

EFFECTO DEL ION Al^{3+} EN EL PROCESO DE ELECTROOBTENCION
DE COBRE

C. Hecker, A. Pagliero - U. de Concepción, Chile

Generalidades

Debido a la complejidad de los minerales oxidados de cobre por lo general, muchas son las impurezas que pasan a solución durante la lixiviación, como por ejemplo: Fe^{3+} , Fe^{2+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , etc.

La presencia de dichas especies dificulta al proceso de Electroobtención haciéndose necesario muchas veces pasar la solución por etapas previas de purificación como por ejemplo:

- proceso de decloruración
- disminución de los contenidos de Fe^{3+}

Se ha observado que la presencia de Al^{3+} incide negativamente en los consumos de energía, y rendimiento farádico del proceso de Electroobtención de Cobre. Un incremento de iones aluminio en la solución provoca un aumento en el consumo unitario de energía como también en la calidad del depósito, específicamente en lo que respecta a su adherencia y tamaño de grano.

Este trabajo tiene como objetivo interpretar físicamente el efecto del ion Aluminio como causal de mala adherencia en los depósitos de cobre y también del aumento en los consumos de energía en el proceso de Electroobtención de Cu.

En el estudio del mecanismo de reducción de cobre ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾ en medio ácido, se ha demostrado la importancia del transporte de masa al electrodo, como una etapa del esquema de reacción que lo caracteriza. Esto impone a potenciales elevados, la existencia de una corriente límite de difusión. Esta corriente límite es constante a una temperatura dada, si la concentración en cobre es fija. Sin embargo, su valor se ve afectado si la difusividad del ion principal disminuye.

En efecto, se sabe que la variación de la concentración de especies electroactivas está dada por la segunda ley de Fick ⁽⁴⁾, si la difusión es el único medio de transporte en solución.

El flujo de las especies electroactivas a la distancia x del electrodo está dado por la primera ley de Fick.

Una aproximación suficiente se obtiene admitiendo que la difusión de la especie electroactiva se efectúa en una capa de espesor constante " δ " llamada capa de Nernst.

En el caso de un electrodo de disco rotatorio, Levich ha demostrado que la superficie del electrodo es uniformemente accesible a los iones de la solución. La capa de Nernst constituye una buena aproximación de la capa de difusión de Levich⁽⁴⁾.

$$\delta = 1.61 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \left(\frac{\nu}{\Omega} \right)^{1/2} \quad (1)$$

se demuestra entonces que la corriente límite de difusión varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de rotación del disco y la pendiente de la respuesta obtenida, es función del coeficiente de Difusión (ec. 2).

$$|I_{\infty}| = 0.62 n F S C u_o^{2+} D^{2/3} \nu^{1/6} \Omega^{1/2} \quad (2)$$

$$|I_{\infty}| = n F S \frac{D}{\delta} C u_o^{2+} \quad (3)$$

- n = N° equivalentes (eq/mol)
 F = cte de Faraday (cb/eq)
 S = Superficie real del electrodo de trabajo (cm²)
 $C u_o^{2+}$ = Concentración en el seno de la solución (mol cm⁻³)
 D = Coeficiente de difusión (cm² s⁻¹)
 ν = viscosidad cinemática (cm² s⁻¹)
 I_{∞} = corriente límite de difusión (Amp)
 Ω = velocidad de rotación del electrodo (S⁻¹)

La ecuación (3) demuestra la proporcionalidad entre la corriente límite de difusión y la difusividad de la especie correspondiente.

El estudio experimental en régimen estacionario nos permite determinar las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación del electrodo y a partir del criterio de Levich, la información directa de la cte. difusiva $C u^{2+}$, en soluciones con y sin impurezas.

Un segundo efecto de importancia se hace necesario estudiar, al trabajar con niveles elevados de Al^{3+} respecto a sus similares en ausencia de esta impureza. Un aumento de la viscosidad del medio trae como consecuencia un aumento en los consumos de energía. La variación de la tensión catódica en función de la concentración de Al^{3+} es un buen índice del estudio de los consumos de energía por concepto de esta impureza.

