

Universidad de Huelva

Departamento de Química “Profesor José Carlos Vílchez
Martín”



Estudio del efecto de la composición química de los ánodos en el equilibrio del electrolito usado en el refinado de cobre de Atlantic Copper

Memoria para optar al grado de doctor
presentada por:

Agustín Morales Aragón

Fecha de lectura: 1 de septiembre de 2024

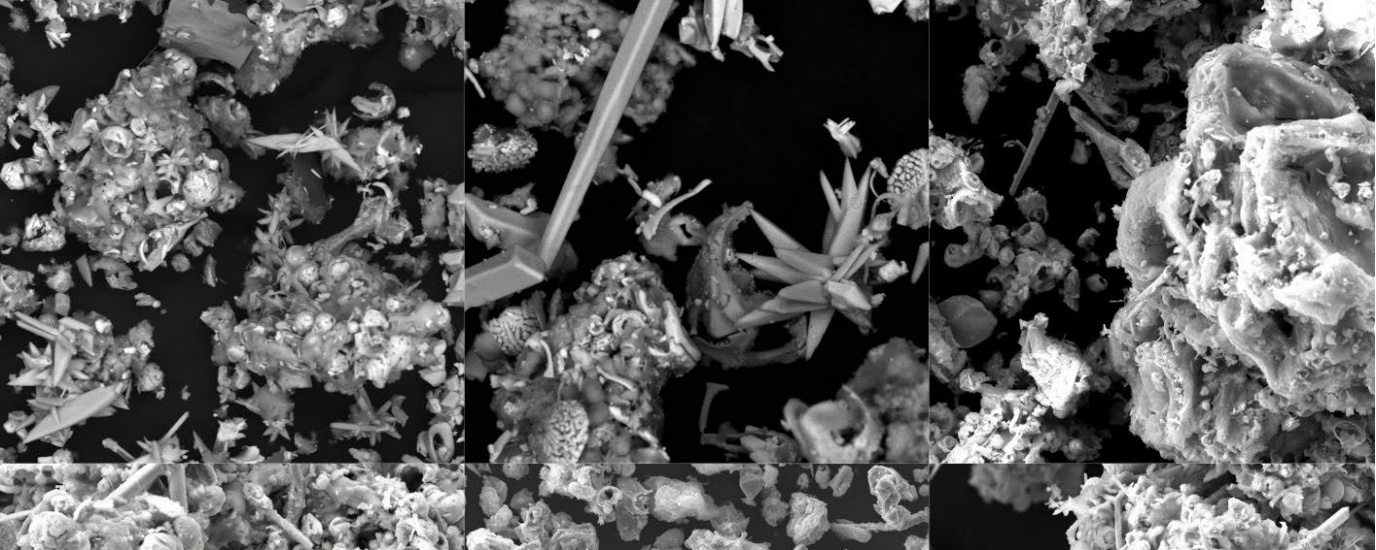
Bajo la dirección de los doctores:

Daniel Alejandro Sánchez-Rodas Navarro

Guillermo Ríos Ransanz

Huelva, 2024

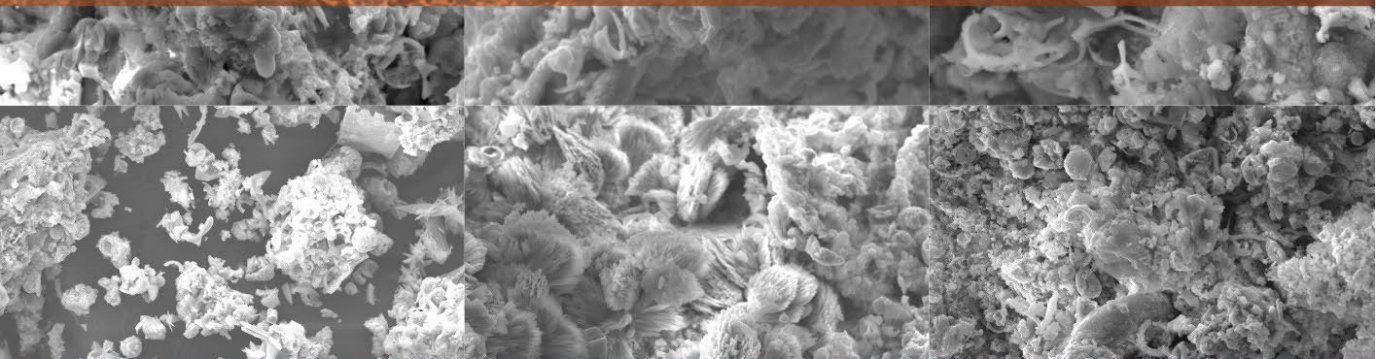




Tesis doctoral

Estudio del efecto de la composición química de los ánodos en el equilibrio del electrolito usado en el refinado de cobre de Atlantic Copper

Agustín Morales Aragón
Huelva, 2025



Universidad
de Huelva

UNIVERSIDAD DE HUELVA

**Departamento de Química
Profesor José Carlos Vílchez Martín**



**Universidad
de Huelva**

TESIS DOCTORAL

**ESTUDIO DEL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS
ÁNODOS EN EL EQUILIBRIO DEL ELECTROLITO USADO EN EL REFINO
DE COBRE DE ATLANTIC COPPER**

PROGRAMA DE DOCTORADO

Ciencia y Tecnología Industrial y Ambiental

**Memoria para optar al grado de Doctor presentada por
Agustín Morales Aragón**

Directores

**Daniel Alejandro Sánchez-Rodas Navarro
Guillermo Ríos Ransanz**

Huelva, 2025

Memoria de Tesis Doctoral

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS ÁNODOS EN EL
EQUILIBRIO DEL ELECTROLITO USADO EN EL REFINO DE COBRE DE ATLANTIC
COPPER

Directores:



Fdo. Dr. Daniel A. Sánchez-Rodas Navarro

Catedrático Química Analítica
Departamento de Química, CIQSO
Universidad de Huelva



Fdo. Dr. Guillermo Ríos Ransanz

Director de Innovación y Tecnología
Atlantic Copper SLU (Huelva, España)

Trabajo presentado para aspirar al grado de
Doctor con mención industrial por la



Fdo. Agustín Morales Aragón

Graduado en Química

Agradecimientos

Con estas palabras, me gustaría agradecer a aquellas personas que son fundamentales en mi vida personal y profesional, las cuales han remado conmigo a contracorriente para el desarrollo de esta tesis doctoral.

En primer lugar, me gustaría agradecer a mis directores de tesis, Daniel y Guillermo, por confiar en mí para este trabajo, por su paciencia, perseverancia y conocimiento, para poder terminar este proyecto y cumplir un sueño que he visto por muchos momentos imposible.

Al doctor Michael Moats, por acogerme como a uno más de la familia en mi estancia en Misuri, y por ser mi guía en cada pequeño paso que he ido avanzando durante todo el proceso.

A mis compañeros y amigos en Atlantic Copper, en especial a Ana, Tomás, Antonio e Inma, gracias a su conocimiento, a su escucha y a sus consejos, me han dado la fuerza necesaria para seguir siempre adelante.

A mis padres y mi hermano, por ser los promotores de mis sueños, por dejarse el alma para que tenga un futuro brillante, y por remolcar mi vida en todas y cada una de las etapas por las que he ido pasando. Les estaré eternamente agradecidos.

Por último, a mi pareja, Anabel, por su cariño y dedicación a que siga creciendo, por escucharme siempre y ser mi soporte tanto en los malos momentos como en los buenos. Has estado en todos estos momentos duros que hemos superado juntos en el camino para poder terminar este trabajo, te quiero con toda mi alma.

A mi familia

“En medio de la dificultad
reside la oportunidad”

(Albert Einstein)

Índice.



ÍNDICE

CAPÍTULO 1. Introducción.....	1
1.1. Historia.....	3
1.2. Propiedades.....	4
1.3. Metalurgia extractiva del cobre.....	5
1.3.1. Recepción de concentrados.....	9
1.3.2. Fusión en horno Flash.....	10
1.3.3. Recuperación de Cu en horno eléctrico.....	14
1.3.4. Conversión de mata a Cu blíster.....	16
1.3.5. Refino de Cu blíster.....	19
1.3.6. Electrorrefino del Cu anódico.....	22
1.4. Chatarra electrónica en el proceso pirometalúrgico.....	29
1.5. Referencias de la introducción.....	33
CAPÍTULO 2. Objetivos.....	37
2.1. Objetivos.....	39
CAPÍTULO 3. Materiales y métodos.....	41
3.1. Materiales.....	43
3.1.1. Fabricación de bloques anódicos dopados.....	43
3.1.2. Corte del bloque anódico en muestras para análisis.....	44
3.1.3. Preparación de probetas.....	45
3.1.4. Electrodo para la celda experimental de electrorrefino.....	47
3.1.5. Equipos e instrumentación de la celda experimental de electrorrefino.....	48
3.2. Métodos.....	51
3.2.1. Micro-analizador de sonda de electrones.....	51
3.2.2. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo....	52
3.2.3. Espectrometría de fluorescencia de rayos-X.....	53
3.2.4. Difracción de rayos-X.....	54

3.2.5. Microscopía óptica.....	55
3.2.6. Espectrometría de emisión óptica.....	56
3.2.7. Analizadores elementales.....	56
3.2.8. Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo.....	58
3.2.9. Análisis volumétrico.....	59
CAPÍTULO 4. Resultados y discusión.....	61
4.1. Fabricación de ánodos dopados.....	63
4.1.1. Estudio previo de moldeo utilizando ánodos comerciales...	63
4.1.2. Moldeo de ánodos dopados con Ni, Sn, Sb, Pb y Bi.....	66
4.1.3. Distribución de tamaños de grano en los ánodos dopados...	69
4.2. Distribución de las impurezas en los ánodos.....	72
4.2.1. Distribución de impurezas en el grano de Cu.....	73
4.2.1.1. Distribución de impurezas en el grano de Cu de AC1 y AC2.....	73
4.2.1.2. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA1, DA2 y DA3.....	75
4.2.1.3. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA4 y DA5.....	78
4.2.1.4. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA6....	79
4.2.1.5. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA7 y DA8.....	80
4.2.1.6. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA9....	82
4.2.1.7. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA10...	83
4.2.1.8. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA11...	84
4.2.1.9. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA12 y DA13.....	85
4.2.1.10. Distribución por elementos en el grano de Cu.....	87

4.2.2. Distribución de impurezas en las inclusiones.....	90
4.3. Diseño y puesta en marcha de las celdas experimentales de electrorrefino.....	103
4.3.1. Parámetros considerados en el diseño experimental.....	105
4.3.2. Operación de la celda de electrorrefino.....	108
4.3.3. Puesta en marcha de la celda experimental de electrorrefino	109
4.4. Electrorrefino de ánodos comerciales y dopados a escala de laboratorio.....	112
4.4.1. Experimento 1: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA1.....	114
4.4.1.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 1.....	114
4.4.1.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 1.....	119
4.4.2. Experimento 2: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA3.....	124
4.4.2.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 2.....	124
4.4.2.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 2.....	128
4.4.3. Experimento 3: electrorrefino del ánodo AC3 frente al ánodo DA4.....	131
4.4.3.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 3.....	132
4.4.3.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 3.....	136
4.4.4. Experimento 4: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA5.....	141
4.4.4.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 4.....	141
4.4.4.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 4.....	145

4.4.5. Experimento 5: electrorrefino del ánodo AC3 frente al ánodo DA6.....	149
4.4.5.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 5.....	150
4.4.5.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 5.....	154
4.4.6. Experimento 6: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA7.....	158
4.4.6.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 6.....	158
4.4.6.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 6.....	162
4.4.7. Experimento 7: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA8.....	167
4.4.7.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 7.....	167
4.4.7.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 7.....	171
4.4.8. Experimento 8: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA9.....	175
4.4.8.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 8.....	175
4.4.8.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 8.....	179
4.4.9. Experimento 9: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA12.....	183
4.4.9.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 9.....	183
4.4.9.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 9.....	187
4.4.10. Experimento 10: electrorrefino de AC1 frente a DA13.....	191
4.4.10.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 10.....	191

4.4.10.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 10...	195
4.5. Características de los lodos generados en el electrorrefino.....	200
4.5.1. Cantidad de lodo generado en el electrorrefino.....	200
4.5.2. Grado de cristalinidad en el lodo generado.....	202
4.5.3. Especies comunes generadas durante el electrorrefino de ánodos comerciales y dopados.....	203
4.6. Distribución de impurezas y Cu durante el electrorrefino.....	208
4.6.1. Distribución del Ni durante el electrorrefino.....	209
4.6.2. Distribución del Sn durante el electrorrefino.....	213
4.6.3. Distribución del Cu durante el electrorrefino.....	215
4.6.4. Distribución del As, Sb y Bi durante el electrorrefino.....	217
4.7. Referencias de los resultados y discusión.....	221
CAPÍTULO 5. Conclusiones.....	225
CAPÍTULO 6. Publicaciones.....	231
ANEXO I. Distribución de tamaños de grano de Cu.....	255
ANEXO II. Estudio de homogeneidad en los granos de Cu.....	271
ANEXO III. Análisis del lodo anódico, comparación de FRX vs ICP–OES.....	291

Índice de figuras.



ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1. Introducción

Figura 1.1. Imagen de los minerales calcopirita (izquierda) y calcosina (derecha) (fuente: Google imágenes).....	3
Figura 1.2. Símbolo químico del Cu (fuente: Google imágenes).....	4
Figura 1.3. Cobre nativo [8].....	5
Figura 1.4. Procesos de obtención del cobre: pirometalurgia e hidrometalurgia [11].....	6
Figura 1.5. Diagrama de flujo del proceso que se realiza en AC. 1 recepción de materia prima; 2 silos de almacenaje del concentrado húmedo; 3 secadores del concentrado; 4 precipitadores electrostáticos; 5 sistemas de elevación neumática; 6 silos de concentrado; 7 horno Flash; 8 convertidores; 9 hornos de afino térmico; 10 rueda de moldeo; 11 planta de refino electrolítico; 12 horno eléctrico; 13 caldera recuperadora de calor; 14 cámara de gases; 15 plantas de generación de ácido sulfúrico; 16 circuito cerrado de recirculación de polvo (fuente: Atlantic Copper).....	7
Figura 1.6. Principales minerales que se utilizan para la obtención de cobre (fuente: Google imágenes).....	8
Figura 1.7. Izquierda – Vista lateral de la estructura del horno Flash Outokumpu; Derecha – Vista frontal de la estructura del horno Flash Outokumpu. 1. Cámara de reacción. 2. Zona del reposador. 3. Salida de gases (fuente: Atlantic Copper).....	11
Figura 1.8. Carga de un convertidor (fuente: Atlantic Copper).....	16
Figura 1.9. Vertido de material desde la boca del convertidor hacia la cuba para su transporte (fuente: Atlantic Copper).....	18

Figura 1.10. Hornos de afino térmico en el complejo metalúrgico de AC (fuente: Atlantic Copper).....	19
Figura 1.11. Vertido del Cu anódico al molde ubicado en la rueda de moldeo (fuente: Atlantic Copper).....	20
Figura 1.12. Rueda de moldeo en el complejo metalúrgico de AC (fuente: Atlantic Copper).....	21
Figura 1.13. Ánodos generados en el complejo metalúrgico de AC (fuente: Atlantic Copper).....	21
Figura 1.14. Planta de electrolisis en el complejo metalúrgico de AC (fuente: Atlantic Copper).....	22
Figura 1.15. Sistema de transporte de cátodos y ánodos mediante grúa en la planta de electrolisis del complejo metalúrgico de AC (fuente: Atlantic Copper).....	23
Figura 1.16. Evolución de la producción global del Cu en kilotoneladas 2010–2030 [21].....	29
Figura 1.17. Evolución de la ley promedio del mineral (línea gris) y tiempos de desarrollo de la mina, desde su descubrimiento hasta la producción (línea azul) [24].....	30

CAPÍTULO 3. Materiales y métodos

Figura 3.1. Proceso de fundido de ánodos procedentes de AC (fuente: IME–RWTH).....	43
Figura 3.2. Molde diseñado para la fabricación de bloques anódicos dopados (fuente: IME–RWTH).....	44
Figura 3.3. Moldeo de los bloques anódicos dopados (IME–RWTH).....	44
Figura 3.4. Bloque anódico dopado por IME–RWTH.....	45

Figura 3.5. Diseño del bloque anódico dopado para su corte en piezas. Piezas rectangulares azules: electrorrefino. Piezas circulares amarillas: análisis por OES. Piezas rectangulares verdes: preparación de probetas para análisis EPMA, FESEM y microscopía óptica. Pieza circular violeta: análisis elemental de O.....	45
Figura 3.6. Probeta preparada para realizar análisis de microscopía electrónica.....	46
Figura 3.7. Cátodo de acero inoxidable a escala de laboratorio.....	47
Figura 3.8. Ánodo a escala de laboratorio.....	48
Figura 3.9. Disposición de los electrodos en una de las celdas experimentales de electrorrefino a escala de laboratorio.....	48
Figura 3.10. Fuente de alimentación de corriente continua Extech, modelo 382276.....	49
Figura 3.11. Bomba peristáltica Masterflex L/S con cabezal EasyLoad II.....	50
Figura 3.12. Agitador de varilla modelo Bunsen AGV-10.....	50
Figura 3.13. Controlador de temperatura Digi-Sense, modelo TC9100 Benchtop.....	51
Figura 3.14. Calentador Omega, modelo GTF-12.....	51
Figura 3.15. Microsonda de electrones (EPMA), modelo JEOL JXA-8200 (fuente: Universidad de Huelva).....	52
Figura 3.16. Microsonda de electrones de barrido de alta resolución (FESEM), modelo JEOL JSM IT-500-HR (fuente: Universidad de Huelva).....	53
Figura 3.17. Espectrómetro de fluorescencia de rayos X de dispersión de longitudes de onda (FRX), modelo ZETIUM Minerals (fuente: Universidad de Sevilla).....	54

Figura 3.18. Difractómetro de rayos-X, modelo D8 Advance A25 (fuente: Universidad de Sevilla).....	54
Figura 3.19. Microscopio óptico Petrográfico–Metalográfico (fuente: Universidad de Sevilla)	55
Figura 3.20. Comparación de una probeta antes del ataque químico (izquierda) y posterior al ataque (derecha).....	55
Figura 3.21. Espectrómetro de emisión óptica (OES) Thermo Scientific, modelo ARL 4460 (fuente: Google imágenes).....	56
Figura 3.22. Analizador elemental ELTRA, modelo ON–900 (fuente: Atlantic Copper).....	57
Figura 3.23. Analizador elemental ELTRA, modelo CS–800 (fuente: Atlantic Copper).....	57
Figura 3.24. ICP–OES Agilent, modelo 5110 VDV (fuente: Universidad de Huelva).....	58
Figura 3.25. Horno de microondas Ultrawave, modelo MA149 (fuente: Universidad de Huelva).....	59

CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

Figura 4.1. Bloque anódico sin dopar para la comprobación del tamaño de grano de Cu.....	64
Figura 4.2. Imagen de microscopía óptica mostrando la distribución del grano de Cu: (a) ánodo comercial; (b) ánodo de prueba.....	64
Figura 4.3. Distribución de tamaños de grano de Cu en el ánodo comercial AC1.....	65
Figura 4.4. Distribución de tamaños de grano de Cu en el ánodo moldeado de prueba.....	65

Figura 4.5. Ánodo seleccionado con un bajo contenido en As para el envío a IME–RWTH.....	68
Figura 4.6. Distribución de tamaños de grano de Cu en el ánodo comercial AC1.....	70
Figura 4.7. Distribución de tamaños de grano de Cu en el ánodo comercial AC2.....	70
Figura 4.8. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo comercial AC1.....	73
Figura 4.9. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo comercial AC2.....	74
Figura 4.10. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA1.....	75
Figura 4.11. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA2.....	76
Figura 4.12. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA3.....	76
Figura 4.13. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA4.....	78
Figura 4.14. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA5.....	78
Figura 4.15. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA6.....	80
Figura 4.16. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA7.....	81
Figura 4.17. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA8.....	81

Figura 4.18. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA9.....	83
Figura 4.19. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA10.....	84
Figura 4.20. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA11.....	85
Figura 4.21. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA12.....	86
Figura 4.22. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA13.....	86
Figura 4.23. Reparto del Ni hacia el grano de Cu al nivel bajo de concentraciones (< 3000 ppm) y nivel alto de concentraciones (> 5000 ppm) de Ni en ánodos comerciales y dopados. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	88
Figura 4.24. Interpretación del volumen de inclusiones en el AC1: (a) imagen EPMA; (b) imagen tratada por Image J.....	91
Figura 4.25. Porcentaje de volumen ocupado por las inclusiones frente al número de mmoles de impurezas/ kg ánodo.....	91
Figura 4.26. Porcentaje de volumen ocupado por las inclusiones frente a la fracción mmol impurezas / mmol de oxígeno.....	92
Figura 4.27. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra las inclusiones analizadas en el ánodo comercial AC1. 1 Cu ₂ O; 2 Óxido complejo de Pb; 3 Matriz de Cu.....	94
Figura 4.28. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra las inclusiones analizadas en el ánodo comercial AC1. 1 Óxido complejo de Pb; 2 Cu ₂ O; 3 Matriz de Cu.....	95

Figura 4.29. Imagen tomada por FESEM de una inclusión en el ánodo comercial de AC2. 1 (Cu, Ag) ₂ (Se, Te); 2 Óxido complejo de Pb; 3 Cu ₂ O; 4 Matriz de Cu.....	96
Figura 4.30. Diagrama de Ellingham para los óxidos metálicos comunes que pueden formarse durante la solidificación del ánodo de cobre. Las líneas continuas corresponden a los metales y óxidos en estado condensado. Las líneas discontinuas corresponden a metales en estado condensado, y óxidos en estado gaseoso.....	97
Figura 4.31. Imagen realizada por FESEM sobre una inclusión analizada en el ánodo dopado DA12. 1 SnO ₂ ; 2 Cu ₃ Ni ₂ (Sb _{0.2} Sn _{0.8})O ₆ ; 3 SiO ₂ ; 4 Matriz de Cu.....	97
Figura 4.32. Imagen realizada por FESEM sobre una inclusión analizada en el ánodo dopado DA10. 1 NiO; 2 Óxido complejo de Pb; 3 Cu ₃ Ni ₂ (Sb _{0.5} Sn _{0.5})O ₆ ; 4 Matriz de Cu.....	98
Figura 4.33. Imagen realizada por FESEM sobre una inclusión analizada en el ánodo dopado DA12. 1 Cu ₃ Ni ₂ (Sn _{0.9} Sb _{0.1})O ₆ ; 2 Cu ₃ Ni ₂ (Sb _{0.6} Sn _{0.4})O ₆ ; 3 NiO; 4 Óxido complejo de Pb; 5 Matriz de Cu.....	99
Figura 4.34. Reparto de Sn en Kupferglimmer en los ánodos dopados a baja (300–400 ppm) y a alta (700–800 ppm) concentración de Sn en ánodos. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	103
Figura 4.35. Sistema experimental de dos celdas de electrorrefino..	106
Figura 4.36. Sistema experimental de electrorrefino a escala de laboratorio. 1 fuentes de alimentación; 2 recipiente con aditivos; 3 bomba de adición de aditivos; 4 agitador de varilla; 5 baño de aceite; 6 calentador; 7 celdas experimentales; 8 controlador de temperatura; 9 bombas de recirculación de electrolito.....	108
Figura 4.37. Evolución del contenido de Cu en el electrolito de la celda experimental y circuitos comerciales de AC.....	109

Figura 4.38. Deposición del Cu catódico durante la puesta en marcha.....	110
Figura 4.39. (a) vista lateral del ánodo previo al proceso de electrorrefino; (b) vista lateral del ánodo al finalizar el proceso de electrorrefino.....	112
Figura 4.40. Evolución del contenido en Ni en el electrolito en el experimento 1.....	115
Figura 4.41. Evolución del contenido en Sn en el electrolito en el experimento 1.....	116
Figura 4.42. Evolución del contenido en Sb en el electrolito en el experimento 1.....	116
Figura 4.43. Evolución del contenido en As en el electrolito en el experimento 1.....	117
Figura 4.44. Evolución del contenido en Bi en el electrolito en el experimento 1.....	118
Figura 4.45. Evolución del contenido en Cu en el electrolito en el experimento 1.....	118
Figura 4.46. Difractograma del lodo generado en el experimento 1 del ánodo AC1.....	120
Figura 4.47. Difractograma del lodo generado en el experimento 1 del ánodo DA1.....	120
Figura 4.48. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 1 con el ánodo AC1. 1 (Cu, Ag) ₂ Se; 2 PbSO ₄ ; 3 BaSO ₄	122
Figura 4.49. Imagen tomada por FESEM del ánodo generado en el experimento 1 con el ánodo DA1. 1 SnO ₂ ; 2 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 3 PbSO ₄	122

Figura 4.50. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 1 con el ánodo DA1. Las flechas indican la presencia de especie amorfa.....	123
Figura 4.51. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 2.....	125
Figura 4.52. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 2.....	125
Figura 4.53. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 2.....	125
Figura 4.54. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 2.....	126
Figura 4.55. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 2.....	127
Figura 4.56. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 2.....	127
Figura 4.57. Difractograma del lodo generado en el experimento 2 del ánodo AC1.....	129
Figura 4.58. Difractograma del lodo generado en el experimento 2 del ánodo DA3.....	129
Figura 4.59. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 2 con el ánodo AC1. 1 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 3 AsSbO ₄ ; 4 PbSO ₄ ; 4 BaSO ₄	130
Figura 4.60. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 2 con el ánodo DA3. 1 SnO ₂ ; 2 AsSbO ₄ ; 3 PbSO ₄ ; 4 (Cu, Ag) ₂ (Se,Te); 5 Cu ₃ Ni ₂ SbO ₆ ; 6 BaSO ₄	131
Figura 4.61. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 3.....	132

Figura 4.62. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 3.....	133
Figura 4.63. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 3.....	133
Figura 4.64. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 3.....	134
Figura 4.65. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 3.....	134
Figura 4.66. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 3.....	135
Figura 4.67. Difractograma del lodo generado en el experimento 3 del ánodo AC1.....	137
Figura 4.68. Difractograma del lodo generado en el experimento 3 del ánodo DA4.....	137
Figura 4.69. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 3 con el ánodo AC1. 1 SnO ₂ ; 2 (Cu, Ag) ₂ (Se, Te); 3 PbSO ₄ ; 4 SbAsO ₄	139
Figura 4.70. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 3 con el ánodo DA4. 1 Cu ₃ Ni ₂ (Sb _{0.9} Sn _{0.1})O ₆ ; 2 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 3 PbSO ₄ ; 4 NiO.....	140
Figura 4.71. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 3 con el ánodo DA4. 1 BaSO ₄ ; 2 NiO; 3 Cu ₃ Ni ₂ SnO ₆ ; 4 Cu ₃ Ni ₂ (Sb _{0.3} Sn _{0.7})O ₆	140
Figura 4.72. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 4.....	142
Figura 4.73. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 4.....	142

Figura 4.74. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 4.....	143
Figura 4.75. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 4.....	143
Figura 4.76. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 4.....	144
Figura 4.77. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 4.....	144
Figura 4.78. Difractograma del lodo generado en el experimento 4 del ánodo AC1.....	146
Figura 4.79. Difractograma del lodo generado en el experimento 4 del ánodo DA5.....	146
Figura 4.80. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 4 con el ánodo AC1. 1 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 2 PbSO ₄ ; 3 BaSO ₄	148
Figura 4.81. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 4 con el ánodo DA5. 1 NiO; 2 Cu ₃ NiSnO ₆ ; 3 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 4 Cu ₃ NiSb _{0.6} Sn _{0.4} O ₆ ; 5 PbSO ₄	148
Figura 4.82. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 5.....	150
Figura 4.83. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 5.....	150
Figura 4.84. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 5.....	151
Figura 4.85. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 5.....	152

Figura 4.86. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 5.....	152
Figura 4.87. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 5.....	153
Figura 4.88. Difractograma del lodo generado en el experimento 5 del ánodo AC3.....	155
Figura 4.89. Difractograma del lodo generado en el experimento 5 del ánodo DA6.....	155
Figura 4.90. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 5 con el ánodo AC1. 1 SnO ₂ ; 2 PbSO ₄ ; 3 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 4 BaSO ₄	157
Figura 4.91. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 5 con el ánodo DA6. 1 Cu ₃ NiSbO ₆ ; 2 PbSO ₄ ; 3 SnO ₂ ; 4 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te).....	157
Figura 4.92. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 6.....	159
Figura 4.93. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 6.....	159
Figura 4.94. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 6.....	160
Figura 4.95. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 6.....	160
Figura 4.96. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 6.....	161
Figura 4.97. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 6.....	162

Figura 4.98. Cátodos de Cu generados en el proceso durante el experimento 6. Presencia de Cu depositado en las esquinas inferiores del plástico aislador.....	163
Figura 4.99. Difractograma del lodo generado en el experimento 6 del ánodo AC1.....	164
Figura 4.100. Difractograma del lodo generado en el experimento 6 del ánodo DA7.....	165
Figura 4.101. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 6 con el ánodo AC1. 1 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 2 BaSO ₄ ; 3 PbSO ₄ ; 4 SbAsO ₄	166
Figura 4.102. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 6 con el ánodo DA7. 1 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 2 PbSO ₄ ; 3 SbAsO ₄ ; 4 SnO ₂ ; 5 BaSO ₄	166
Figura 4.103. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 7.....	167
Figura 4.104. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 7.....	168
Figura 4.105. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 7.....	168
Figura 4.106. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 7.....	169
Figura 4.107. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 7.....	169
Figura 4.108. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 7.....	170
Figura 4.109. Difractograma del lodo generado en el experimento 7 del ánodo AC1.....	172

Figura 4.110. Difractograma del lodo generado en el experimento 7 del ánodo DA8.....	173
Figura 4.111. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 7 con el ánodo AC1. 1 PbSO ₄ ; 2 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 3 BaSO ₄	174
Figura 4.112. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 7 con el ánodo DA8. 1 SnO ₂ ; 2 SnO ₂ · Sb ₂ O ₅ ; 3 PbSO ₄ ; 4 Cu ₃ Ni ₂ SbO ₆ ; 5 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te).....	174
Figura 4.113. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 8.....	176
Figura 4.114. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 8.....	176
Figura 4.115. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 8.....	177
Figura 4.116. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 8.....	177
Figura 4.117. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 8.....	178
Figura 4.118. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 8.....	178
Figura 4.119. Difractograma del lodo generado en el experimento 8 con el ánodo AC1.....	180
Figura 4.120. Difractograma del lodo generado en el experimento 8 con el ánodo DA9.....	180
Figura 4.121. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 8 con el ánodo AC1. 1 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 2 PbSO ₄ ; 3 BaSO ₄ ; 4 SbAsO ₄	182

Figura 4.122. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 8 con el ánodo DA9. 1 SbAsO_4 ; 2 SnO_2 ; 3 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 4 PbSO_4	182
Figura 4.123. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 9.....	183
Figura 4.124. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 9.....	184
Figura 4.125. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 9.....	184
Figura 4.126. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 9.....	185
Figura 4.127. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 9.....	185
Figura 4.128. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 9.....	186
Figura 4.129. Difractograma del lodo generado en el experimento 9 con el ánodo AC1.....	188
Figura 4.130. Difractograma del lodo generado en el experimento 9 con el ánodo DA12.....	188
Figura 4.131. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 9 con el ánodo AC1. 1 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 2 PbSO_4 ; 3 BaSO_4 ; 4 SbAsO_4	190
Figura 4.132. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 9 con el ánodo DA12. 1 SbAsO_4 ; 2 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_6$; 3 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$; 4 NiO ; 5 PbSO_4 ; 6 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$	190
Figura 4.133. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 10.....	192

Figura 4.134. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 10.....	192
Figura 4.135. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 10.....	193
Figura 4.136. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 10.....	193
Figura 4.137. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 10.....	194
Figura 4.138. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 10.....	195
Figura 4.139. Difractograma del lodo generado en el experimento 10 con el ánodo AC1.....	196
Figura 4.140. Difractograma del lodo generado en el experimento 10 con el ánodo DA13.....	197
Figura 4.141. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 10 con el ánodo AC1. 1 SbAsO ₄ ; 2 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te); 3 SnO ₂ ; 4 PbSO ₄ ; 5 BaSO ₄	199
Figura 4.142. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 10 con el ánodo DA13. 1 SbAsO ₄ ; 2 PbSO ₄ ; 3 NiO; 4 SnO ₂ ; 5 Cu ₃ Ni ₂ Sb _{0,5} Sn _{0,5} O ₆ ; 6 Cu ₃ Ni ₂ SbO ₆ ; 7 (Cu,Ag) ₂ (Se,Te).....	199
Figura 4.143. Producción de lodo (g de lodo/kg de ánodo disuelto) frente a cantidad de mmoles de impurezas/kg de ánodo, a partir de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).....	201
Figura 4.144. Grado de cristalinidad, en porcentaje, del lodo generado frente a cantidad de mmoles de impurezas/kg de ánodo en ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).....	203
Figura 4.145. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan el PbSO ₄ generado.....	204

Figura 4.146. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan el BaSO ₄	205
Figura 4.147. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan los arsenatos generados.....	205
Figura 4.148. Precipitación de arsenatos en el lodo anódico frente a la fracción molar MFR I (As/(Sb+Bi)) de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).....	206
Figura 4.149. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan los (Cu,Ag) ₂ (Se,Te) generados.....	207
Figura 4.150. Porcentaje de reparto de Ni hacia el electrolito para ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	209
Figura 4.151. Distribución de la concentración de Ni en los lodos anódicos frente a su contenido en ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).....	210
Figura 4.152. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan los NiO generados.....	211
Figura 4.153. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan el Kupferglimmer generado.....	212
Figura 4.154. Distribución de la concentración de Sn en los lodos anódicos frente a su contenido en ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).....	213
Figura 4.155. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan el SnO ₂	214
Figura 4.156. Porcentaje de disolución química del Cu en función de la fracción molar de impurezas / oxígeno de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).....	216

Figura 4.157. Porcentaje de reparto de Sb hacia el electrolito de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	218
Figura 4.158. Porcentaje de reparto de As hacia el electrolito. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	218
Figura 4.159. Porcentaje de reparto de Bi hacia el electrolito de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.....	218
Figura 4.160. Distribución de la composición de Sb en el lodo anódico en función de su contenido en ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).....	220

Anexo I. Distribución de tamaños de grano

Figura I.1. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA1.....	257
Figura I.2. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA1.....	257
Figura I.3. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA2.....	258
Figura I.4. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA2.....	258
Figura I.5. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA3.....	259
Figura I.6. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA3.....	259
Figura I.7. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA4.....	260
Figura I.8. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA4.....	260

Figura I.9. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA5.....	261
Figura I.10. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA5....	261
Figura I.11. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA6.....	262
Figura I.12. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA6.....	262
Figura I.13. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA7.....	263
Figura I.14. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA7....	263
Figura I.15. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA8.....	264
Figura I.16. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA8.....	264
Figura I.17. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA9.....	265
Figura I.18. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA9.....	265
Figura I.19. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA10.....	266
Figura I.20. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA10...	266
Figura I.21. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA11.....	267
Figura I.22. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA11...	267
Figura I.23. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA12.....	268

Figura I.24. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA12... 268

Figura I.25. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA13..... 269

Figura I.26. Distribución de tamaños de grano en el ánodo DA13... 269

Índice de tablas.



