%	3%

Como la eficiencia farádica de disolución de scrap no está en función de la reacción catódica o el voltaje de la celda este se mantiene constante para los tres casos de estudio. Como se ha establecido anteriormente el consumo específico de energía se ve

mayoritariamente por el voltaje de celda que, a su vez, es afectado por la temperatura, la resistencia de los electrolitos, la corriente aplicada y los sobrepotenciales de los electrodos, en este último punto es donde el óxido generado en el solenoide de cobre afecta al sistema. La capa de óxido genera una barrera que dificulta el contacto entre el los electrones del solenoide y la solución ácida.

Cuando se realiza la polarización del electrodo este oxido se desprende dejando al descubierto una nueva superficie del electrodo para la generación de hidrógeno. Cuando se comparan los consumos específicos de energía entre los tres casos se puede ver un aumento del 3% cuando se utiliza un solenoide oxidado y cuando se realiza la polarización este aumento del consumo es tan solo del 1%.

4.5. Proceso continuo en nuevo diseño de celda

Se busca obtener la respuesta del nuevo diseño de celda en relación a la concentración de cobre en el compartimiento anódico, la eficiencia farádica de cobre, el consumo específico de energía del cobre, la tasa de generación de hidrógeno junto con la generación de barro anódico y el efecto joule cuando se utiliza un sistema de alimentación continua.

4.5.1. Determinación de hidrógeno generado

Durante el desarrollo de este trabajo se ha planteando la determinación del hidrógeno generado por medio de la diferencia de acidez en el compartimiento catódico, pero en el experimento con alimentación continua se espera mantener la concentración de ácido sulfúrico en el compartimiento catódico en un valor constante, lo cual dificulta el obtener una medición exacta del caudal de hidrógeno gaseoso generado en el cátodo

Es por lo anterior que se realiza el experimento donde se confina el solenoide en una probeta invertida como se muestra en la Figura 4.20, el caudal de gas es atrapado en la probeta pudiendo ser medido por diferencia de volumen desplazado en un intervalo de tiempo.

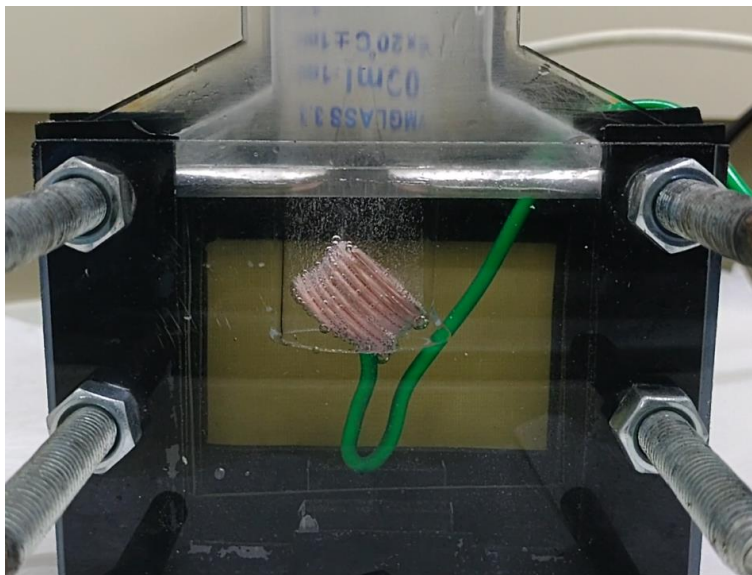


Figura 4.20 Solenoide confinado en probeta invertida.

La probeta utilizada tiene una graduación de 1 ml, por lo que luego de la medición directa se realiza una corrección realizando el supuesto que se tiene el error de la resolución de la probeta, estos resultados se muestran en la Figura 4.21 donde se observa que durante la duración del experimento el volumen de hidrógeno se mantiene constante dando un caudal promedio de 17 ml/min para la medición directa y 16 ml/min para la medición corregida.

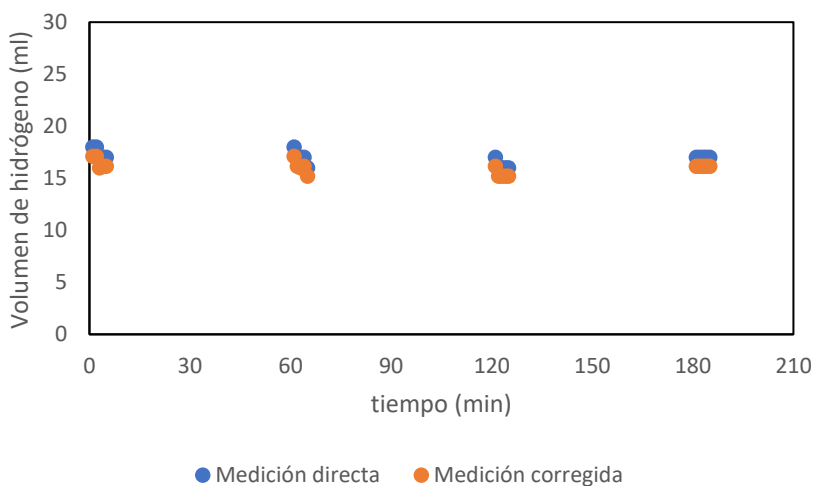


Figura 4.21 Volumen de hidrógeno generado para medición directa y corregida.

Como se determina en el apartado 4.3.1 la masa de hidrógeno generado está gobernada por la ley de Faraday y por consiguiente se puede determinar la eficiencia farádica de la generación de hidrógeno que tiene el sistema, al aplicar este concepto se obtiene los resultados mostrados en la Tabla 4.8 donde se puede ver que con una medición directa se tiene una eficiencia del 99% y para la medición corregida es de 94%

Tabla 4.8 Resultados para eficiencia farádica para hidrógeno

	Medición directa	Medición corregida
tiempo (h)	4	4
Corriente aplicada (A)	2,31	2,31
Voltaje Promedio (V)	2,73	2,73
Tasa de generación de H ₂ (ml/min)	17	16
Volumen de H ₂ generado (ml)	4056	3848
Tasa de generación de H ₂ (m ³ /t scrap disuelto)	348	330
Eficiencia farádica de hidrógeno %	99%	94%

La generación de hidrogeno convencional se realiza desde gases fósiles en donde se realizan una oxidación parcial para obtener dióxido de carbono e hidrógeno[33], este proceso tiene una eficiencia en torno al 60% y se considera que cerca del 95% del hidrógeno generado a nivel mundial es por este medio. Otro de los procesos que existe para la generación del hidrógeno es la electrólisis del agua, la cual utiliza una celda de electrodiálisis reactiva como la mostrada en la Figura 4.22, este proceso tiene una eficiencia mayor a la convencional llegando a presentar valores de 95% [34], pero con la salvedad de tener un mayor consumo de energía bordeando los 5 kWh por metro cúbico de hidrógeno en comparación a los 2 kWh por metro cúbico del proceso convencional [35].