Parte Experimental

Para estudiar el efecto del Al^{3+} en los consumos de energía, se implementó un set de experiencias de electroobtención de larga duración, a partir de soluciones artificiales de $CuSO_4 \cdot (5 \times 10^{-3} M)$ con adiciones sucesivas

de $Al_2(SO_4)_3$ a los niveles requeridos. Se trabajó en régimen Intensiostático con control de temperatura, recirculación y homogenización de la solución. Las condiciones de operación se resumen en Tabla 1.

Cu_0	= 25 (gpl)	- Fuente de poder controlada
H_2SO_4	= 25 (gpl)	- celda de electrólisis
T	= 25 °C	- 2 cátodos ($S_T=200 \text{ cm}^2$)
Al^{3+}	= 0,2,4,6 8 (gpl)	- 3 ánodos ($S_T = 200 \text{ cm}^2$)
i	= 140 (Am^{-2})	- bomba de recirculación
$t_{\text{electrólisis}}$	= 20 hrs.	-V _{electrolito} = 2.0 lts.

Tabla 1. Condiciones de operación y equipos. Experiencias de electroobtención de cobre.

Para la determinación del coeficiente de difusión del ion cúprico, se trazaron las curvas de polarización en régimen estacionario, a potencial controlado, del sistema Cu^{2+}/Cu en medio ácido, en presencia y ausencia del ion Al^{3+} como se indica en las condiciones de operación Tabla 2. Se empleó la técnica del disco rotatorio, trazándose la respuesta en corriente ante una excitación en tensión $i = f(e)$ a diferentes velocidades de rotación del disco.

$CuSO_4$	= $5 \times 10^{-3}M$	-BiPotenciostato Tacussel tipo BIDAP-B ₂
pH	= 3.3	-Electrodo Disco rotatorio Tacussel
T	= 25 °C	-Celda de electrólisis tipo RM-04
Al^{3+}	= 0 y 1 gpl	-disco de cobre $\phi = 2$ (mm).

Tabla 2. Condiciones de operación y equipos. Estudio en régimen estacionario $i = f(e)$.

Resultados

Las medidas de la tensión catódica se muestran en la Fig. 1 para los diferentes niveles de Al^{3+} estudiados. La Tabla 3 resume los valores de la densidad en corriente límite en función de la velocidad de rotación del disco (Figuras 2 y 3).

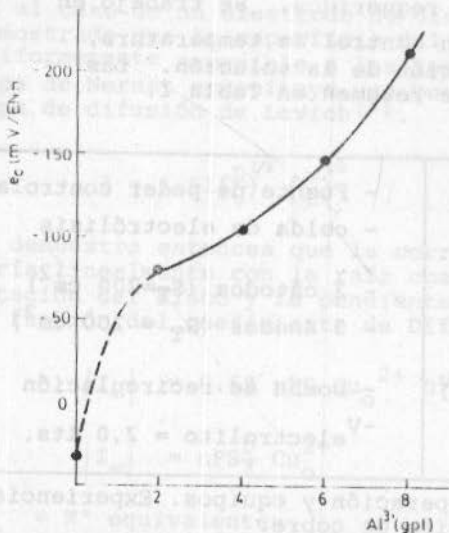
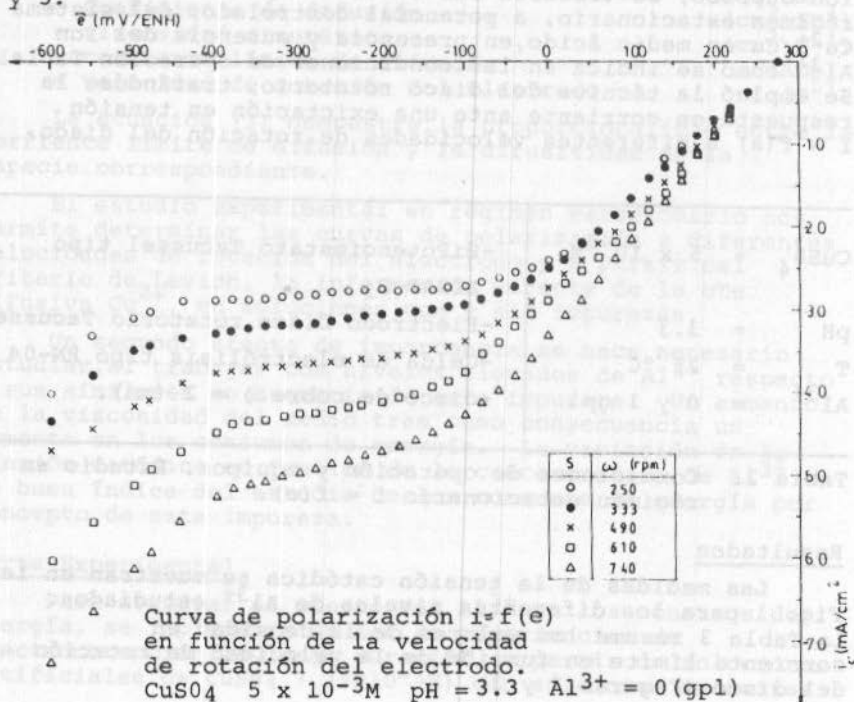