CAPÍTULO 1. Introducción

Tabla 1.1. Composición química de ligas preparadas en Atlantic Copper SLU.....	9
Tabla 1.2. Composición química de tres muestras de escoria generada en el proceso de fusión en el horno Flash.....	14
Tabla 1.3. Composición química de tres muestras de mata procedentes del horno eléctrico generadas en AC.....	15
Tabla 1.4. Composición química de tres muestras de escoria procedentes del horno eléctrico generadas en AC.....	15
Tabla 1.5. Concentraciones promedio de Cu e impurezas en cátodos comerciales, adaptado de [14].....	24
Tabla 1.6. Rango de concentraciones de Cu e impurezas en el ánodo comercial del complejo metalúrgico de AC.....	25
Tabla 1.7. Potencial estándar (E^0) de las especies presentes en los ánodos.....	25
Tabla 1.8. Composición química promedio del electrolito comercial en el complejo metalúrgico de AC.....	26
Tabla 1.9. Reparto del Cu y las impurezas procedentes del ánodo, hacia el electrolito y el lodo, adaptado de [19].....	28
Tabla 1.10. Las mayores empresas de fundición y refinado de Cu [22]....	30
Tabla 1.11. Concentración promedio de Cu e impurezas características de tres tipos de chatarras que se introducirán en el proceso.....	32

CAPÍTULO 3. Materiales y métodos

Tabla 3.1. Pasos de lijado y pulido de probetas para los análisis de microscopía.....	46
--	----

CAPÍTULO 4. Resultados y discusión

Tabla 4.1. Concentración de diseño de las impurezas a dopar a dos niveles en los ánodos comerciales.....	67
Tabla 4.2. Concentración de diseño de las impurezas a dopar a nivel fijo en los ánodos comerciales.....	67
Tabla 4.3. Composición química determinada por OES de los ánodos comerciales (AC1 y AC2) y ánodos dopados (DA1 a DA13).....	69
Tabla 4.4. Distribución en los tamaños de grano de Cu determinados por microscopía óptica de los ánodos comerciales (AC1 y AC2) y ánodos dopados (DA1 a DA13).....	71
Tabla 4.5. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo comercial AC1.....	74
Tabla 4.6. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo comercial AC2.....	75
Tabla 4.7. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA1.....	77
Tabla 4.8. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA2.....	77
Tabla 4.9. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA3.....	77
Tabla 4.10. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA4.....	79
Tabla 4.11. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA5.....	79
Tabla 4.12. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA6.....	80

Tabla 4.13. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA7.....	82
Tabla 4.14. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA8.....	82
Tabla 4.15. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA9.....	83
Tabla 4.16. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA10.....	84
Tabla 4.17. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA11.....	85
Tabla 4.18. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA12.....	87
Tabla 4.19. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA13.....	87
Tabla 4.20. Análisis de los granos de Cu mediante EPMA en ánodos dopados a baja y alta concentración (determinada por OES), y cálculo del reparto de estos elementos al grano de Cu. Se analizaron un promedio de 30 granos de Cu por ánodo dopado por EPMA.....	88
Tabla 4.21. Fases encontradas mediante EPMA y FESEM en las inclusiones de los ánodos comerciales (AC) y los ánodos dopados (DA). Los AC contienen tres fases: Cu ₂ O, óxidos complejos de Cu–Pb–As–Sb–Bi y (Cu, Ag) ₂ (Se,Te), agrupados juntos como inclusiones AC.....	93
Tabla 4.22. Cálculo de Ni disponible para la formación de NiO, tras la formación de Kupferglimmer (Kpf).....	102
Tabla 4.23. Masa teórica de Cu depositada en los cátodos de acero inoxidable durante la puesta en marcha.....	111
Tabla 4.24. Composición química elemental determinada por OES (metales y metaloides) y Analizador elemental (oxígeno) de los ánodos comerciales y dopados empleados en el proceso de electrorrefino.....	113

Tabla 4.25. Experimentos de electrorrefino. En cada experimento la primera celda contiene un ánodo comercial (AC) y la segunda celda contiene un ánodo dopado (DA).....	114
Tabla 4.26. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 1. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	114
Tabla 4.27. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 1 con los ánodos AC1 y DA1.....	119
Tabla 4.28. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA1 mediante DRX, correspondientes al experimento 1.....	120
Tabla 4.29. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 2. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	124
Tabla 4.30. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 2 con los ánodos AC1 y DA1.....	128
Tabla 4.31. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA3 mediante DRX, correspondientes al experimento 2.....	129
Tabla 4.32. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 3. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	131
Tabla 4.33. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 3 con los ánodos AC3 y DA4.....	136

Tabla 4.34. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC3 y DA4 mediante DRX, correspondientes al experimento 3.....	138
Tabla 4.35. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 4. Concentraciones de H ₂ SO ₄ y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	141
Tabla 4.36. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 4 con los ánodos AC1 y DA5.....	145
Tabla 4.37. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA5 mediante DRX, correspondientes al experimento 4.....	147
Tabla 4.38. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 5. Concentraciones de H ₂ SO ₄ y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	149
Tabla 4.39. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 5 con los ánodos AC3 y DA6.....	154
Tabla 4.40. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA6 mediante DRX, correspondientes al experimento 5.....	156
Tabla 4.41. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 6. Concentraciones de H ₂ SO ₄ y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	158
Tabla 4.42. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 6 con los ánodos AC1 y DA7.....	163
Tabla 4.43. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA7 mediante DRX, correspondientes al experimento 6.....	165

Tabla 4.44. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 7. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	167
Tabla 4.45. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 7 con los ánodos AC1 y DA8.....	171
Tabla 4.46. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA8 mediante DRX, correspondientes al experimento 7.....	173
Tabla 4.47. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 8. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	175
Tabla 4.48. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 8 con los ánodos AC1 y DA9.....	179
Tabla 4.49. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA9 mediante DRX, correspondientes al experimento 8.....	181
Tabla 4.50. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 9. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	183
Tabla 4.51. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 9 con los ánodos AC1 y DA12.....	187
Tabla 4.52. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA12 mediante DRX, correspondientes al experimento 9.....	189
Tabla 4.53. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 10. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas	

por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES.....	191
Tabla 4.54. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 10 con los ánodos AC1 y DA13.....	195
Tabla 4.55. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA13 mediante DRX, correspondientes al experimento 10.....	197
Tabla 4.56. Comparación en la composición química elemental y el contenido en mmol impurezas/kg ánodo de un ánodo procedente de Inco y el ánodo comercial AC3, determinada mediante OES (metales y metaloides) y analizador elemental (oxígeno).....	202
Tabla 4.57. Reparto de Ni, As, Sn y Sb hacia el electrolito en función del rango de concentración en el ánodo, expresado como promedio $\pm$ desviación estándar.....	208

ANEXO II. Estudio de homogeneidad en los granos de Cu

Tabla II.1.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA1.....	273
Tabla II.1.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA1.....	274
Tabla II.2.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA2.....	274
Tabla II.2.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA2.....	275
Tabla II.3.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA3.....	276
Tabla II.3.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA3.....	277

Tabla II.4.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA4.....	277
Tabla II.4.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA4.....	278
Tabla II.5.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA5.....	279
Tabla II.5.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA5.....	279
Tabla II.6.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA6.....	280
Tabla II.6.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA6.....	280
Tabla II.7.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA7.....	281
Tabla II.7.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA7.....	282
Tabla II.8.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA8.....	282
Tabla II.8.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA8.....	283
Tabla II.9.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA9.....	283
Tabla II.9.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA9.....	284
Tabla II.10.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA10.....	285
Tabla II.10.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA10.....	285

Tabla II.11.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA11.....	286
Tabla II.11.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA11.....	287
Tabla II.12.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA12.....	287
Tabla II.12.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA12.....	288
Tabla II.13.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA13.....	288
Tabla II.13.B. Composición química de los granos de Cu analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA13.....	289

ANEXO III. Análisis de lodos, FRX vs ICP-OES

Tabla III.1. Comparación de los análisis del lodo anódico del ánodo dopado del experimento 2 por FRX y digestión + ICP-OES.....	293
Tabla III.2. Comparación de los análisis del lodo anódico del ánodo dopado del experimento 8 por FRX y digestión + ICP-OES.....	293
Tabla III.3. Comparación de los análisis del lodo anódico del ánodo dopado del experimento 9 por FRX y digestión + ICP-OES.....	294
Tabla III.4. Comparación de los análisis del lodo anódico del ánodo dopado del experimento 10 por FRX y digestión + ICP-OES.....	294

Listado de abreviaturas y nomenclatura.



ΔG	Energía libre de Gibbs
AAAc	Ácido arsenato antimónico
AC	Atlantic Copper S.L.U.
Ag	Plata
AgCl	Cloruro de plata
Al	Aluminio
As	Arsénico
Au	Oro
B	Boro
Ba	Bario
BaSO ₄	Sulfato de bario
Bi	Bismuto
BiAsO ₄	Arsenato de bismuto
Ca	Calcio
Cd	Cadmio
CIDERTA	Centro de Investigación y Desarrollo de Recursos y Tecnologías Agroalimentarias
CITIUS	Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla
Co	Cobalto
Cu	Cobre
(Cu,Ag) ₂ (Se,Te)	Selenuro/teluro de cobre y/o plata
Cu ₂ O	Óxido de Cu (I)
Cu ₃ Ni ₂ SbO ₆	Kupferglimmer
DA	Ánodo dopado
DQ	Disolución química
DRX	Difracción de rayos-X
E ⁰	Potencial estándar
EC	Eficiencia de corriente
EPMA	Microsonda de electrones, <i>Electron Probe Micro Analysis</i>
FCC	Cúbico centrado en las caras
Fe	Hierro
FESEM	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, <i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>
Fe ₂ SiO ₄	Silicato de hierro (II)
FRX	Fluorescencia de rayos-X

H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICP–OES	Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo, <i>Inductively Coupled Plasma–Optical Emission Spectrometry</i>
IME–RWTH	Instituto de Metalurgia de Procesos y Reciclaje de Metales de la Universidad Técnica de Aquisgrán
Li	Litio
Mg	Magnesio
Mn	Manganeso
N ₂	Nitrógeno
Ni	Níquel
NiO	Óxido de níquel (II)
O	Oxígeno
OES	Espectrometría de emisión atómica, <i>Optical Emission Spectrometry</i>
P	Fósforo
Pb	Plomo
PbSO ₄	Sulfato de plomo (II)
Pd	Paladio
ppm	Partes por millón (mg/kg)
Pt	Platino
S	Azufre
Sb	Antimonio
SbAsO ₄	Arsenato de antimonio
Se	Selenio
SiO ₂	Sílice
Sn	Estaño
SnO ₂	Óxido de estaño (IV)
Te	Teluro
Ti	Titanio
TSL	Lanza sumergida superior, <i>Top–Submerged Lance</i>
WEEE	Residuos de equipos electrónicos y eléctricos, <i>Waste from Electrical and Electronic Equipment</i>
Zn	Zinc

Resumen y Abstract.



RESUMEN DE LA MEMORIA

Esta memoria de tesis doctoral corresponde al trabajo de investigación titulado “Estudio del efecto de la composición química de los ánodos en el equilibrio del electrolito usado en el refinado de cobre de Atlantic Copper”, llevado a cabo durante cinco años. Es el resultado de la colaboración entre Atlantic Copper S.L.U. y la Universidad de Huelva.

El presente trabajo se divide en cinco líneas de investigación. En la primera de ellas, se ha estudiado la distribución de impurezas en ánodos de cobre relacionadas con la incorporación de la chatarra electrónica al proceso de fabricación de ánodos. Con la colaboración de Instituto de Metalurgia de Procesos y Reciclaje de Metales de la Universidad Técnica de Aquisgrán (IME–RWTH), se han fabricado trece ánodos dopados con impurezas características, como Ni, Sn, Sb, Bi y Pb, a partir de ánodos comerciales de Atlantic Copper con alto (1500 ppm) y bajo (850 ppm) contenido de As. Los ánodos se han dopado a dos niveles de concentración para el caso de Ni (2700–6500 ppm), Sn (300–900 ppm) y Sb (450–950 ppm), y a un solo nivel en el caso de Bi (350 ppm) y Pb (1100 ppm). Los resultados obtenidos por microscopía óptica revelaron un correcto proceso de moldeo, al comparar la distribución del tamaño de grano de cobre de los ánodos dopados respecto a los ánodos comerciales, con valores mayoritarios entre 83–142 μm .

En la segunda línea de investigación, se ha estudiado la distribución de las impurezas en los ánodos comerciales y dopados mediante microscopía electrónica (EPMA y FESEM). En el grano de Cu, se encontró Ni, As, Sn y Ag en diferentes proporciones, mientras que el resto de los elementos estaban formando óxidos. El Ni en los ánodos comerciales y ánodos dopados a un nivel bajo se encuentra disuelto casi en su totalidad en el grano de cobre. En los ánodos dopados a alta concentración de Ni, su disolución al grano de cobre es de un 80 % aproximadamente, siendo el 20 % restante óxidos generados durante el proceso de moldeo, correspondiendo a NiO (encontrado solo en ánodos con Ni en el nivel alto) y Kupferglimmer (óxido complejo de Cu, Ni, Sb y Sn, encontrado en todos los ánodos dopados). El As se encontró disuelto un 40 % en el grano de Cu en el nivel de concentración baja, mientras que para el nivel alto, se repartió un 60 %. El resto del As formó óxidos complejos con Pb. El Sn se repartió en el grano de cobre en un 32 % para el nivel de concentración bajo, y en un 9 % para el nivel de concentración alta, correspondiendo el resto a SnO₂ o Kupferglimmer. La Ag se disolvió mayoritariamente en el grano de cobre. En cuanto a las fases generadas en el

moldeo, en los ánodos comerciales se encontraron Cu_2O , $(\text{Cu},\text{Ag})_2(\text{Se},\text{Te})$ y óxidos complejos de Pb (Pb-Cu-O-As-Sb-Bi), mientras que en los ánodos dopados, además de los identificados en los comerciales, se encontraron SnO_2 y Kupferglimmer en todos los ánodos dopados, y NiO en los ánodos dopados de alto nivel de Ni.

En la tercera línea de investigación, se diseñó, fabricó y operó un sistema experimental a escala de laboratorio consistente en dos celdas de electrorrefino de cobre, empleando ánodos comerciales y ánodos dopados. Para replicar el proceso a escala industrial, se realizó un estudio sobre los parámetros que deben mantenerse inalterados y parámetros que deben escalarse. Los parámetros que se mantuvieron inalterados fueron la densidad de corriente anódica, la temperatura del electrolito, el tiempo de residencia del electrolito, y la concentración de aditivos. Por otro lado, se escalaron los parámetros como el caudal de recirculación de electrolito, las dimensiones de los electrodos y la distancia electrodos-fondo de la cuba. Se confirmó el funcionamiento correcto de la planta, obteniéndose eficiencias de corriente del 97–99 %, características de procesos de electrorrefino a escala de laboratorio. Además, se realizaron 10 experimentos de electrorrefino, utilizando las dos celdas por experimento, empleando un ánodo comercial en la primera celda experimental y un ánodo dopado en la segunda.

En la cuarta línea de investigación, se estudió la distribución de las impurezas en el proceso de electrorrefino de cobre en el electrolito, aplicando las técnicas ICP–OES y volumetría. Los resultados obtenidos indicaron que la distribución de Ni de los ánodos hacia el electrolito disminuyó al aumentar su concentración en los ánodos, desde un valor del 97 % con ánodos comerciales, hasta un 90 % y 83 % con ánodos dopados al nivel de baja y alta concentración de Ni, respectivamente. El reparto de Bi, Sn y Pb hacia el electrolito no se vio afectado, independientemente de su concentración en los ánodos, siendo del 29 % para el Bi y un valor próximo al 0 % para Sn y Pb. El reparto de As hacia el electrolito no dependió de manera relevante del nivel de concentración estudiado, con valores similares entre 57 % y 62 %. En cambio, el Sb tuvo una disminución en su reparto hacia el electrolito con el aumento de su concentración en los ánodos dopados, con un reparto del 60% con ánodos comerciales, hasta un 37 % y 28 % con los ánodos dopados a nivel bajo y alto de Sb, respectivamente. En cuanto al Cu, su disolución química a partir del Cu_2O se vio afectada por la concentración de impurezas en el ánodo. El aumento de impurezas en el ánodo que captan oxígeno resultó en una disminución de la disolución química desde el 1.6 % al 0.4 %.

La última línea de investigación es el estudio de la distribución de impurezas en el lodo anódico generado en el proceso de electrorrefino de Cu mediante microscopía electrónica y técnicas de rayos-X. Los resultados obtenidos indicaron una mayor producción de lodo anódico con el aumento de la cantidad de impurezas en el ánodo, pasando de 4.21 g lodo /kg ánodo disuelto hasta un 11.23 g lodo/kg ánodo disuelto. Este aumento generó también un mayor grado de cristalinidad del lodo, desde un 60 % en los ánodos comerciales, hasta un 78 % en los ánodos dopados. Los análisis realizados por DRX identificaron compuestos cristalinos comunes a los ánodos comerciales y a los dopados, como PbSO_4 , BaSO_4 , SbAsO_4 , BiAsO_4 y $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$, mientras que en los ánodos dopados, al igual que ocurrió en el análisis de los ánodos, se identificaron nuevas especies, como Kupferglimmer, SnO_2 y NiO , los cuales se transfirieron directamente desde el ánodo hacia el lodo anódico. El Kupferglimmer y SnO_2 se encontraron en la mayoría de los lodos generados con ánodos dopados, mientras que NiO se encontró solo en los lodos de los ánodos con alto nivel de Ni.

En cuanto a la distribución de impurezas, el reparto del Ni en el lodo se incrementó al aumentar su concentración en los ánodos, desde un 3 % en los ánodos comerciales hasta el 10 y 17 % en los ánodos dopados al nivel bajo y alto de Ni. El Pb se encontró como PbSO_4 debido a la reacción con H_2SO_4 al disolverse en el electrolito. El reparto de As, Sb y Bi fue muy variable, debido a la formación de SbAsO_4 y BiAsO_4 , generados en el seno del electrolito. El Sn se encontró mayoritariamente en el lodo anódico, como SnO_2 en ánodos con > 320 ppm de Sn, y formando parte del Kupferglimmer. Mediante FESEM, se observó que varios compuestos de Kupferglimmer contenían Sn sustituyendo parcial o completamente al Sb. Este compuesto se ha formado en el fundido del ánodo, mediante la reacción de los óxidos Cu_2O , NiO , Sb_2O_5 y/o SnO_2 . De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone que la fórmula química del compuesto Kupferglimmer debe ser $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_6$, en lugar de la descrita en la bibliografía como $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$. Se establece un nuevo límite de concentraciones para la formación de Kupferglimmer, que corresponden con 2700 ppm de Ni, 1500 ppm de O y 300 ppm de Sn, inferior al observado en la bibliografía en el caso del Ni (3000 ppm).

ABSTRACT

This PhD thesis corresponds to the research entitled "Study of the effect of anode chemical composition on the electrolyte equilibrium used in copper refining at Atlantic Copper," conducted over five years. It is the result of a collaboration between Atlantic Copper S.L.U. and the University of Huelva.

This work is divided into five lines of research. In the first one, the distribution of impurities in copper anodes related to the incorporation of electronic scrap into the anode manufacturing process has been studied. With the collaboration of the Institute of Process Metallurgy and Metal Recycling of the Technical University of Aachen (IME–RWTH), thirteen anodes doped with characteristic impurities, such as Ni, Sn, Sb, Bi and Pb, have been manufactured from commercial Atlantic Copper anodes with high (1500 ppm) and low (850 ppm) As contents. The anodes have been doped at two concentration levels for Ni (2700–6500 ppm), Sn (300–900 ppm) and Sb (450–950 ppm), and at a single level for Bi (350 ppm) and Pb (1100 ppm). The results obtained by optical microscopy showed a correct molding process, when comparing the copper grain size distribution of the doped anodes with commercial anodes, with most values in the range of 83–142 μm .

In the second line of research, the impurities distribution in commercial and doped anodes were studied using electron microscopy (EPMA and FESEM). Ni, As, Sn, and Ag were found in different proportions in the Cu grain, while the remaining elements were forming oxides. In commercial anodes and low-doped anodes, the Ni is almost entirely dissolved in the copper grain. In anodes doped at high Ni concentrations, its dissolution in the copper grain is approximately 80 %. The remaining 20 % forms oxides generated during the casting process, corresponding to NiO (found only in anodes with high Ni concentrations) and Kupferglimmer (a complex oxide of Cu, Ni, Sb, and Sn, found in all doped anodes). 40 % of the As deports to Cu grains at the low concentration level, while 60 % deports at the high concentration level. The remaining As formed complex oxides with Pb. Deportment of Sn into the copper grains was 32 % at the low concentration level and 9 % at the high concentration level, the rest being SnO₂ or Kupferglimmer. Ag was mostly dissolved in the copper grains. Regarding the phases generated during casting, Cu₂O, (Cu,Ag)₂(Se,Te), and Pb complex oxides (Pb–Cu–O–As–Sb–Bi) were found in the commercial anodes, while in the doped anodes, in addition to

those identified in the commercial anodes, SnO_2 and Kupferglimmer were found in all doped anodes, and NiO in the high-level Ni-doped anodes.

In the third line of research, a laboratory-scale experimental system consisting of two copper electrorefining cells was designed, manufactured, and operated, using commercial anodes and doped anodes. To replicate the process on an industrial scale, a study was conducted on the parameters that must remain unchanged and those that must be scaled up. The parameters that remained unchanged were anodic current density, electrolyte temperature, electrolyte residence time, and additive concentration. Parameters such as electrolyte recirculation flow rate, electrode dimensions, and electrode-to-bowl distance were also scaled up. Correct plant operation was confirmed, achieving current efficiencies of 97–99 %, characteristic of laboratory-scale electrorefining processes. In addition, 10 electrorefining experiments were performed, using both cells per experiment, employing a commercial anode in the first experimental cell and a doped anode in the second.

In the fourth line of the research, the distribution of impurities in the electrolyte of the copper electrorefining process was studied using ICP–OES and titration techniques. The results obtained indicated that the distribution of Ni from the anodes to the electrolyte decreased with increasing anode concentration, from 97 % with commercial anodes to 90 % and 83 % with doped anodes at low and high Ni concentrations, respectively. The distribution of Bi, Sn, and Pb to the electrolyte was not affected, regardless of their anode concentration, being 29 % for Bi and close to 0 % for Sn and Pb. The distribution of As to the electrolyte did not significantly depend on the concentration level studied, with similar values between 57 % and 62 %. In contrast, Sb deportment into the electrolyte with increasing concentration at the doped anodes, with a 60 % for commercial anodes, drops to 37 % and 28 % for low- and high-Sb doped anodes, respectively. Cu chemical dissolution from Cu_2O was affected by the concentration of impurities at the anode. The increase in impurities with higher affinities for oxygen than Cu at the anode resulted in a decrease in its chemical dissolution from 1.6 % to 0.4 %.

The last line of the research is the study of the distribution of impurities using electron microscopy and X-ray techniques in the anodic slime generated in the Cu electrorefining process. The results indicated a higher production of anodic slime with increasing impurities in the anode, from 4.21 g anodic slime

/kg dissolved anode to 11.23 g anodic slime /kg dissolved anode. This increase also generated a higher degree of anodic slime crystallinity, from 60 % in commercial anodes to 78 % in doped anodes. XRD analysis identified common crystalline compounds in both commercial and doped anodes, such as PbSO_4 , BaSO_4 , SbAsO_4 , BiAsO_4 and $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$, while in doped anodes, as in the analysis of the anodes, new species were identified, such as Kupferglimmer, SnO_2 and NiO , which were directly transferred from the anode to the anodic slimes. Kupferglimmer and SnO_2 were found in most of the anodic slimes generated with doped anodes, while NiO was found only in anodic slimes from high Ni anodes.

Regarding impurity distribution, Ni deportment in the anodic slime increased with increasing anode concentration, from 3 % in commercial anodes to 10 % and 17 % in low- and high-Ni doped anodes. Pb was found as PbSO_4 due to the reaction with H_2SO_4 in the electrolyte. The deportment of As, Sb, and Bi was highly variable, due to the formation of SbAsO_4 and BiAsO_4 , generated within the electrolyte. Sn was found mainly in the anodic slime, as SnO_2 in anodes with > 320 ppm Sn, and as part of the Kupferglimmer. Using FESEM, several Kupferglimmer compounds were observed containing Sn, which partially or completely replaced Sb. This compound has been formed in the anode melt by the reaction of the oxides Cu_2O , NiO , Sb_2O_5 and/or SnO_2 . Based on the results obtained, it is proposed that the chemical formula of the Kupferglimmer compound should be $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_6$ instead of the one described in the literature as $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$. A new concentration limit for Kupferglimmer formation is set, corresponding to 2700 ppm Ni, 1500 ppm O and 300 ppm Sn, lower than that observed in the literature for Ni (3000 ppm).

Capítulo 1.

Introducción



1.1. HISTORIA

El cobre (Cu) es un metal considerado de gran importancia para el ser humano desde la prehistoria. El nombre de este metal se ha empleado para denominar a una de las épocas de la historia de la humanidad, la Edad del Cobre o Calcolítico (V milenio a.C.) a la que siguió la Edad del Bronce (finales del IV milenio a.C.), una aleación de Cu con estaño (Sn). Tanto el Cu, usado como metal puro, como formando parte de aleaciones, generaron un impacto crucial en las civilizaciones más desarrolladas en la época, especialmente los antiguos romanos y egipcios [1].

La primera evidencia del uso de Cu se encontró en un colgante hecho a partir de una pepita de Cu autóctona en Asia Menor, hace más de 10000 años. Es en esta zona de Oriente Medio donde comenzaron los usos cada vez más diversificados [2]. Sin embargo, no es hasta en torno el año 7000 a. C. cuando se comienza a utilizar el Cu para la fabricación de utensilios y armas, debido a su capacidad de moldearse con golpes de martillo [3]. Alrededor del año 4000 a. C., se comenzó a realizar procesos de obtención del Cu a partir del mineral, especialmente aquellos con un contenido rico en Cu, como la calcopirita y la calcosina (**Figura 1.1**).



Figura 1.1. Imagen de los minerales calcopirita (izquierda) y calcosina (derecha) (fuente: Google imágenes).

El proceso de obtención consistía en la introducción del mineral en un horno de fusión, donde se le insuflaba aire mediante fuelle hasta superar los 1000 °C. Varios hallazgos confirman este proceso de obtención del Cu, especialmente los localizados en la península de Sinaí, donde se encontraron explotaciones de minas de Cu, además de las piezas obtenidas por cobre procesado en el monte Zagros, Irán [4].

El uso del Cu fue evolucionando con el tiempo, desde la fabricación de joyas y herramientas, hasta la acuñación de monedas que se usaban como dinero, especialmente en las regiones de Europa central [5]. Se reconvirtió su uso cuando se empezó a emplear como parte de aleaciones y en el campo de la electricidad. Fue a finales del siglo XIX cuando Michael Faraday desarrolló el generador eléctrico, al descubrir que el movimiento perpendicular de un conductor eléctrico respecto a un campo magnético generaba una diferencia de potencial. Este hallazgo impulsó el uso del Cu como material para el transporte de electricidad, siendo un metal muy demandado en la actualidad por sus propiedades conductoras.

1.2. PROPIEDADES

El Cu es un elemento químico que pertenece al grupo 11 de la tabla periódica, englobado dentro de la serie química de metales de transición. Este elemento (**Figura 1.2**) es un metal noble que tiene un número atómico de 29, con un peso atómico de 63.546 u y una configuración electrónica $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) [6]. La densidad del cobre a 20 °C es de 8.96 g/cm³ y su punto de fusión es de 1083 °C.



Figura 1.2. Símbolo químico del Cu (fuente: Google imágenes).

Relacionado con su aspecto físico, destaca el color rojizo y brillo metálico (**Figura 1.3**) que posee. Las características más destacables de este metal son su ductilidad y maleabilidad, que lo convierte en un metal adecuado para la fabricación de cables o láminas. Estas propiedades, junto con su alta conducción térmica (385 W/K·m) y eléctrica (59.6×10^6 S/m), hacen del Cu un material idóneo para su uso en telecomunicaciones y electrónica [7].



Figura 1.3. Cobre nativo [8].

Una característica a destacar del Cu es su capacidad de reciclado continuo sin perder sus propiedades, lo que lo convierte en un material apto para la llamada economía circular, que consiste en el incremento de la producción mediante la eliminación de residuos, contribuyendo así con la conservación del medio ambiente [9].

El Cu producido se consume en varios sectores gracias a sus múltiples propiedades. De entre los variados usos finales [10], destacan los sectores de:

- Construcción y edificación.
- Eléctrico y electrónico.
- Automotriz y equipo pesado.
- Productos de consumo y generales.
- Equipos industriales y de maquinaria.

Sumando todos los sectores, el mercado mundial alcanzó un volumen de 25.38 millones de toneladas en 2023, y se espera un crecimiento a una tasa anual del 3.4 % entre 2024 y 2032 [10].

1.3. METALURGIA EXTRACTIVA DEL COBRE

El proceso de extracción metalúrgica del Cu se divide en dos procesos principales: el proceso hidrometalúrgico, correspondiente al 15 % total del cobre producido, y el proceso pirometalúrgico, que abarca la mayor parte de la producción, con un total de un 85 % del proceso a nivel mundial (**Figura 1.4**).

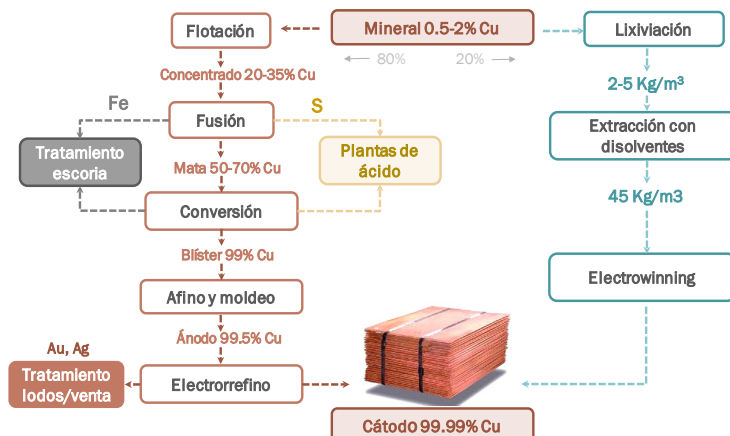


Figura 1.4. Procesos de obtención del cobre: pirometalurgia e hidrometalurgia [11].

El proceso hidrometalúrgico consiste en la lixiviación del Cu con ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), a partir de minerales triturados para la generación de una solución acuosa, en la que queda contenido el Cu. Posteriormente, mediante la extracción por disolvente, se produce la transferencia del Cu de la disolución acuosa a un electrolito con un mayor contenido de Cu. El último paso del proceso consiste en la electrodeposición del Cu contenido en el electrolito sobre planchas de acero inoxidable [12].

Los datos que se presentan en esta memoria de tesis doctoral están relacionados con el proceso pirometalúrgico que se realiza en el complejo metalúrgico de Atlantic Copper S.L.U. (AC), empresa perteneciente al grupo Freeport–McMoran ubicada en la provincia de Huelva, al sur de España, siendo la principal fundición de Cu en España. El proceso que se realiza en AC se describe en la **Figura 1.5**:

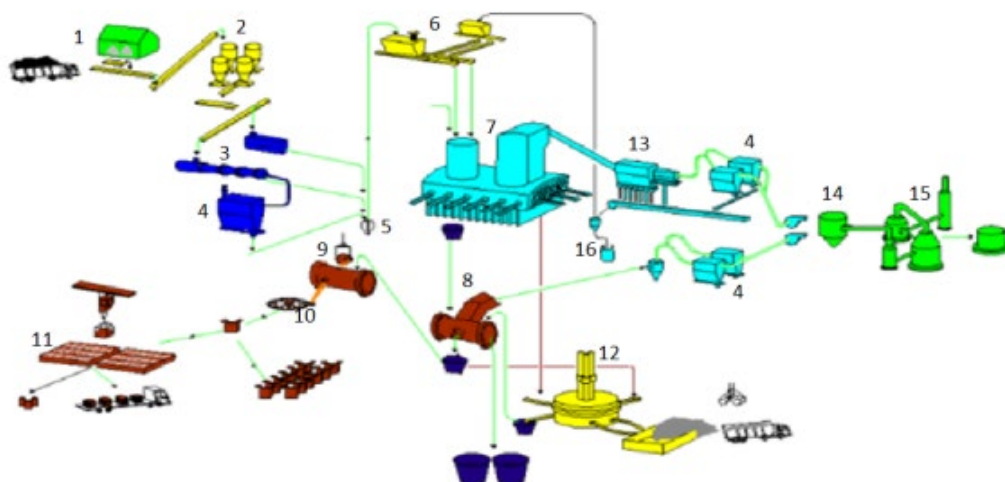


Figura 1.5. Diagrama de flujo del proceso que se realiza en AC. 1 recepción de materia prima; 2 silos de almacenaje del concentrado húmedo; 3 secadores del concentrado; 4 precipitadores electrostáticos; 5 sistemas de elevación neumática; 6 silos de concentrados; 7 horno Flash; 8 convertidores; 9 hornos de afino térmico; 10 rueda de moldeo; 11 planta de refinó electrolítico; 12 horno eléctrico; 13 caldera recuperadora de calor; 14 cámara de gases; 15 plantas de generación de ácido sulfúrico; 16 circuito cerrado de recirculación de polvo (fuente: Atlantic Copper).

El proceso pirometalúrgico empieza con la obtención de varios minerales conocidos como menas de cobre. Estos, son minerales con un contenido de Cu suficiente para ser extraído de forma rentable de los yacimientos mediante minería, para luego, por procedimientos metalúrgicos (fusión, conversión, afino, moldeo y electrorrefino), obtener el Cu con una pureza del 99.99 %. El Cu es un elemento, junto con el Sn, antimonio (Sb), arsénico (As) o la plata (Ag), que tiene afinidad a formar compuestos con el azufre (S), por lo que es común encontrar minerales de Cu y sulfuro [13]. Los principales minerales que se utilizan para la obtención de Cu son la calcopirita $CuFeS_2$ (34.5 % Cu), calcosina Cu_2S (79.8 % Cu), covellina CuS (66.5 % Cu), bornita Cu_5FeS_4 (63.3 % Cu), malaquita $Cu_2CO_3(OH)_2$ (57.3 % Cu) y cuprita Cu_2O (88.8 % Cu) (Figura 1.6).



Figura 1.6. Principales minerales que se utilizan para la obtención de cobre
(fuente: Google imágenes).

Debido a la baja ley de Cu actual del material minero, no superior al 2 %, su contenido en minerales de Cu es pequeño [12]. Por ello, es necesario que el material sea previamente tratado para obtener la materia prima denominada concentrado de Cu. Este concentrado posee entre un 25–30 % de Cu, un 30 % de S, un 30 % de hierro (Fe), y un 10–15 % de otras impurezas, tales como As, Níquel (Ni), Ag, etc.

Para evitar el transporte hacia el complejo metalúrgico de material sin valor, con el consiguiente sobrecoste, el mineral extraído de la mina necesita ser tratado en una serie de etapas:

- El primer proceso consiste en la trituración y molienda del mineral para conseguir un tamaño de grano máximo de 200 μm . Este proceso se realiza principalmente con trituradoras giratorias y molinos de bolas.
- El segundo proceso es el denominado como flotación, relacionado con el tratamiento de sulfuros. El material ya triturado se introduce en un medio acuoso, en celdas de flotación. A dichas celdas se les añade una serie de reactivos orgánicos, denominados colectores, para proporcionar un carácter hidrofóbico a la superficie del mineral de Cu. Con este proceso se logra separar el mineral rico en Cu de la ganga.

Estos minerales hidrofóbicos ascienden a la superficie de la celda mediante las burbujas que se generan en su base empleando un difusor de aire, produciendo una espuma en la superficie con dicho mineral. Por último, se recoge la espuma, que constituye el concentrado con una riqueza del 25 al 30 % en Cu.

1.3.1. Recepción de concentrados

Habitualmente se dispone de varios concentrados de Cu, por lo que deben analizarse para determinar su humedad y composición. A continuación, se procede a su mezcla para obtener una composición homogénea (liga), con un contenido aproximado de 26 % en Cu. Esta liga se mezcla a su vez con sílice (SiO₂) para facilitar su fusión. Antes de proceder a realizar la fusión de liga, es necesario disminuir la humedad del 8 % inicial a un 0.2 %, que se realiza en los secadores, para transportarlos debidamente al horno Flash donde se produce la fusión. La temperatura de secado oscila entre los 92 °C y los 105 °C. El secado se realiza en una atmósfera de nitrógeno (N₂) para evitar la autoignición, proceso por el cual los minerales con S en caliente reaccionan con el oxígeno (O₂) de la atmósfera.

En el complejo metalúrgico se analizan los diferentes concentrados para asegurar que la mezcla tenga una composición homogénea y estable entre ligas. Se considera tanto el contenido en Cu como las principales impurezas, como se muestra en algunos ejemplos de ligas de la **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1. Composición química de ligas preparadas en Atlantic Copper SLU

Liga	Cu %	Fe %	Pb %	Zn %	S %	Bi ppm	As ppm	Sb ppm	Ni ppm
1	26.6	26.6	0.3	1.0	29.9	116	885	68	264
2	25.6	27.3	0.4	1.1	29.4	120	997	77	199
3	25.3	27.0	0.2	0.9	29.9	88	998	107	104

1.3.2. Fusión en horno Flash

En la siguiente etapa del proceso pirometalúrgico se realiza la fusión del concentrado en el horno Flash. Durante la fusión, se produce la disociación y oxidación de los distintos componentes presentes en el concentrado. El proceso consiste en la fusión oxidativa de los concentrados de sulfuros polimetálicos. En la entrada al proceso de fusión Flash intervienen tres componentes principales: el concentrado de Cu, el fundente y el recirculante.

1. El concentrado de Cu, resultante de liga para garantizar una composición homogénea.
2. El material fundente, que corresponde a SiO_2 . Este material debe ser añadido en proporciones definidas para que en el proceso de fusión se formen dos fases líquidas inmiscibles. La cantidad de SiO_2 óptima en el proceso debe estar entre un 28 y un 32 %.
3. El material recirculante. El reaprovechamiento de este material se debe fundamentalmente a su riqueza en Cu. Es un material que se genera en los distintos procesos que ocurren en el complejo. Proceden principalmente de la recuperación de polvo de las campanas de extracción ubicadas en los convertidores y de los filtros electrostáticos procedente del proceso de fusión Flash.

Durante el proceso que se realiza en el horno de fusión Flash se generan tres productos: mata, escoria y gases de proceso. Los tres productos se describen a continuación:

1. La mata es un producto formado principalmente por sulfuros de Cu y sulfuros de Fe junto con otras impurezas a una baja concentración. Este producto se transporta mediante cubas hasta los hornos convertidores.
2. La escoria está formada por magnetita ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) y fayalita (Fe_2SiO_4). Este producto se transporta hacia el horno eléctrico para la recuperación del Cu que ha podido quedar atrapada en él. El contenido de Cu en la escoria suele oscilar entre un 1.0–1.5 %. La escoria, tras su tratamiento en el horno eléctrico, se vende como un subproducto con la denominación de silicato de hierro (Fe_2SiO_4).
3. Los gases de proceso que se generan contienen principalmente SO_2 y N_2 y son conducidos hacia la caldera recuperadora de energía, obteniéndose un 17 % de la energía total consumida en el complejo metalúrgico. Estos gases son reconducidos hasta la planta de ácido en la que se produce H_2SO_4 , que se emplea en parte en el proceso de refinado electrolítico y el remanente se vende como subproducto.

Este proceso se realiza en un horno de fusión tipo Outokumpu. Es un horno muy común en los complejos metalúrgicos de fusión del Cu debido a su alta capacidad de producción, y por la recuperación del SO_2 generado en el gas para su posterior tratamiento y producción de H_2SO_4 . La estructura del horno se muestra en la **Figura 1.7**.