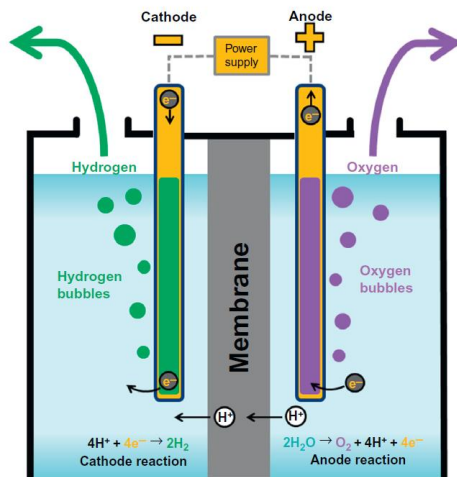


Figura 4.22 Celda de electrólisis de agua para la generación de hidrógeno.[34]

El proceso de este trabajo presenta una eficiencia cercana a la del proceso de electrólisis siendo un 94%, y a su vez se tiene un consumo de energía de 7,5 kWh por metro cúbico de hidrógeno. En este punto el consumo de energía puede mejorar al utilizar una mayor temperatura para disminuir la resistencia del electrolito y por consiguiente disminuir el voltaje de la celda.

4.5.2. Parámetros metalúrgicos del sistema en continuo

Con los datos recolectados hasta este punto se puede decir que la configuración con mejores parámetros metalúrgicos es una electrodiálisis reactiva a una temperatura cercana de 65°C con una densidad de corriente de 700 A/m². El análisis de la Figura 4.11 a) se puede determinar que el caudal de alimentación que se requiere para mantener un electrolito de 40 g/l de cobre con 180 g/l de ácido sulfúrico en el anolito es de 4,34 ml/min. Con lo anterior definido se realiza el experimento con alimentación continua en la celda mostrada en la Figura 4.23.

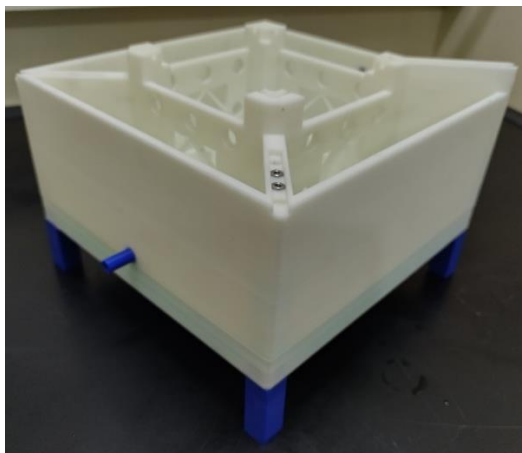


Figura 4.23 Nuevo modelo de celda para electrodiálisis reactiva

Para llevar a cabo la experimentación se usan los parámetros mostrados en la Tabla 4.9, cabe destacar que se utiliza una temperatura inicial de 60°C en vez de 65°C puesto que el sistema y los equipos con los que se está trabajando no son capaces de mantener esta temperatura de manera constante. Con esta configuración inicial junto a las muestras tomadas cada dos horas se puede ver los cambios de concentración de cobre y ácido en los compartimientos anódico y catódico respectivamente.

Tabla 4.9 Parámetros para experimentos en continuo en celda nueva

Resumen de Experimento Celda nueva	
tiempo (h)	20
Densidad de corriente (A/m ²)	700
Volumen compartimiento anódico (ml)	1600
Volumen compartimiento catódico (ml)	600
Temperatura inicial (°C)	60
Área catódica total (m ²)	0,0132
Área anódica total (m ²)	0,0132
Área de membrana total (m ²)	0,0064

Un resumen de los resultados se muestra en la Tabla 4.10, dos puntos relevantes de estos resultados es que se utiliza un voltaje la integral del voltaje para obtener el consumo específico de energía, y la temperatura es monitoreada para ver el aumento de temperatura por el efecto joule.

Tabla 4.10 Resultados de electrodiálisis en funcionamiento continuo a 60°C

Corriente aplicada (A)	9,24
Voltaje promedio (V)	2,7
Temperatura Alcanzada (°C)	62,0
Masa farádica (g)	219
Masa disuelta (g)	222,8

Generación de hidrogeno (m^3/t scrap disuelto)	330
Eficiencia farádica de cobre (%)	102%
CEE (kWh/t scrap disuelto)	2228

Cuando se muestra en la Figura 4.24 el voltaje durante el experimento en continuo se mantiene de forma constante dando como resultado un promedio de 2,7 V y un consumo específico de energía es de 2228 kWh/t de scrap disuelto, por otro lado, cuando se compara con el voltaje de la celda acrílica, que tiene un promedio de 2,4 V, existe un aumento del 13% del voltaje de celda.