FIG. 1.

Variación de e_c en función del contenido de Al^{3+} en solución. Exp. de E-0 de larga duración.

$i = 140 \text{ Am}^{-2}$
 $Cu_O = 25 \text{ gpl}$
 $H_2SO_4 = 25 \text{ gpl}$
 $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

Las curvas de polarización obtenidas en reg. estacionario para el sistema Cu^{2+}/Cu en medio ácido se presentan en Fig. 2 y 3.



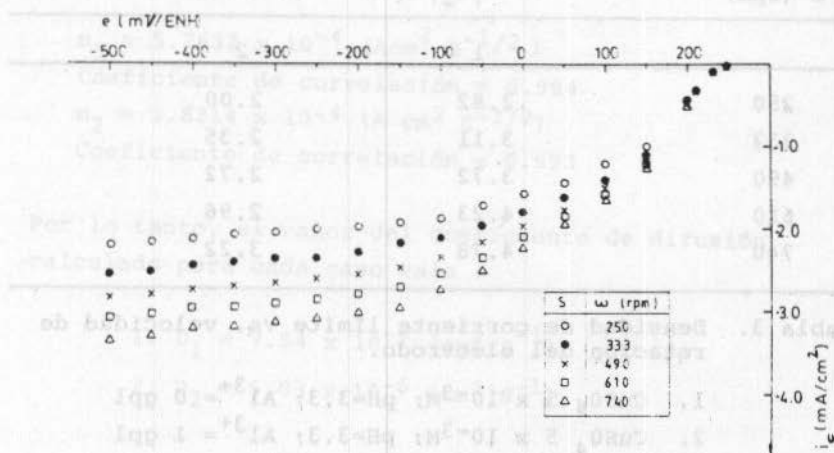


FIG. 3 Curva de polarización $i=f(e)$ en función de la velocidad de rotación del electrodo CuSO_4 $5 \times 10^{-3} \text{M}$; $\text{pH}=3.3$; $\text{Al}^{3+} = 1 \text{ gpl}$

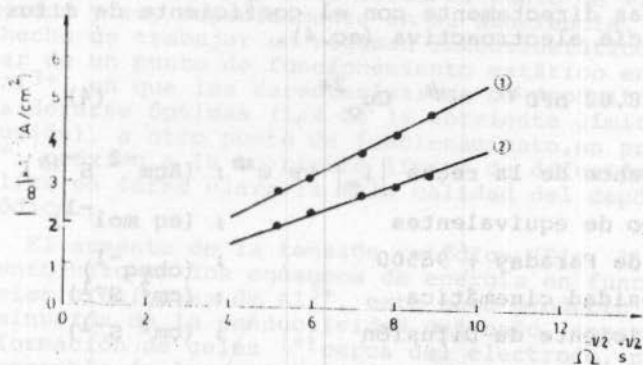


FIG. 4 Verificación del criterio de Levich
 1. $5 \times 10^{-3} \text{ M CuSO}_4$; $\text{pH}=3.3$; $\text{Al}^{3+} = 0 \text{ gpl}$
 2. $5 \times 10^{-3} \text{ M CuSO}_4$; $\text{pH}=3.3$; $\text{Al}^{3+} = 1 \text{ gpl}$

Tabla 3

ω (rpm)	$ i_{\infty} \times 10^{-3}$ (A cm ⁻²)	
	1	2
250	2.82	2.00
333	3.11	2.35
490	3.72	2.72
610	4.23	2.96
740	4.78	3.22

Tabla 3. Densidad de corriente límite vs. velocidad de rotación del electrodo.