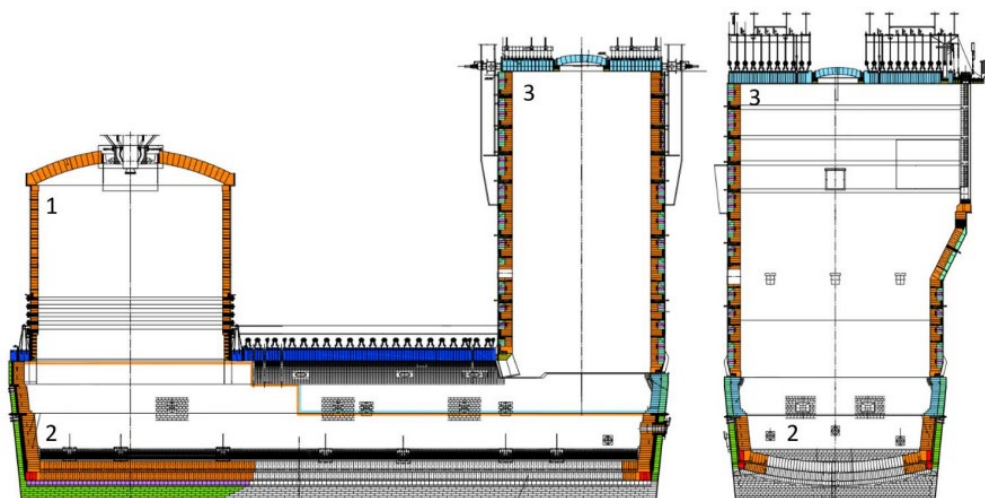


Figura 1.7. Izquierda – Vista lateral de la estructura del horno Flash Outokumpu; Derecha – Vista frontal de la estructura del horno Flash Outokumpu. 1. Cámara de reacción. 2. Zona del reposador. 3. Salida de gases (fuente: Atlantic Copper).

La zona 1 de la **Figura 1.7** se denomina cámara de reacción, donde tiene lugar el proceso de fusión del concentrado. Esta cámara tiene una altura de 6 metros y un diámetro de 6.6 metros. En esta cámara se encuentra un quemador por donde se introduce la liga y el aire enriquecido en O_2 (40–70 %). El contacto del aire enriquecido con el concentrado provoca la fusión de los sulfuros mediante reacciones exotérmicas.

La zona 2 se denomina reposador, donde se generan las dos fases inmiscibles (mata y escoria) mediante decantación. Esta zona se encuentra unida a la cámara de reacción, con una longitud de 22 metros de largo y 8 metros de ancho interior. En esta zona cae el fundido que se genera en la zona 1. En la parte baja del reposador se encuentran una serie de piqueras por donde se sangra la mata, mientras que en la pared vertical se encuentran tres piqueras para el sangrado de las escorias. Estas piqueras solo se abren cuando se requiere el sangrado de alguna de las dos fases, permaneciendo la otra cerrada. Cuando se produce el sangrado de la escoria, esta discurre por un canal de Cu

hasta el horno eléctrico para recuperar el Cu remanente en la escoria. Por otro lado, la mata fluye por unos canales fabricados de material refractario hasta llegar a unas cubas de 9 m³. En estas cubas se transporta la mata hasta los convertidores para realizar la siguiente etapa del proceso pirometalúrgico.

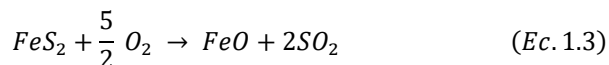
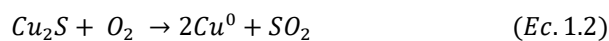
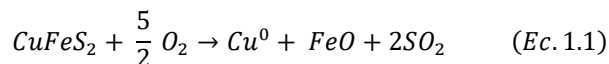
Por último, la zona 3 corresponde a la salida de gases, donde se expulsan los gases generados. Esta cámara conduce principalmente el N₂ procedente del ambiente y el SO₂ procedente de la reacción de oxidación. La cámara tiene una altura de 11 m, 7 m de longitud y 5 m de ancho. Debido a su alta temperatura de 1300 °C, este gas tiene una alta capacidad de atrapar polvo en suspensión. Este polvo se elimina en la caldera intercambiadora de calor, la cual tiene dos funciones:

- Retirada del polvo por decantación debido a la expansión de los gases al entrar en la caldera y su consecuente disminución de temperatura.
- Enfriamiento del gas por conducción de calor para utilizarlo en el secado de ligas previo a la entrada en el Horno Flash.

De este modo, el polvo es recogido e introducido de nuevo como parte del proceso de formación de ligas por su alto contenido en Cu. El gas, ya limpio, se transporta hacia la fábrica de ácido para la generación de H₂SO₄.

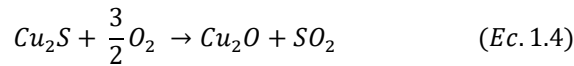
Desde el punto de vista químico, el proceso de fusión se describe de la siguiente manera:

- La presencia de oxígeno en el proceso provoca la oxidación del Fe y S, reduciendo el Cu presente en el concentrado [12] (ecuaciones 1.1–1.3).



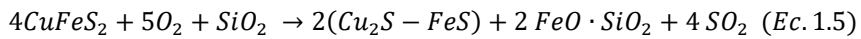
- La oxidación del Fe es fuertemente exotérmica, por lo que no es necesario un aporte de calor. Una reacción secundaria en el proceso es

la oxidación parcial del Cu, que migra a la fase escoria, provocando su pérdida (ecuación 1.4).

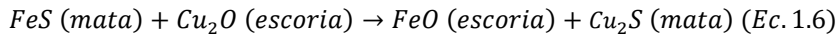


- Con la finalidad de evitar el paso de Cu hacia la escoria, se realiza una oxigenación controlada [11] a lo largo de tres etapas:

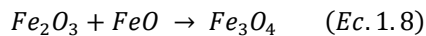
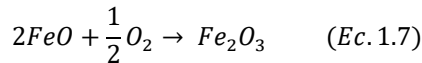
1. Formación de fayalita (fase escoria) y SO₂ (fase gaseosa) mediante oxidación parcial del Fe y S, quedando el Cu como Cu₂S–FeS (mata) (ecuación 1.5).



2. Sulfuración del óxido de Cu remanente en la fase escoria (ecuación 1.6).



3. Oxidación del óxido ferroso para la formación de magnetita (ecuaciones 1.7–1.8).



Por lo tanto, la mata corresponde a una disolución de sulfuros de Cu y de Fe, con una concentración de Cu que varía desde un 50 % a un 70 %. La temperatura de la mata debe ser superior a 1200 °C para que no se segreguen sustancias sólidas. La densidad de la mata varía entre 4.1 y 5.2 g/cm³ [12].

La escoria tiene una densidad inferior a la mata (3.0 y 3.7 g/cm³). La composición varía en función de las especies oxidadas durante el proceso de fusión, siendo los más comunes FeO, Fe₃O₄, SiO₂, Al₂O₃, CaO y MgO (**Tabla 1.2**).

Tabla 1.2. Composición química de tres muestras de escoria generada en el proceso de fusión en el Horno Flash

FeO–Fe ₃ O ₄ %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %
43.2	30.6	10.0	10.0	< 10
43.4	30.0	9.8	10.3	< 10
43.5	29.1	9.9	9.7	< 10

Por último, la fase gas generada en el proceso se compone fundamentalmente de SO₂, que se recolecta y envía a la fábrica de ácidos, para su conversión a H₂SO₄.

1.3.3. Recuperación de Cu en horno eléctrico

El horno eléctrico en el complejo metalúrgico de AC se compone de un cilindro de acero de 10 m de diámetro interior y 5 metros de altura, reforzado internamente por material refractario y externamente con una camisa de agua. La bóveda se encuentra suspendida por múltiples cables sujetos a vigas exteriores. A lo largo de la superficie, se encuentran varias aperturas para la colocación de los electrodos y para la adición de carbono. En AC, se colocan tres electrodos de 12 metros de longitud y 1 metro de diámetro, que aportan la energía necesaria para tratar el fundido. La capacidad diaria de tratamiento en el horno eléctrico es de 1600 toneladas de escoria procedentes del horno Flash y 350 toneladas de escoria procedente de los convertidores.

En este proceso, se recupera el Cu remanente en ambas escorias generadas en el horno Flash y convertidores mediante una mejora en las condiciones de fluidez del fundido para favorecer su decantación (**Tabla 1.3**). Para mejorar la fluidez, se aporta calor mediante la introducción de los electrodos de alto amperaje y baja potencia, para así generar un arco voltaico que atraviese la capa de escoria. Esto provoca un aumento sustancial de la temperatura, hasta los 1280 °C, debido a la resistencia eléctrica generada al paso de la corriente.

Por otro lado, se introduce en el proceso un agente reductor, con la finalidad de reducir la magnetita a silicato de hierro, disminuir la viscosidad del fundido y favorecer la decantación del Cu procedente de la mata. El material utilizado en el proceso es coque o antracita. Este material recupera el Cu procedente de su oxidación (Cu₂O), enriqueciendo la fase de Cu generada en el proceso.

La mata se deja decantar y se retira del horno mediante el sangrado de mata, donde se transporta en cubas hacia los convertidores. Esta mata posee un mayor contenido en Cu que la mata procedente del horno Flash, con valores cercanos al 70 %.

Tabla 1.3. Composición química de tres muestras de mata procedentes del horno eléctrico generadas en AC

Mata	Cu %	Fe %	S %	Pb ppm	Zn ppm	Ni ppm	Sn ppm	As ppm	Sb ppm	Bi ppm
1	77.1	1.2	20.0	2779	723	2297	166	5055	1711	226
2	75.8	0.0	20.7	4642	2066	4705	351	3477	3073	558
3	74.4	1.4	21.3	4440	2059	3870	286	3109	2590	539

Por último, la escoria (**Tabla 1.4**) se retira por los canales de sangrado a escoria y se granula en la denominada piscina de granulación, mediante la aplicación de un chorro de agua que la enfría. Esta escoria granulada se seca y comercializa como silicato de hierro.

Tabla 1.4. Composición química de tres muestras de escoria procedentes del horno eléctrico generadas en AC

Escoria	Cu %	Fe %	SiO ₂ %	Al %	Ca %	S %	Mg ppm	As ppm
1	1.02	43.8	30.1	4.1	2.2	0.8	7100	1020
2	1.01	44.3	31.0	4.0	2.3	0.7	6700	938
3	1.25	42.8	30.1	4.1	2.3	0.7	9400	979

1.3.4. Conversión de mata a Cu blíster

La conversión de la mata es el proceso por el cual se separa el Cu de los restos de S, Fe, y otros metales no eliminados durante la fusión. Es un proceso exotérmico y permite la adición de metales secundarios como cobre reciclado, sin aporte adicional de combustible. Este proceso produce el denominado cobre blíster, con una pureza del 99 %. En el complejo metalúrgico de AC, se dispone de cuatro convertidores tipo Peirce–Smith (**Figura 1.8**), de los cuales dos trabajan de manera simultánea, mientras que otro está en estado de carga y el restante queda a la espera de entrar en el ciclo. Es un proceso que se realiza de manera discontinua, por lotes.



Figura 1.8. Carga de un convertidor (fuente: Atlantic Copper).

El convertidor Peirce–Smith es un horno cilíndrico con una longitud de 10 metros y 4 metros de diámetro, reforzado internamente con ladrillos refractarios. La capacidad de tratamiento del convertidor es de 200 toneladas de mata. Este convertidor puede rotar para verter el fundido hacia la cuba, gracias a la apertura que tiene, denominada boca. Esta boca tiene unas dimensiones de 2.2 metros de longitud y 1.8 metros de ancho, y sirve tanto para verter la mata y la carga fría, como para extraer todos los productos generados en el proceso.

Por otro lado, en la zona opuesta a la boca se encuentra la línea de toberas. Se dispone de un total de 50 toberas espaciadas entre sí a una distancia de 15 cm, con una capacidad de insuflar 50.750 Nm³/h de aire a 1.3 Kg/cm² de presión hacia el interior del convertidor en presencia de material fundido.

Los gases emitidos se recogen en la campana primaria. Esta campana tiene un sistema de aspiración capaz de captar gases mientras el horno está en posición de soplado con la boca situada en la parte superior del convertidor. Cuando el convertidor se encuentra en otra posición que no sea la mencionada anteriormente, los gases emitidos se recogen en una campana secundaria. Estos gases se llevan a un circuito de lavado para poder emitirlos a la atmósfera, evitando la emisión de contaminantes al medio ambiente.

Desde el punto de vista químico, el proceso que se realiza en los convertidores se lleva a cabo en dos etapas: soplado a cobre y soplado a escoria. El objetivo de este proceso es la oxidación del sulfuro de hierro, con la consecuente formación de escoria fayalítica, y la oxidación del sulfuro de Cu para purificar su contenido en Cu, produciendo Cu blíster. Ambas etapas son exotérmicas, por lo que, para poder controlar la temperatura, se añade material a temperatura ambiente. En el caso del soplado a escoria, se adiciona material triturado procedente de la limpieza de cubas de transporte de la mata, o de limpieza de canales. Para el soplado a Cu, se añade chatarra de Cu, ánodos rechazados (ver sección 1.3.5) o esqueletos de ánodos que salen del proceso de electrorrefino de Cu (ver sección 1.3.6).

La primera etapa que se realiza es la de soplado a escoria. Esta etapa se inicia con la carga del convertidor con mata procedente del horno Flash y una parte de la mata generada en el horno eléctrico. Se introducen hasta 150 toneladas de mata para poder comenzar el proceso. Tras la carga de mata, se comienza a insuflar aire enriquecido en O₂ por las toberas y se gira el horno hasta que las toberas se introduzcan en el baño. Esta posición se conoce como posición de soplado. Adicionalmente, se añade SiO₂ para favorecer la creación de escoria, tal y como ocurre en el proceso comentado anteriormente en el horno Flash (ecuaciones 1.9–1.11).



La escoria generada se retira por la boca del convertidor hacia las cubas que se colocan en la posición de vertido de material (**Figura 1.9**). Esta se transporta hacia el horno eléctrico para recuperar el Cu atrapado mecánicamente.



Figura 1.9. Vertido de material desde la boca del convertidor hacia la cuba para su transporte (fuente: Atlantic Copper).

Una vez retirada, se vierte más mata al convertidor para tratar la máxima cantidad de mata posible. El proceso tiene una duración de unos 100 minutos y finaliza con la formación de Cu_2S , conocido como metal blanco, con un contenido de Cu de hasta el 80 %.

La segunda etapa del proceso comienza tras la última retirada de escoria. En esta situación, se vuelve a soplar aire al fundido, que en este caso es metal blanco, para la oxidación del S asociado al Cu (ecuaciones 1.12 y 1.13). Esto provoca un enriquecimiento del Cu desde el 80 % hasta un 99 % de Cu, denominado Cu blíster.



Antes de realizar la extracción del Cu blíster, ha de extraerse la fase generada en el proceso denominada escoria oxidada, que consiste en Cu oxidado debido a la baja cantidad de S en el sistema. Esta escoria, que contiene también fayalita y magnetita generadas durante el proceso se recircula a la etapa de conversión de soplado a escoria para recuperar el contenido en Cu. Una vez extraída la escoria oxidada, el Cu blíster es transportado en cubas hasta los hornos de afino térmico, para eliminar el S y O_2 remanente en el fundido.

1.3.5. Refino de Cu blíster

El cobre blíster necesita pasar por un proceso de purificación mayor, por lo que se introduce en hornos de afino (**Figura 1.10**) para reducir el contenido de oxígeno a 0.5 % y el azufre a 0.02 %, alcanzando el Cu una pureza aproximada del 99.5 %. La etapa siguiente consiste en el moldeo del Cu para obtener los ánodos, empleándose para ello moldes geométricamente adecuados en los que se vierte el cobre fundido de los hornos de afino.



Figura 1.10. Hornos de afino térmico en el complejo metalúrgico de AC
(fuente: Atlantic Copper).

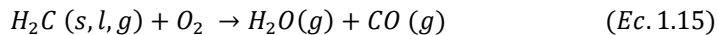
Este proceso se realiza en los hornos de afino térmico, alcanzando una temperatura de 1200 °C. Los hornos se componen por un cilindro colocado de manera horizontal, recubierto por ladrillo refractario. Al igual que en los convertidores, estos hornos poseen una apertura donde se realiza la carga del Cu blíster y también la descarga del fundido de escoria oxidada producida durante el proceso de oxidación del azufre residual. El proceso de afino térmico, al igual que en los convertidores, se realiza por lotes, con dos etapas principales.

- La primera etapa consta del proceso de desulfuración del fundido mediante inyección de aire. En este proceso, el S que queda remanente en el Cu blíster (aproximadamente 200 ppm de S) es oxidado, siendo fundamental para evitar que el S disuelto reaccione con el O_2 (ecuación 1.14) y al enfriarse y solidificarse este fundido, se generen burbujas de SO_2 que afecten a la calidad física. Una vez finalizada esta etapa, se produce un

fundido, conocido como escoria oxidada. Este fundido, debido a la oxidación, está compuesto principalmente por hierro y óxido de Cu. El fundido se retira del horno de afinó térmico y se traslada hasta el convertidor para recircularlo y recuperar su contenido en Cu.



- La segunda etapa consta del proceso de reducción mediante la inyección de gas natural con el objetivo de eliminar el oxígeno presente (ecuaciones 1.15–1.17). Una vez finalizada esta etapa, el fundido obtenido alcanza una pureza de un 99.5 % de Cu, denominado Cu anódico.



Tras la generación del Cu anódico, el fundido es vertido a una rueda de moldeo (**Figura 1.11**) para moldear piezas de Cu con las dimensiones necesarias para introducirlas en el siguiente proceso de electrolisis. Antes del vertido, sobre el molde se aplica una capa de un agente desmoldeante, compuesto por una emulsión de sulfato de bario ($BaSO_4$) para evitar que el fundido se quede adherido al molde. En el complejo metalúrgico de AC hay dos ruedas de moldeo. La rueda de moldeo 1 contiene 28 moldes, con un diámetro exterior de 14.1 metros. La rueda de moldeo 2, con 20 moldes, solo se utiliza cuando la liga posee un contenido alto de Cu, hay un aumento de toneladas por hora en la fusión de concentrado o para paradas de la rueda 1 por labores de mantenimiento.



Figura 1.11. Vertido del Cu anódico al molde ubicado en la rueda de moldeo del complejo metalúrgico de AC (fuente: Atlantic Copper).

Las piezas que se moldean en la rueda se denominan ánodos comerciales. Esta rueda (**Figura 1.12**) tiene una velocidad de enfriamiento de 4.5 minutos por ánodo con el objetivo que los granos de Cu se solidifiquen correctamente, propiedad fundamental para optimizar la disolución de este Cu en la siguiente etapa, descrita en la sección 1.3.6.



Figura 1.12. Rueda de moldeo en el complejo metalúrgico de AC
(fuente: Atlantic Copper).

Estos ánodos, además, deben cumplir unas características específicas de dimensiones y peso, para que puedan introducirse en el proceso de electrolisis. Tienen unas dimensiones de 0.96 x 0.87 x 0.05 m y un peso que varía entre los 320 y los 330 kg. Los ánodos que no cumplen con las especificaciones se categorizan como ánodos rechazados, los cuales se recirculan a la etapa de conversión (ver sección 1.3.4.)

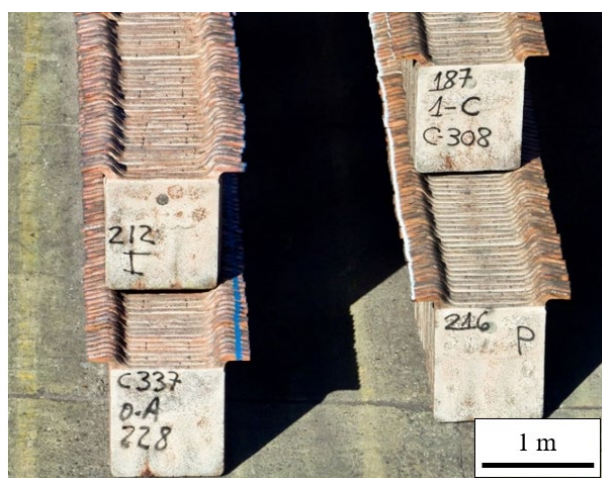


Figura 1.13. Ánodos generados en el complejo metalúrgico de AC
(fuente: Atlantic Copper).

1.3.6. Electrorrefino del Cu anódico

Aun con un 99.5 % de pureza, es necesario realizar una etapa más de purificación para obtener un producto final con las propiedades adecuadas para su venta. Para ello, se realiza el refinado electrolítico, que consiste en disolver electroquímicamente el cobre del ánodo y a través de una disolución de sulfato de cobre (electrolito) depositarlo sobre un cátodo de acero inoxidable. Se generan por cada ánodo 6 planchas de Cu, denominadas cátodos, con un 99.99 % de pureza, el principal producto de los complejos metalúrgicos de Cu.

La planta de electrolisis del Cu en el complejo metalúrgico de AC (**Figura 1.14**) tiene una capacidad de 1204 celdas de electrorrefino, cada una de ellas conteniendo 40 ánodos de Cu procedentes del proceso de moldeo descrito en la sección 1.3.5., 39 planchas de acero inoxidable tipo 316L denominados cátodos y 4 m³ de electrolito. Los cátodos y ánodos permanecen en las celdas de electrorrefino de manera intercaladas, a una distancia de 25 mm entre ellos.

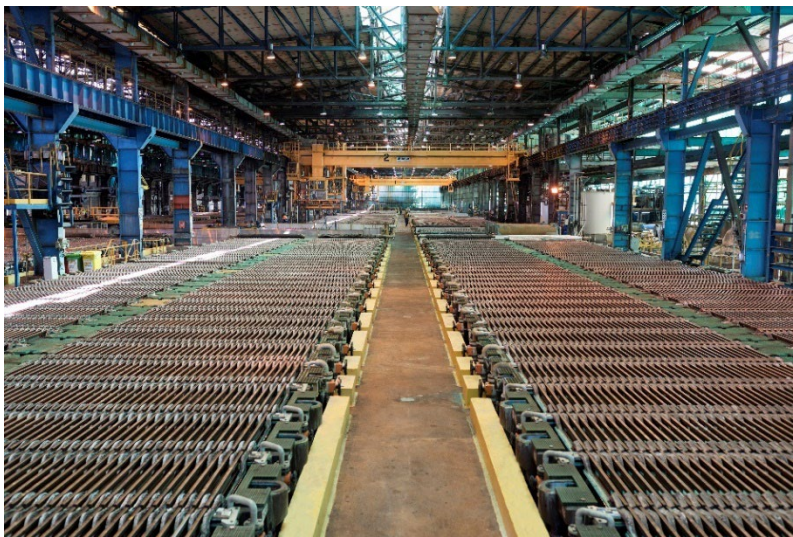


Figura 1.14. Planta de electrolisis en el complejo metalúrgico de AC
(fuente: Atlantic Copper).

El paso de corriente se realiza a través de las planchas de Cu acopladas a los lados de las celdas de electrorrefino, conectadas a un rectificador que suministran 24700 Amperios para asegurar una densidad de corriente de 345 A/m². El Cu se deposita en los cátodos de acero inoxidable formando planchas de 1 m² de área superficial.

Los ánodos permanecen 16 días en las celdas de electrorrefino, tiempo necesario para disolver la mayor parte del Cu procedente del ánodo en el electrolito. La fina capa de ánodo que queda sin disolver al finalizar el proceso se denomina esqueleto. El objetivo de este proceso es optimizar la densidad de corriente y no generar puntos de densidad máxima por disolución total del ánodo.

Durante los 16 días de electrorrefino, se realizan tres cosechas de cátodos de Cu, en los días 5, 10 y 16. En estos días, los cátodos de acero inoxidable, con el Cu adherido, se transportan mediante grúa (**Figura 1.15**) a una máquina despellejadora, para separar la plancha de Cu, con un 99.99 % de pureza, del cátodo de acero inoxidable. Este cátodo de acero inoxidable se prepara, y se vuelve a introducir en la celda. Por otro lado, el esqueleto se lava con agua y se prepara en paquetes, para su recirculación al proceso de carga de convertidores, como se ha descrito en la sección 1.3.4.

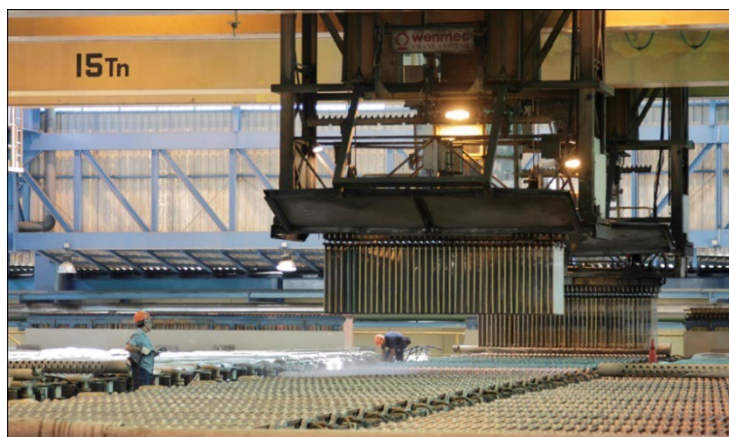
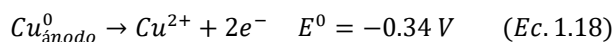


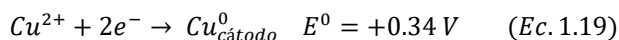
Figura 1.15. Sistema de transporte de cátodos y ánodos mediante grúa en la planta de electrolisis del complejo metalúrgico de AC (fuente: Atlantic Copper).

Desde el punto de vista químico, el proceso de electrorrefino comienza cuando el Cu del ánodo se disuelve electroquímicamente en el electrolito (ecuación 1.18):



Los electrones generados se conducen hacia el cátodo a través del circuito externo. El Cu^{2+} migra a través del electrolito hacia el cátodo de acero inoxidable mediante los fenómenos de convección y difusión. Estos cationes

se recombinan de nuevo con los dos electrones para formar Cu metálico (ecuación 1.19):



La composición química promedio de los cátodos industriales ha sido descrita por Moats [14], recopilando información de 31 complejos metalúrgicos de Cu (**Tabla 1.5**).

Tabla 1.5. Concentraciones promedio de Cu e impurezas en cátodos comerciales, adaptado de [14]

Elementos	Concentración ppm
Cu	99.99*
Ag	11.5
S	5.1
Se	0.4
Te	0.4
As	0.6
Sb	0.7
Bi	0.2
Pb	0.5
Fe	0.8
Ni	0.7

* Concentración de Cu en %

Desde un punto de vista termodinámico, la reacción redox es espontánea, con un potencial de reducción de 0.0 V. Sin embargo, en la práctica, hay varios procesos que generan sobrepotenciales anódico y catódico, y potencial óhmico que generan una resistencia de 0.3 V a la disolución del Cu anódico, y la electrodeposición en el cátodo. Estos procesos se han cuantificado individualmente [15] y corresponden a:

- Electrodeposición de Cu en el cátodo (0.05 V)
- Disolución del Cu desde el ánodo (0.1 V)
- Propiedades del electrolito respecto a composición y temperatura (0.13 V)
- Contactos eléctricos entre barra–electrodo (0.06 V)

La composición química del ánodo moldeado en AC se describe en la **Tabla 1.6**, en la que se muestra que las principales impurezas, con concentraciones

superiores a las 1000 ppm son el O, As y Ni. Además, el comportamiento de las impurezas del ánodo durante el electrorrefino depende del potencial de reducción de las especies (**Tabla 1.7**) y del estado de oxidación en el que se encuentran.

Tabla 1.6. Rango de concentraciones de Cu e impurezas en el ánodo comercial del complejo metalúrgico de AC

Elementos	Concentración ppm
Cu	99.5–99.7 *
O	1800–2400
As	1000–1400
Ni	300–1000
Pb	200–500
Ag	300–400
Se	200–400
Sb	100–200
Bi	100–250
Te	40–100

* Concentración de Cu en % en peso

Tabla 1.7. Potencial estándar (E^0) de las especies presentes en los ánodos

Reacción electroquímica	E^0 (V)
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$	1.50
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}^0$	1.20
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}^0$	0.83
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$	0.80
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O}$	0.74
$\text{TeO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \rightarrow \text{Te}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$	0.47
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$	0.34
$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}^0 + \text{H}_2\text{O}$	0.32
$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{As}^0 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb}^0 + \text{H}_2\text{O}$	0.21
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Pb}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^0$	-0.13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^0$	-0.14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^0$	-0.25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}^0$	-0.28
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}^0$	-0.76

Las impurezas que contienen los ánodos se pueden dividir en tres grupos, en función de su comportamiento en el electrolito:

- Elementos que son más electronegativos que el Cu, como el Ni, Fe^{2+} , zinc (Zn), cobalto (Co) y plomo (Pb), que se disuelven del ánodo y se acumulan en el electrolito. El Pb tiene un comportamiento especial, ya que reacciona con los sulfatos del electrolito, formando un precipitado de PbSO_4 que cae al fondo de las celdas de electrorrefino.
- Elementos que son más nobles que el Cu, como, por ejemplo, oro (Au), selenio (Se), telurio (Te), paladio (Pd) y platino (Pt). Estos elementos precipitan directamente hacia el lodo, junto con el Pb. Dichos metales son muy valiosos debido a que el posterior tratamiento del lodo da lugar a su separación y venta [16,17].
- Elementos con una electronegatividad similar al Cu, entre los que se encuentran el As, Sb y Bi, y que han sido estudiados extensamente desde el punto de vista de la generación de sólidos que afectan a la eficiencia de corriente del proceso [11]. Un porcentaje de ellos se disuelve en el electrolito, y el resto queda sin disolver, precipitando en el electrolito.

La composición del electrolito de Cu es variable en los distintos complejos metalúrgicos, siendo sus principales componentes Cu, H_2SO_4 , Ni y As. La composición del electrolito en AC se muestra a continuación (**Tabla 1.8**).

Tabla 1.8. Composición química promedio del electrolito comercial en el complejo metalúrgico de AC

Elementos y ácido sulfúrico	Concentración g/L
H_2SO_4	170.0
Cu	45.0
Ni	11.0
As	8.5
Fe	0.9
Sb	0.2
Bi	0.2
Ca	0.2
Cl	0.045

Durante el proceso de electrorrefino, las impurezas provenientes del ánodo se acumulan en el electrolito o precipitan. Esto tiene lugar mediante reacciones secundarias acontecidas en el electrolito, o debido a la presencia de especies insolubles procedentes del ánodo, que acaban formando el lodo anódico.

La concentración de impurezas en el electrolito debe ser controlada, con el objetivo de cumplir una serie de requerimientos en el proceso de electrorrefino:

- Promover una alta solubilidad del Cu en el electrolito.
- Promover una alta conductividad.
- Disminuir el sobrevoltaje anódico de disolución de Cu.
- Prevenir la pasivación anódica.
- Deposición homogénea de Cu en el cátodo.
- Evitar el atrapamiento de electrolito o lodo anódico en el cátodo de Cu generado.
- Evitar la codeposición de otros metales en el cátodo.

El uso de aditivos es necesario para evitar la deposición de Cu de grano grueso o dendrítico. Los aditivos se utilizan en un rango de concentración específico para optimizar su actividad y obtener cátodos lisos y de alta pureza. Los que se utilizan en la electrolisis de AC son la cola, tiourea, sal y avitone. Sus concentraciones disminuyen durante el proceso de electrorrefino como consecuencia de la codeposición (tiourea), hidrólisis (cola) o formación de precipitados que caen en forma de lodo anódico (cloruros) [18], por lo que es necesario una dosificación constante.

Por otro lado, las impurezas que se liberan del ánodo consecuencia del electrorrefino pueden generar un lodo anódico, bien por insolubilidad en el electrolito, o por reacciones secundarias ocurridas en el electrolito, que conlleve la formación de un compuesto insoluble. Dependiendo de su composición y formación, este lodo anódico puede encontrarse adherido al ánodo. La clasificación de lodos en función de su generación engloba dos grupos diferentes:

1. Lodos primitivos: compuestos que se incorporan al lodo anódico sin cambios en su composición. Los precipitados consisten mayoritariamente en metales nobles, selenuros y telururos. Se liberan del ánodo hacia el electrolito y pueden decantar hacia el fondo de la celda de electrorrefino o generar una capa porosa en la superficie del ánodo.

2. Lodos secundarios: compuestos que precipitan desde el seno del electrolito como consecuencia de una reacción química. Estos compuestos suelen ser antimonatos de arsénico, sulfato de plomo (PbSO_4), cloruro de plata (AgCl), etc. Se pueden clasificar a su vez dos subgrupos: i) lodos de reacción primaria, que se generan en la superficie del ánodo en contacto con el electrolito (anolito). Estos compuestos son mayoritariamente PbSO_4 y AgCl . Este lodo presenta el mismo comportamiento que los lodos primitivos, adhiriéndose al ánodo o cayendo al fondo de la cuba, y ii) lodos de reacción secundaria, compuestos que precipitan desde el seno del electrolito mediante una reacción, como, por ejemplo, la oxidación de una impureza por la presencia de oxígeno disuelto en el electrolito. Estas especies son, en su mayoría, arsenatos o antimonatos, óxidos metálicos de alta valencia o hidróxidos. Este lodo puede caer al fondo de la cuba, o permanecer en el electrolito en forma de sólido en suspensión, con el riesgo de adherirse al cátodo y contaminarlo.

Como consecuencia de este comportamiento químico, hay un reparto de impurezas hacia el lodo o hacia el electrolito en función de la composición del ánodo y del electrolito. Para ánodos comerciales procedentes de la fusión de mineral, Larouche [19] estableció el reparto de dichos elementos (**Tabla 1.9**).

Tabla 1.9. Reparto del Cu y las impurezas procedentes del ánodo, hacia el electrolito y el lodo, adaptado de [19]

Elementos	Reparto hacia el lodo %	Reparto hacia el electrolito %
Cu	< 0.2	> 99.8
Au	100	0
Ag	> 99	< 1
Se	98	2
Te	98	2
Pb	98	2
Bi	60	40
Sb	60	40
As	25	75
S	1	99
Ni	1	99
Co	1	99
Fe	0	100
Zn	0	100

Para asegurar una eficiencia de corriente estable en el proceso, es necesario que la composición de impurezas en el ánodo y electrolito esté controlada. Para ello, en el complejo metalúrgico de AC, existen una serie de plantas auxiliares de retirada de impurezas que generen una caída en la eficiencia de corriente del proceso, como lo son: i) la planta de tratamiento de electrolito para la eliminación del Cu disuelto químicamente, As, Sb y Bi, ii) la planta de carbonato de Ni, para la eliminación de Ni del electrolito, iii) la planta de intercambio iónico, para una mayor retirada de Sb y Bi, y iv) la planta de Te, para retirar el Te del electrolito.

1.4. CHATARRA ELECTRÓNICA EN EL PROCESO PIROMETALÚRGICO

La demanda de Cu en el mundo ha ido creciendo de manera sostenida en el tiempo debido a su aplicación esencial en el campo de las energías renovables y su papel en la electrificación. En los últimos 20 años, el consumo de Cu se ha ido incrementando un promedio anual del 2.5 % (**Figura 1.16**). En el año 2024, la producción de Cu alcanzó un crecimiento del 3.2 % [20].

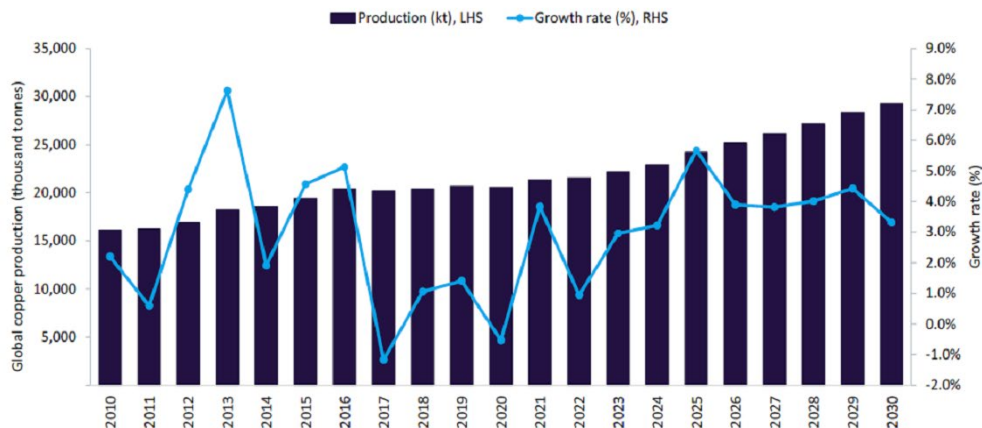


Figura 1.16. Evolución de la producción global del Cu en kt 2010–2030 [21] .

El crecimiento en la demanda de Cu ha generado la necesidad de incrementar la producción. Además, en los últimos años, se ha producido un aumento de complejos metalúrgicos en la región de Asia, que abarca gran parte del mercado de concentrados de Cu (**Tabla 1.10**).

Tabla 1.10. Las mayores empresas de fundición y refino de Cu [22]

Compañía	Capacidad Mt/año	Ubicación	Grupo
Chuquicamata	1.60	Chile	Codelco
Daye/Hubei	1.50	China	Daye Non-Ferrous Metals Co.
Jinchuan	1.50	China	Jinchuan Non-Ferrous Co.
Birla	1.50	India	Birla Hidhalco
Guixi	0.96	China	Jiangxi Co.
Pyshma	0.75	Rusia	Uralelectromed
Yunnan	0.50	China	Yunna Co.
Toyo	0.45	Japón	Sumitomo Metals Mining Co. Ltd.
Onsan	0.44	Corea del Sur	LS-Nikko Co.
Aurubis	0.42	Alemania	Aurubis

Este aumento de la demanda, junto con la disponibilidad cada vez menor de concentrado con un alto contenido en Cu (**Figura 1.17**), hace que la investigación se centre en mejorar la eficiencia de los procesos de generación de Cu. Esta mejora en la producción se puede realizar bien mejorando la eficiencia de corriente del proceso de electrorrefino, o bien desde el punto de vista de la optimización de recursos. Esta optimización de recursos se engloba en el concepto de economía circular, que conlleva tanto la reducción del consumo de materias primas como la disminución de la generación de residuos [23].