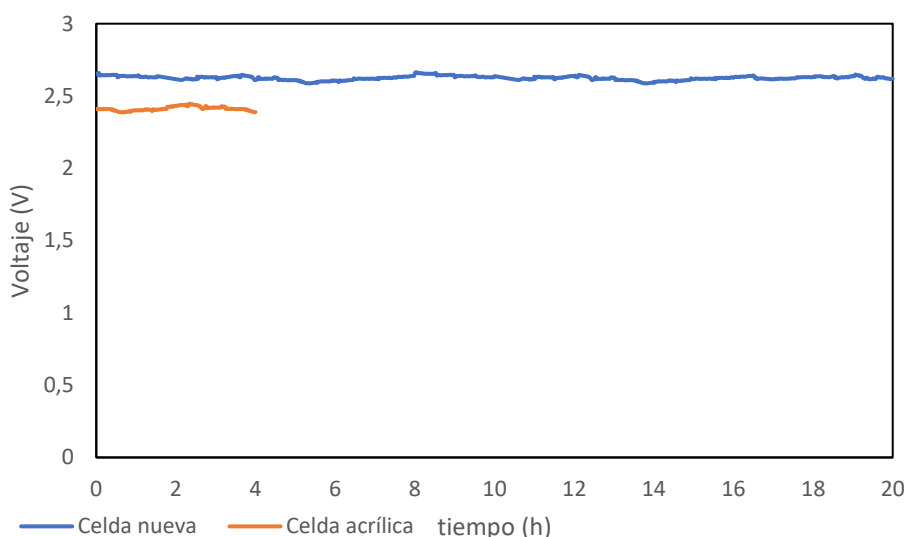


Figura 4.24 Voltajes de celda para experimento en funcionamiento en continuo a 60°C y celda acrílica a 64°C

El aumento de voltaje se puede deber a la disminución de la temperatura de trabajo y por otro lado al tipo de conexión que se realiza entre los soportes de titanio, siendo este un punto de mejora para la celda.

El inicio del experimento utiliza una concentración de 180 g/l de ácido sulfúrico en el compartimiento catódico y con el flujo de alimentación de 4,34 ml/min con una concentración de 220 g/l de ácido sulfúrico se espera que se mantenga la concentración constante, es decir, se suministra la misma cantidad de protones que se están utilizando en la generación de hidrógeno, luego de las titulaciones ácido-base para este compartimiento se obtiene lo mostrado en la Figura 4.25, como se puede ver se logra mantener la concentración constante en 182 g/l de ácido.

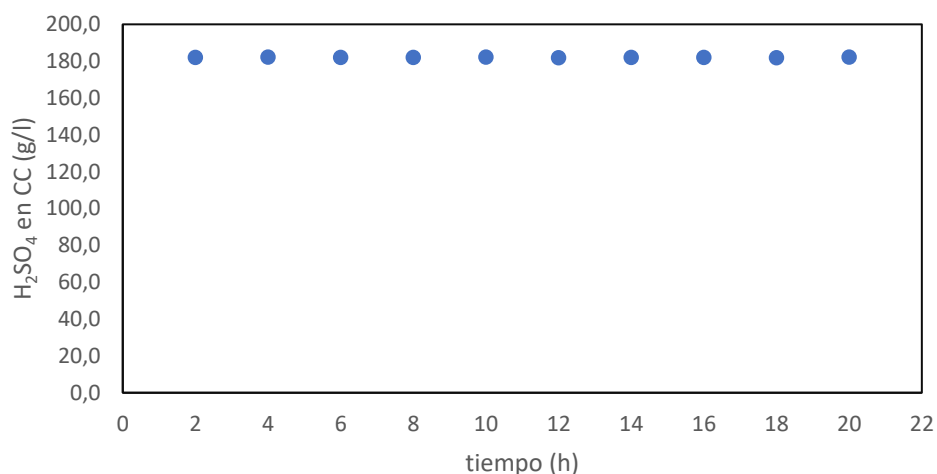


Figura 4.25 Concentración de ácido sulfúrico en compartimiento catódico para experimento en proceso continuo.

Para el caso de la concentración de cobre se realizan los análisis por espectroscopía de absorción atómica dando lo mostrado en la Figura 4.26, como se puede ver existe un aumento en la concentración de cobre aun cuando el caudal debería ser suficiente para mantener la concentración, cuando se calcula el caudal requerido para mantener los 40 g/l iniciales de cobre da como resultado que este aumento de 9 g/l en 20 horas se podría contrarrestar con un caudal de 0,3 ml/min.

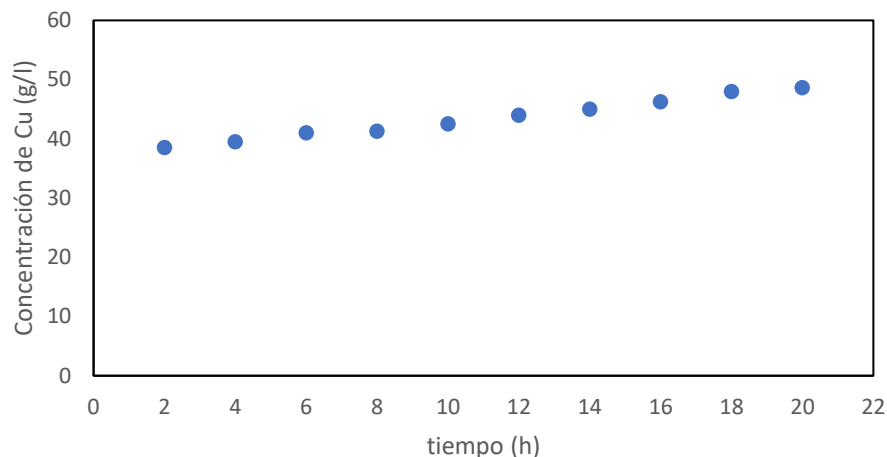


Figura 4.26 Concentración de cobre en anolito para proceso en continuo

Este caudal de 0,3 ml/min corresponden a cerca de un 7% del caudal entregado en al inicio del experimento, como se está trabajando con una bomba peristáltica el caudal se estima por el uso de una probeta, la cual trae consigo inexactitudes que pueden ser considerables cuando se trata de caudales pequeños como los usados en este trabajo.

Una recomendación es la utilización de una bomba peristáltica de bajo caudal o el aumento de las dimensiones de la celda para evitar el uso de este tipo de caudal. Junto a lo anterior puede ser que el caudal utilizado no sea capaz de homogeneizar todo el electrolito pudiendo quedar zonas con mayor concentración en la parte inferior de la celda que puede traer consigo la precipitación de cristales de sulfato de cobre.

Cuando se hace un análisis de eficiencia farádica para los distintos compartimientos que se pueden ver en la Figura 4.27, se obtiene el sistema se inclina a la disolución de scrap anódico en ciertos compartimientos.