1. CuSO₄ 5 x 10⁻³M; pH=3.3; Al³⁺ = 0 gpl
2. CuSO₄ 5 x 10⁻³M; pH=3.3; Al³⁺ = 1 gpl

Cálculo de D_{Cu²⁺}

A partir de la Fig. 4, en que se verifica el criterio de Levich, las pendientes m₁ y m₂ están relacionadas directamente con el coeficiente de difusión de la especie electroactiva (ec.4).

$$m_i = 0.62 nFD^{2/3} \nu^{1/6} \text{Cu}_O^{2+} \quad (4)$$

m_i = pendiente de la recta $|i_{\infty}|$ vs $\omega^{1/2}$: (Acm⁻² S^{-1/2})

n = número de equivalentes ; (eq mol⁻¹)

F = cte. de Faraday ; 96500 ; (cbeq⁻¹)

ν = viscosidad cinemática : (cm² S⁻¹)

D = coeficiente de Difusión : (cm² S⁻¹)

$|\text{Cu}^{2+}_O|$ = Concentración a(x = ∞): 5x10⁻⁶ (mol cm⁻³)

$$v_1^* = 6.969 \times 10^{-3} \text{ (cm}^2/\text{S}^{-1}\text{)}$$

$$v_2^* = 9.251 \times 10^{-3} \text{ (cm}^2 \text{ S}^{-1}\text{)}$$

$$m_1 = 5.2632 \times 10^{-4} \text{ (Acm}^2 \text{ S}^{-1/2}\text{)}$$

Coefficiente de correlación = 0.994

$$m_2 = 3.8314 \times 10^{-4} \text{ (A cm}^2 \text{ S}^{-1/2}\text{)}$$

Coefficiente de correlación = 0.993

Por lo tanto, el valor del coeficiente de difusión calculado para cada caso vale :

$$1. D_1 = 7.54 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2 \text{ S}^{-1}\text{)}$$

$$2. D_2 = 5.03 \times 10^{-6} \text{ (cm}^2 \text{ S}^{-1}\text{)}$$

De los resultados obtenidos se observa una clara disminución del coeficiente de difusión de la especie electroactiva principal como producto de la existencia del ion Al^{3+} en solución. Esto verifica categóricamente la mala calidad de depósito catódico que se obtiene en presencia de esta impureza desde el punto de vista, tamaño de grano y muy especialmente en su adherencia. En efecto, el hecho de trabajar en régimen intensiostático implica pasar de un punto de funcionamiento estático en ausencia de Al^{3+} , en que las características de depósito pueden considerarse óptimas (1/4 de la corriente límite de difusión), a otro punto de funcionamiento, en presencia de Al^{3+} , próximo a la corriente límite de difusión, lo que explica en forma clara la mala calidad del depósito catódico.

El aumento de la tensión catódica (Fig. 1) refleja el aumento neto en los consumos de energía en función de los niveles crecientes de Al^{3+} , esto como producto de una disminución de la conductividad del baño, consecuencia de la formación de geles (6) cerca del electrodo, principal responsable de la sobretensión observada.

* Valores calculados a partir de la relación de Poiseuille: v_i (cp) y ρ_i (gr cm^{-3}) se determinaron experimentalmente.

(1) solución CuSO_4 $5 \times 10^{-3}\text{M}$; pH = 3.3; $\text{Al}^{3+} = 0$ gpl

(2) solución CuSO_4 $5 \times 10^{-3}\text{M}$; pH = 3.3; $\text{Al}^{3+} = 1$ gpl

Bibliografía

1. J.A.Harrison y P.J. Stronach
J. of the Electroanal. Chem.72 (1976) p.239.
2. J. O'M Bockris y H. Kita
J. Electrochem. Society 109(1962) p. 928
3. C. León
Tesis M. Sc.
DIMET - U. de Concepción (1981).
4. G. Levich
Physicochemical Hydrodynamics - Prentice Hall (1962)
5. C. Hecker, A. Pagliero, F. Vergara
Comunicación Tercer Congreso de Ingeniería de Minas,
Chile, Octubre (1982).
6. P. Noual
Tesis D.I.
Grenoble, Francia (1975)