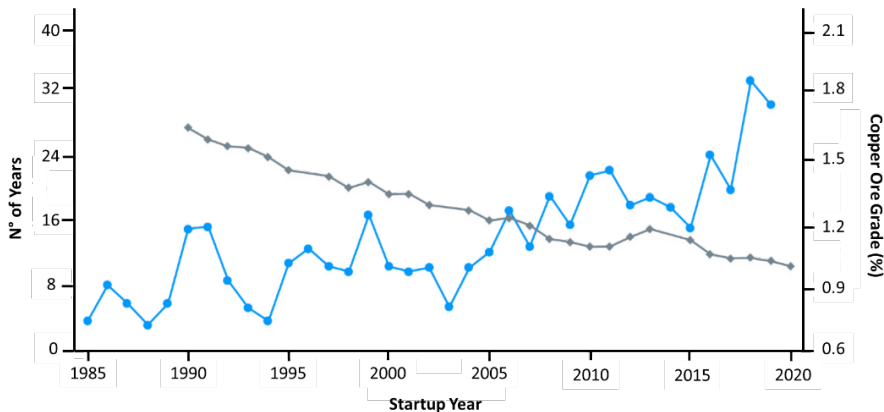


Figura 1.17. Evolución de la ley promedio del mineral (línea gris) y tiempos de desarrollo de la mina, desde su descubrimiento hasta la producción (línea azul) [24].

En la pasada década (2014–2024), la cantidad de aparatos eléctricos y electrónicos en vertederos se ha visto incrementada en 1.2 veces respecto a lo producido antes de 2013 [25], lo que provoca a su vez un aumento en la generación de residuos (WEEE, por sus siglas en inglés *Waste Electrical and Electronic Equipment*) debido a la vida útil de los mismos. El residuo tiene un contenido rico en Cu y metales preciosos, convirtiéndolo en un material interesante para su incorporación al proceso de producción de Cu. Sin embargo, WEEE contiene material plástico y otros elementos que pueden perjudicar el proceso de obtención de Cu.

Actualmente, solo un 17 % de WEEE se recicla a nivel mundial. En 2019 se produjeron 53.6 Mt de WEEE [26], y se prevé un crecimiento de 74.7 Mt para 2030 y hasta 110 Mt en 2050 [27]. Las principales fundiciones de Cu del mundo ya están involucradas en el negocio de la chatarra electrónica a gran escala [28], siendo las regiones de Estados Unidos, Canadá, la Unión Europea y Reino Unido, el este de Asia, Tailandia y Malasia las mayores participantes en el mercado de la chatarra electrónica [29]. En este sentido, Estados Unidos es el país con mayor exportación de chatarra, y China la mayor importadora [25].

En Europa, la directiva 2012/96/EC y más recientemente la 2024/884, promueven el reciclado de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, con el fin de recuperar las materias primas secundarias valiosas, como es el caso del Cu [30,31]. De esta manera, se espera que en los próximos años aumente la capacidad de tratamiento de chatarra electrónica en Europa hasta las 800 kt.

Uno de los métodos más utilizados en la industria para la obtención de Cu a través de WEEE es la vía pirometalúrgica, en la que se encuadra uno de los mayores retos en el complejo metalúrgico de AC, el proyecto CirCular. El proyecto consiste en la instalación de un horno TSL (*Top–Submerged Lance*, en inglés), para poder tratar WEEE. De esta manera, el complejo metalúrgico de AC pasará de ser una fundición primaria, en la que la materia prima es el concentrado, a una combinación de fundición primaria y secundaria, al emplear tanto concentrado de cobre como WEEE. Esto generará un impacto medioambiental muy positivo por la reducción de WEEE en vertederos, reduciendo la huella de carbono generada por el transporte naval de concentrado.

Uno de los mayores retos en el procesamiento de chatarra electrónica es su variabilidad en su composición (**Tabla 1.11**). En el caso del material que se utilizará en AC, la fuente puede variar ampliamente, desde electrodomésticos grandes como lavadoras, frigoríficos o neveras, hasta aparatos pequeños como luces LED y móviles. Todos ellos serán previamente desmontados y tratados por gestores autorizados, los cuales separan estos metales de otros componentes como el acero, las baterías y piezas de plástico.

Tabla 1.11. Concentración promedio de Cu e impurezas características de tres tipos de chatarras que se introducirán en el proceso

Elementos	Black Copper—1 %	Black Copper—2 %	Black Copper—3 %
Cu	79.55	81.27	95.92
Pb	3.50	2.50	0.90
Zn	0.16	0.00	0.00
Fe	1.34	0.00	0.00
Sn	8.34	5.87	0.40
Ni	3.58	7.19	2.26
S	2.66	0.97	0.00
As	0.36	0.00	0.00
Sb	0.10	1.29	0.00
Bi	0.41	0.91	0.52

El producto final del procesamiento de chatarra consistirá en paquetes, que se introducirán en el proceso de conversión, en la etapa de soplado a Cu (ver sección 1.3.4). Esto generará un cambio en la composición de impurezas en los ánodos, especialmente en su contenido en Ni, Sn, Sb y As, hasta ahora nunca alcanzado en los ánodos comerciales de AC.

Estas impurezas, tanto solas como combinadas, generarán cambios en el proceso de electrorrefino, a mayor escala afectando a la eficiencia de corriente, la conductividad del electrolito y una mayor generación de lodo anódico. A menor escala también se producirá un cambio en la composición de impurezas insolubles en el grano de Cu durante el proceso de afino, se favorecerá la generación de especies en el lodo y habrá cambios en la composición química del electrolito. Todos ellos necesitan ser estudiados para la mejora del proceso de electrorrefino.

1.5. REFERENCIAS DE LA INTRODUCCIÓN

- [1] Copper Development Association Inc. <https://copper.org/education/history> (Último acceso en 01/2025).
- [2] Liebbbrandt, A. Civilization and Copper. **2001**, ISBN 0-943642-12-13.
- [3] Ecured–Edad Del Cobre. https://www.ecured.cu/Edad_del_Cobre (Último acceso en 01/2025).
- [4] Marino, A. Historiando–Edad de Cobre. <https://historiando.org/edad-de-cobre/>. (Último acceso en 01/2025).
- [5] Hong, S.; Candelone, J.; Patterson, C.; Bourtron, C.F. History of Ancient Copper Smelting Pollution During Roman and Medieval Times Recorded in Greenland Ice. *Science*, **1996**, 272, 246–249, [doi: 10.1126/science.272.5259.246](https://doi.org/10.1126/science.272.5259.246).
- [6] Davis, J.R. Copper and Copper Alloys. **2001**, ISBN 0-87170-726-8.
- [7] Ballester, A; Verdeja, L.F.; Sancho, J. Metalurgia Extractiva: Fundamentos. **2000**, Vol. 1; ISBN 0-84-7738-802-4.
- [8] Museo Virtual de Minerales https://www.fabreminerals.com/MVM-Museo_Virtual_Minerales.php. (Último acceso en 01/2025).
- [9] ICMM - Circular Economy <https://www.icmm.com/circular-economy>. (Último acceso 01/2025).
- [10] EMR Mercado Global de Cobre <https://www.informesdeexpertos.com/>. (Último acceso 01/2025).
- [11] Martínez R.; Santiago Del Barrio S. Procesos actuales en la recuperación metalúrgica de los minerales de la Faja Pirítica española. Instituto Geológico y Minero de España, **2019**, ISBN 978-84-9138-078-8.
- [12] Schlesinger M.E.; Sole K.C.; Davenport W.G.; Alvear G. Extractive Metallurgy of Copper; **2023**; ISBN 978-0-12-821875-4.
- [13] Best, M.G. Igneous and Metamorphic Petrology. Second Edi.; Blackwell Publishing: Oxford, **2003**, ISBN 1-40510-588-7.
- [14] Moats, M.S.; Filzweiser, A.; Davenport, W.G.; Abel, R.; Wang, S. Global Survey of Copper Electrowinning: 2022 World Tankhouse Operating Data. *Proceedings of the Copper 2022*; Santiago, Chile, **2022**, 64–74.
- [15] Moats, M.S. Energy Efficiency of Electrowinning. In Energy Efficiency in the Minerals Industry; Awuah-Offei, K., Ed.; Springer International Publishing, **2018**, 213–232.
- [16] Avarmaa, K.; O'Brien, H.; Klemettinen, L.; Taskinen, P. Precious Metal Recoveries in Secondary Copper Smelting with High-Alumina Slags. *J.*

- Mater. Cycles Waste Manag.* **2020**, 22, 642–655, [doi:10.1007/s10163-019-00955-w](https://doi.org/10.1007/s10163-019-00955-w).
- [17] Lee, J.; Kurniawan, K.; Chung, K.W.; Kim, S. Metallurgical Process for Total Recovery of All Constituent Metals from Copper Anode Slimes: A Review of Established Technologies and Current Progress. *Met. Mater. Int.* **2021**, 27, 2160–2187, [doi:10.1007/s12540-020-00716-7](https://doi.org/10.1007/s12540-020-00716-7).
 - [18] Krzewska, S.; Pajdowski, L.; Podsiadly, H.; Podsiadly, J. Electrochemical Determination of Thiourea and Glue in the Industrial Copper Electrolyte. *Metall. Trans. B.* **1984**, 15, 451–459, [doi:10.1007/BF02657375](https://doi.org/10.1007/BF02657375).
 - [19] Larouche, P. Minor Elements in Copper Smelting and Electrorefining. Tesis doctoral, Universidad de McGill, Montreal, Canadá, **2001**.
 - [20] Data, G. Global Copper Production in 2024, **2024**.
 - [21] Global Copper Production to Grow by 3.2 % in 2024, Supported by Key Expansions <https://www.mining-technology.com/analyst-comment/global-copper-production-grow-2024-key-expansions/?cf-view>. (Último acceso en 01/2025).
 - [22] Greelane Las Fundiciones de Cobre Más Grandes <https://www.greelane.com/es/ciencia-tecnología-matemáticas/ciencia/the-20-largest-copper-refineries-2339744/>. (Último acceso en 01/2025).
 - [23] Reuter, M.A.; Van Schaik, A.; Gutzmer, J.; Bartie, N.; Abadías-Llamas, A. Challenges of the Circular Economy: A Material, Metallurgical, and Product Design Perspective. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2019**, 49, 253–274, [doi:10.1146/annurev-matsci-070218-010057](https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070218-010057).
 - [24] Winton Copper-Bottomed Booms and Busts <https://www.winton.com>. (Último acceso en 01/2025).
 - [25] Wang, C.; Huang, X.; Lim, M.K.; Tseng, M.L.; Ghadimi, P. Mapping the Structural Evolution in the Global Scrap Copper Trade Network. *J. Clean. Prod.* **2020**, 275, 122934, [doi:10.1016/j.jclepro.2020.122934](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122934).
 - [26] Ankit; Saha, L.; Kumar, V.; Tiwari, J.; Sweta; Rawat, S.; Singh, J.; Baudhdh, K. Electronic Waste and Their Leachates Impact on Human Health and Environment: Global Ecological Threat and Management. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, 24, [doi:10.1016/j.eti.2021.102049](https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.102049).
 - [27] Nageler, H. The Global E-Waste Monitor 2024, [The Global E-waste Monitor 2024](https://www.e-waste-monitor.com). (Último acceso en 01/2025).
 - [28] Li, X.; Ma, B.; Wang, C.; Chen, Y. Sustainable Recovery and Recycling of Scrap Copper and Alloy Resources: A Review. *Sustain. Mater. Technol.* **2024**, 41, [doi:10.1016/j.susmat.2024.e01026](https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01026).
 - [29] Hu, X.; Wang, C.; Lim, M.K.; Koh, S.C.L. Characteristics and Community Evolution Patterns of the International Scrap Metal Trade. *J. Clean. Prod.* **2020**, 243, [doi:10.1016/j.jclepro.2019.118576](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118576).

- [30] Parlamento Europeo. Directiva 2012/19/UE Del Parlamento Europeo y Del Consejo de 4 de Julio de 2012 Sobre Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE). **2012**, 38–71.
- [31] Parlamento Europeo. Directiva (UE) 2024/884 Del Parlamento Europeo y Del Consejo de 13 de marzo de 2024 Por La Que Se Modifica La Directiva 2012/19/UE Sobre Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE); **2024**, 1–6.

Capítulo 2.

Objetivos



2.1 OBJETIVOS

El objetivo general de la tesis doctoral es el estudiar el efecto de la composición química de los ánodos en el equilibrio del electrolito usado en el refinado de cobre de Atlantic Copper. Se han considerado los posibles cambios en la composición química de los ánodos de Cu referidos a las impurezas que se aportarían con la incorporación de la chatarra electrónica, en comparación con los ánodos comerciales.

Para alcanzar este objetivo general, se proponen los siguientes objetivos concretos:

- 1) Fabricar ánodos dopados con impurezas características de la chatarra electrónica, como son el Ni, Sn, Sb, Bi y Pb.
- 2) Estudiar la distribución de las impurezas en los ánodos comerciales y dopados mediante microscopía óptica y electrónica.
- 3) Diseñar, fabricar y operar una celda experimental de electrorrefino de Cu empleando ánodos comerciales y ánodos dopados.
- 4) Estudiar la distribución de las impurezas en el proceso de electrorrefino de Cu en el electrolito mediante ICP–OES y análisis por volumetría.
- 5) Estudiar la distribución de las impurezas en el lodo anódico generado en el proceso de electrorrefino de Cu mediante microscopía electrónica y técnicas de rayos–X.

Capítulo 3.

Materiales y métodos



3.1 MATERIALES

3.1.1 Fabricación de bloques anódicos dopados

La preparación de los bloques anódicos dopados se ha realizado en el Instituto de Metalurgia de Procesos y Reciclaje de Metales (IME–RWTH), ubicado en la Universidad de Aquisgrán, Alemania. La fabricación de bloques anódicos dopados, preparados a partir de dos ánodos comerciales de AC que se cortaron en piezas de 33 kg, ha seguido el procedimiento estándar que realizan en IME–RWTH (**Figura 3.1**).

Las impurezas a dopar han sido Ni, Sn, Sb, Pb y Bi a partir de sus especies metálicas (> 99.9 %). Se empleó un crisol de Al_2O_3 y un horno de inducción (Balzers, potencia 10–15 kW), con una masa de pieza de cobre fundida de 33 kg por bloque anódico generado. El tiempo de fusión fue de 3 h, alcanzando una temperatura de 1200 °C. Una vez alcanzada la fusión, se realizó el dopado con los metales y metaloides durante 30 min con un incremento de temperatura desde los 1200 °C a los 1250 °C, en una atmósfera de argón.



Figura 3.1. Proceso de fundido de ánodos procedentes de AC (fuente: IME–RWTH).

El molde rectangular que se ha utilizado para realizar el moldeo tiene unas dimensiones de 28.5 x 21.5 x 5.0 cm (**Figura 3.2**), fabricado en acero y enfriado por aire. El moldeo se realizó a 1250 °C, con una velocidad de enfriamiento de 4 min, con el molde rodeado de ladrillos refractarios (**Figura 3.3**).



Figura 3.2. Molde diseñado para la fabricación de bloques anódicos dopados (fuente: IME–RWTH).



Figura 3.3. Moldeo de los bloques anódicos dopados (fuente: IME–RWTH).

3.1.2 Corte del bloque anódico en muestras para análisis

Los bloques anódicos dopados (**Figura 3.4**) producidos en el IME–RWTH se cortaron en piezas de diferente tamaño tanto para la caracterización de su composición química como para la obtención de los ánodos dopados que fueron empleados en las celdas experimentales para su electrorrefino. El diseño de corte de los bloques dopados para su electrorrefino y los distintos tipos de análisis se muestran en la **Figura 3.5**.



Figura 3.4. Bloque anódico dopado por IME–RWTH.

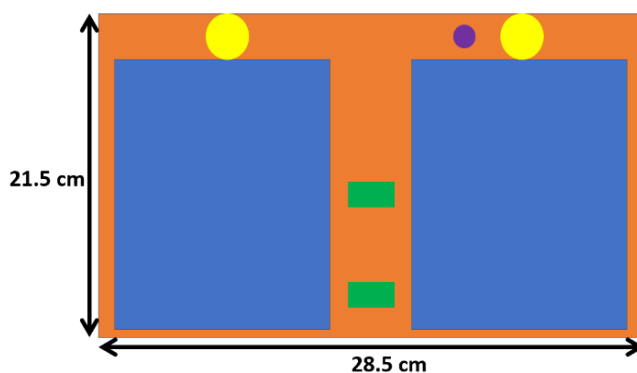


Figura 3.5. Diseño del bloque anódico dopado para su corte en piezas. Piezas rectangulares azules: electrorrefino. Piezas circulares amarillas: análisis por OES. Piezas rectangulares verdes: preparación de probetas para análisis EPMA, FESEM y microscopía óptica. Pieza circular violeta: análisis elemental de O.

3.1.3 Preparación de probetas

Para llevar a cabo los análisis de microscopía de los ánodos, es necesario la preparación de probetas. Se realizó el corte de los bloques anódicos dopados mediante la técnica “waterjet”, para obtener dos piezas de 0.5 x 1.0 x 2.0 cm de cada bloque, que se embutieron en resina epoxi y se sometieron a un proceso de lijado y pulido (**Tabla 3.1**). La preparación de las probetas se realizó en los Servicios Centrales de Investigación (edificio Marie Curie) de la Universidad de Huelva.

Tabla 3.1. Pasos de lijado y pulido de probetas para los análisis de microscopía

Pasos	Lija / Paño	Tamaño de grano	Tiempo min	Velocidad rotacional rpm
Lijado Paso 1	LIIA 320GRIT 39638-040-320	Sílice Coloidal 320 GRIT	2	250
Lijado Paso 2	LIIA 600GRIT 39638-040-600	Sílice Coloidal 600 GRIT	2	250
Lijado Paso 3	LIIA 1200GRIT 39638-040-1200	Sílice Coloidal 1200 GRIT	2	250
Lijado Paso 4	LIIA 2500GRIT 39638-040-2500	Sílice Coloidal 2500 GRIT	2	250
Pulido Paso 1	WOOL 3 micras 39639-095-250	Suspensión diamante 3 micras	3	150
Pulido Paso 2	FEDO-1S 39639-066-250	Suspensión diamante 1 micras	2	150
Pulido final	COLLO 39639-085-250	Sílice Coloidal	1	50

Tras el lijado y pulido, las probetas se sometieron a un proceso de inducción de características conductoras usando la técnica de recubrimiento por evaporación con carbono (**Figura 3.6**). La utilización de carbono se debe a su bajo número atómico, por lo que no interfiere con los rayos-X emitidos por la muestra.

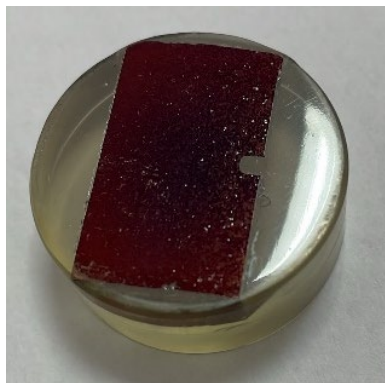


Figura 3.6. Probeta preparada para análisis de microscopía electrónica.

3.1.4 Electrodo para la celda experimental de electrorrefino

Para los experimentos realizados en la celda experimental, se fabricaron cátodos de dimensiones a escala de laboratorio. Se partió de un cátodo comercial de acero inoxidable 316L y se cortó en secciones de 22.0 x 13.2 cm (**Figura 3.7**). Se insertaron piezas de un material plástico en los bordes del cátodo, con la finalidad de evitar que la deposición de Cu en ambas caras entre en contacto. Por último, se colocaron pletinas de Cu catódico, de dimensiones 22.0 x 2.5 x 0.4 cm. Estas pletinas tienen el objetivo de mantener el cátodo de acero inoxidable suspendido en la cuba, y ser el material conductor de electricidad para el proceso de electrorrefino. El ensamblaje de las pletinas al cátodo de acero inoxidable se realiza con tornillos de acero inoxidable 316L.



Figura 3.7. *Cátodo de acero inoxidable a escala de laboratorio.*

Los ánodos comerciales se moldearon en el complejo metalúrgico de AC, mientras que los ánodos dopados se moldearon en IME–RWTH (ver sección 3.1.1). Los ánodos utilizados para el proceso de electrorrefino a escala de laboratorio se cortaron a partir de los bloques anódicos dopados (ver sección 3.1.2), con dimensiones de 19.0 x 12.5 x 5.0 cm (**Figura 3.8**). Al igual que con los cátodos de acero inoxidable, se utilizaron pletinas de Cu catódico para que los ánodos se mantengan suspendidos en la celda experimental y sirvan como conductores de la electricidad. En la ubicación de las pletinas de Cu catódico, el ánodo se sometió a un proceso de corte, con la finalidad de evitar las ondulaciones que tiene el ánodo, y que el contacto pletina–ánodo fuera uniforme en todo su recorrido.



Figura 3.8. Ánodo a escala de laboratorio.

3.1.5 Equipos e instrumentación de la celda experimental de electrorrefino

Para el desarrollo de los experimentos, se realizó el montaje de un sistema de electrorrefino a escala de laboratorio. Este sistema consta de dos celdas experimentales de polipropileno, con un tamaño de 20.3 x 20.3 x 20.3 cm. En cada celda experimental, se colocó un ánodo (un ánodo comercial en una celda experimental, y un ánodo dopado en la segunda celda experimental) y dos cátodos. La **Figura 3.9** muestra una de las dos celdas experimentales. La disposición de los electrodos es cátodo-ánodo-cátodo. Cada celda experimental contiene 6.7–7.0 L de electrolito comercial.

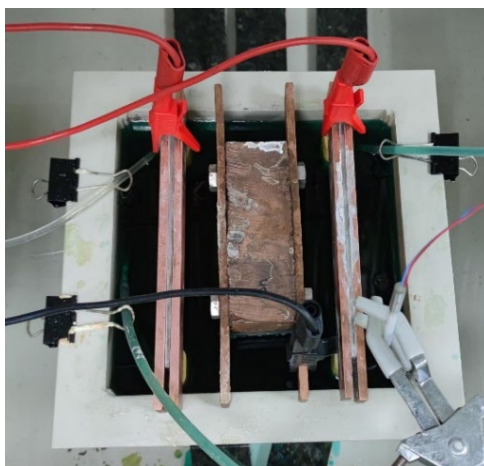


Figura 3.9. Disposición de los electrodos en una de las celdas experimentales de electrorrefino a escala de laboratorio.

La corriente eléctrica para los electrodos se suministró con dos fuentes de alimentación de corriente continua (Extech modelo 382276) (**Figura 3.10**), una para cada celda experimental. Las fuentes de alimentación se acoplan mediante pinzas a las pletinas de Cu de los cátodos y ánodos.



Figura 3.10. Fuente de alimentación de corriente continua Extech, modelo 382276.

Cada celda de electrorrefino tiene un sistema de recirculación de electrolito. La recirculación se realizó a través de una bomba peristáltica Masterflex modelo L/S de velocidad variable, con un cabezal de bomba modelo Easy-Load II L/S (**Figura 3.11**). Esta bomba, a través de un “tubing” tygon E-LFL LS tamaño 14, recoge electrolito del fondo de la cuba desde un extremo, y lo vierte a la parte superior del extremo opuesto. Cada celda experimental tiene su electrolito aislado de la otra celda experimental. El electrolito empleado en el proceso se ha tomado de los circuitos comerciales del complejo metalúrgico de AC.

Las bombas peristálticas también se emplearon para la adición al electrolito de reactivos necesarios para el electrorrefino que corresponden a: i) gelatina elect T-A. 30 (denominada comúnmente como cola), ii) tiourea, iii) sal común y iv) Avitone A (una poliacrilamida). Para la dosificación de aditivos, se preparó en un recipiente de 5 L la cantidad necesaria en función del proceso. La adición de reactivos se realizó mediante una bomba peristáltica Masterflex modelo L/S de velocidad variable y un cabezal de bomba Masterflex L/S multicanal, a través de un “tubing” tygon E-LFL LS tamaño 13.



Figura 3.11. Bomba peristáltica Masterflex L/S con cabezal EasyLoad II.

Ambas celdas de electrorrefino se encuentran sumergidas a una profundidad de 19 cm en un baño de polipropileno, con unas dimensiones de 61 x 61 x 31 cm. En este baño, se introdujeron 80 litros de aceite SIL180 Thermo Scientific. Este aceite a base de polidimetilsiloxano se utiliza en lugar de agua debido a sus características conductoras de calor y por su punto de ebullición, evitando la evaporación por las condiciones del proceso. En el interior del baño, se introdujo un agitador de varilla modelo Bunsen AGV-10 (**Figura 3.12**).



Figura 3.12. Agitador de varilla modelo Bunsen AGV-10.

Para mantener la temperatura del electrolito a 65 °C, se montó un sistema que consiste en un controlador de temperatura Digi-Sense modelo TC9100 Benchtop (**Figura 3.13**), un calentador ubicado en el interior del baño

experimental, Omega modelo GTF-12 (**Figura 3.14**) y un termopar tipo J con una cobertura de PTFE, que se inserta en el interior de una celda experimental.



***Figura 3.13.** Controlador de temperatura Digi-Sense, modelo TC9100 Benchtop.*



***Figura 3.14.** Calentador Omega, modelo GTF-12.*

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Micro-Analizador de sonda de electrones

La caracterización analítica de los granos de Cu en los ánodos comerciales y ánodos dopados se ha realizado mediante Micro-Analizador de Sonda de Electrones (EPMA) con espectrómetro de longitud de onda dispersiva modelo JEOL JXA-8200 (**Figura 3.14**). Este instrumento se encuentra en los Servicios Centrales de Investigación (edificio Marie Curie) de la Universidad de Huelva.

Se utilizaron las siguientes condiciones de trabajo:

- Voltaje de aceleración: 15 kV.
- Corriente: 20 nA.
- Spot de análisis: 1.0–5.0 μm .
- Distancia de trabajo: 10 mm.

Los límites de detección (%) son Te 0.04, Zn 0.10, As 0.05, Sb 0.03, Cu 0.09, Se 0.04, Sn 0.04, Ni 0.06, Ag 0.03, Fe 0.05, Bi 0.05 y Pb 0.07.



Figura 3.15. Microsonda de electrones (EPMA), modelo JEOL JXA–8200
(fuente: Universidad de Huelva).

3.2.2 Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

La caracterización de las inclusiones presentes en la microestructura de los ánodos y del lodo anódico generado en el proceso de electrorefino se realizó en el microscopio electrónico de barrido de alta resolución con cañón de electrones de emisión de campo (FESEM). Este instrumento se encuentra en los Servicios Centrales de Investigación (edificio Marie Curie) de la Universidad de Huelva.

El instrumento empleado es el JEOL JSM IT–500–HR (**Figura 3.16**) equipado con un detector de dispersión de energía de rayos–X (EDS) de Oxford Instruments, modelo X–MAX 150, con capacidad de detección del boro al uranio. Los límites de detección varían de 0.1 a 0.5 %.

Se utilizaron las siguientes condiciones de trabajo:

- Voltaje de aceleración: 20 kV.
- Capacidad de corriente: 50 %.
- Distancia de trabajo: 9–11 mm.



Figura 3.16. Microsonda de electrones de barrido de alta resolución (FESEM), modelo JEOL JSM IT-500-HR (fuente: Universidad de Huelva).

3.2.3 Espectrometría de fluorescencia de rayos-X

La caracterización de los lodos anódicos generados en el proceso de electrorrefino se ha realizado utilizando un espectrómetro de fluorescencia de rayos-X (FRX) de dispersión de longitudes de onda (**Figura 3.17**). El instrumento empleado es PANanalytical, modelo ZETIUM Minerals, del Centro de Investigación, Tecnología e Innovación de la Universidad de Sevilla (CITIUS). El método de análisis utilizado para FRX fue el semicuantitativo OMNIAM, para el que se mezcla la muestra analizada con cera. Esta muestra se prensa en un soporte de ácido bórico a 200 kN durante 60 segundos.



Figura 3.17. Espectrómetro de fluorescencia de rayos-X de dispersión de longitudes de onda (FRX), modelo ZETIUM Minerals (fuente: Universidad de Sevilla).

3.2.4 Difracción de rayos-X

La técnica de difracción de rayos-X (DRX) se ha empleado para la caracterización de especies cristalinas generadas en el proceso de electrorrefino y que se acumulan en el lodo anódico. El instrumento utilizado fue el BRUKER modelo D8 Advance A25 de polvo (**Figura 3.18**) del CITIUS de la Universidad de Sevilla.

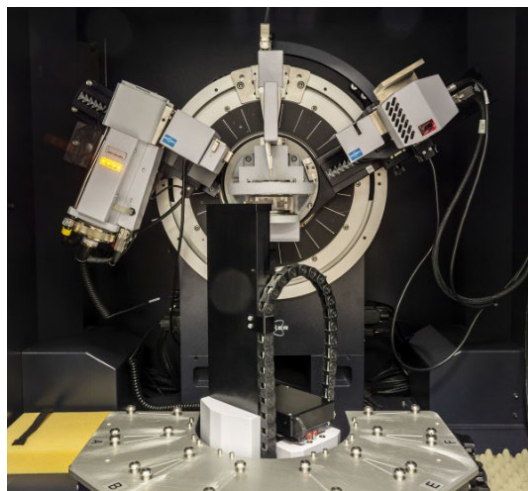


Figura 3.18. Difractómetro de rayos-X, D8 modelo Advance A25 (fuente: Universidad de Sevilla).

3.2.5 Microscopía óptica

La técnica de microscopía óptica se ha empleado para analizar el tamaño de grano en los ánodos comerciales y dopados. El equipo empleado es el Microscopio Óptico Petrográfico–Metalográfico Nikon modelo LV100ND (**Figura 3.19**), del CITIUS en la Universidad de Sevilla.



Figura 3.19. Microscopio óptico Petrográfico–Metalográfico (fuente: Universidad de Sevilla).

Cada probeta con la muestra, preparada según el procedimiento descrito en la sección 3.1.3, fue sometida a un ataque químico (*etching* en inglés) con el fin de resaltar el borde de grano de cobre (**Figura 3.20**). Este ataque químico se realizó empleando 100 mL H₂O, 25 mL HCl al 37 % y 5 g FeCl₃.

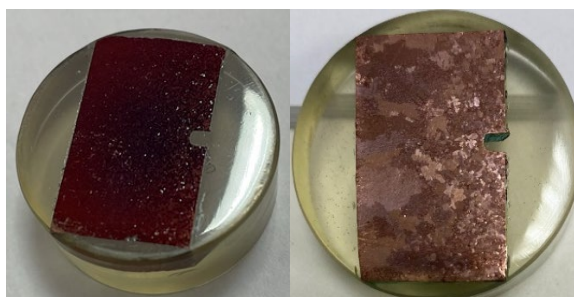


Figura 3.20. Comparación de una probeta antes del ataque químico (izquierda) y posterior al ataque (derecha).

3.2.6 Espectrometría de emisión óptica

Para analizar la composición química de los ánodos comerciales y ánodos dopados, se ha utilizado un espectrómetro de emisión óptica (OES) modelo Thermo Scientific ARL 4460 (**Figura 3.21**) ubicado en los laboratorios del complejo metalúrgico de AC, en Huelva. Para la calibración del equipo, se ha utilizado el material de referencia ERM-EB074A (cobre electrolítico). Los límites de detección (en g/t) de metales y metaloides son Ni 0.7, Sn 0.1, Sb 0.8, As 0.6, Ag 1.3, Bi 0.7, Pb 1.7, Se 0.2, Te 0.5.



Figura 3.21. Espectrómetro de emisión óptica (OES) Thermo Scientific, modelo ARL 4460 (fuente: Google imágenes).

3.2.7 Analizadores elementales

Para analizar la composición química de oxígeno en los ánodos comerciales y ánodos dopados, se ha utilizado el analizador elemental ELTRA ON-900 (**Figura 3.22**) con un rango de medida de 100–5000 g/t. Por otro lado, para analizar la composición química elemental de azufre en los ánodos comerciales y dopados, se ha utilizado el analizador elemental ELTRA CS-800 (**Figura 3.23**) con un rango de medida de 1–500 g/t. Ambos analizadores están ubicados en el área de convertidores, en el complejo metalúrgico de AC, en Huelva.



Figura 3.22. Analizador elemental ELTRA, modelo ON-900 (fuente: Atlantic Copper).



Figura 3.23. Analizador elemental ELTRA, modelo CS-800 (fuente: Atlantic Copper).

3.2.8 Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo

La Espectrometría de Emisión Óptica de Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP–OES) se ha empleado para determinar la composición química de impurezas en el electrolito. El instrumento utilizado fue Agilent 5100 DV ubicado en los laboratorios del complejo metalúrgico de AC, en Huelva.

También, se ha empleado ICP–OES para determinar la composición de los lodos anódicos generados, empleando el instrumento Agilent 5110 VDV (**Figura 3.24**), ubicado en el Centro de Investigación y Desarrollo de Recursos y Tecnologías Agroalimentarias (CIDERTA) de la Universidad de Huelva. El rango de calibración para todos los elementos fue de 1 a 160 ppm, menos para el Cu que es 1 a 550 ppm. El límite de detección del instrumento para todos los elementos fue de 0.1 ppm.



Figura 3.24. ICP–OES Agilent, modelo 5110 VDV (fuente: Universidad de Huelva).

Previo al análisis, las muestras de lodos fueron digeridas en un horno de microondas (Ultrawave, modelo MA149) (**Figura 3.25**), añadiendo 3.75 ml de HCl y 1.25 ml HNO₃. Los parámetros de la digestión fueron los siguientes:

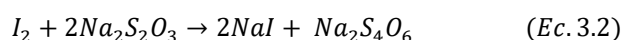
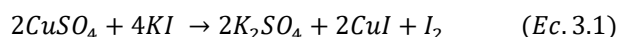
- Cantidad de muestra: 0.1 g.
- Potencia: 1.5 kW.
- Presión máxima: 110 bar.
- Temperatura máxima: 240 °C.
- Tiempo de digestión: 15 minutos.
- Velocidad de despresurización: 10 bar / min.
- Tiempo de enfriamiento: 25 min.



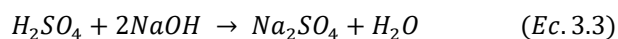
Figura 3.25. Horno de microondas Ultrawave, modelo MA149
(fuente: Universidad de Huelva).

3.2.9 Análisis volumétrico

Para determinar el contenido en Cu del electrolito se ha empleado la técnica de valoración potenciométrica usando ioduro potásico para la reducción del Cu(II) a Cu(I) y una disolución comercial de tiosulfato sódico 0.1 N (ecuaciones 3.1 y 3.2). Este análisis se realizó en los laboratorios del complejo metalúrgico de AC, en Huelva.



Para analizar el contenido en H_2SO_4 del electrolito se ha empleado la técnica de valoración volumétrica ácido–base usando NaOH (ecuación 3.3). Se llevó a cabo en los laboratorios del complejo metalúrgico de AC, en Huelva.



Capítulo 4.

Resultados y discusión



4.1. FABRICACIÓN DE ÁNODOS DOPADOS

La fabricación de ánodos de cobre dopados con diversas impurezas se realizó en colaboración con el Instituto de Metalurgia IME (Metallurgische Prozesstechnik und Metallrecycling) de la Universidad Técnica de Aquisgrán (RWTH Aachen) de Alemania. La fabricación de ánodos dopados con impurezas implica disponer de un ánodo comercial de cobre, cortarlo en trozos adecuados, y una vez fundido, añadirle cantidades conocidas de impurezas para verter luego el fundido en un molde, de manera que al solidificarse se obtengan ánodos de cobre dopados.

Por ello, en primer lugar, se realizó un estudio previo de moldeo de ánodos comerciales de AC que fueron cortados, fundidos y moldeados sin dopar en el IME–RWTH, con el fin de estudiar si el proceso influye en la microestructura de los ánodos. A continuación, también en el IME–RWTH, se procedió a la fabricación de los ánodos dopados a dos niveles de concentración con impurezas que son características de la chatarra electrónica, como son Ni, Sn y Sb, mientras que las concentraciones de otras impurezas, como Pb y Bi, se doparon a un solo nivel.

4.1.1. Estudio previo de moldeo utilizando ánodos comerciales

Se realizó una prueba de fundición y moldeo en IME–RWTH a partir de un ánodo comercial de AC (procedimiento descrito en sección 3.1.1), con el objetivo de comprobar que el proceso de moldeo es similar al que se realiza en el complejo metalúrgico de AC. Para ello, el parámetro a estudiar fue el tamaño de grano de Cu, que es el término metalúrgico empleado para denominar a la solución sólida. El tamaño de grano de Cu es un indicador del comportamiento del ánodo en el electrorrefino de Cu, por lo que estos ánodos moldeados en IME–RWTH (**Figura 4.1**) deben tener un tamaño de grano similar al ánodo comercial de AC.

Para la producción de ánodos en AC se utiliza una rueda de moldeo, donde la velocidad de solidificación se controla mediante el enfriamiento con agua que se dosifica en los moldes de Cu y sobre el fundido. Tanto los parámetros de moldeo, como la temperatura de sobrecalentamiento y la velocidad de eliminación de calor, dan como resultado microestructuras con una variedad de tamaños de grano. Por lo tanto, es importante que el moldeo que se realice de los ánodos en los bloques anódicos dopados, simule la producción futura, con un tamaño de grano similar al de los ánodos producidos en AC.



Figura 4.1. Bloque anódico sin dopar para la comprobación del tamaño de grano de Cu.