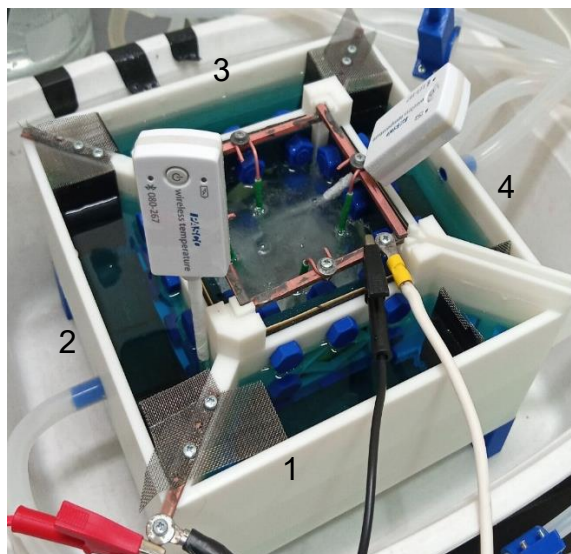


Figura 4.27 Distribución de compartimientos para nuevo modelo de celda

Como se ve en la Tabla 4.11 existe una preferencia marcada en los compartimientos, aquellos más cercanos a los contactos con la fuente de poder (1 y 2) presentan una mayor eficiencia en comparación a los más alejados (3 y 4), para contrarrestar esto se plantea el utilizar dos sistemas eléctricos separados los cuales conectarían el primer con cuarto compartimiento y por otro lado el segundo con el tercer compartimiento.

Tabla 4.11 Eficiencia farádica para los distintos compartimientos

	N° Compartimiento			
	1	2	3	4
Masa scrap inicial (g)	208,5	206,5	219,7	224,5
Masa scrap final (g)	135,6	143,6	169,6	187,6
Masa disuelta (g)	72,9	62,9	50,1	36,9
Masa farádica disuelta (g)	54,8	54,8	54,8	54,8
Eficiencia por compartimiento (%)	133%	115%	91%	67%

Para ver cómo afecta la temperatura al consumo de energía se lleva a cabo el mismo experimento, pero a temperatura ambiente dando como resultado la Figura 4.28 en donde se puede denotar que el nuevo modelo conlleva un aumento en torno al 15%, no obstante, la tendencia a disminuir el consumo al aumentar la temperatura del sistema se mantiene.

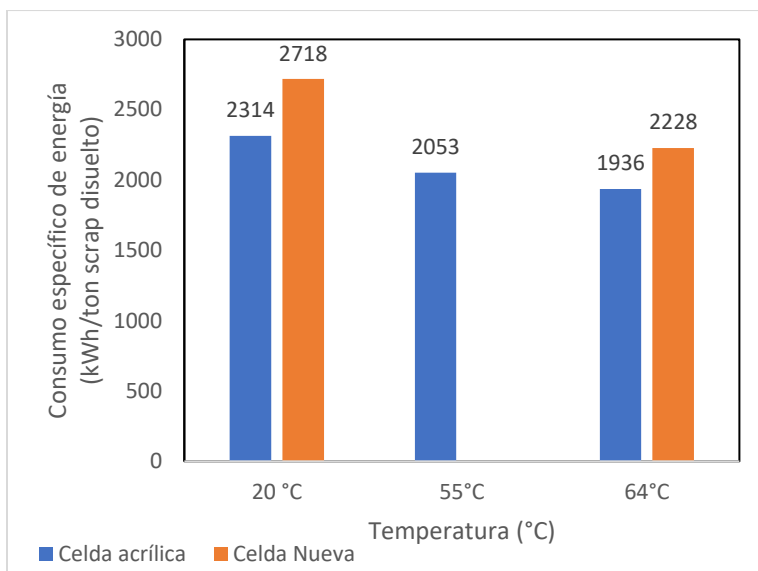


Figura 4.28 Consumo específico de energía para ambos sistemas utilizados.

Este aumento en la temperatura desde los 20 °C a los 64°C permite disminuir un 22% el consumo de energía del sistema.

Para el caso del consumo específico de energía del hidrógeno se tiene un valor de 6,1 kWh por metro cúbico de hidrogeno, disminuyendo el valor por la presencia de la temperatura y puede disminuir al mejorar los contactos del soporte de titanio.

4.5.3. Generación de barro anódico

En los experimentos llevados a cabo en la celda acrílica los tiempos son muy cortos como para poder obtener una masa de barro que pueda ser pesada fidedignamente, es por ello que no se entregan resultados de estos experimentos.

Por el contrario, en los experimentos llevados a cabo en el nuevo modelo de celda al ser experimentos largos la masa de barro es apreciable. Luego de recuperar la masa se estima que la producción es en torno a los 3,55 kg de barro por tonelada de scrap disuelto. Normalmente la producción de barro se encuentra referenciada a la masa de cobre depositado en el proceso de electrorrefinación, dando una tasa cercana a los 4 kg de barro por tonelada de cobre depositado[4]. Como se puede observar la producción estimada en este trabajo se encuentra dentro de los reportes de la industria, lo que permite extraer

la misma cantidad de este subproducto desde el proceso de electrodiálisis reactiva de scrap.

4.5.4. Efecto Joule

El efecto Joule es el aumento de temperatura de una solución por el efecto del campo eléctrico que está siendo generado entre los electrodos, para el caso de este experimento se monitorea la temperatura durante las 20 horas de experimentación dando lo mostrado en la Figura 4.29, como se observa durante las dos primeras horas existe un aumento de la temperatura y luego se mantiene constante en torno a los 62°C durante el resto del experimento.