Del ánodo moldeado en IME–RWTH se cortó una muestra como se describe en la sección 3.1.3 y se preparó con ella una probeta embutida en resina epoxi para su análisis mediante microscopía óptica (ver sección 3.2.5) para determinar el rango de tamaños de grano de Cu. Para contrastar los resultados, se tomó una muestra del mismo ánodo comercial de AC enviado a IME–RWTH, al que también se le determinó el rango de tamaños de grano de Cu. Las imágenes tomadas por microscopía óptica (**Figura 4.2**) se muestran a continuación:

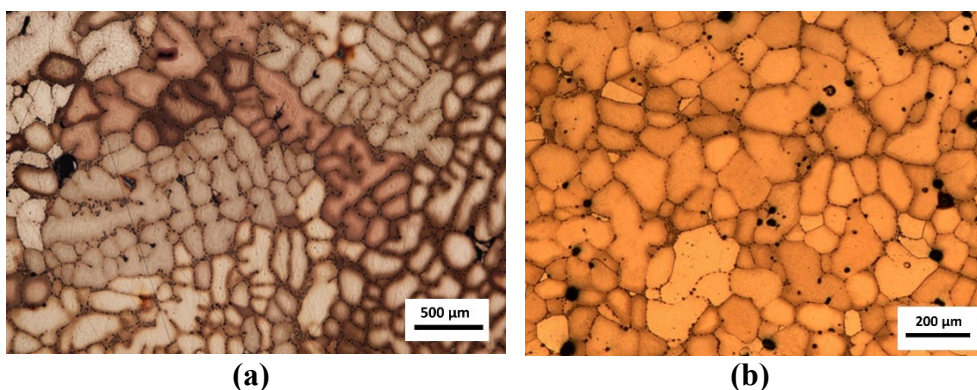


Figura 4.2. Imagen de microscopía óptica mostrando la distribución del grano de Cu: (a) ánodo comercial; (b) ánodo de prueba.

En las dos imágenes se observa la distribución típica de granos de Cu rodeados de las inclusiones (en color más oscuro) que los delimitan, en las que se encuentran una gran variedad de impurezas.

Para determinar la distribución de los tamaños de grano, se empleó el software NIS_ELEMENTS v. 5.21.00. A la hora de establecer un tamaño de grano de Cu que puede distinguirse de las inclusiones, se consideró un tamaño mínimo

de 24 μm , de acuerdo con la bibliografía consultada [1–4] y las observaciones realizadas por EPMA (sección 3.2.1). Se analizaron un total de 219 granos de Cu del ánodo comercial (**Figura 4.3**), con valores de tamaño de grano, en su mayoría, en el rango de 83–142 μm , con un valor promedio de 105 μm .

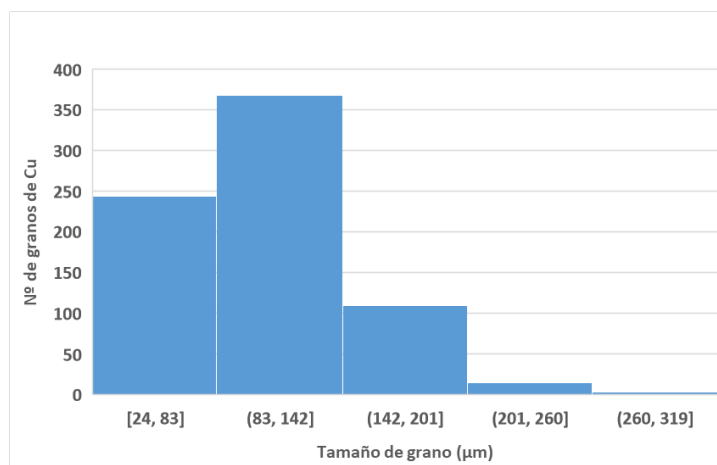


Figura 4.3. Distribución de tamaños de grano de Cu en el ánodo comercial AC1.

Puede observarse que hay una distribución amplia de tamaños de grano entorno a la media. Esto es debido al crecimiento dendrítico durante el moldeo, que es responsable de una distribución de tamaños que incluye algunos tamaños de grano bastante inferiores a la media. Por otro lado, en el ánodo de prueba moldeado en IME–RWTH, tras analizar un total de 89 granos de Cu (**Figura 4.4**), los valores de tamaño de grano se encontraron en el rango de 85–143 μm , con un valor promedio de 132 μm , confirmando el correcto moldeo de ánodos.

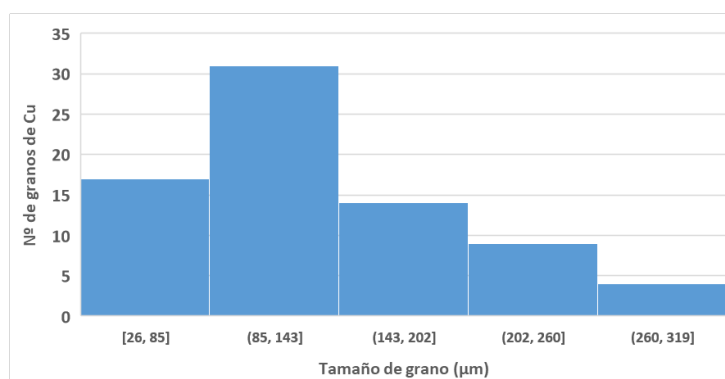


Figura 4.4. Distribución de tamaños de grano de Cu en el ánodo moldeado de prueba.

Los tamaños medios de los granos de Cu de los dos ánodos (el comercial de AC y el de prueba moldeado en IME–RWTH fabricado a partir del ánodo comercial) son comparables. Dado que la composición química del ánodo es la misma, ya que están hechos del mismo material de partida, las fases secundarias son similares. Por lo tanto, la pequeña variación en el promedio del tamaño de grano de Cu de los dos ánodos se debe a la diferencia existente entre el moldeo industrial y el moldeo a escala de laboratorio.

Los ánodos comerciales se moldean utilizando una rueda con moldes de Cu catódico, mientras que los ánodos dopados se moldean utilizando un sistema a escala de laboratorio, por lo que los procesos son similares. Las diferencias de tamaño de grano de Cu podrían estar relacionadas con la velocidad de enfriamiento o sobrecalentamiento. Los tiempos de moldeo, tanto para la escala industrial, como para la escala de laboratorio, fueron de 4.5 minutos por ánodo. Como tanto los ánodos comerciales (AC) como el ánodo moldeado de prueba tiene la distribución de tamaños de grano de Cu en el mismo rango principal, se asume que el proceso de moldeo es el correcto, y no afectará a la distribución de las impurezas.

4.1.2. Moldeo de ánodos dopados con Ni, Sn, Sb, Pb y Bi

Una vez comprobado el moldeo adecuado de ánodos en el IME–RWTH, se procedió a moldear ánodos dopados con impurezas. Se seleccionaron aquellas impurezas que van a generar un cambio en la composición actual de los ánodos comerciales de AC, debido a la incorporación del proyecto CirCular. La entrada de la chatarra electrónica al proceso, junto con el reparto de estas impurezas hacia el ánodo [5–7], provocará cambios principalmente en las concentraciones de Ni, Sn y Sb, y en menor medida en las concentraciones de Pb y Bi.

Para delimitar el número de variables relacionadas con las impurezas, se decidió estudiar el comportamiento durante el electrorrefino, de Ni, Sn y Sb dopando ánodos de Cu a dos niveles de concentración (**Tabla 4.1**), mientras que el Pb y Bi se doparon a un solo nivel de concentración (**Tabla 4.2**). El contenido en oxígeno debe ser similar al ánodo comercial, con concentraciones entre 1500–2000 ppm en el ánodo. En el caso del Ni, Sn y Sb, las concentraciones a nivel bajo se corresponden con el valor promedio al que se situará el ánodo de AC tras la incorporación del proyecto CirCular, mientras que la concentración a nivel alto se corresponde con las concentraciones límite

permitidas en el proceso industrial, debido a la variabilidad en la composición de la chatarra electrónica.

Tabla 4.1. Concentración de diseño de las impurezas a dopar a dos niveles en los ánodos comerciales

Impurezas a dopar	Rango de baja concentración ppm	Rango de alta concentración ppm
Ni	2000–3000	5000–7000
Sn	300–400	650–850
Sb	300–500	700–900

Tabla 4.2. Concentración de diseño de las impurezas a dopar a nivel fijo en los ánodos comerciales

Impurezas a dopar	Rango de concentraciones ppm
Pb	950–1150
Bi	350–550
O	1500–2000

El As es otra impureza de gran interés a estudiar, pero debido a limitaciones de seguridad en IME–RWTH por su toxicidad, se tuvo que descartar su dopaje. Como alternativa, se enviaron al IME–RWTH dos ánodos generados en el proceso de moldeo de AC con distintas concentraciones de As, estando el resto de las impurezas que contienen ambos ánodos en un rango de concentración similar. Se seleccionó un ánodo con una concentración inferior a 1000 ppm de As (denominado como AC1), y un ánodo con una concentración superior a 1500 ppm de As (denominado como AC2) (**Figura 4.5**).



Figura 4.5. Ánodo seleccionado con un bajo contenido en As para el envío a IME–RWTH.

Teniendo en cuenta la capacidad del horno a escala de laboratorio que se empleó en IME–RWTH, los dos ánodos seleccionados con alto y bajo As se cortaron en piezas de 98.0 cm x 8.0 cm x 4.5 cm. Estas piezas fueron fundidas y dopadas con Ni, Sn, Sb, Bi y Pb. Para el desarrollo de la experimentación, se diseñó el molde del bloque anódico con el objetivo de obtener las piezas necesarias para realizar la caracterización de la microestructura y composición química del bloque, y dos piezas que servirán para realizar el proceso de electrorrefino a escala de laboratorio (ver **Figura 3.5**, sección Materiales y Métodos). El corte de las distintas piezas se realizó mediante la técnica de corte con agua a alta presión (*water jet*, en inglés). Se fabricaron un total de trece ánodos dopados con distintas combinaciones de impurezas a altas y bajas concentraciones, tal como se ha descrito en las **Tablas 4.1 y 4.2**, empleando como material de partida los ánodos comerciales AC1 y AC2. El criterio seguido fue disponer de ánodos con una, dos, tres o cuatro impurezas a altas o bajas concentraciones. La composición química de los trece ánodos dopados y de los dos ánodos comerciales se determinó mediante OES (ver sección 3.2.6), obteniéndose los siguientes resultados (**Tabla 4.3**):

Tabla 4.3. Composición química determinada por OES de los ánodos comerciales (AC1 y AC2) y ánodos dopados (DA1 a DA13)

Ánodo	Ni ppm	Sn ppm	Sb ppm	As ppm	O ppm	Ag ppm	Bi ppm	Pb ppm	Se ppm	Te ppm
AC1	929	113	194	861	1545	300	250	1106	396	60
AC2	985	30	159	1744	1135	302	340	397	355	52
DA1	2962	324	481	843	1944	254	364	1072	372	58
DA2	2813	342	593	698	2100	219	385	1135	505	109
DA3	2804	355	501	1508*	1576	205	258	960	312	45
DA4	5562*	306	457	783	1630	251	314	919	366	53
DA5	5241*	305	429	586	1900	209	392	996	480	108
DA6	2885	360	741*	842	2070	268	366	1015	370	56
DA7	2935	690*	477	831	2134	269	361	970	374	59
DA8	2868	748*	520	758	1466	244	504	1078	358	49
DA9	2721	744*	709*	617	2203	207	437	926	480	117
DA10	5643*	398	526	1555*	1522	215	296	904	340	50
DA11	5500*	395	753*	815	2036	255	336	1031	358	55
DA12	5172*	769*	930*	684	2026	236	514	1005	531	127
DA13	6533*	829*	881*	1466*	1543	200	696	1162	308	43

* Nivel de concentración alto de Ni, Sn, Sb y As para ánodos dopados

Así, los ánodos DA1, DA2 y DA3 fueron dopados sólo con Ni, Sn y Sb a baja concentración, mientras que los ánodos DA4 y DA5 se doparon solo con Ni a alta concentración. El ánodo DA6 fue dopado únicamente con Sn a alta concentración. Los ánodos DA7 y DA8 fueron dopados solo con Sn a alta concentración. El ánodo DA9 se dopó con Sn y Sb a altas concentraciones. El ánodo DA10 corresponde al dopado con alta concentración de Ni, teniendo además una alta concentración de As. El ánodo DA11 fue dopado a alta concentración de Ni y Sb. El ánodo DA12 fue dopado a altas concentraciones de Ni, Sn y Sb. Por último, el ánodo DA13, además de estar dopado a altas concentraciones de Ni, Sn y Sb, tiene también una alta concentración de As.

4.1.3. Distribución de tamaños de grano de Cu en los ánodos dopados

El tamaño de grano de Cu de los ánodos dopados se estudió para su caracterización física, realizando el mismo proceso de preparación de probetas y análisis por microscopía óptica descrito en la sección 3.1.3. El tamaño de

grano de los ánodos comerciales de AC1 (**Figura 4.6**) y AC2 (**Figura 4.7**) se muestran a continuación.

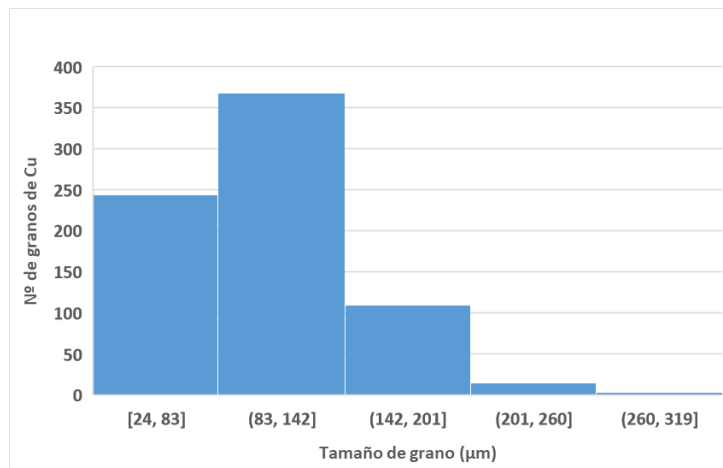


Figura 4.6. Distribución de tamaños de grano de Cu en el ánodo comercial AC1.

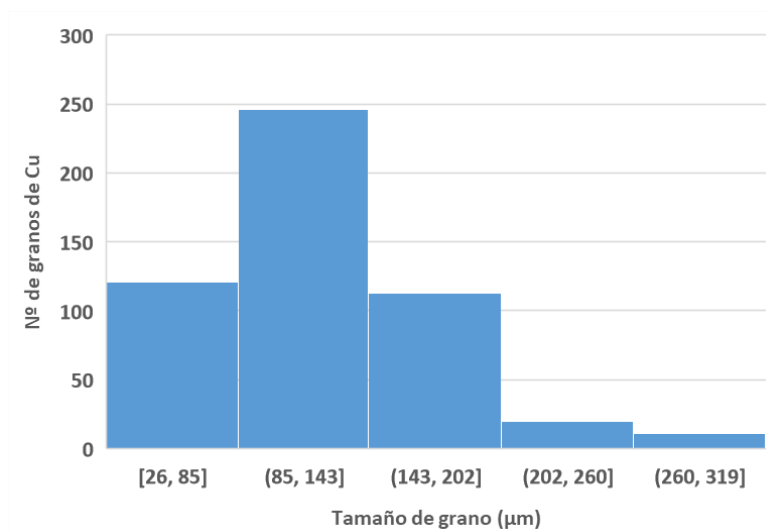


Figura 4.7. Distribución de tamaños de grano de Cu en el ánodo comercial AC2.

Los ánodos empleados para realizar el dopaje de los ánodos presentan un rango principal de tamaños de grano de Cu entre 83–142 μm para el caso de AC1, con un valor promedio de 105 μm tras un total de 736 granos analizados. Para el caso de AC2, presenta un rango de tamaños de grano de Cu de 85–143 μm , con un valor promedio de 122 μm tras un total de 511 granos analizados.

Tras realizar un estudio sobre la distribución de tamaños de grano de Cu en los ánodos comerciales y dopados, se obtuvieron los resultados que se muestran en la **Tabla 4.4**. Los histogramas de todos los ánodos dopados se encuentran en el Anexo I.

Tabla 4.4. Distribución en los tamaños de grano de Cu determinados por microscopía óptica de los ánodos comerciales (AC1 y AC2) y ánodos dopados (DA1 a DA13)

Ánodo	Rango mayoritario μm	Promedio μm	Nº de granos de Cu analizados
AC1	83–142	105	736
AC2	85–143	122	511
DA1	85–143	107	703
DA2	85–143	120	1621
DA3	85–143	130	469
DA4	85–143	100	857
DA5	85–143	98	567
DA6	85–143	102	790
DA7	85–143	128	509
DA8	85–143	96	3315
DA9	85–143	108	376
DA10	84–143	99	811
DA11	84–143	97	851
DA12	84–143	110	362
DA13	85–143	110	637

Un estudio realizado por Wenzl [8], establece que la distribución de impurezas en el ánodo se ve afectada por el proceso de moldeo en los ánodos, y, por lo tanto, influyendo en el tamaño de grano de Cu. En el presente estudio, los resultados obtenidos en los ánodos dopados reflejaron un comportamiento similar de condiciones de moldeo a como se realiza en el complejo metalúrgico de AC. Esto indicó que, el procedimiento de fundición en el laboratorio produjo microestructuras como el proceso industrial. Por lo tanto, las impurezas dopadas examinadas en este estudio no afectaron significativamente al tamaño de grano en los ánodos fundidos en los niveles estudiados [8]. Por ello, se estima que el comportamiento de estas impurezas durante el proceso de electrorrefino a escala de laboratorio será parecido al futuro

comportamiento de la introducción de WEEE al proceso metalúrgico en el complejo de AC.

El incremento de las impurezas en los ánodos dopados no ha afectado al promedio de tamaños de grano de Cu. Mientras que Mitán [9], correlacionó una disminución del tamaño de grano con el incremento en la concentración de impurezas para muestras de ánodos comerciales, no se encontró una correlación en este estudio.

4.2. DISTRIBUCIÓN DE LAS IMPUREZAS EN LOS ÁNODOS

En el proceso de moldeo, durante la solidificación del ánodo, las impurezas contenidas en el fundido tienen dos comportamientos en función de su grado de solubilidad. Los elementos que constituyen las impurezas pueden ser solubles en el grano de Cu o aumentar su concentración en la fase fundida. Esta tendencia se describe por su coeficiente de distribución, k (ecuación 4.1). El coeficiente de distribución es un parámetro que describe el reparto de un elemento hacia el grano de Cu sólido o hacia la fase fundida. Este coeficiente se define como:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (Ec. 4.1)$$

Donde C_S es la concentración del elemento en la solución sólida de Cu y C_L es la concentración del elemento en el fundido. Para elementos con un coeficiente de distribución k mayor que 1, estos elementos se localizarán principalmente en la solución sólida de Cu. En cambio, para coeficientes de distribución menores a 1, estos elementos se acumularán en el fundido hasta acabar formando una fase separada, denominada inclusión [8]. La velocidad de enfriamiento del fundido puede modificar el coeficiente de distribución, generando condiciones de no-equilibrio. Según el estudio realizado por Wenzl [8], las impurezas presentes en el cobre anódico fundido se pueden agrupar en tres tipos diferentes, en función de su afinidad:

1. Elementos que aumentan la temperatura del fundido al disolverse en el grano de Cu ($k > 1$): Ni, Pd y Pt presentan una alta solubilidad, mientras que el Co, tiene una solubilidad limitada.
2. Elementos que disminuyen la temperatura del fundido al disolverse en el grano de Cu ($k < 1$): manganeso (Mn) y Au tiene solubilidad alta,

mientras que el litio (Li), boro (B), magnesio (Mg), aluminio (Al), fósforo (P), titanio (Ti), As, Ag, Sb, Zn, cadmio (Cd) y Sn tienen una solubilidad limitada.

3. Elementos con una solubilidad muy baja en el grano de Cu ($k \ll 1$): O, S, calcio (Ca), Se, Te, bario (Ba), Pb y Bi.

4.2.1. Distribución de impurezas en el grano de Cu

Se ha realizado un estudio del reparto de estas impurezas en el grano de Cu, tanto en los ánodos comerciales (AC1 y AC2) como en los ánodos dopados (DA1 a DA13), mediante el empleo de EPMA (ver sección 3.2.1). En primer lugar, se confirmó la homogeneidad de los bloques anódicos dopados realizando el análisis de dos muestras tomadas en distintos puntos de dicho bloque, como se ha indicado en la **Figura 3.5** (Materiales y Métodos, pág. 45). Los resultados obtenidos están detallados en el Anexo II. Al aplicar el análisis estadístico t-Student ($P > 0.05$), se confirmó la homogeneidad en la distribución de las impurezas en el grano de Cu en todos los bloques anódicos.

4.2.1.1. Distribución de impurezas en el grano de Cu de AC1 y AC2

Se han analizado un total de 10 granos de Cu tanto del ánodo comercial AC1 (de bajo contenido en As) como del ánodo comercial AC2 (alto contenido en As), con el fin de estudiar las impurezas disueltas en el grano de Cu. Para ello, se han realizado micrografías electrónicas retrodispersadas (**Figuras 4.8 y 4.9**) para diferenciar los granos de Cu (matriz) de las inclusiones generadas (puntos con tonalidad blanca o negra).

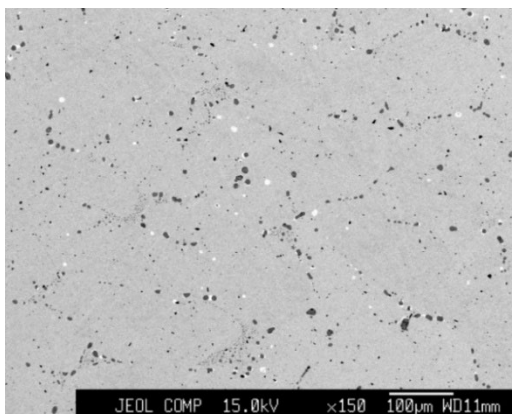


Figura 4.8. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo comercial AC1.

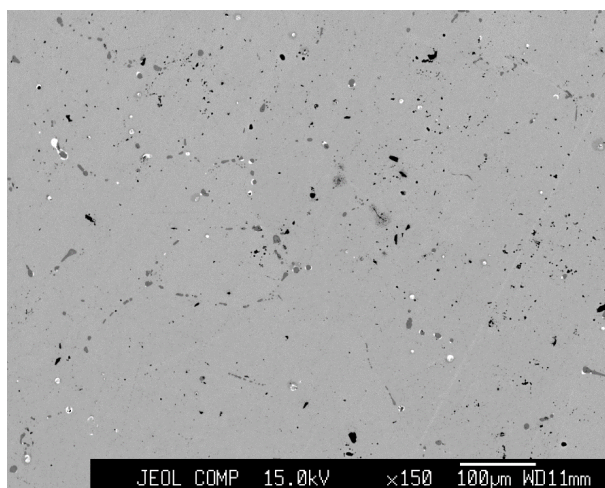


Figura 4.9. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo comercial AC2.

Los elementos determinados en los granos de Cu del ánodo comercial 1 se corresponden con el Cu, Ni y Ag (**Tabla 4.5**). A diferencia del ánodo AC1, además de Cu, Ni y Ag, en el ánodo AC2 también se encontró As en el grano de Cu (**Tabla 4.6**), a una concentración similar al Ni. Para los granos de Cu con concentraciones de elementos menores al límite de detección, se asumió una estimación conservadora de la solubilidad en el sólido, tomando como cero para el cálculo del promedio de dicho elemento.

Tabla 4.5. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo comercial AC1

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.84	0.04	99.78	99.91
Ni	0.11	0.02	0.08	0.15
Ag	0.05	0.04	< L.D.*	0.10

* L.D. corresponde al límite de detección

Tabla 4.6. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo comercial AC2

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.74	0.06	99.65	99.86
Ni	0.13	0.04	0.07	0.21
As	0.12	0.05	< L.D.*	0.16
Ag	0.02	0.03	< L.D.*	0.17

* L.D. corresponde al límite de detección

4.2.1.2. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA1, DA2 y DA3

En el caso de los ánodos dopados, se aumentó el número de granos de Cu analizados en comparación con los ánodos comerciales, con el fin de tener información más detallada sobre el contenido de impurezas y su homogeneidad. Los ánodos DA1, DA2 y DA3 tienen en común haber sido dopados con Ni, Sn y Sb a baja concentración. Respecto al As, en los ánodos DA1 y DA2 presenta una concentración en el nivel bajo, mientras que el DA3 presenta una concentración en el nivel alto. Para cada uno de ellos se analizaron un total de 32, 49 y 30 granos de Cu, respectivamente, a partir de las micrografías electrónicas retrodispersadas que se muestra en las **Figuras 4.10, 4.11 y 4.12.**

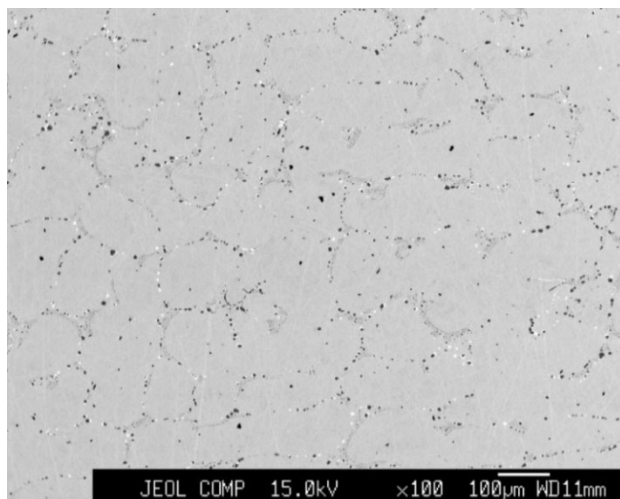


Figura 4.10. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA1.

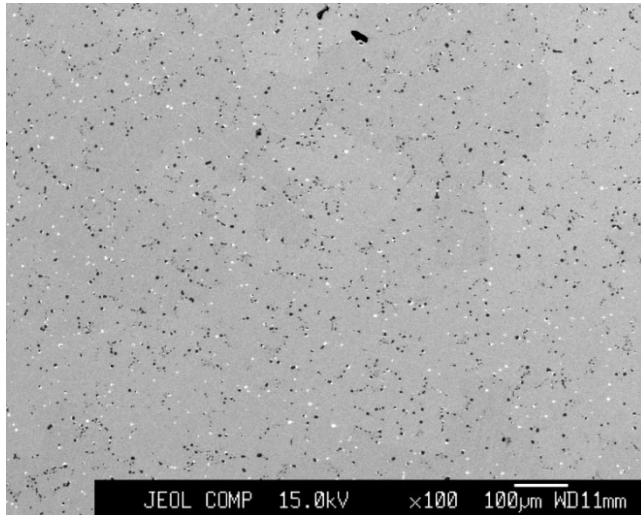


Figura 4.11. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA2.

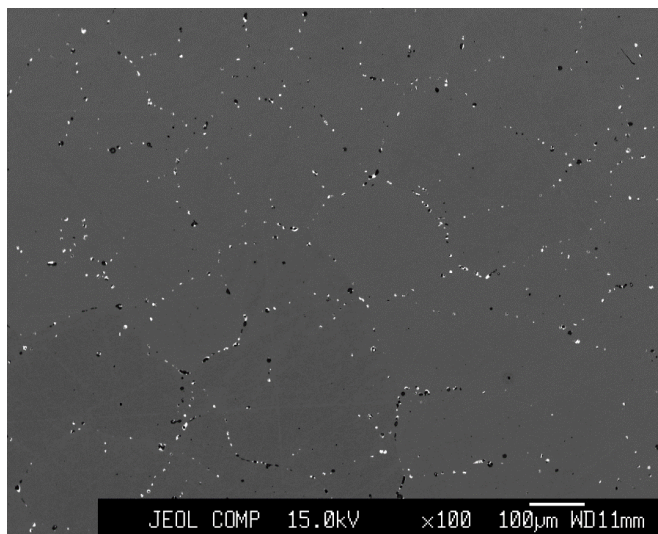


Figura 4.12. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA3.

Los resultados correspondientes a los análisis de los granos de Cu en los tres ánodos dopados se resumen en las **Tablas 4.7, 4.8 y 4.9**. Se observó como el Ni en los granos de Cu de los ánodos dopados se encontró en un intervalo 0.34–0.36 %, superior a 0.11–0.13 % de los ánodos comerciales. Además de As y Ag, se detectó una pequeña cantidad de Sn en dos de ellos. El contenido de As en el grano de Cu del ánodo dopado DA3, es mayor respecto a los ánodos dopados DA1 y DA2. La subida de la concentración de Sb respecto a los

ánodos comerciales no afectó a la composición del grano de Cu, no encontrándose este elemento disuelto en el grano de Cu.

Tabla 4.7. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA1

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.57	0.08	99.30	99.75
Ni	0.36	0.07	0.18	0.50
As	0.03	0.06	< L.D.*	0.20
Ag	0.03	0.02	< L.D.*	0.08
Sn	0.01	0.02	< L.D.*	0.09

* L.D. corresponde al límite de detección

Tabla 4.8. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA2

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.60	0.07	99.33	99.71
Ni	0.34	0.04	0.25	0.41
As	0.04	0.05	< L.D.*	0.22
Ag	0.01	0.02	< L.D.*	0.07

* L.D. corresponde al límite de detección

Tabla 4.9. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA3

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.53	0.09	99.38	99.70
Ni	0.35	0.06	0.23	0.47
As	0.06	0.05	< L.D.*	0.19
Ag	0.04	0.03	< L.D.*	0.08
Sn	0.01	0.02	< L.D.*	0.08

* L.D. corresponde al límite de detección

4.2.1.3 Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA4 y DA5

Los ánodos DA4 y DA5 están ambos dopados con Ni en el nivel de alta concentración, mientras que Sn y Sb están dopados en el nivel de baja concentración, con un contenido en As también en el nivel de baja concentración. Se analizaron un total de 28 granos de Cu del ánodo DA4 y 31 granos de Cu del ánodo 5. Las micrografías electrónicas retrodispersadas de estos ánodos corresponden a las **Figuras 4.13 y 4.14**.

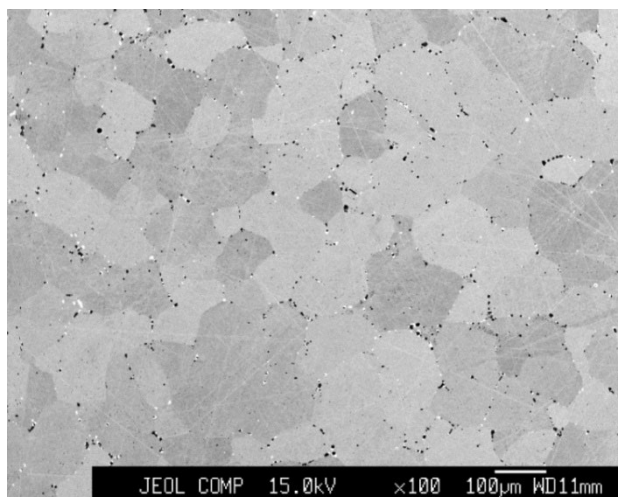


Figura 4.13. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA4.

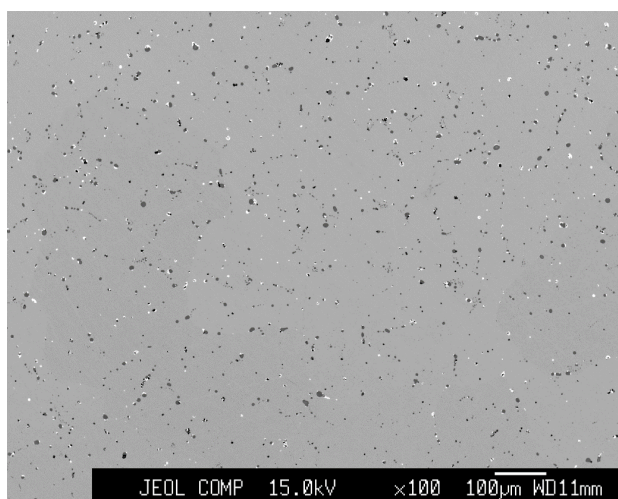


Figura 4.14. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA5.

Los elementos determinados en los granos de Cu de ambos ánodos (**Tablas 4.10 y 4.11**) se corresponden a Cu, Ni, As, Ag y Sn. De nuevo, se observó que el rango de Ni en los granos de Cu de estos ánodos (0.47–0.56 %), fue superior a los ánodos dopados a bajo concentración de Ni y a los ánodos comerciales.

Tabla 4.10. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA4

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.34	0.15	98.96	99.56
Ni	0.56	0.14	0.34	0.86
As	0.04	0.04	< L.D.*	0.13
Ag	0.05	0.02	< L.D.*	0.08
Sn	0.01	0.02	< L.D.*	0.07

* L.D. corresponde al límite de detección

Tabla 4.11. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA5

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.48	0.12	99.21	99.67
Ni	0.47	0.11	0.33	0.72
As	0.03	0.04	< L.D.*	0.10
Ag	0.02	0.02	< L.D.*	0.06
Sn	0.01	0.01	< L.D.*	0.06

* L.D. corresponde al límite de detección

4.2.1.4. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA6

El ánodo DA6 se dopó en Sb a alta concentración, mientras que el Ni y Sn se doparon al nivel bajo de concentración. El As se encuentra en el nivel bajo de concentración. Se analizaron en total 30 granos de Cu, a partir de la microfotografía electrónica retrodispersada de la **Figura 4.15**.

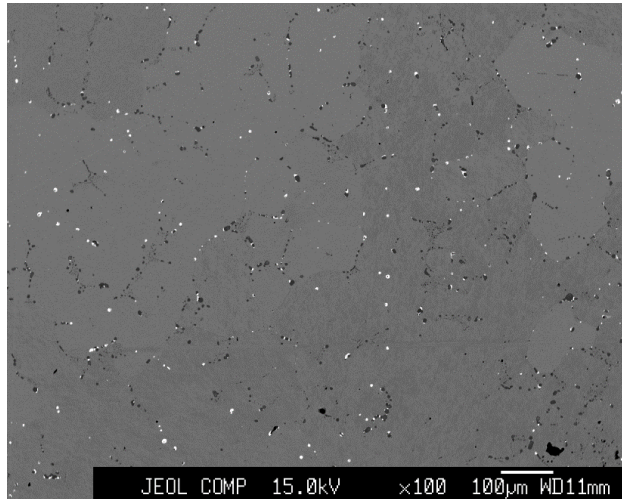


Figura 4.15. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA6.

Los resultados de la **Tabla 4.12** mostraron que, aunque el Sb se encontraba dopado a una alta concentración en el ánodo, no se detectó en el grano de Cu. La concentración del resto de las impurezas (Cu, Ni, As, Ag y Sn) en el grano de Cu fue similar a los ánodos anteriores DA1–DA3, que están también dopados con Ni y Sn a bajo nivel de concentración, encontrándose el As también en un nivel bajo de concentración.

Tabla 4.12. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA6

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.57	0.07	99.41	99.67
Ni	0.34	0.06	0.22	0.44
As	0.04	0.05	< L.D.*	0.13
Ag	0.04	0.03	< L.D.*	0.08
Sn	0.01	0.02	< L.D.*	0.08

* L.D. corresponde al límite de detección

4.2.1.5. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA7 y DA8

Los ánodos DA7 y DA8 están ambos dopados con Sn en el nivel de alta concentración, mientras que el Ni y el Sb lo están al nivel de baja concentración. El As presente en ambos ánodos dopados se encuentran a un

nivel bajo de concentración. Se analizaron 32 granos de Cu del ánodo DA7 y 30 granos del DA8. Las **Figuras 4.16** y **4.17** corresponden a las micrografías electrónicas retrodispersadas de estos dos ánodos.

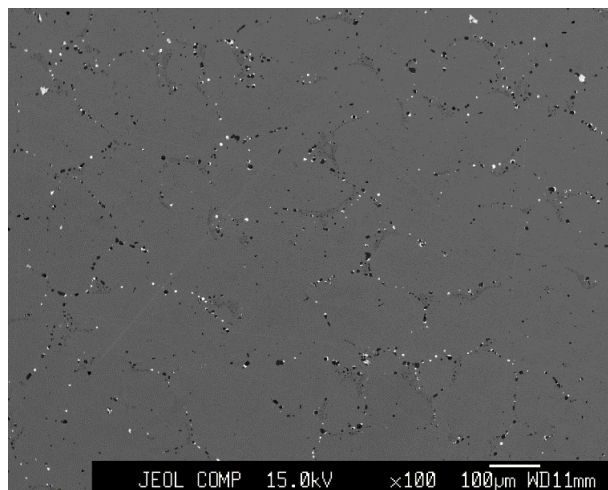


Figura 4.16. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA7.

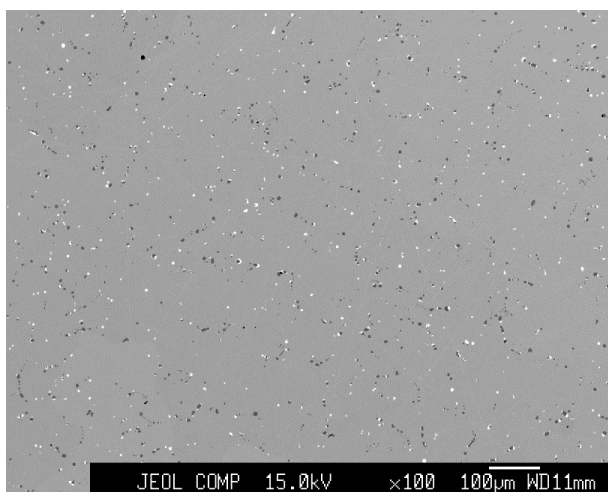


Figura 4.17. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA8.

Los elementos analizados en los granos de Cu corresponden a Cu, Ni, As, Ag y Sn para el caso del DA7 (**Tabla 4.13**), y Cu, Ni, As y Ag para el caso del DA8 (**Tabla 4.14**). Puede verse como la concentración media de Sn se encuentra presente en DA7, pero no en DA8. Para el ánodo DA7 el aumento solo fue al 0.2 %, mientras que para el ánodo DA8 fue inferior a 0.01 %, por

lo que no está incluido en la tabla. Respecto al Ni y As, sus concentraciones en el grano de Cu son similares a los ánodos analizados con un nivel de concentración baja de Ni y As.

Tabla 4.13. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA7

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.55	0.08	99.40	99.70
Ni	0.35	0.06	0.23	0.47
As	0.03	0.05	< L.D.*	0.13
Ag	0.04	0.03	< L.D.*	0.11
Sn	0.02	0.03	< L.D.*	0.09

* L.D. corresponde al límite de detección

Tabla 4.14. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA8

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.60	0.05	99.46	99.66
Ni	0.36	0.05	0.24	0.47
As	0.02	0.03	< L.D.*	0.09
Ag	0.02	0.02	< L.D.*	0.08

* L.D. corresponde al límite de detección

4.2.1.6. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA9

El ánodo DA9 fue dopado a alta concentración de Sn y Sb, con el contenido en Ni y As encontrándose en el nivel de concentración baja. Se analizaron un total de 31 granos de Cu y se empleó la micrografía electrónica retrodispersada (**Figura 4.18**).

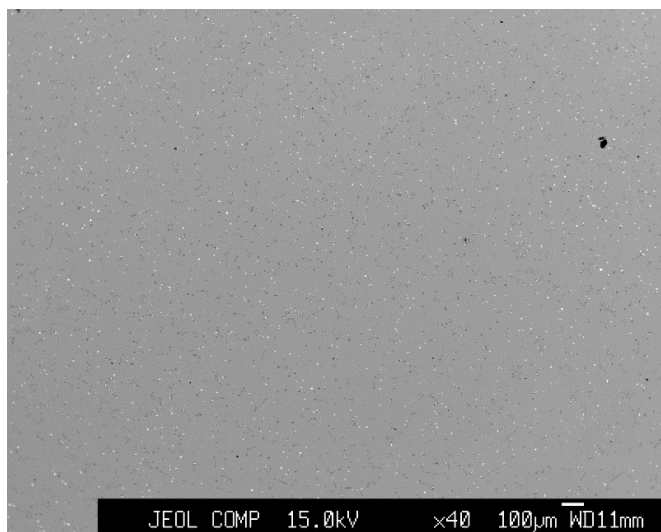


Figura 4.18. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA9.

Los elementos analizados en los granos de Cu del ánodo dopado DA9 corresponden a Cu, Ni, As y Ag (**Tabla 4.15**). Puede observarse que el dopado conjunto de Sn y Sb no afectó a la composición de los granos de Cu, si se compara con los ánodos que también están dopados con Ni a baja concentración (DA1–DA3).

Tabla 4.15. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA9

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.63	0.06	99.48	99.74
Ni	0.33	0.05	0.20	0.41
As	0.03	0.04	< L.D.*	0.14
Ag	0.02	0.02	< L.D.*	0.06

* L.D. corresponde al límite de detección

4.2.1.7. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA10

El ánodo DA10 fue dopado a una impureza (Ni) en el nivel de alta concentración, mientras que el Sb y el Sn fueron dopados al nivel de baja concentración. Por otro lado, el As se encuentra en el nivel alto de concentración. Se analizaron 32 granos de Cu, empleando la micrografía electrónica retrodispersada (**Figura 4.19**).

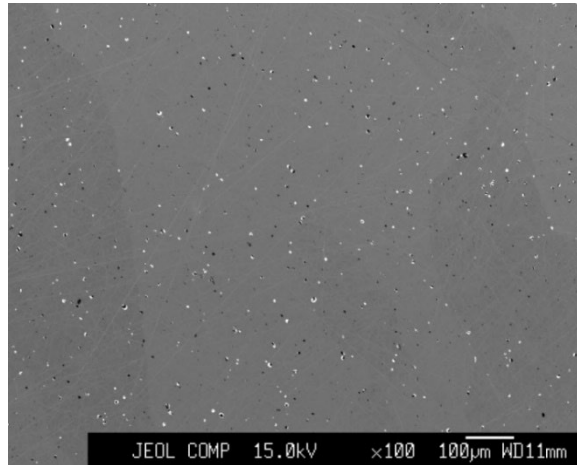


Figura 4.19. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA10.

Los elementos analizados en los granos de Cu del ánodo dopado DA10 se corresponden con el Cu, Ni, As, Ag y Sn (**Tabla 4.16**). Puede observarse un incremento en la concentración de Ni en el grano de Cu, de manera similar a los anteriores ánodos dopados DA4 y DA5, que también son de alta concentración de este elemento. Asimismo, el alto contenido de As de este ánodo se tradujo en un aumento en la concentración de As en los granos de Cu.

Tabla 4.16. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA10

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.27	0.12	99.00	99.63
Ni	0.57	0.11	0.37	0.83
As	0.10	0.06	< L.D.*	0.21
Ag	0.04	0.02	< L.D.*	0.08
Sn	0.01	0.03	< L.D.*	0.09

* L.D. corresponde al límite de detección

4.2.1.8. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA11

El ánodo dopado DA11, fue dopado al nivel de alta concentración de Ni y Sb, y al nivel de baja concentración de Sn, mientras que el As se encuentra en el nivel de baja concentración. Se analizó un total de 33 granos de Cu. Para su análisis, se ha empleado la micrografía electrónica retrodispersada que se muestra en la **Figura 4.20**.

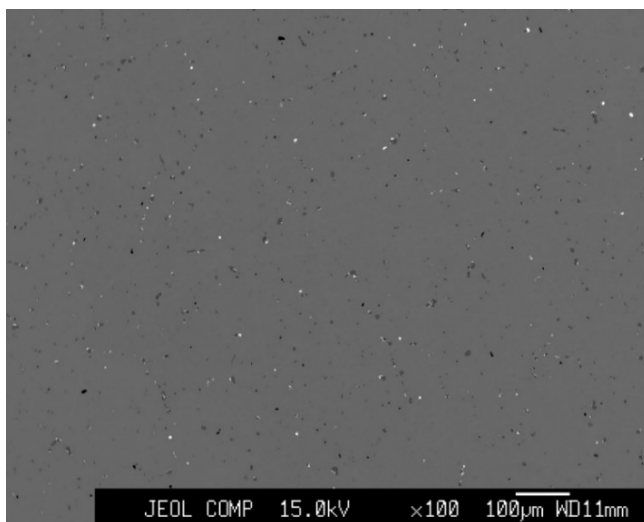


Figura 4.20. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA11.

Los elementos analizados en los granos de Cu del ánodo dopado DA11 se corresponden con el Cu, Ni, As, Ag y Sn (**Tabla 4.17**). Solo se observó un aumento significativo en la concentración de Ni. El Sb, al igual que ocurre con el resto de los ánodos dopados, no se detectó en los granos de Cu.

Tabla 4.17. Concentración de Cu e impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA11

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.32	0.13	99.03	99.54
Ni	0.57	0.14	0.39	0.87
As	0.03	0.04	< L.D.*	0.09
Ag	0.05	0.03	< L.D.*	0.10
Sn	0.02	0.03	< L.D.*	0.08

* L.D. corresponde al límite de detección

4.2.1.9. Distribución de impurezas en el grano de Cu de DA12 y DA13

Los ánodos DA12 y DA13 fueron dopados a altas concentraciones de Ni, Sn y Sb. Se diferencian en que el ánodo DA12 es de baja concentración de As, mientras que el DA13 es de alta concentración de As. Las micrografías electrónicas retrodispersadas de los dos ánodos corresponden a las **Figuras 4.21 y 4.22**.

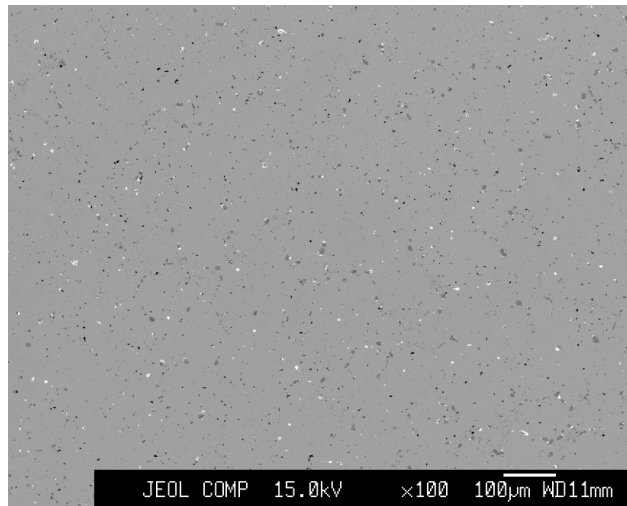


Figura 4.21. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA12.

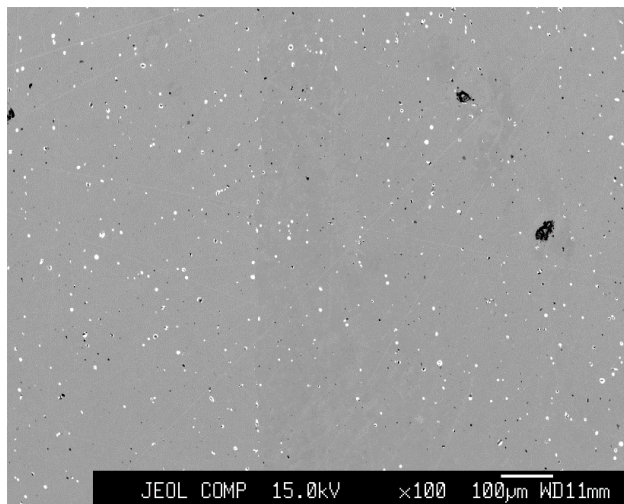


Figura 4.22. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra la estructura general del ánodo dopado DA13.

Los elementos analizados en los granos de Cu de los ánodos dopados DA12 y DA13 se corresponden con el Cu, Ni, As y Ag (**Tablas 4.18 y 4.19**). El aumento en la concentración de Ni en los granos de Cu es similar a los descritos en los ánodos DA4, DA5, DA10 y DA11, todos dopados al nivel alta concentración de Ni. El Sn se detectó a valores promedio inferiores a 0.01 %, por lo que no aparecen recogidos en las tablas. Este comportamiento del Sn es el que se ha visto para los ánodos DA7, DA8 y DA9, en los que un aumento

en la concentración de dopado no resultó en un aumento de concentración en el grano de Cu. En el caso del Sb, de manera similar a los resultados anteriores, no se detectó en los granos de Cu, independientemente del dopado a alta o baja concentración de este elemento.

Tabla 4.18. Concentración de impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA12

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.46	0.14	99.21	99.71
Ni	0.50	0.14	0.25	0.78
As	0.02	0.04	< L.D.*	0.11
Ag	0.02	0.02	< L.D.*	0.07

* L.D. corresponde al límite de detección

Tabla 4.19. Concentración de impurezas en los granos de Cu determinada por EPMA en el ánodo dopado DA13

Elemento	Promedio %	Desviación Estándar %	Mínimo %	Máximo %
Cu	99.19	0.14	98.85	99.48
Ni	0.68	0.17	0.43	0.99
As	0.10	0.09	< L.D.*	0.22
Ag	0.03	0.03	< L.D.*	0.08

* L.D. corresponde al límite de detección

4.2.1.10. Distribución por elementos en el grano de Cu

Si se considera el conjunto de todos los ánodos estudiados, tanto los dos ánodos comerciales (AC) como los trece ánodos dopados (DA), los análisis obtenidos por EPMA mostraron que, de los elementos estudiados, Ni, As, Ag y Sn se detectaron en el grano de Cu (**Tabla 4.20**). Las concentraciones de Ni en los granos de Cu determinados por EPMA fueron en la mayoría de los casos más altas que el Ni total analizado por OES. Este efecto ha sido observado por otros autores, pero no se ha discutido con anterioridad [1]. Esto puede ser debido a que la metodología EPMA aplicada al análisis de Cu no tiene en cuenta adecuadamente los efectos de la matriz cuando se miden bajas concentraciones de Ni (< 1 % en peso) en granos de Cu.

Tabla 4.20. Análisis de los granos de Cu mediante EPMA en ánodos dopados a baja y alta concentración (determinada por OES), y cálculo del reparto de estos elementos al grano de Cu. Se analizaron un promedio de 30 granos de Cu por ánodo dopado por EPMA

Elemento	Rango de baja concentración		Rango de alta concentración	
	Concentración ppm	Reparto a grano de Cu %	Concentración ppm	Reparto a grano de Cu %
Ni	2900	>100	5600	100
As	755	40	1570	60
Sn	350	32	750	9
Sb	490	0	800	0

La **Figura 4.23** muestra la relación entre la concentración de Ni medida en los granos de Cu por EPMA, y la concentración de Ni en los ánodos determinada por OES para cada uno de los ánodos. Cuando la concentración de Ni se encuentra en el nivel bajo de concentraciones, el porcentaje de Ni encontrado en los granos de Cu es similar para los ánodos comerciales de AC. Para los ánodos que se encuentran en el nivel alto de concentraciones, se observó una reducción de aproximadamente el 20 % de Ni en los granos de Cu.

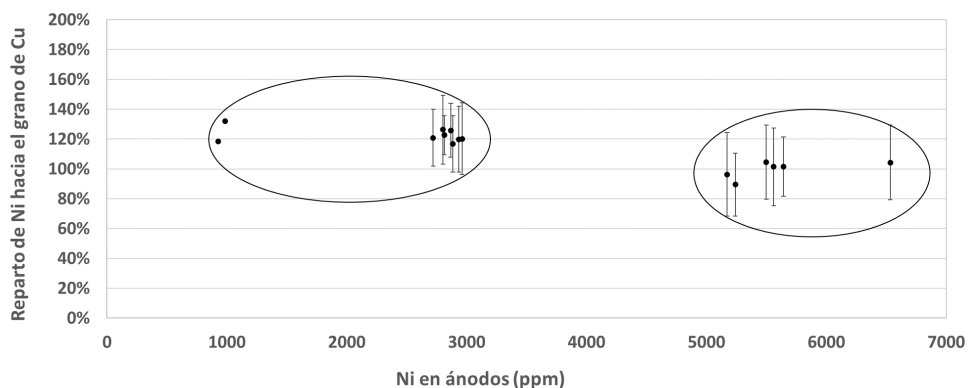


Figura 4.23. Reparto del Ni hacia el grano de Cu al nivel bajo de concentraciones (< 3000 ppm) y nivel alto de concentraciones (> 5000 ppm) de Ni en ánodos comerciales y dopados. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

Estudios de otros autores establecieron que cuando las concentraciones de Ni en los ánodos estaban por encima de 2500–3000 ppm, en los ánodos comerciales se encontraron dos tipos de óxidos de Ni, el óxido de níquel (II) (NiO), y el denominado como Kupferglimmer [3,10]. Este compuesto contiene Cu, Ni, Sb, Sn y oxígeno en proporciones variables $(\text{Cu}_3\text{Ni}_{2-x}(\text{Sb}, \text{Sn})\text{O}_{6-x})$,

donde x varía entre 0.1 y 0.2 [4]. Por lo tanto, se espera que el Ni que no está contenido en los granos de Cu en este estudio se encuentre en inclusiones que contengan Ni como NiO y Kupferglimmer a lo largo de los límites del grano de Cu.

La concentración de As en la solución sólida estuvo por encima de su límite de detección solo en algunos granos de Cu. Como se ha comentado en apartados anteriores, para los granos de Cu con concentraciones por debajo del límite de detección, se asumió que no había As presente en esos granos, adoptando con ello una estimación conservadora de la solubilidad en el grano de Cu.

En los ánodos comerciales y dopados analizados, se observó que la distribución de As depende de su concentración en los ánodos. Para ánodos con un nivel de concentración baja en As (< 1000 ppm), el 40 % se reportó a los granos de Cu, mientras que, en los ánodos con un nivel alto de concentración (> 1000 ppm), el 60 % se reportó a los granos de Cu. Estos resultados difieren de trabajos previamente realizados [8,11], en el que se expresa que el contenido en As reportado hacia el grano de Cu es de un 30 %. Cabe destacar que en los estudios previos realizados, el contenido en As en los ánodos estudiados por los investigadores fue muy elevado, de 2650 ppm [11,12].

La técnica empleada en el análisis en esos estudios es igual a la realizada en esta tesis, pero, aunque en ellos no se mencionen los límites de detección del equipo, al ser una concentración de As superior, la incertidumbre asociada a la medida debe ser inferior en comparación con los resultados de esta tesis. Por ello, los resultados obtenidos en el presente estudio deben tomarse como una tendencia. Este incremento en el porcentaje de reparto se debe a la mayor presencia de puntos con un contenido en As por debajo del límite de detección en el caso de los ánodos dopados en el nivel de baja concentración de As.

Por otro lado, se encontró que la concentración de Sn fue superior al límite de detección solo en algunos de los granos de Cu analizados. Al igual que ocurre con el As, para aquellos valores de Sn por debajo del límite de detección, se asumió que no había Sn en el grano de Cu. El comportamiento de Sn hacia los granos de Cu también depende de su concentración. Aproximadamente, el 32 % del Sn se reportó en los granos de Cu en ánodos con niveles de concentración bajo de Sn (< 400 ppm).

Actualmente, hay poca información acerca del comportamiento del Sn en los ánodos comerciales. Un estudio previo examinó ánodos con un contenido inferior a las 400 ppm de Sn, y mediante EPMA encontró una distribución del 30 % de Sn hacia el grano de Cu, comportamiento similar al encontrado en esta tesis [2]. Para ánodos con un nivel de concentración alto en Sn (> 700 ppm), aproximadamente un 9 % se reportó a los granos de Cu. Esto indicó que el aumento de la concentración de Sn de 400 ppm a 700 ppm condujo a la formación de más inclusiones con Sn.

No se detectó Sb en los granos de Cu analizados por EPMA. Esto quiere decir que gran parte del Sb presente en los ánodos se encuentra en la fase oxidada, formando inclusiones alrededor de los límites de grano de Cu. Un estudio previo que analizó ánodos con un contenido total de 950 ppm de Sb aplicando EPMA, demostró que el 20 % del Sb total se encontraba disuelto en el grano de Cu [11]. En el presente estudio, el hecho de no haber detectado Sb en los granos de cobre es debido al límite de detección del instrumento y el bajo contenido de Sb en los ánodos comerciales (< 200 ppm).

Por último, se encontró Ag en algunos granos de Cu, con un contenido superior a la concentración total de Ag en los ánodos comerciales y dopados. Al igual que el Sb, la baja concentración de Ag en los ánodos (300 ppm en los comerciales, 200–255 ppm en los dopados) impidió su cuantificación por EPMA al hallarse por debajo del límite de detección. Estudios previos, realizados con ánodos con una concentración alta de 2600 ppm de Ag en ánodos, demuestran que la mayoría de Ag se encuentra disuelta en el grano de Cu [4].

4.2.2. Distribución de impurezas en las inclusiones

Se ha realizado un estudio de las inclusiones con un tamaño superior a $5\ \mu\text{m}$ en los ánodos comerciales (AC1 y AC2) y los ánodos dopados (DA1 a DA13), empleando EPMA, según las condiciones descritas previamente en la sección 3.2.1. Por otro lado, mediante FESEM (sección 3.2.2) también se ha realizado en todos los ánodos un estudio en paralelo de las inclusiones con un tamaño inferior a $5\ \mu\text{m}$.

Adicionalmente, se estudió el área superficial que ocupan las inclusiones en las imágenes de micrografía electrónica retrodispersada, ya que el área superficial representa el volumen de las inclusiones en los ánodos estudiados.

El área superficial de las inclusiones en las imágenes EPMA se determinó utilizando el software de análisis de imágenes Image J v. 1.54g [13]. Se contó el número de píxeles que tenían un tono de gris diferente al de la matriz de Cu (**Figura 4.24**). Luego, se calculó el porcentaje del área cubierta por la inclusión utilizando los píxeles contados y el número total de píxeles. El área superficial, que representa el volumen de inclusiones en los ánodos estudiados, fue del 2 % al 5 %.

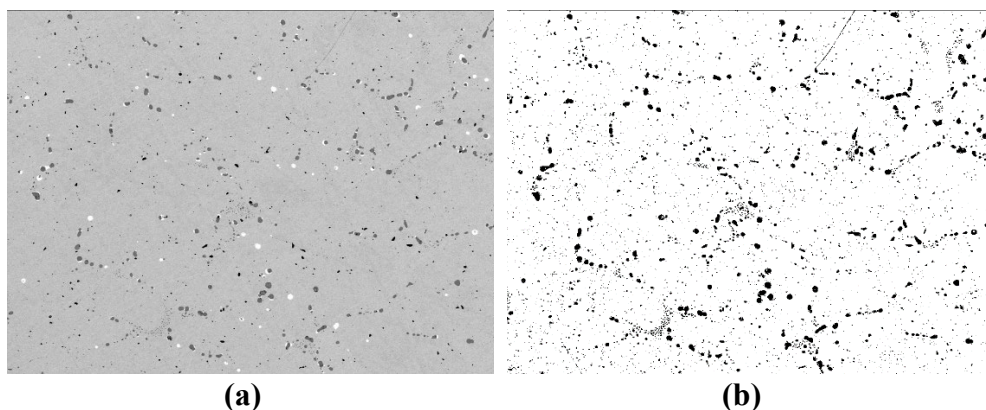


Figura 4.24. Interpretación del volumen de inclusiones en el ACI: (a) imagen EPMA; (b) imagen tratada por Image J.

Este porcentaje tiende a disminuir cuanto mayor es la concentración de impurezas que se han dopado en los ánodos (**Figura 4.25**). Esto se debe a que hay un cambio en la generación de otras nuevas inclusiones, que desplazan la formación de las inclusiones que normalmente se generan en los ánodos comerciales de AC.

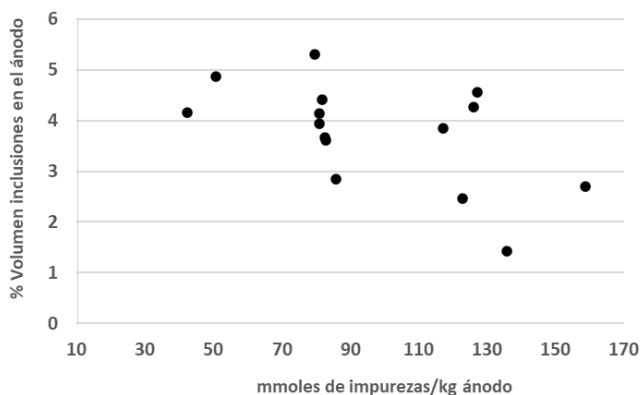


Figura 4.25. Porcentaje de volumen ocupado por las inclusiones frente al número de mmoles de impurezas/kg ánodo.

Para analizar el comportamiento del incremento de estas impurezas, se ha calculado la fracción de cantidad de mmoles de impurezas / mmoles de oxígeno (**Figura 4.26**).

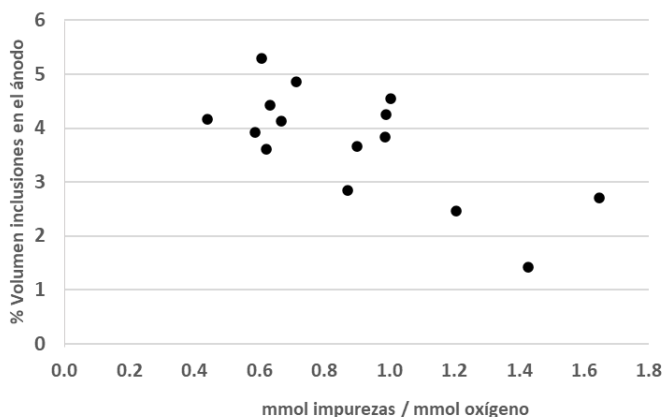


Figura 4.26. Porcentaje de volumen ocupado por las inclusiones frente a la fracción mmol impurezas/ mmol de oxígeno.

Los resultados obtenidos demuestran que el factor limitante en la generación de estas impurezas es el contenido en oxígeno, ya que, cuanto mayor es la cantidad de impurezas por mol de oxígeno, menor es la cantidad de inclusiones generadas durante el fundido, que corresponden principalmente a óxidos.

Las distintas fases encontradas en las inclusiones se resumen en la **Tabla 4.21**. Los ánodos comerciales contienen tres fases que corresponden a óxido de Cu(I) (Cu_2O), óxidos de composición compleja de Pb con Cu–As–Sb–Bi, y selenuros de Cu, Ag y Te ($((\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te}))$). Además de esas tres, los ánodos dopados contienen también otras tres nuevas fases que son características solo de ellos, y que corresponden a óxido de Sn(IV) (SnO_2), óxido de Ni y un óxido complejo de Cu–Ni–Sb–Sn denominado Kupferglimmer.

Tabla 4.21. Fases encontradas mediante EPMA y FESEM en las inclusiones de los ánodos comerciales (AC) y los ánodos dopados (DA). Los AC contienen tres fases: Cu_2O , óxidos complejos de Cu–Pb–As–Sb–Bi y $(\text{Cu}, \text{Ag})_2(\text{Se}, \text{Te})$, agrupadas juntas como inclusiones AC

Ánodo	Fases de impurezas
AC1, AC2	Inclusiones AC
DA1	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer
DA2	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer
DA3	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer
DA4	Inclusiones AC + Kupferglimmer + NiO
DA5	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO
DA6	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer
DA7	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer
DA8	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer
DA9	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer
DA10	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO
DA11	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO
DA12	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO
DA13	Inclusiones AC + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO

La primera de las fases, Cu_2O , aparece en las imágenes obtenidas por EPMA (sección anterior 4.2.1) como pequeñas partículas oscuras a lo largo de los límites de grano y áreas eutécticas en las esquinas de los granos (**Figura 4.27**). La composición de esta fase corresponde a 88.8 % en peso de Cu, y un 11.2 % en peso de O, valores esperados para el Cu_2O . El tamaño de las inclusiones observadas en este estudio varió desde un valor inferior de 1 μm hasta las 20 μm . Las formas de los óxidos no eran uniformes, variando entre forma alargada o circular. Este compuesto ha sido descrito extensamente por Chen y Dutrizac, quienes también informaron sobre diámetros variables que iban desde menos de 1 μm hasta 10 μm [1], 15 μm [4] y 20 μm [14].

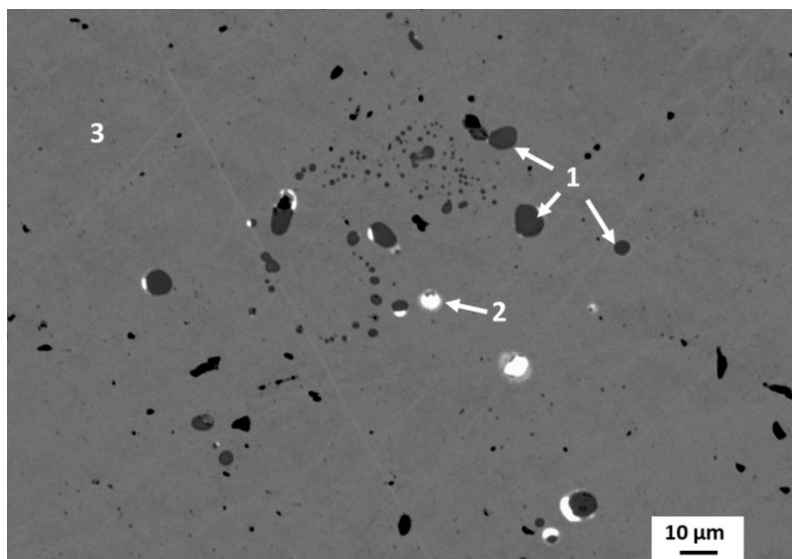


Figura 4.27. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra las inclusiones analizadas en el ánodo comercial AC1. 1 Cu_2O ; 2 Óxido complejo de Pb; 3 Matriz de Cu.

El Cu_2O es un compuesto importante en el proceso de electrorrefino, ya que se disuelve químicamente y da como resultado una acumulación de Cu en el electrolito, como se ha comentado en la Introducción (sección 1.3.6). Este incremento de Cu en el electrolito provocaría un aumento de la densidad y un riesgo de pasivación anódica, lo que puede ocurrir si la concentración del electrolito de Cu + Ni es mayor a 65 g/L, según un estudio realizado en la refinería de Toyo, Japón [15].

La segunda de las fases corresponde a óxidos complejos con Pb, y aparecen como partículas blancas en las imágenes SEM de retrodispersión debido a la alta masa atómica del plomo (**Figura 4.28**). Esta fase se presenta como inclusiones a lo largo de los límites de grano de Cu. Los diámetros de los óxidos complejos variaron de 2 a 15 μm , lo que coincide con estudios anteriores, utilizando ánodos comerciales y análisis mediante EPMA [4]. En el presente estudio, no se detectaron diferencias entre los óxidos complejos que se formaron cerca del centro del ánodo y los que se formaron cerca de la superficie del ánodo. La composición del óxido complejo fue muy variable, con Pb que oscilaba entre un 10 y un 70 % en peso. Por otro lado, Cu, As, Sb y Bi representaron menos del 20 % en peso individualmente en la mayoría de los óxidos complejos. Esta variabilidad de la composición química ha sido mencionada por Chen y Dutrizac, aunque, en sus estudios, uno o dos de los

constituyentes del grupo 15 (As, Sb, Bi) estaban ausentes en algunos de los óxidos complejos [4]. En un estudio previo [11], se demostró que el Pb presente en estos óxidos complejos se disuelve en el electrolito y rápidamente precipita como sulfato de plomo (II) (PbSO_4). El resto de los elementos presentes en el óxido, mayoritariamente Cu, Sb, Bi y As, se disuelven en el electrolito casi en su totalidad. La parte no soluble de estas impurezas forma precipitados como arsenatos y antimonatos.

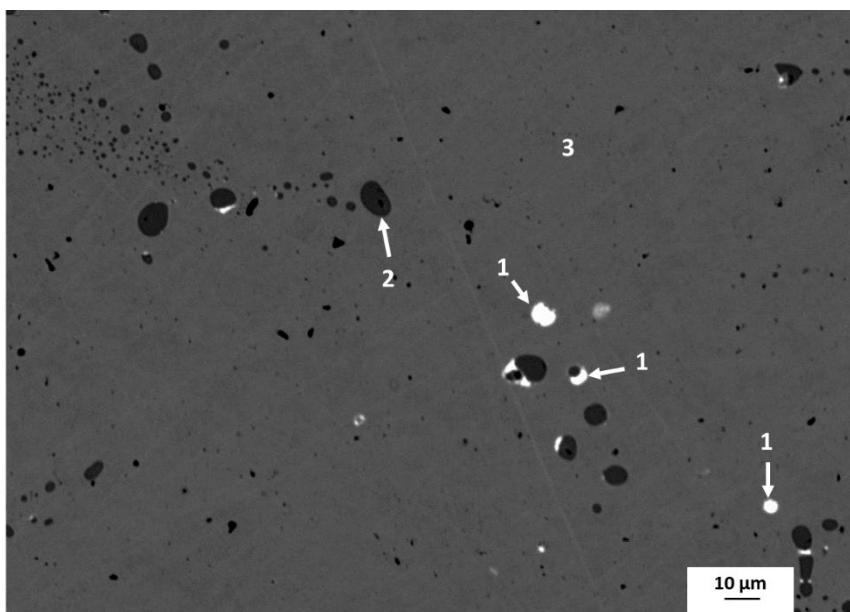


Figura 4.28. Micrografía electrónica retrodispersada que muestra las inclusiones analizadas en el ánodo comercial AC1. 1 Óxido complejo de Pb; 2 Cu_2O ; 3 Matriz de Cu.

La tercera de las fases consiste en selenuros que aparecen como anillos grises en la imagen SEM de retrodispersión, rodeando parcialmente tanto la fase de óxido complejo como la fase de Cu_2O (**Figura 4.29**). Se encontró que el espesor de la sección transversal de las estructuras de anillo era típicamente de 1–2 μm . Las composiciones de la fase selenuro variaban dependiendo del área analizada. Para los distintos elementos, el rango de concentraciones fue: Cu 60–66 %, Se 30–35 %, Ag 0.1–0.5 %, Te 3–4 % en peso. Investigaciones anteriores han encontrado que la Ag sustituye parcialmente al Cu, mientras que, el Te sustituye parcialmente al Se, generando inclusiones del tipo $(\text{Cu}, \text{Ag})_2(\text{Se}, \text{Te})$ [1], lo que se confirma en este estudio realizado. No se espera que el Se y Te sean detectados en la solución sólida por EPMA, debido a la baja solubilidad de estos elementos, según el estudio descrito previamente por

Wenzl [8] sobre el coeficiente de distribución de las impurezas durante el proceso de moldeo de los ánodos.

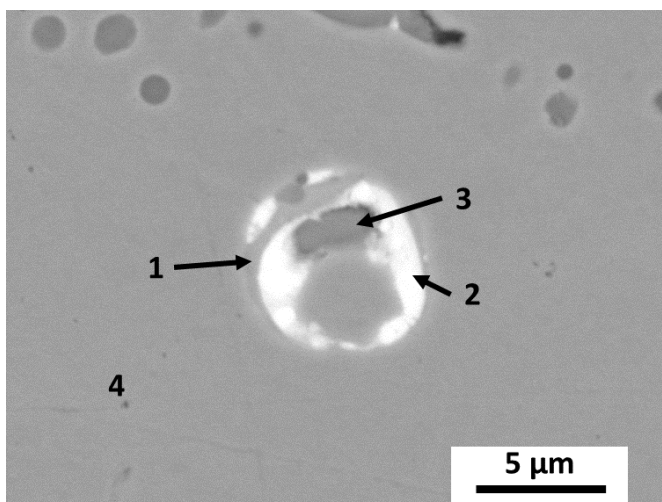


Figura 4.29. Imagen tomada por FESEM de una inclusión en el ánodo comercial AC2. 1 $(\text{Cu}, \text{Ag})_2(\text{Se}, \text{Te})$; 2 Óxido complejo de Pb; 3 Cu_2O ; 4 Matriz de Cu.

De las tres fases observadas en los ánodos comerciales, destaca el Cu_2O como la impureza mayoritaria. Por contra, las inclusiones de Cu_2O estuvieron casi ausentes en los ánodos dopados con altos niveles de impurezas (As, Sn, Sb, Pb y Ni), con mayor afinidad hacia el O que el Cu. Estas diferencias en la estabilidad de los distintos óxidos se muestran en el diagrama de Ellingham presentado en la **Figura 4.30**. A la temperatura del horno de refinado y del horno experimental en IME–RWTH, que corresponde con una temperatura máxima de 1250 °C, es más probable que se formen óxidos con una energía libre de Gibbs (ΔG) menor que ΔG para Cu_2O . Esto resultó en una disminución en la cantidad de Cu_2O formado a medida que el ánodo se solidifica. Los óxidos formados no se disuelven en los granos de Cu, sino que forman inclusiones con nuevas fases en los ánodos dopados.

Estas fases nuevas, que no se encuentran en los ánodos comerciales y solo son propias de los ánodos dopados, se corresponden con (i) SnO_2 , (ii) NiO y (iii) un óxido complejo Cu–Ni–Sb–Sn denominado Kupferglimmer. Las tres fases nuevas se estudiaron mediante FESEM en lugar de EPMA, debido a su mayor resolución espacial que permite poder distinguir la composición detallada de los óxidos complejos.

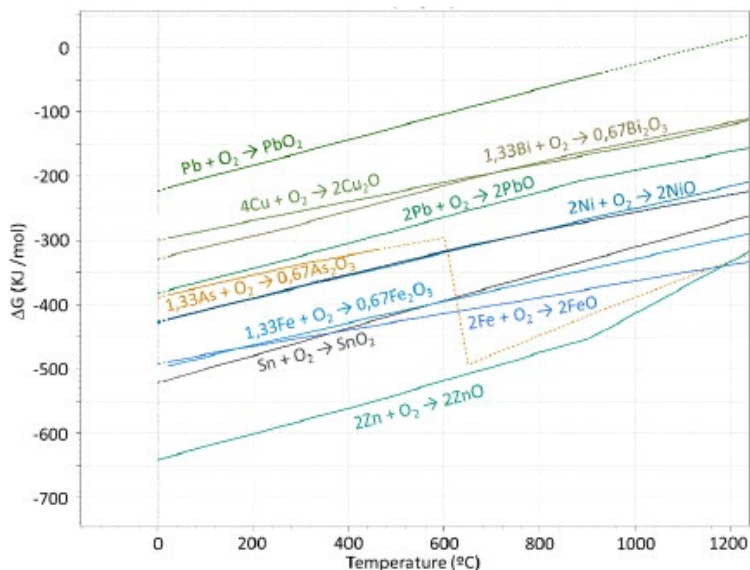


Figura 4.30. Diagrama de Ellingham para los óxidos metálicos comunes que pueden formarse durante la solidificación del ánodo de cobre. Las líneas continuas corresponden a los metales y óxidos en estado condensado. Las líneas discontinuas corresponden a metales en estado condensado, y óxidos en estado gaseoso.

Respecto a la primera de las fases nuevas, el SnO_2 , en los ánodos comerciales no se detectó mediante FESEM debido a la baja concentración de Sn que poseen (30–112 ppm). El SnO_2 se observó en los ánodos dopados con Sn (> 300 ppm) como cristales libres euhédricos o agrupados con inclusiones de óxidos complejos (**Figura 4.31**).

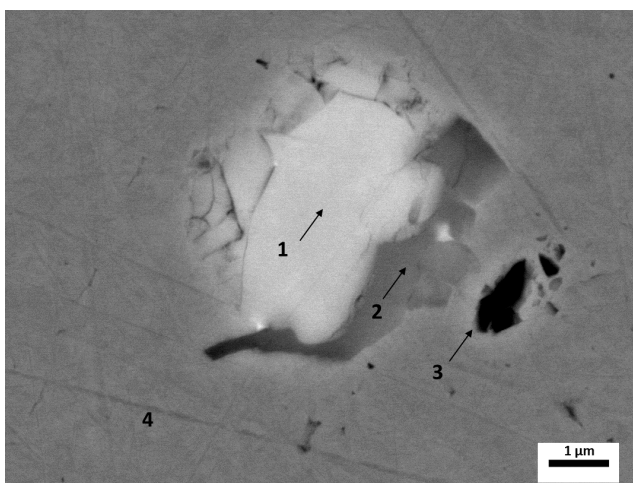


Figura 4.31. Imagen realizada por FESEM sobre una inclusión analizada en el ánodo dopado DA12. 1 SnO_2 ; 2 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_{0.2}\text{Sn}_{0.8})\text{O}_6$; 3 SiO_2 ; 4 Matriz de Cu.