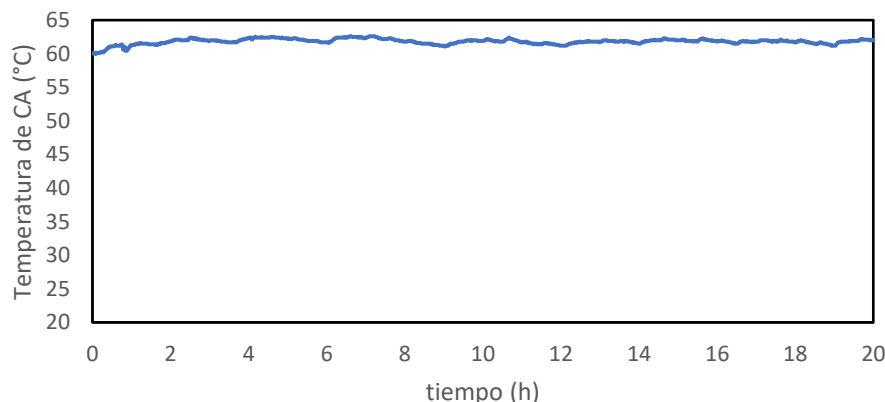


Figura 4.29 Temperatura del ánodo en experimentación continua

En base a lo anterior se puede obtener la energía entregada por el sistema para el aumento de temperatura por medio de la ecuación (2.34), para el uso de esta ecuación se requiere obtener el calor específico del electrolito, para este caso se puede aproximar como:

$$C_p = 4,06 - 10^{-3} \cdot (6,07 \cdot [Cu] + 1,7[H_2SO_4]) \quad (4.2)$$

Donde C_p es el calor específico en joules por gramo por grado Celsius; $[Cu]$ es la concentración de cobre en el electrolito en gramos por litro y $[H_2SO_4]$ es la concentración

de ácido en gramos por litro [36]. En base a lo anterior el electrolito que se está procesando posee un calor específico de $3,51 \left(\frac{J}{g^{\circ}C} \right)$.

Al calcular la energía necesaria se obtiene que para el aumento de $2^{\circ}C$ y con un caudal de $4,53 \text{ ml/min}$ se requiere entregar una energía de 38 kJ , por otro lado, se puede calcular la energía suministrada por el sistema por medio de la ecuación (2.33) dando un valor de $0,5 \text{ kWh}$ que corresponden a 1800 kJ . En base a lo anterior se puede estimar que la energía gastada en calentar el electrolito es un 2% de la energía total suministrada al sistema.

4.5.5. Impurezas en el electrolito final

Luego de completar el experimento de funcionamiento en continuo se realizan los análisis para las especies de arsénico, bismuto, hierro, plomo, zinc y plata, los resultados se muestran en la Tabla 4.12, como se ve luego de 20 horas de trabajo de la celda se llegan a concentraciones bajas, siendo la concentración de arsénico la más alta llegando a las 72 ppm .

Tabla 4.12 Concentración de impurezas en el electrolito final

<i>Concentraciones en CA</i>		
<i>Elemento</i>	<i>Concentración</i>	<i>Unidad</i>
Cu	49	g/l
As	72	PPM
Bi	9	PPM
Fe	57	PPM
Pb	5	PPM
Zn	5	PPM
Ag	<1	PPM

CAPITULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El trabajo realizado lleva a concluir que el proceso de electrodiálisis reactiva es un proceso viable para el procesamiento de scrap anódico, pudiendo obtener un electrolito con una concentración sobre los 40 g/l de cobre y con baja concentración de impurezas.

Al estudiar el proceso con una membrana de alta resistencia a la temperatura y cambios en la morfología del cátodo se estima que una temperatura de 65°C con una densidad de corriente de 700 A/m² para un cátodo en forma de solenoide, entrega la mejor combinación de disolución de scrap y generación de hidrogeno. En el caso de la disolución de scrap se tiene un consumo de energía de 1870 kWh por tonelada de scrap disuelto con una eficiencia farádica de 107% por la presencia de óxidos en el scrap. Y para la generación de hidrogeno se ha estimado tasas de 330 m³ por tonelada de scrap disuelto.

Las membranas utilizadas pueden ser utilizadas a 65°C sin presentar degradación o disminución de la permeoselectividad, a su vez, existe un traspaso de iones cúpricos desde el compartimiento anódico al catódico llegando a concentraciones de 30 ppm.

En las pruebas de reutilización de los electrodos en forma de solenoide se concluye que al utilizar los cátodos en forma oxidada existe un aumento del 3% en el consumo específico de energía, mientras que al invertir la polaridad para desprender la capa de óxidos generados se puede disminuir este consumo dando como resultado un aumento del 1% en comparación a un cátodo nuevo.

Cuando se lleva a cabo el proceso de electrodiálisis en continuo para el diseño de celda de cuatro compartimientos se concluye que existe un aumento del 15% del consumo de energía en comparación a la celda de un compartimiento llegando a valores de 2228 kWh por tonelada de scrap disuelto, la eficiencia farádica del proceso queda por sobre el 100%.

La configuración utilizada en la celda de cuatro compartimientos presenta una disolución de scrap referente en los compartimientos cercanos a la conexión de corriente y zonas donde se dificultaría la homogeneización del anolito, es por ello que se recomienda un

rediseño de la celda que contemple la utilización de dos sistemas eléctricos separados para homogeneizar la disolución de scrap anódico junto con dos sistemas de bombeo entre compartimientos adyacentes para aumentar la circulación del electrolito.

En base a los productos finales se concluye que el proceso de disolución en continuo permite obtener un electrolito de alta concentración de cobre llegando a 49 g/l con 182 g/l de ácido sulfúrico y una baja concentración de impurezas siendo el arsénico el mayor con 70 ppm, a su vez se tiene una tasa de generación de hidrógeno de 330 m³ por tonelada de scrap disuelto, en cual corresponde a una eficiencia farádica de hidrógeno del 94% y un consumo de energía de 6,1 kWh por metro cúbico de hidrógeno.

CAPITULO 6. REFERENCIAS

- [1] W. G. Davenport, M. King, y M. Schledinger, *Extractive Metallurgy of Copper*, Fourth. Elsevier Science Ltd., 2002.
- [2] CODELCO CHILE, *Reporte de Sustentabilidad 2021*. 2022. Accedido: 25 de enero de 2023. [En línea]. Disponible en: https://www.codelco.com/prontus_codelco/site/docs/20220429/20220429131137/r eporte_sustentabilidad_codelco_2021.pdf
- [3] G. Cifuentes, C. Vargas, y J. Simpson, “Análisis de las principales variables de proceso que influyen en el rechazo de los cátodos durante el electrorrefino del cobre”, *Revista de Metalurgia (Madrid)*, vol. 45, nº 3, pp. 228–236, may 2009, doi: 10.3989/revmetalm.0729.
- [4] Codelco, “Memoria Integrada 2022”, 2022.
- [5] R. W. Baker, *Membrane technology and applications*, Second Edition. Menlo Park: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [6] S. Cortes y J. P. Ibáñez, “Evaluación preliminar de la electro diálisis reactiva (EDR) para la disolución de scrap anódico”, oct. 2016.
- [7] C. Tolosa, “Diseño de celda de electrodiálisis reactiva para la obtención de un electrolito rico de cobre a partir de scrap anódico”, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, 2018.
- [8] G. Cornejo Ramírez, “Evaluación de electrodiálisis reactiva continua para la disolución de scrap anódico”, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, 2021.
- [9] J. O. Bockris y A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Second Edition., vol. Volume 1. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.