La fase SnO_2 exhibió una composición consistente de 77 % en peso de Sn y un 23 % en peso de O, consistente con los valores esperados del 79 % en peso de Sn y 21 % en peso de O. Estas inclusiones tenían un tamaño de aproximadamente 5 μm , que está dentro del rango presentado en un estudio previo, en el que el contenido en Sn era inferior a 400 ppm [2].

La segunda de las fases nuevas encontradas en las inclusiones de los ánodos dopados correspondió al NiO. Esta fase se observó en los ánodos dopados como inclusiones circulares discretas o como parte de los grupos de óxidos complejos (**Figura 4.32**). La composición de NiO corresponde a un 70 % en peso de Ni y un 30 % en peso de O, que es consistente con los valores esperados de 79 % en peso de Ni y 21 % en peso de O.

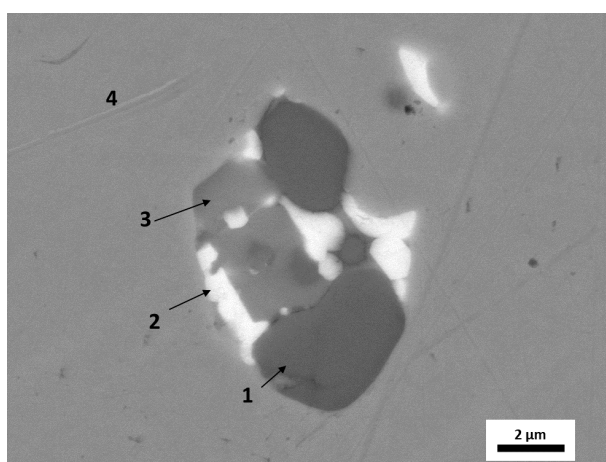


Figura 4.32. Imagen realizada por FESEM sobre una inclusión analizada en el ánodo dopado DA10. 1 NiO; 2 Óxido complejo de Pb; 3 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5})\text{O}_6$; 4 Matriz de Cu.

Todas las inclusiones de NiO presentaron un tamaño inferior a las 3 μm . Según la bibliografía, el NiO se forma en los ánodos cuando la concentración de Ni es superior a las 2500 ppm [10]. La fase de NiO no se disuelve fácilmente durante el proceso de electrorrefino y se transporta hacia los lodos [16]. El NiO se encontró únicamente en los ánodos dopados con concentraciones elevadas de Ni, entre 5200 y 6500 ppm. En este trabajo, se observó que todo el NiO en los ánodos dopados con concentraciones de Ni más bajas (2700–2900 ppm) reaccionó con Cu_2O , Sb_2O_5 y SnO_2 para formar Kupferglimmer. Esto parece indicar que la formación de Kupferglimmer está limitada en los ánodos comerciales por la cantidad de Sb y Sn presente en la masa fundida durante el moldeo. Esta afirmación refuerza los resultados de Chen y Dutrizac [3],

quienes comentaron que la formación de Kupferglimmer también depende del contenido de Sb en el ánodo.

El Kupferglimmer es una fase compleja de óxido de Ni y Cu que se ha descrito previamente en la literatura como $\text{Cu}_3\text{Ni}_{2-x}\text{SbO}_{6-x}$, donde $x = 0.1\text{--}0.2$ [4]. El Kupferglimmer se presenta como cristales euhédricos o agrupado con otras fases de óxidos complejas, como SnO_2 y NiO (**Figura 4.33**). Estas inclusiones tienen un tamaño inferior a $5\text{ }\mu\text{m}$. En estudios anteriores, este compuesto se encontró en forma de plaquetas con un tamaño de hasta $10\text{ }\mu\text{m}$ [3] y de 2 a $15\text{ }\mu\text{m}$ [4]. Este compuesto se forma en la fase fundida al reaccionar Cu_2O , Sb_2O_5 , SnO_2 y NiO [3]. Se considera un compuesto de lodo refractario, ya que es difícil de lixiviar y da como resultado una pérdida de recuperación de Cu durante el procesamiento del lodo [3]. En un estudio realizado recientemente, se observó la mejora en esta lixiviación al aumentar la fracción molar Pb/Sb en los ánodos, provocando un desplazamiento en la formación de Kupferglimmer, hacia complejos óxidos de Pb con un contenido de Cu, con una mayor facilidad de recuperación en el proceso de lixiviación [17].

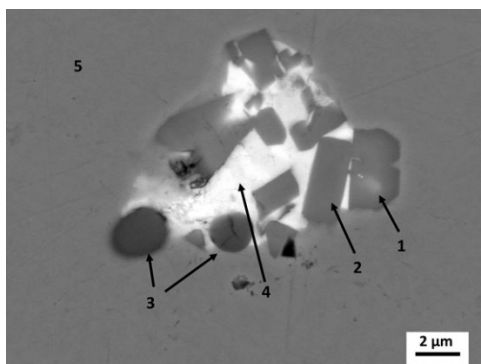


Figura 4.33. Imagen realizada por FESEM sobre una inclusión analizada en el ánodo dopado DA12. 1 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1})\text{O}_6$; 2 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4})\text{O}_6$; 3 NiO ; 4 Óxido complejo de Pb; 5 Matriz de Cu.

El Kupferglimmer estuvo presente en todos los ánodos dopados independientemente de la concentración de Ni (2700–6500 ppm), Sb (430–930 ppm) y Sn (305–829 ppm). Investigaciones anteriores indicaron que las concentraciones de Ni y Sb debían ser superiores a 3000 ppm y 200 ppm, respectivamente, en los ánodos para que se formara el Kupferglimmer [3]. Los resultados del presente trabajo indican que el Kupferglimmer puede formarse en concentraciones de Ni tan bajas como 2700 ppm. Mientras que el Kupferglimmer se detectó en todos los ánodos dopados, el NiO solo se observó

con ánodos dopados en el nivel de concentraciones de Ni más alto estudiado, entre 5200–6500 ppm.

Para examinar este fenómeno, se calculó el Ni, Sb y Sn disponibles para la formación de Kupferglimmer restando 2700 ppm de Ni, 200 ppm de Sb y 100 ppm de Sn de la composición de cada ánodo. El valor de Sb se seleccionó en función de la cantidad necesaria para formar Kupferglimmer, como lo indicaron Forsen et al. [10,16,18] y Chen [4]. El valor de Ni se seleccionó en función de la concentración a partir de la cual se comenzó a observar Kupferglimmer en los ánodos dopados. El valor de Sn se seleccionó en función de la concentración de Sn de este estudio encontrada en los granos de Cu.

A partir de la cantidad disponible, se calculó la cantidad de mmoles por kg disponibles para la formación de Kupferglimmer. Utilizando una estequiometría molar de 2 Ni a 1 (Sb + Sn), se calculó que había un exceso de Sb y Sn para formar Kupferglimmer con todo el Ni disponible para todos los ánodos dopados en los que no se encontró NiO. Para los ánodos dopados en los que se detectó NiO, se calculó que había un exceso de Ni, lo que indica que se consumieron todo el Sb y Sn disponibles. Por lo tanto, esto sugiere que el Kupferglimmer probablemente se formó a expensas de NiO si había suficiente Sb y Sn durante la fundición del ánodo.

A modo de ejemplo, se detalla el cálculo realizado para el caso de un ánodo dopado a un nivel bajo de concentración de Ni (DA1, 2962 ppm Ni), y un ánodo dopado a un nivel alto de concentración de Ni (DA4, 5562 ppm Ni). Para los cálculos, se toma como base 1 kg de ánodo.

En el ánodo DA1, al contenido total de Ni, se le restan 2700 ppm a partir del cual se empieza a formar Kupferglimmer.

$$2962 \text{ ppm} - 2700 \text{ ppm} = 262 \text{ ppm Ni disponible}$$

$$262 \text{ ppm Ni (en 1 kg ánodo)} \rightarrow 4.5 \text{ mmoles Ni}$$

De manera análoga, el Kupferglimmer empieza a formarse cuando el contenido en Sb es superior a los 200 ppm en el ánodo.

$$481 \text{ ppm} - 200 \text{ ppm} = 281 \text{ ppm Sb disponible}$$

$$281 \text{ ppm Sb (en 1 kg ánodo)} \rightarrow 2.3 \text{ mmoles Sb}$$

Por último, los resultados de este trabajo reflejan que se encuentra presente en el grano de Cu hasta 100 ppm de Sn para que intervenga en la formación de Kupferglimmer.

$$324 \text{ ppm} - 100 \text{ ppm} = 224 \text{ ppm Sn disponible}$$

$$224 \text{ ppm Sn (en 1 kg ánodo)} \rightarrow 1.9 \text{ mmoles Sn}$$

Dado que la estequiometría es de 2 moles de Ni por un mol de Sb y/o Sn, los moles de Ni necesarios serían:

$$2 \cdot (2.3 + 1.9) \text{ mmoles} = 8.4 \text{ mmoles Ni}$$

Dado que hay disponible un total de 4.5 mmoles de Ni, cantidad inferior a los 8.4 mmoles que podrían reaccionar con el exceso de Sn y Sb, no quedaría Ni disponible para formarse NiO.

Para el caso del ánodo dopado DA4, aplicando la misma metodología, al contenido total de Ni se le restan 2700 ppm a partir del cual se empieza a formar Kupferglimmer.

$$5562 \text{ ppm} - 2700 \text{ ppm} = 2862 \text{ ppm Ni disponible}$$

$$2862 \text{ ppm Ni (en 1 kg ánodo)} \rightarrow 48.8 \text{ mmoles Ni}$$

Igualmente, el Kupferglimmer empieza a formarse cuando el contenido en Sb es superior a los 200 ppm en el ánodo.

$$429 \text{ ppm} - 200 \text{ ppm} = 229 \text{ ppm Sb disponible}$$

$$229 \text{ ppm Sb (en 1 kg ánodo)} \rightarrow 1.9 \text{ mmoles Sb}$$

Aplicando el mismo criterio del primer ejemplo, que indica que se encuentra presente en el grano de Cu hasta 100 ppm de Sn en el ánodo para que intervenga en la formación de Kupferglimmer, la cantidad de Sn disponible sería:

$$305 \text{ ppm} - 100 \text{ ppm} = 205 \text{ ppm Sn disponible}$$

$$205 \text{ ppm Sn (en 1 kg ánodo)} \rightarrow 1.7 \text{ mmoles Sn}$$

Dado que la estequiometría es de 2 moles de Ni por un mol de Sb y/o Sn, los moles de Ni necesarios serían:

$$2 \cdot (1.9 + 1.7) \text{ mmoles} = 7.7 \text{ mmoles Ni}$$

En este caso, dado que se dispone de un total de 48.8 mmoles de Ni, de los cuales 7.7 mmoles de Ni reaccionarían con los mmoles Sb y Sn, quedaría un exceso de Ni disponible para formar NiO:

$$52.2 \text{ mmoles} - 7.7 \text{ mmoles} = 44.5 \text{ mmoles de Ni exceso}$$

Aplicando estos cálculos a todos los ánodos dopados, se obtuvieron los resultados resumidos en la **Tabla 4.22**. Puede verse que para todos los ánodos dopados a altas concentraciones (DA4, DA5, DA10, DA11, DA12 y DA13) sí hay un exceso de Ni para formar NiO una vez formado el Kupferglimmer a partir de todo el Sb y Sn presentes en los ánodos.

Tabla 4.22. Cálculo de Ni disponible para la formación de NiO, tras la formación de Kupferglimmer (Kpf)

Ánodo	Ni ^a ppm	Ni mmol	Sb ^b ppm	Sb mmol	Sn ^c ppm	Sn mmol	Ni en Kpf mmol	Ni para NiO mmol
DA1	262	4.5	281	2.3	224	1.9	8.4	-3.9
DA2	113	1.9	393	3.2	242	2.0	10.5	-8.6
DA3	104	1.8	301	2.5	255	2.1	9.2	-7.5
DA4	2862	48.8	257	2.1	206	1.7	7.7	41.1
DA5	2541	43.3	229	1.9	205	1.7	7.2	36.1
DA6	185	3.2	541	4.4	260	2.2	13.3	-10.1
DA7	235	4.0	277	2.3	590	5.0	14.5	-10.5
DA8	168	2.9	320	2.6	648	5.5	16.2	-13.3
DA9	21	0.4	509	4.2	644	5.4	19.2	-18.9
DA10	2943	50.1	326	2.7	298	2.5	10.4	39.8
DA11	2800	47.7	553	4.5	295	2.5	14.1	33.6
DA12	2472	42.1	730	6.0	669	5.6	23.3	18.9
DA13	2833	65.3	681	5.6	729	6.1	23.5	41.8

^a concentración de Ni - 2700 ppm

^b concentración de Sb - 200 ppm

^c concentración de Sn - 100 ppm

Además, se encontró que la concentración de Sn en el Kupferglimmer dependía del contenido de Sn en el ánodo (**Figura 4.34**). Esto sucedió en todos los ánodos dopados independientemente del contenido de Sn (300 a 800 ppm).

La presencia de Sn en el Kupferglimmer se ha mencionado en estudios anteriores [3,4], aunque sin indicar las concentraciones de Sn en los ánodos.

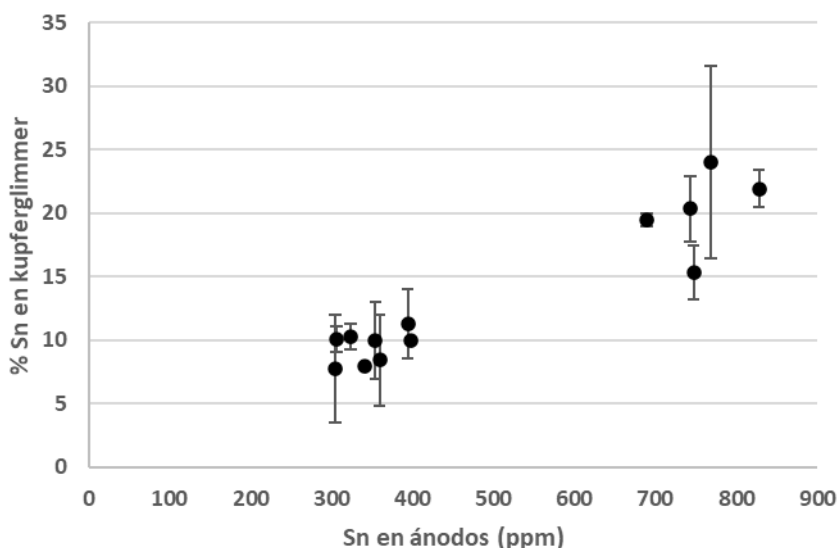


Figura 4.34. Reparto de Sn en Kupferglimmer en los ánodos dopados a baja (300–400 ppm) y a alta (700–800 ppm) concentración de Sn en ánodos. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

El contenido de Sn en Kupferglimmer se encontró en el rango de 8–12 % en peso en ánodos con 300–400 ppm de Sn, aumentando a 15–24 % para ánodos con 700–800 ppm de Sn. Este resultado indica que la cantidad de SnO_2 que reacciona con Cu_2O , Sb_2O_5 y NiO depende del contenido de Sn del ánodo.

4.3. DISEÑO Y PUESTA EN MARCHA DEL SISTEMA EXPERIMENTAL DE ELECTORREFINO

Para estudiar el efecto de las distintas impurezas en el proceso de electrorrefino de Cu, se implantó un sistema experimental consistente en dos celdas de electrorrefino a escala de laboratorio, capaces de replicar el comportamiento del electrorrefino de Cu a escala industrial. Hay que tener en cuenta que, los ánodos dopados considerados en este estudio, implican concentraciones no presenciadas con anterioridad en el proceso industrial de AC. Esto conlleva la posible aparición de resultados adversos como la pasivación de los ánodos, la generación de lodos flotantes y la aparición de nodulación en los cátodos generados, un cambio en la composición del electrolito y del lodo anódico.

Estos fenómenos adversos pueden provocar pérdidas en la eficiencia de corriente (EC), conllevando un aumento en los costes de producción. La EC teórica del proceso se calculó utilizando la segunda ley de Faraday (ecuación 4.2):

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{F \cdot z} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Siendo m la masa de Cu depositada (en gramos), I la intensidad del proceso (en amperios), t el tiempo de electrorrefino (en segundos), M el peso atómico del Cu (63.55 g/mol), F la constante de Faraday (96485 A · s · mol⁻¹), z el número de electrones involucrados en el proceso, que corresponde a 2, debido a la reducción de Cu²⁺ a Cu⁰ (ecuación 1.19). La EC (ecuación 4.3) se calcula como:

$$EC (\%) = \frac{\text{Masa de Cu catódico depositada (g)}}{\text{Masa de Cu teórica (g)}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Las celdas experimentales se diseñaron para simular el comportamiento industrial, utilizando tanto parámetros que deben mantenerse inalterados, como otros que deben mantenerse a escala de laboratorio. Este estudio se realizó en colaboración con el grupo de investigación del Dr. Michael S. Moats (Universidad de Misuri de Ciencia y Tecnología, EE.UU), debido a su experiencia en el uso de celdas de electrorrefino a escala de laboratorio y su conocimiento en el electrorrefino de Cu [19,20].

El proceso de electrorrefino a escala de laboratorio es un método empleado a nivel académico y en complejos metalúrgicos, aunque cada celda experimental está diseñada para la optimización de un determinado parámetro. En el complejo metalúrgico de Toyo (Japón), implementaron una celda experimental, denominada celda Hull, para el estudio de la actividad de los aditivos en el electrolito comercial del propio complejo metalúrgico [21].

Por otro lado, las celdas experimentales diseñadas en el mundo académico emplean electrolito sintético. En la Universidad de Utah (Estados Unidos), se diseñó una celda experimental para estudiar el efecto que tienen el caudal empleado, la temperatura del electrolito y la densidad de corriente sobre la deposición de impurezas en el cátodo de Cu [22]. Un estudio similar fue desarrollado en la Universidad Central del Sur (China), considerando el efecto del caudal y la densidad de corriente, optimizando el sistema de circulación del

electrolito [23]. Asimismo, en la Universidad de Aquisgrán (Alemania) han considerado el efecto en la pasivación, la disolución anódica, la generación de lodo anódico y la distribución de los elementos en el proceso, empleando ánodos dopados a distintas concentraciones de impurezas tales como As, Sb y Bi. Estos experimentos se realizaron a tres densidades corriente distintas [24–26].

4.3.1. Parámetros considerados en el diseño experimental

En la presente tesis doctoral, se ha estudiado el impacto que tendrán el Ni, Sn, Sb, Pb y Bi a las nuevas concentraciones consideradas en la fabricación de ánodos dopados, y su efecto en el electrorrefino de Cu, consecuencia de la incorporación de WEEE en el proceso de generación de ánodos. Para ello, se debe simular el proceso industrial actual realizado en el complejo metalúrgico de AC.

Para replicar el proceso a escala industrial, los parámetros que se deben mantener inalterados fueron los siguientes:

- Densidad de corriente anódica en el proceso: 345 A/m².
- Temperatura del electrolito: 65 °C.
- Tipo de electrolito: comercial, tomado de la propia refinería del complejo de AC.
- Tiempo de residencia del electrolito: 3 horas.
- Dosificación de aditivos:
 - Cola: 57 g/tonelada Cu.
 - Tiourea: 65 g/ tonelada Cu.
 - Sal: 50 mg/L en el electrolito.
 - Avitone: 10 g/tonelada Cu.

Por otro lado, los parámetros que han sido escalados en la celda experimental son los siguientes:

- Caudal de recirculación del electrolito: 44 mL/min.
- Dimensiones de los electrodos:
 - Cátodo (dimensiones sumergidas): 14.0 x 13.0 cm.
 - Ánodo (dimensiones sumergidas): 14.0 x 12.5 x 4.5 cm.
- Distancia al fondo de la cuba–electrodos: 6.0 cm.

Para confirmar que los resultados generados en el proceso a escala de laboratorio son reproducibles a escala industrial, los indicadores de control del proceso fueron la EC del proceso y la cantidad de lodo generado, esta última

expresada en unidades de kg de lodo anódico/ tonelada ánodo disuelto. Este segundo indicador es un reflejo de la velocidad de disolución del ánodo hacia el electrolito, la cual debe ser idéntica a la escala industrial para que los resultados sean reproducibles. El sistema de electrorrefino consta de dos celdas experimentales. Cada una de las celdas consta de un ánodo y dos cátodos de acero inoxidable (**Figura 4.35**).

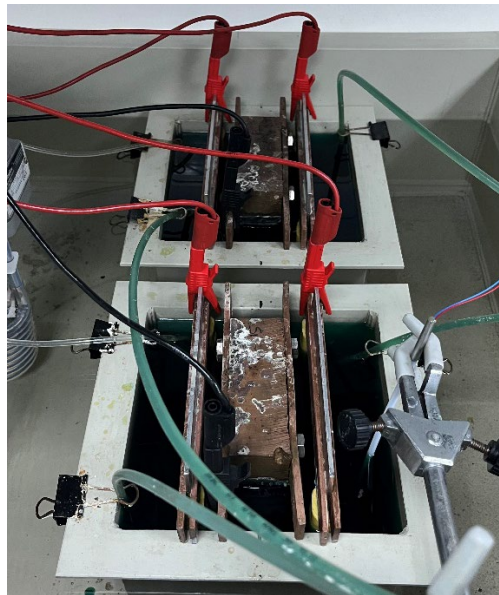


Figura 4.35. Sistema experimental de dos celdas de electrorrefino.

El diseño de la celda experimental se realizó en base a las características del polímero utilizado (polipropileno, temperatura de fusión de 173 °C, y temperatura de degradación de 287 °C). El material utilizado debe cumplir los siguientes requisitos:

- Sin degradación al entrar en contacto con el electrolito, por su carácter muy ácido.
- La temperatura de fusión del material debe ser superior a la temperatura máxima alcanzada por un cátodo de Cu en el caso que se genere un cortocircuito por contacto entre ánodo-cátodo, la cual se encuentra en el rango de 70–140 °C, dependiendo del tiempo que el cortocircuito lleve generado en el proceso hasta el momento de su detección.

Las dimensiones de la celda experimental se diseñaron en base a las siguientes condiciones:

- Espacio suficiente para colocar el ánodo y los dos cátodos, con una distancia de 25 mm entre electrodos.
- Distancia entre el fondo de la cuba y la parte inferior del ánodo de 6 cm.

Estas celdas experimentales se encuentran sumergidas en un baño, del mismo polímero que las celdas experimentales, con aceite *SIL180 Thermo Scientific*. El tipo de aceite se seleccionó por su alta temperatura de evaporación (205 °C). Esto asegura el mantenimiento del nivel de aceite durante todo el proceso del electrorrefino, a diferencia de otros sistemas experimentales que utilizan agua en los que el nivel disminuye y obliga a su reposición [19].

Cada celda experimental tiene su propio sistema de alimentación de corriente eléctrica, con capacidad de variación de amperaje hasta 20 A, y capacidad de variación de voltaje hasta los 25 V. El sistema de alimentación de corriente eléctrica ha sido descrito en la sección 3.1.5. Cada celda experimental tiene su propia recirculación y adición de aditivos, aislada de la otra celda experimental. El diseño se realizó en base al rango de trabajo de los caudales necesarios para la recirculación (35–50 mL/min) y para la adición de aditivos (1–3 mL/min). Los modelos de bombas, cabezal y *tubing* vienen descritos en la sección 3.1.5.

El control de la temperatura del sistema se diseñó con el objetivo de determinar la temperatura directamente desde el electrolito, gracias al termopar envuelto en una vaina de teflón, que se inserta en una de las dos celdas comerciales. La temperatura del electrolito se mantuvo durante todo el proceso de electrorrefino en valores de 65 ± 1 °C. Todos estos componentes se ensamblaron para generar el sistema experimental de electrorrefino a escala de laboratorio (**Figura 4.36**).



Figura 4.36. Sistema experimental de electrorrefino a escala de laboratorio. 1 fuentes de alimentación; 2 recipiente con aditivos; 3 bomba de adición de aditivos; 4 agitador de varilla; 5 baño de aceite; 6 calentador; 7 celdas experimentales; 8 controlador de temperatura; 9 bombas de recirculación de electrolito.

4.3.2. Operación de la celda de electrorrefino

Cada experimento de electrorrefino consta de las siguientes etapas:

1. Conexión de las fuentes de alimentación de las dos celdas, ajustando el amperaje para que la densidad de corriente anódica sea de 345 A/m^2 . Las fuentes de alimentación permanecen conectadas durante 21 horas.
2. Desconexión de las fuentes de alimentación. En el momento previo a la desconexión, se toma una muestra de 50 mL de electrolito cerca de la superficie del ánodo (aprox. 2–3 mm), y se reemplaza con un volumen igual de una disolución de 180 g/L de H_2SO_4 . Una vez desconectadas ambas fuentes de alimentación, se sacan los cátodos para observar la deposición uniforme del Cu, y los ánodos para medir sus dimensiones tras su disolución parcial, con la finalidad de ajustar el amperaje y mantener la densidad de corriente anódica de 345 A/m^2 . Se vuelven a introducir ánodos y cátodos en las celdas de electrorrefino.
3. Preparación de los aditivos que se introducirán en el depósito de aditivos.
4. Se vuelve a conectar la fuente de alimentación, con el nuevo amperaje ajustado según las nuevas dimensiones de los ánodos para un nuevo periodo de electrorrefino de 21 horas.

5. Cada tres días, se les da la vuelta a los cátodos, para que el cobre se deposite sobre ambas caras de los dos cátodos.
6. Cada seis días se cosechan cátodos. Una vez cosechado, se añade un volumen igual de electrolito comercial del día de inicio del electrorrefino (día cero), al volumen perdido por realizar la cosecha de los cátodos de Cu. Una vez terminado el proceso de electrorrefino, se retiran los electrodos y se recoge el electrolito. Este se filtra para obtener el lodo anódico generado, que se lava con agua destilada y se introduce en una estufa a 80 °C hasta sequedad.

4.3.3. Puesta en marcha de la celda experimental de electrorrefino

Para la puesta en marcha del sistema experimental, se usó un ánodo comercial procedente de AC, durante un tiempo de electrorrefino de 9 días, con el fin de confirmar el correcto funcionamiento del sistema.

Se realizó una comparación de la evolución del Cu en el electrolito de la celda experimental y de los circuitos comerciales en la refinería de Atlantic Copper (**Figura 4.37**).

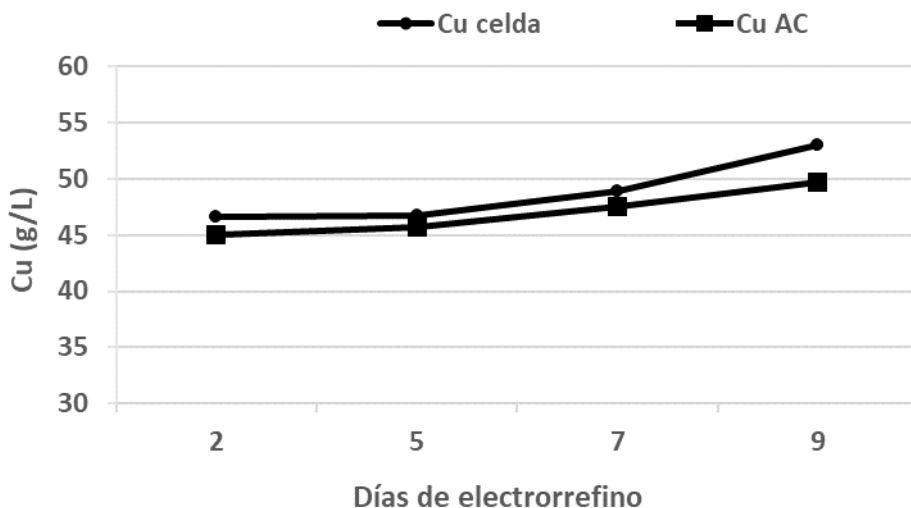


Figura 4.37. Evolución del contenido de Cu en el electrolito de la celda experimental y circuitos comerciales de AC.

Como se observa en la **Figura 4.37**, el comportamiento del Cu fue similar en la celda experimental y los circuitos comerciales. Las diferencias que se aprecian se deben principalmente a que, en los circuitos comerciales, se envía diariamente entre un 1.5–2.5 % del electrolito total hacia la planta de tratamiento de electrolito, donde se retira una cantidad de Cu en función de las necesidades de la planta, mientras que, en la celda experimental, se retira siempre 50 mL diarios de electrolito, lo que conlleva a una purga del 0.7–0.8 % del volumen total diario. Los cátodos observados todos los días observaron una buena deposición (**Figura 4.38**).

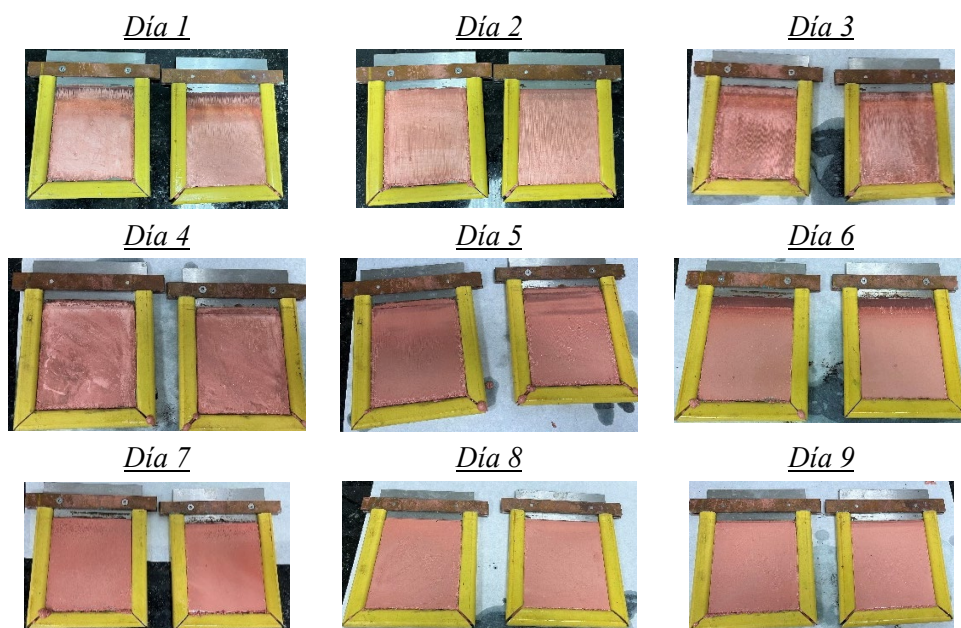


Figura 4.38. Deposición de Cu catódico durante la puesta en marcha.

Los datos obtenidos en la puesta en marcha se observan en la **Tabla 4.23**, que corresponden a la masa de cobre que se deposita teóricamente aplicando la segunda ley de Faraday.

Tabla 4.23. Masa teórica de Cu depositada en los cátodos de acero inoxidable durante la puesta en marcha

Días	Amperios A	Tiempo s	Masa teórica Cu g
0→1	18.1	75555	450.3
1→2	17.4	75740	433.9
2→3	16.9	71573	398.3
3→4	16.2	76949	410.5
4→5	15.3	77330	389.6
5→6	14.5	76926	367.3
6→7	14.3	71874	338.4
7→8	13.7	74885	337.8
8→9	13.0	80820	346.0

La masa teórica total depositada en los 9 días de electrorrefino fue de 3587 g, mientras que, tras realizar la cosecha de los cátodos, el peso total fue de 3546 g, siendo la eficiencia de corriente (EC):

$$EC (\%) = \frac{3546 \text{ g}}{3587 \text{ g}} \cdot 100 = 98.9 \%$$

Las celdas experimentales de electrorrefino de Cu referenciadas anteriormente en la bibliografía [19,21–26] presentan una EC en el rango del 97–99 %, encontrándose la EC de esta puesta en marcha dentro de dicho rango.

Otro parámetro importante para validar el proceso de electrorrefino es la cantidad de lodo generado por tonelada de ánodo disuelto, ya que proporciona información acerca de la velocidad de disolución del ánodo en el electrolito. El valor medio a escala industrial en AC está en el rango de 3.0–4.5 kg de lodo por tonelada disuelta de ánodo, obteniéndose en la celda experimental un valor de 4.0 kg de lodo por tonelada disuelta de ánodo. Los resultados obtenidos con la celda experimental simulan de manera adecuada el comportamiento del electrorrefino a escala industrial.

4.4. ELECTORREFINO DE ÁNODOS COMERCIALES Y DOPADOS A ESCALA DE LABORATORIO

El sistema de electrorrefino puesto a punto en esta tesis consta de dos celdas, por lo que se tomó como criterio general, que en cada experimento una de las celdas tuviera un ánodo comercial y la segunda celda un ánodo dopado, con el fin de comparar el comportamiento de ambos tipos de ánodos, utilizando el mismo electrolito de la refinera en las dos celdas. Se calcularon parámetros como la EC del proceso, la variación en la composición de impurezas y Cu en el electrolito analizada por ICP-OES y la cantidad de lodos generados. La composición elemental de los lodos se determinó por FRX, validándose los resultados mediante comparación por digestión en microondas (sección 3.2.8) de una selección de los lodos y análisis por ICP-OES, como se resume en el Anexo III. Se identificaron las distintas fases cristalinas que contienen los lodos mediante DRX. También se estudiaron las fases cristalinas y amorfas mediante FESEM.

Con el fin de optimizar el proceso de electrorrefino descrito en el apartado 4.3.2, y evitar problemas en la densidad de corriente por consumo completo del ánodo, se consideró finalizar cada experimento cuando el espesor del ánodo dopado disminuyera desde un valor inicial de 5.0 cm hasta los 0.5 cm (**Figura 4.39**). En los ánodos comerciales, la disminución en el grosor fue de 4.5 cm hasta 0.5 cm. Esto supone el consumo de aproximadamente un 90 % del ánodo. Durante el proceso, la corriente eléctrica suministrada no experimentó ninguna caída del voltaje, y por lo tanto no se generó un cortocircuito. Tampoco se registró un sobrevoltaje, y, por lo tanto, no se produjo pasivación anódica.



Figura 4.39. (a) vista lateral del ánodo previo al proceso de electrorrefino; (b) vista lateral del ánodo al finalizar el proceso de electrorrefino.

De los 13 ánodos dopados, se seleccionaron 10 que corresponden a los que tienen un mayor interés de investigación y estratégico, en función de su contenido en impurezas (**Tabla 4.24**) para el proceso de electrorrefino a escala de laboratorio. Se tomó esta decisión debido a las restricciones de tiempo de esta tesis y al alargamiento en los tiempos de entrega de los ánodos dopados.

Como ánodos comerciales, se seleccionó un ánodo AC1, utilizado para la generación de ánodos dopados, y un ánodo de otro lote generado en AC, al que se le llamará como AC3. Este ánodo AC3, se tomó del complejo metalúrgico de AC por el consumo de todos los ánodos AC1. Las concentraciones de las distintas impurezas de AC3 son similares a los dos ánodos comerciales, con la excepción del Sn, cuya concentración es superior a la de los ánodos anteriores AC1 y AC2.

Tabla 4.24. Composición química elemental determinada por OES (metales y metaloides) y Analizador elemental (oxígeno) de los ánodos comerciales y dopados empleados en el proceso de electrorrefino

Ánodo	Ni ppm	Sn ppm	Sb ppm	As ppm	O ppm	Ag ppm	Bi ppm	Pb ppm	Se ppm	Te ppm
AC1	929	113	194	861	1545	300	250	1106	396	60
AC3	796	377	206	976	2384	307	210	516	288	50
DA1	2962	324	481	843	1944	254	364	1072	372	58
DA3	2804	355	501	1508*	1576	205	258	960	312	45
DA4	5562*	306	457	783	1630	251	314	919	366	53
DA5	5241*	305	429	586	1900	209	392	996	480	108
DA6	2885	360	741*	842	2070	268	366	1015	370	56
DA7	2935	690*	477	831	2134	269	361	970	374	59
DA8	2868	748*	520	758	1466	244	504	1078	358	49
DA9	2721	744*	709*	617	2203	207	437	926	480	117
DA12	5172*	769*	930*	684	2026	236	514	1005	531	127
DA13	6533*	829*	881*	1466*	1543	200	696	1162	308	43

Los diez experimentos planteados de electrorrefino se resumen en la **Tabla 4.25**, operando la primera celda con un ánodo comercial y la segunda con un ánodo dopado.

Tabla 4.25. Experimentos de electrorrefino. En cada experimento la primera celda contiene un ánodo comercial (AC) y la segunda celda contiene un ánodo dopado (DA)

Nº experimento	Celda electrorrefino 1	Celda electrorrefino 2
Experimento 1	AC1	DA1
Experimento 2	AC1	DA3
Experimento 3	AC3	DA4
Experimento 4	AC1	DA5
Experimento 5	AC3	DA6
Experimento 6	AC1	DA7
Experimento 7	AC1	DA8
Experimento 8	AC1	DA9
Experimento 9	AC1	DA12
Experimento 10	AC3	DA13

4.4.1. Experimento 1: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA1

El experimento 1 tuvo una duración de 18 días para la celda con el ánodo comercial AC1 y 20 días para la celda con el ánodo dopado DA1. La EC del proceso fue de 98.9 % y 99.2 % para el experimento con el ánodo AC1 y DA1, respectivamente. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.26**.