- [10] C. Gómez, R. González, y R. Viruela, “Conductividad de las soluciones electrolíticas”. Universidad de Valencia, 2009.
- [11] J. O. M. Bockris, A. K. N. Reddy, y M. Gamboa-Aldeco, *Modern Electrochemistry*, vol. Volume 2A. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [12] Codelco Educa, “ELECTROREFINACIÓN ‘Ánodos y cátodos se encuentran’”, 2018.
- [13] J. P. Ibañez, “Electrorefinación”. Valparaíso, 2020.
- [14] S. Jafari *et al.*, “Effect of typical impurities for the formation of floating slimes in copper electrorefining”, *Int J Miner Process*, vol. 168, pp. 109–115, nov. 2017, doi: 10.1016/j.minpro.2017.09.016.
- [15] M. E. Schlesinger, K. C. Sole, W. G. (William G. Davenport, G. R. F. Alvear. Flores, W. G. (William G. Davenport, y ProQuest (Firm), *Extractive metallurgy of copper*, Sixth Edition. 2021.
- [16] Departamento de Ingeniería Metalúrgica, “Metalurgia del Cobre”, Universidad de Santiago de Chile, 2020.
- [17] N. I. Fernández Quiroga, “Estudio electroquímico de la formación de nódulos en cátodos de electro-refinación mediante el uso de la técnica cronopotenciometría”, Universidad Técnica Federico Santa María, Valparaíso, 2019. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/11673/47331>
- [18] R. Schrebler Arratia, “Electrodeposición de cobre sobre cátodos permanentes”, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Valparaíso, 2007.
- [19] G. Cifuentes, J. Hernández, y N. Guajardo, “Recovering Scrap Anode Copper Using Reactive Electrodialysis”, *Am J Analyt Chem*, vol. 05, n° 15, pp. 1020–1027, 2014, doi: 10.4236/ajac.2014.515108.
- [20] C. Olmos, “Análisis conceptual del negocio minero del cobre”, nov. 2014.

- [21] P. Arancibia, “Tratamiento de barros anódicos: La planta de metales nobles”, 2015.
- [22] C. M. Cortes Egaña, “Evaluación del negocio del barro anódico en Codelco”, 2009.
- [23] “Leccion 15 Principios de Voltametría”.
- [24] T. Xu, “Ion exchange membranes: State of their development and perspective”, *Journal of Membrane Science*, vol. 263, n° 1–2. pp. 1–29, 15 de octubre de 2005. doi: 10.1016/j.memsci.2005.05.002.
- [25] J. M. Casas, F. Alvarez, y L. Cifuentes, “Aqueous speciation of sulfuric acid-cupric sulfate solutions”, *Chem Eng Sci*, vol. 55, n° 2000, pp. 6223–6234, 2000.
- [26] R. Rautenbach, “Water, 5. Treatment by Membrane Separation Processes”, en *Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. doi: 10.1002/14356007.o28_o16.
- [27] J. J. Krol, *Monopolar and bipolar ion exchange membranes: mass transport limitations*. s.n.], 1997.
- [28] L. M. Torres Rodríguez, A. Montes Rojas, G. Vázquez Rodríguez, y E. Pérez Díaz, “Uso de curvas de polarización para entender el transporte de iones a través de una membrana de intercambio iónico”, *Educación Química*, vol. 30, n° 4, p. 6, oct. 2019, doi: 10.22201/fq.18708404e.2019.4.67333.
- [29] T. N. Narasimhan, “Ohm’s Law, Fick’s Law, Joule’s Law and ground water flow”, feb. 1999.
- [30] M. Najminoori, A. Mohebbi, K. Afrooz, y B. G. Arabi, “The effect of magnetic field and operating parameters on cathodic copper winning in electrowinning process”, *Chem Eng Sci*, vol. 199, pp. 1–19, may 2019, doi: 10.1016/j.ces.2018.12.061.
- [31] A. Krause, M. Uhlemann, A. Gebert, y L. Schultz, “The effect of magnetic fields on the electrodeposition of cobalt”, *Electrochim Acta*, vol. 49, n° 24, pp. 4127–4134, sep. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.04.006.

- [32] T. Xu y K. Hu, “A simple determination of counter-ionic permselectivity in an ion exchange membrane from bi-ionic membrane potential measurements: Permselectivity of anionic species in a novel anion exchange membrane”, *Sep Purif Technol*, vol. 40, n° 3, pp. 231–236, dic. 2004, doi: 10.1016/j.seppur.2004.03.002.
- [33] M. H. McCay y S. Shafiee, “Hydrogen: An energy carrier”, en *Future Energy: Improved, Sustainable and Clean Options for Our Planet*, Elsevier, 2020, pp. 475–493. doi: 10.1016/B978-0-08-102886-5.00022-0.
- [34] P. Breeze, “Hydrogen Energy Storage”, en *Power System Energy Storage Technologies*, Elsevier, 2018, pp. 69–77. doi: 10.1016/b978-0-12-812902-9.00008-0.
- [35] D. L. Stojić, M. P. Marčeta, S. P. Sovilj, y Š. S. Miljanić, “Hydrogen generation from water electrolysis - Possibilities of energy saving”, en *Journal of Power Sources*, Elsevier, may 2003, pp. 315–319. doi: 10.1016/S0378-7753(03)00077-6.
- [36] D. C. Price y W. G. Davenport, “Physico-Chemical Properties of Copper Electrorefining and Electrowinning Electrolytes”, 1981.

CAPITULO 7. ANEXOS

7.1. Información adicional de la membrana aniónica AMI-7001S

Tabla 7.1 Ficha técnica membrana aniónica AMI-7001S

Technical Specification	AXM-100S (AMI-7001S)
	Single Sheet
Functionality	Strong Base Anion Exchange Membrane
Polymer Structure	Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene
Functional Group	Quaternary Ammonium
Ionic Form as Shipped	Chloride
Color	Off-White/Beige
Standard Size	
US	48in x 120in
Metric	1.22m x 3.05m
Standard Thickness	
(mils)	18±1
(mm)	0.45±0.025
Electrical Resistance (Ohm.cm ²)	
0.5 mol/L NaCl	<40
Maximum Current Density (Ampere/m ²)	<500
Permselectivity (%)	
0.1 mol KCl/kg / 0.5 mol KCl/kg	90
Total Exchange Capacity (meq/g)	1.3±0.1
Water Permeability	
(ml/hr/ft ²) @5psi	<3
Mullen Burst Test strength (psi)	>80
Thermal Stability (°C)	90
Chemical Stability Range (pH)	1-10
Preconditioning Procedure	Immerse the membrane in either the application solution or a 5% NaCl solution for 12 hours to allow for membrane hydration and expansion.
Storage	Store at room temperature and low humidity in sealed air tight container. Storage period not to exceed one year.

Evaluación de parámetros metalúrgicos en la disolución de scrap anódico y generación de hidrógeno en una celda de electrodiálisis reactiva

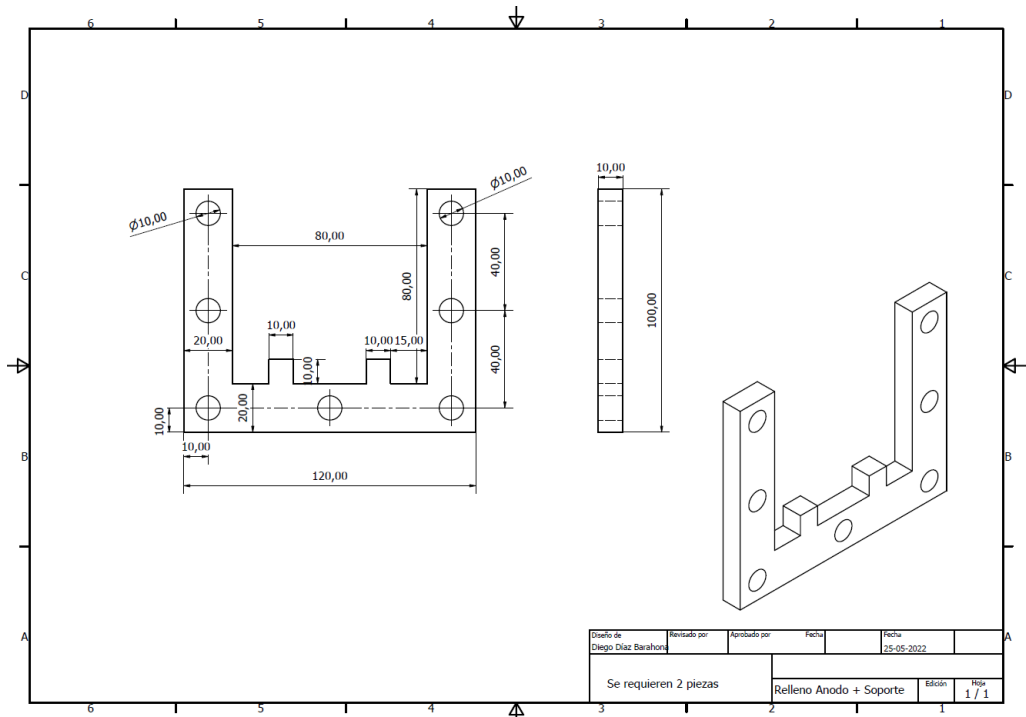


Figura 7.3 Sección de compartimiento anódico para celda acrílica.

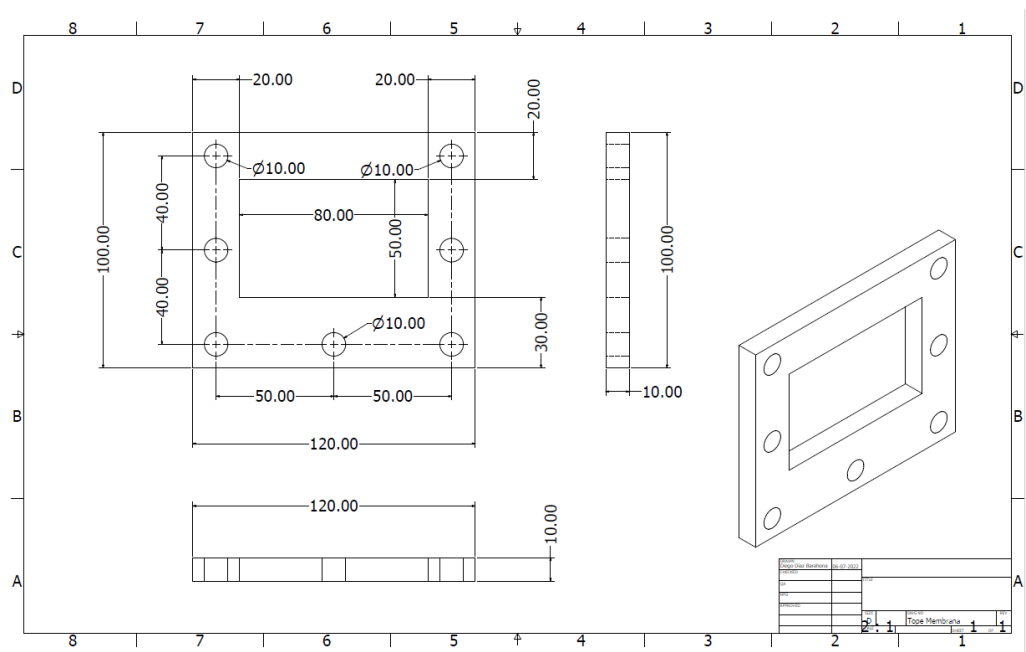


Figura 7.4 Pared de membranas para celda acrílica.

7.3. Fabricación de celda nueva para electrodiálisis reactiva.

El proceso de fabricación de la celda consta de la utilización de una impresora 3D modelo Creality CR6-SE, con esta impresora se utiliza plástico ABS+ el cual permite trabajar a temperaturas cercanas a los 75°C sin sufrir deformaciones y a su vez es resistente al ácido sulfúrico. Este tipo de plástico tiene la desventaja que se debe controlar de mejor manera el proceso de impresión puesto que sufre de contracciones agresivas en las temperaturas de transición vítrea.

Esta característica obliga que se debe utilizar un cierre que permite mantener la temperatura del ambiente en torno a los 60°C mientras la impresora está en funcionamiento, en el caso de este trabajo se fabricó un cierre de poliestireno expandido como se muestra en la Figura 7.5 que tiene un sensor de temperatura en la parte superior para monitorear la temperatura interna.



Figura 7.5 Cierre de poliestireno expandido para impresora 3D.

El diseño del cuerpo principal y los soportes de las membranas se pueden ver en las Figura 7.6 y Figura 7.7 respectivamente, con estos diseños se pasa a un software Slicer para comunicar la información del diseño a la impresora 3D, en el caso de esta

investigación se utiliza Ultimaker Cura 5.2.1, con las variables por defecto para ABS y la impresora, cambiando las variables de la Tabla 7.2

Tabla 7.2 Variables modificadas en Slicer Ultimaker Cura 5.2.1.

Variable	Valor	Unidad
Wall Thickness	2,5	mm
Top/Bottom Thickness	2	mm
Infill Density	25	%
Infill Pattern	Cubic	-
Printing Temperature	230	°C
Bed Temperature	105	°C
Fan speed	0	%
Generate Support	Yes	-

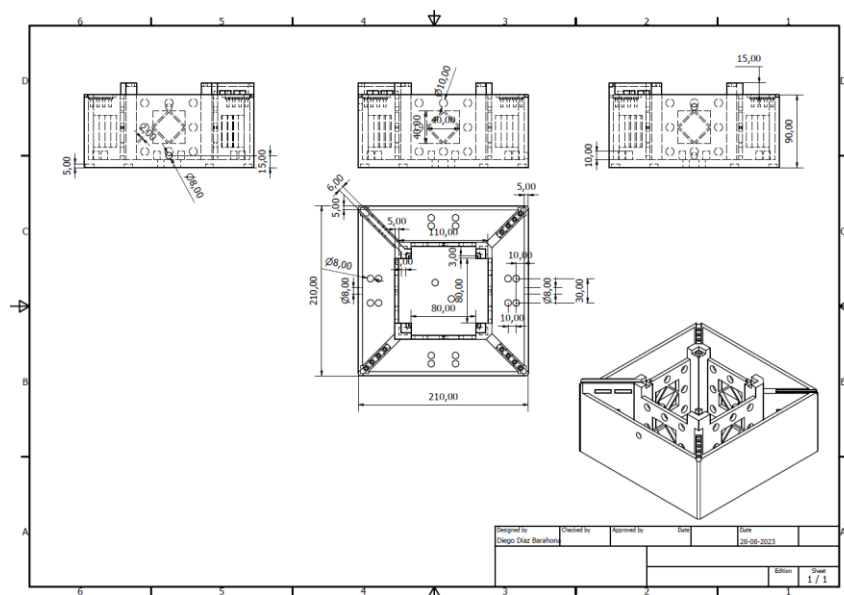


Figura 7.6 Diseño de cuerpo principal para celda nueva.

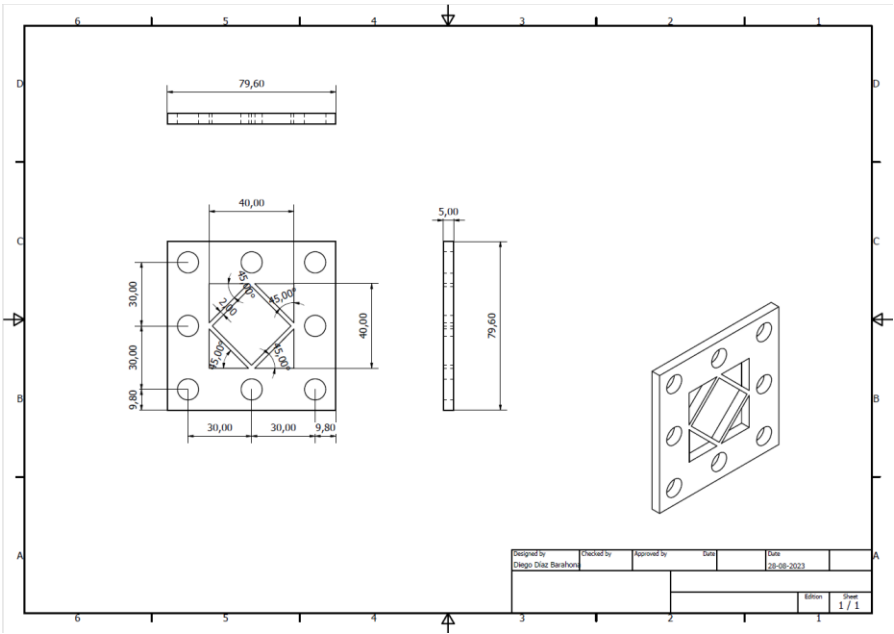


Figura 7.7 Diseño de soporte de membranas para nueva celda.

7.4. Enlaces para videos de creación de burbujas

Tabla 7.3 Enlaces para videos de formación de burbujas en distintas formas de cátodo

Experimento	Enlace
Tubo liso 400 A/m2	https://youtu.be/f7dq2t6-_58
Tubo liso 700 A/m2	https://youtu.be/kkTUJLvyjQU
Tubo perforado 400 A/m2	https://youtu.be/56P376UD8TQ
Espiral Plano 400 A/m2	https://youtu.be/DE38-lkm8ZE
Espiral Plano 700 A/m2	https://youtu.be/BLdbMQPWfbl
Placa Perforada 400 A/m2	https://youtu.be/cPK6mVNmXR4
Placa Perforada 700 A/m2	https://youtu.be/79gQ3hfHVoM
Solenoides 400 A/m2	https://youtu.be/FJWDBX1IpYU
Solenoides 700 A/m2	https://youtu.be/7oA4KPSnQaM
Triplicado (a)	https://youtu.be/KYp8sRVCBOE
Triplicado (b)	https://youtu.be/B4MA4gN6WxQ
Triplicado (c)	https://youtu.be/6uh6gllhMy4