Tabla 4.26. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 1. Concentraciones de H₂SO₄ y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES

Compuesto	Concentración g/L
H ₂ SO ₄	167.30
Cu	43.73
Ni	11.49
As	6.95
Sb	0.19
Bi	0.13
Sn	0.0016

4.4.1.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 1

La evolución de la concentración de Ni en el electrolito se muestra en la **Figura 4.40**. Con el fin de delimitar los extremos del posible reparto del Ni entre el electrolito y el lodo, en la figura se han incluido también la evolución teórica en el caso de que no se disolviera en el electrolito nada del Ni procedente del

electrorrefino de los ánodos (gráfica Ni 0%), la evolución teórica si se disolviese el 100% del Ni del ánodo dopado (gráfica Ni 100% DA1) y el 100% del Ni del ánodo comercial (gráfica Ni 100% AC1).

En el caso del ánodo comercial AC1, durante el experimento el Ni se disolvió un promedio del 94 % hacia el electrolito, variando su concentración desde 11.5 g/L iniciales hasta 10.5 g/L en el final del proceso de electrorrefino. En cambio, en el experimento con el ánodo dopado DA1, el comportamiento del Ni fue ligeramente diferente. Para el ánodo dopado DA1, se observó una disminución en la cantidad de Ni disuelto en el electrolito, que bajó al 90%, resultando en una variación desde los 11.5 g/L iniciales, hasta 12.3 g/L.

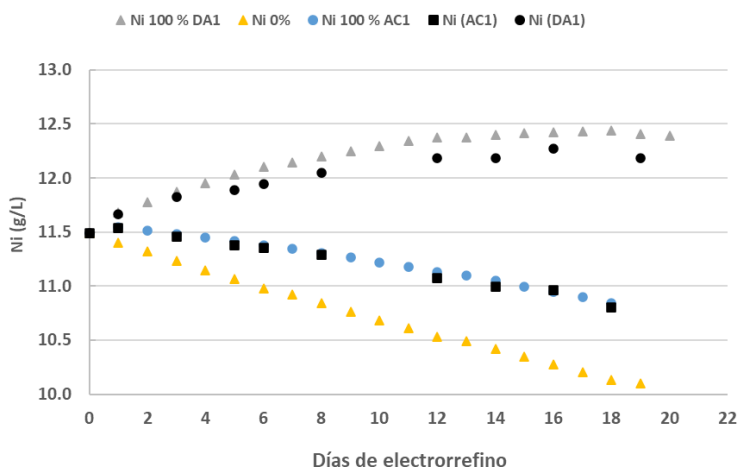


Figura 4.40. Evolución del contenido en Ni en el electrolito en el experimento 1.

Por otro lado, el Sn (**Figura 4.41**) no se acumuló en el electrolito, manteniéndose su concentración en un valor bajo, en torno a 1 mg/L, lo que indica que el Sn se transfiere directamente hacia el lodo anódico. Esto se observó tanto para el ánodo comercial como para el ánodo dopado.

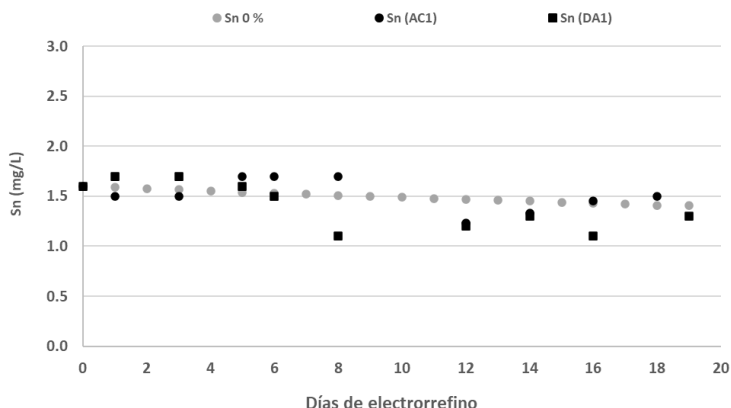


Figura 4.41. Evolución del contenido en Sn en el electrolito en el experimento 1.

El contenido en Sb (**Figura 4.42**) en el electrolito del experimento con el ánodo comercial AC1 varió desde 0.19 g/L hasta 0.28 g/L, con un valor medio de disolución en el electrolito del 62 %. Por su parte, para el electrolito del experimento con el ánodo dopado DA1, el contenido en Sb alcanzó 0.37 g/L, con un reparto medio del 40 %. Esto indica que la disolución de Sb hacia el electrolito cayó un 22 % respecto al experimento con el ánodo comercial.

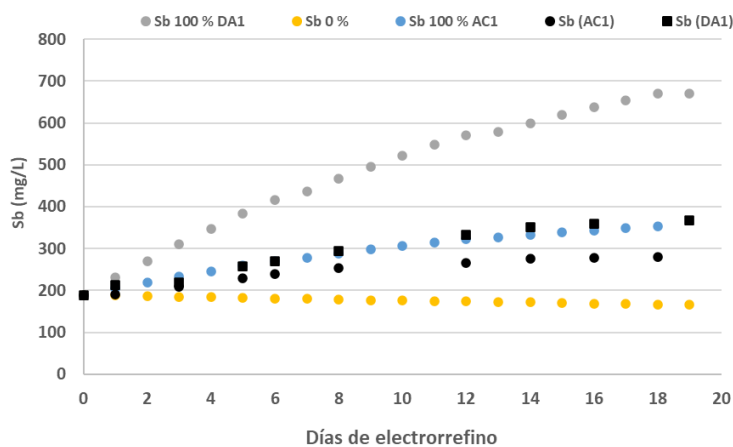


Figura 4.42. Evolución del contenido en Sb en el electrolito en el experimento 1.

El contenido en As (**Figura 4.43**) en el electrolito en los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA1 mostró la misma variación durante el electrorrefino. Esto se debe a que la composición química de los dos ánodos respecto del As es muy similar (AC1 861 ppm, DA1 843 ppm). Ambos experimentos empezaron con una concentración en As de 7.0 g/L, y terminaron

con una concentración de 6.6 g/L aproximadamente, con un valor de disolución del As en el electrolito del 72 %.

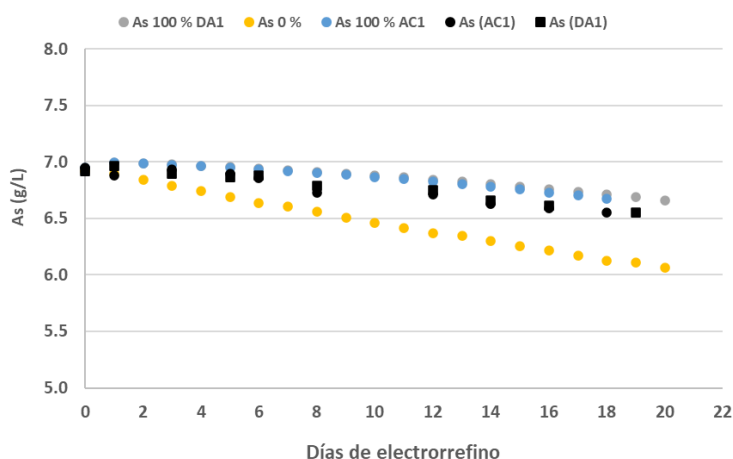


Figura 4.43. Evolución del contenido en As en el electrolito en el experimento 1.

La evolución del contenido de Bi (**Figura 4.44**) en el electrolito del experimento con el ánodo comercial AC1 y del experimento con el ánodo dopado DA1 fue distinta. La concentración inicial de Bi 0.13 g/L se incrementó hasta 0.26 g/L en el experimento con el ánodo comercial AC1, y hasta 0.31 g/L con el ánodo dopado DA1. Esto indicó una variación en el reparto promedio hacia el electrolito del 36% para el ánodo comercial AC1 y del 32 % para el ánodo dopado DA1.

En el caso del Pb, otras de las impurezas contempladas en este estudio, no se detectó en el electrolito. Esto indica que se transfirió completamente desde el ánodo hacia el lodo anódico. Este comportamiento del Pb se observó para los diez experimentos de electrorrefino que se describen en esta sección 4.4, y fue independiente de la concentración del resto de impurezas (Ni, Sn, Sb, Bi, As) en los distintos ánodos comerciales y dopados estudiados.

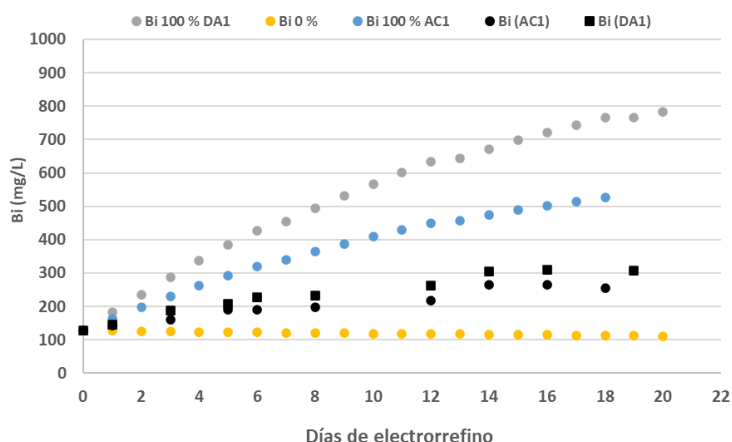


Figura 4.44. Evolución del contenido en Bi en el electrolito en el experimento 1.

Respecto al contenido al Cu en el electrolito (**Figura 4.45**), en los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA1 se observó una evolución distinta. En el experimento con el ánodo comercial AC1, el Cu varió desde 43.7 g/L hasta los 46.0 g/L. En cambio, en el experimento con el ánodo comercial DA1 el aumento fue mayor, hasta los 47.7 g/L.

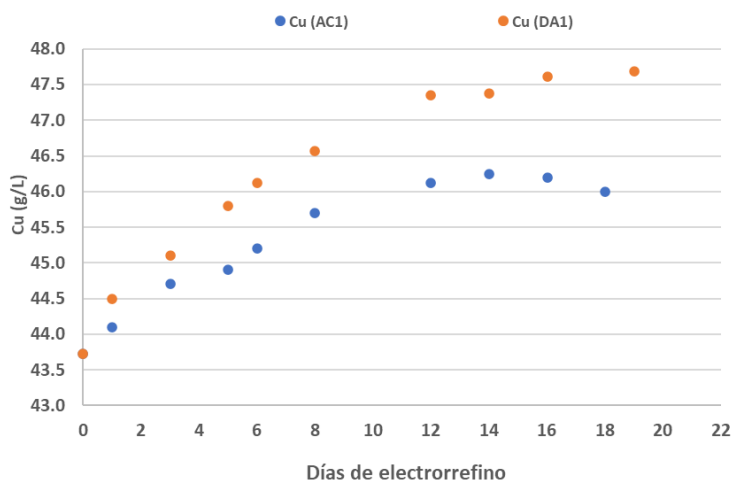


Figura 4.45. Evolución del contenido en Cu en el electrolito en el experimento 1.

4.4.1.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 1

Tras finalizar el proceso de electrorrefino, se filtró el electrolito y se analizó en primer lugar, el lodo anódico generado en cada una de las celdas mediante FRX (**Tabla 4.27**) con el fin de determinar su composición química elemental.

Tabla 4.27. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 1 con los ánodos AC1 y DA1

Elemento	Exp.1–Lodo AC1 %	Exp.1–Lodo DA1 %
Ag	5.77	5.01
As	5.23	5.60
Au	0.42	0.40
Ba	9.47	2.05
Bi	1.78	3.29
Cu	26.54	23.86
Ni	0.09	1.76
Pb	7.92	12.89
S	4.31	3.73
Sb	2.21	4.14
Se	9.60	7.40
Sn	0.50	4.20
Te	0.83	0.58
O	23.85	22.37

La composición química del lodo anódico generado en el DA1 difiere de la generada con el AC1 para algunos elementos. De las especies dopadas, cabe destacar el aumento en la concentración de Bi, Ni, Pb, Sb y Sn en el lodo DA1. Esto generó un cambio en la distribución de las impurezas en el lodo anódico.

Para obtener un resultado más preciso sobre la cantidad de lodo generado por kg de ánodo disuelto, se debe eliminar del cálculo el contenido en BaSO₄, ya que es un compuesto que se añade como agente desmoldeante durante el proceso de moldeo de los ánodos, y no es un compuesto que se genere en el proceso de electrorrefino. La cantidad de lodo generado fue de 2.91 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC1, mientras que para el caso de DA1, el valor fue de 4.21 g lodo/kg de ánodo disuelto.

Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.46** y **Figura 4.47**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.28**), y mediante FESEM para la caracterización de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.48–4.51**).

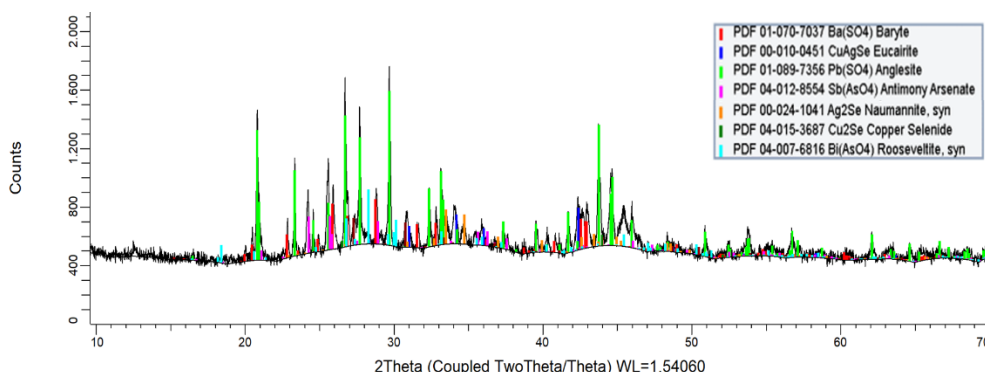


Figura 4.46. Difractograma del lodo generado en el experimento 1 del ánodo AC1.

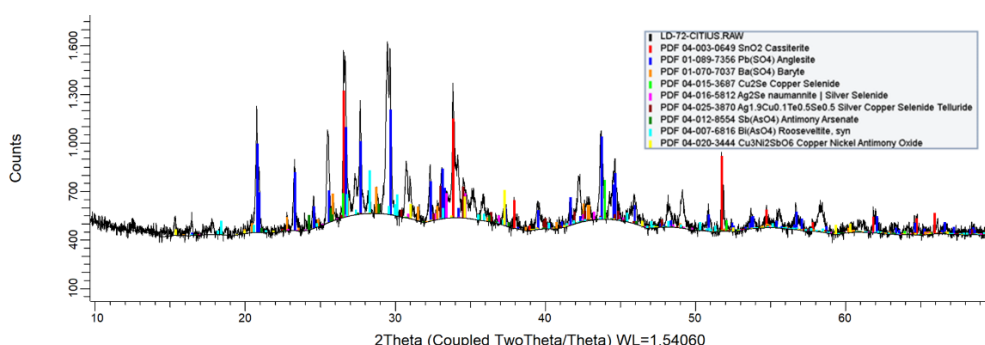


Figura 4.47. Difractograma del lodo generado en el experimento 1 del ánodo DA1.

Tabla 4.28. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA1 mediante DRX, correspondientes al experimento 1

Compuestos	Exp.1–Lodo AC1	Exp.1–Lodo DA1
	%	%
PbSO ₄	32.1	27.1
Ag ₂ Se	29.5	5.5
BaSO ₄	13.7	10.0
SbAsO ₄	8.2	4.1
CuAgSe	7.9	-
BiAsO ₄	7.3	7.2
Cu ₂ Se	1.3	5.9
Cu ₃ Ni ₂ SbO ₆	-	19.2
SnO ₂	-	13.4
Cu _{0.1} Ag _{1.9} Se _{0.5} Te _{0.5}	-	7.5
<i>Cristalinidad</i>	61.7	68.0

Los resultados que se obtuvieron mediante DRX reflejan un cambio en las especies generadas en el lodo a partir del ánodo dopado DA1 respecto de las

generadas con el ánodo comercial AC1. En ambos experimentos se encontraron formas cristalinas de PbSO_4 , Ag_2Se , BaSO_4 , arsenato de antimonio (SbAsO_4), arsenato de bismuto (BiAsO_4) y Cu_2Se . Estos compuestos son característicos de lodos generados durante el proceso de electrorrefino, ampliamente estudiado [1,2,12]. Algunos de estos compuestos, como el Cu_2Se y Ag_2Se se generaron en el proceso de moldeo del ánodo, como se ha observado en los análisis por EPMA y FESEM de los ánodos comerciales y dopados. El BaSO_4 , en cambio, es un compuesto ajeno al ánodo, utilizándose como agente desmoldeante en el proceso industrial de formación del ánodo. Por último, las especies PbSO_4 , SbAsO_4 y BiAsO_4 se generaron por reacciones que han tenido lugar en el electrolito durante el electrorrefino [1,11,27].

En el experimento con el ánodo comercial AC1, se observó además en el lodo anódico la presencia de CuAgSe . Como se ha comentado en la caracterización del ánodo, CuAgSe proviene del compuesto $(\text{Cu},\text{Ag})_2(\text{Se},\text{Te})$, por lo que, al igual que las especies encontradas Cu_2Se y Ag_2Se , es un compuesto que se ha generado en el ánodo durante el proceso de moldeo.

En el experimento con el ánodo dopado DA1, se identificaron en el lodo anódico, adicionalmente, $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$, SnO_2 y $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{1.9}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. Los compuestos $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ y SnO_2 han sido identificados previamente en el ánodo, por lo que se formaron en el proceso de moldeo y se transfirieron directamente hacia el lodo anódico. Por otro lado, el compuesto $\text{Cu}_{0.1}\text{Ag}_{1.9}\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ pertenece a la familia de $(\text{Cu},\text{Ag})_2(\text{Se},\text{Te})$. Por lo tanto, el dopado de estos elementos al nivel de baja concentración ha provocado la generación de los compuestos $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$ y SnO_2 . Adicionalmente, se observó un aumento en la cristalinidad de la muestra, de un 61.7 % en el lodo del experimento con el ánodo comercial AC1, y de un 68.0 % en el lodo generado del experimento con el ánodo dopado DA1. Por último, se realizaron análisis mediante FESEM (**Figuras 4.48–4.49**) para la identificación de especies cristalinas y amorfas.

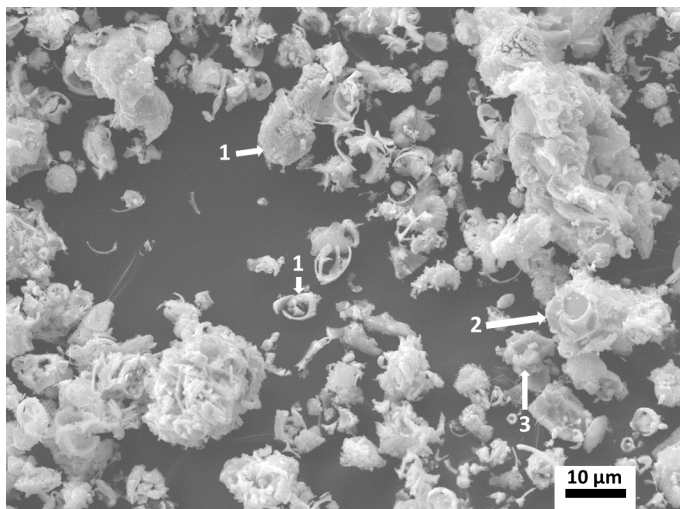


Figura 4.48. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 1 con el ánodo AC1. 1 $(\text{Cu,Ag})_2\text{Se}$; 2 PbSO_4 ; 3 BaSO_4 .

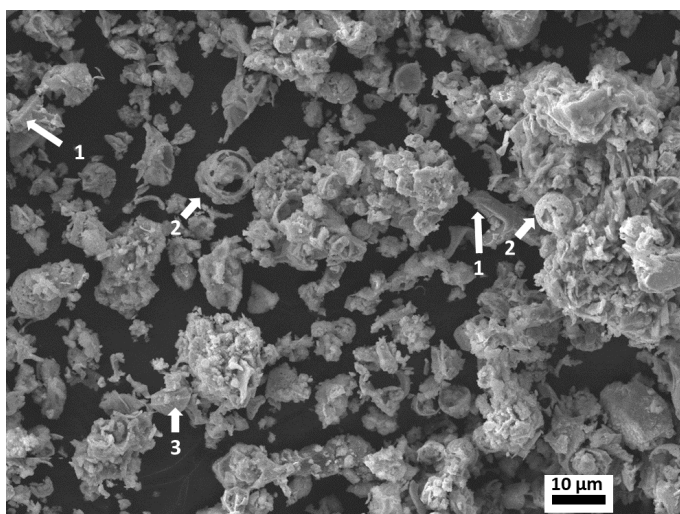


Figura 4.49. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 1 con el ánodo DA1. 1 SnO_2 ; 2 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 3 PbSO_4 .

Se intentó abordar la caracterización de las especies amorfas en los lodos generados en el experimento 1 mediante FESEM (**Figura 4.50**). La cantidad de material amorfo encontrado en ambos lodos anódicos se debe a una aglomeración de distintas especies, no siendo posible analizar por separado. Esto ha ocurrido con los lodos de los diez experimentos de electrorrefino. El análisis realizado de las especies amorfas sugiere una composición de O (27 %), Sb (22 %), Bi (22 %), Se (9 %), As (7 %), Cu (5 %) y Si (5 %). La

composición química de la especie amorfa sugiere la generación de las especies AsSbO_5 – BiSbO_5 – Cu_2Se – SiO_2 . El Cu_2Se se debe a la presencia de selenuros junto con las especies amorfas, provocando un solapamiento en los análisis.

La bibliografía disponible respecto a la generación de la fracción amorfa de los lodos es escasa, debido a la complejidad en la caracterización. Estudios previos [28–30] sugieren, en base a los análisis realizados, que la mayoría de las especies amorfas se componen de antimonatos, generados mediante reacciones secundarias en el seno del electrolito, precipitando hacia el lodo anódico. Respecto al SiO_2 , un estudio previo [31] encontró SiO_2 en el lodo anódico. El SiO_2 se emplea junto con la barita en el proceso de moldeo, por lo que se puede adherir a la superficie del ánodo, desprendiéndose hacia el lodo anódico en el proceso de electrorrefino. Estos resultados se repitieron en todos los lodos anódicos generados.

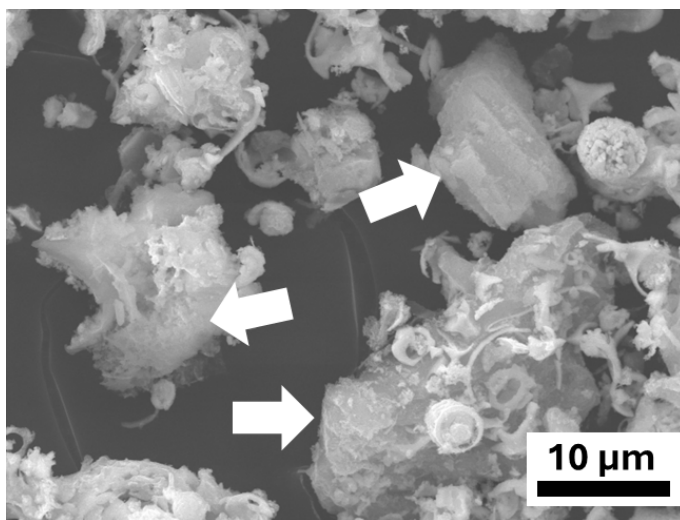


Figura 4.50. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 1 con el ánodo DA1. Las flechas indican la presencia de especie amorfa.

4.4.2. Experimento 2: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA3

El experimento 2 tuvo una duración de 13 días para el ánodo comercial AC1 y 18 días para el caso el ánodo dopado DA3. La EC del proceso fue de 98.9 % y 99.0 % para el experimento con el AC1 y DA3, respectivamente. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.29**.

Tabla 4.29. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 2. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES

Compuesto	Concentración g/L
H_2SO_4	169.66
Cu	43.79
Ni	14.38
As	6.77
Sb	0.17
Bi	0.13
Sn	0.0013

4.4.2.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 2

La evolución en el contenido en Ni (**Figura 4.51**), es similar al experimento 1, disolviéndose en el electrolito casi todo el Ni presente en los ánodos. En el ánodo comercial, se disolvió un 96 % de Ni hacia el electrolito, mientras que, en el caso del ánodo dopado, se disolvió un 90 %.

Por otro lado, el Sn (**Figura 4.52**) se disuelve en ambos casos en un porcentaje inferior al 1 %, por lo que debe transferirse todo hacia el lodo. El contenido en Sb (**Figura 4.53**) muestra un comportamiento similar al observado en el experimento 1. En este caso, el porcentaje de Sb que se ha disuelto en el electrolito durante el electrorrefino se encontró entre un 40 y un 50 % para el caso del ánodo DA3, y entre el 40 y el 60 % del Sb para el ánodo comercial AC1.

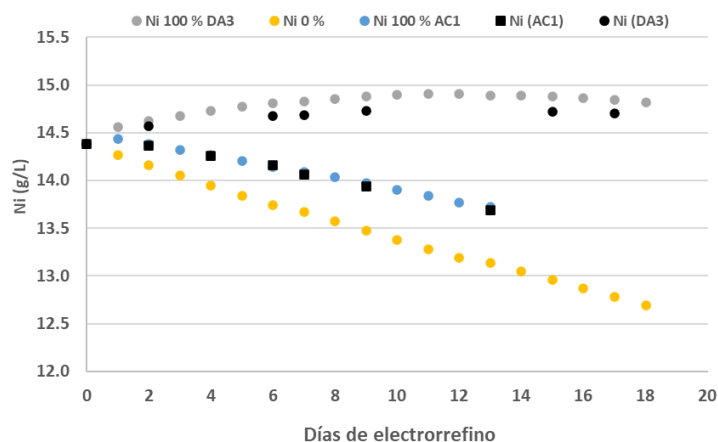


Figura 4.51. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 2.

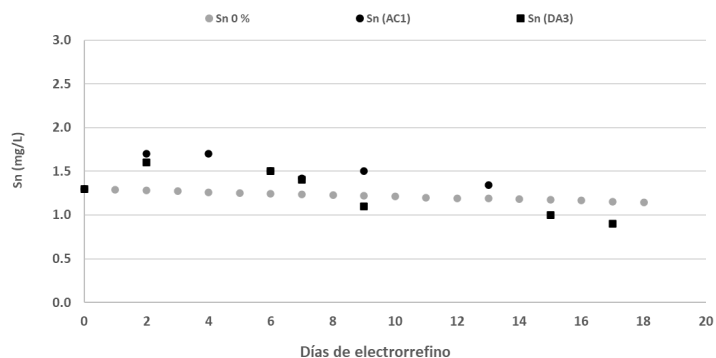


Figura 4.52. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 2.

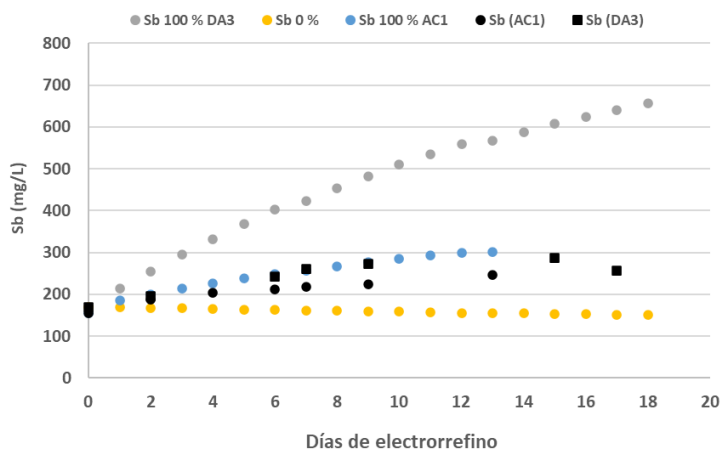


Figura 4.53. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 2.

El contenido en As (**Figura 4.54**) en el electrolito en los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA3 han mostrado un comportamiento ligeramente distinto, debido principalmente a la diferencia en cuanto al contenido de As en los ánodos (AC1 861 ppm, DA3 1508 ppm).

Ambos experimentos empezaron con una concentración en As de 6.8 g/L, y terminaron con una concentración de 6.5 g/L en el caso del experimento con el ánodo comercial AC1, y una concentración de 6.6 g/L utilizando el ánodo dopado DA3 en el experimento. Esta subida de As en el ánodo ha provocado una disminución del reparto de As hacia el electrolito, variando desde un 69 % para el ánodo comercial AC1, a un 56 % para el ánodo dopado DA3.

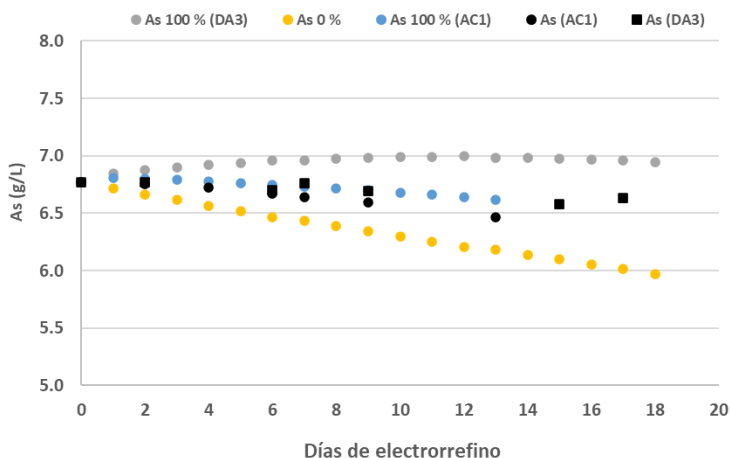


Figura 4.54. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 2.

La evolución del contenido de Bi (**Figura 4.55**) en el electrolito de los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA3 fue similar, debido a su contenido parecido en ánodos (AC1 250 ppm, DA3 258 ppm). La concentración inicial de Bi en el electrolito de 0.13 g/L se incrementó hasta 0.22 g/L en el experimento con el ánodo comercial AC1, y hasta 0.26 g/L con el ánodo dopado DA3. Esto indicó una variación en el reparto promedio del 33 % para ambos ánodos.

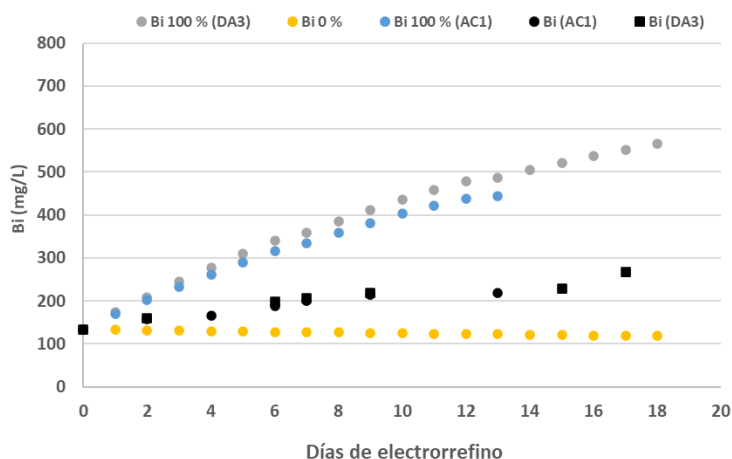


Figura 4.55. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 2.

Respecto al contenido al Cu en el electrolito (**Figura 4.56**), en los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA3 se observó una evolución ligeramente diferente durante el electrorrefino. En el experimento con el ánodo comercial AC1, el Cu varió desde 43.8 g/L hasta los 45.9 g/L en ambos experimentos.

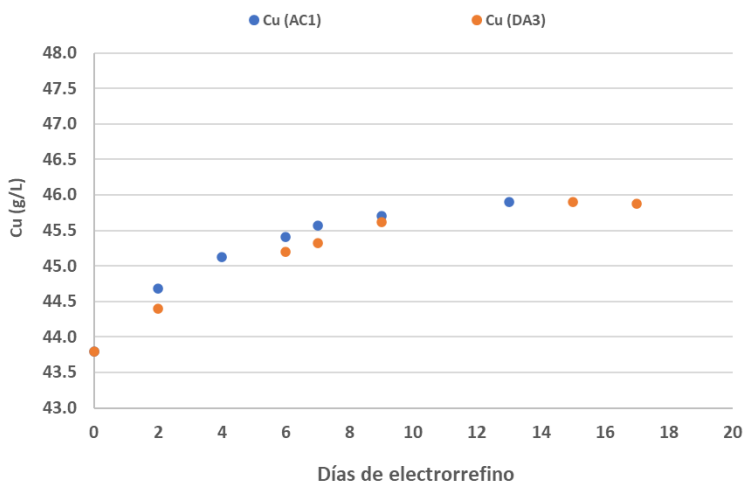


Figura 4.56. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 2.

4.4.2.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 2

Al igual que para el resto de los experimentos, una vez finalizado el proceso de electrorrefino, se filtró el electrolito y se analizó el lodo anódico mediante FRX (**Tabla 4.30**).

Tabla 4.30. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 2 con los ánodos AC1 y DA3

Elemento	Exp. 2–Lodo AC1	Exp. 2–Lodo DA3
	%	%
Ag	4.43	4.54
As	5.03	5.66
Au	0.33	0.28
Ba	3.84	2.02
Bi	0.66	1.41
Cu	27.55	21.76
Ni	0.40	1.00
Pb	6.67	17.72
S	4.09	4.14
Sb	0.91	2.63
Se	7.26	5.88
Sn	0.47	4.49
Te	0.50	0.50
O	28.90	23.78

En este caso, también se observó un cambio en la concentración de impurezas del lodo anódico. El aumento en la concentración de impurezas dopadas en el ánodo DA3 provocó un aumento en la concentración de Bi, Ni, Pb, Sb y Sn en el lodo anódico, al igual que ha ocurrido con el experimento 1. Por otro lado, se observó una disminución en el contenido de Cu y Se en el lodo anódico generado con el ánodo dopado DA3 respecto al ánodo comercial AC1. Esto se debe a que el contenido de Se en el ánodo comercial AC1 es de 396 ppm, una concentración mayor que en la del ánodo dopado DA3 (312 ppm), lo que conlleva a una menor formación de $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$ en el proceso de moldeo, y por lo tanto, menor concentración en el lodo anódico.

Eliminando el contenido de BaSO_4 en el lodo, la cantidad generada fue de 4.65 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC1, mientras que para el caso de DA3, el valor fue de 4.69 g lodo/kg de ánodo disuelto. Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.57** y **Figura 4.58**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.31**), y mediante FESEM para la caracterización de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.59** y **4.60**).

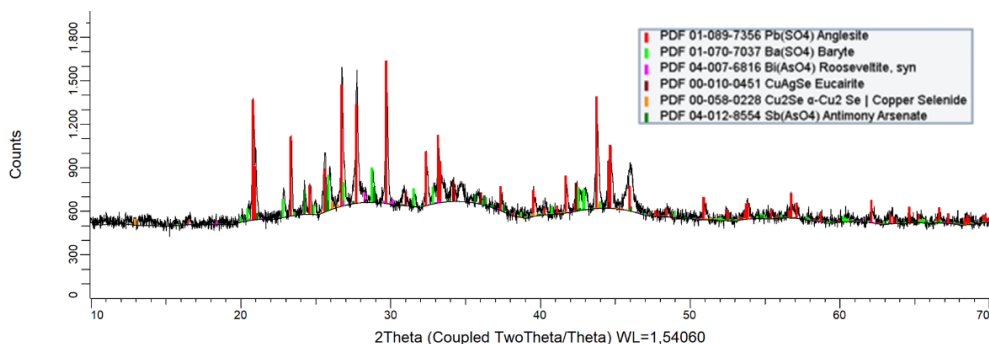


Figura 4.57. Difractograma del lodo generado en el experimento 2 del ánodo AC1.

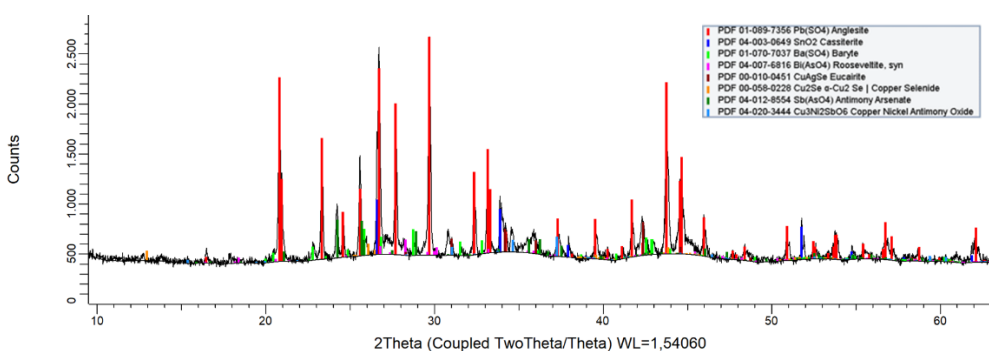


Figura 4.58. Difractograma del lodo generado en el experimento 2 del ánodo DA3.

Tabla 4.31. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA3 mediante DRX, correspondientes al experimento 2

Compuestos	Exp.2–Lodo AC1	Exp.2–Lodo DA3
	%	%
PbSO ₄	50.5	49.1
BaSO ₄	18.3	8.5
Cu ₂ Se	10.4	10.1
SbAsO ₄	9.4	9.1
CuAgSe	9.1	6.6
BiAsO ₄	2.3	2.2
Cu ₃ Ni ₂ SbO ₆	-	9.2
SnO ₂	-	5.1
<i>Cristalinidad</i>	<i>57.6</i>	<i>73.5</i>

Al igual que ocurre con el experimento 1, los resultados que se obtuvieron mediante DRX reflejaron un cambio en el número de especies generadas en los ánodos dopados. Ambos lodos anódicos presentaron en común los compuestos cristalinos PbSO₄, BaSO₄, Cu₂Se, SbAsO₄ y BiAsO₄. Todos ellos se han observado en el anterior experimento.

Las especies propias de DA3 fueron el Kupferglimmer y el SnO_2 . Ambas han sido identificadas previamente en el ánodo mediante EPMA, lo que indica que se transfieren directamente hacia el lodo anódico, al igual que en el experimento anterior.

La diferencia principal entre el ánodo dopado DA1 y el ánodo dopado DA3 es la concentración en As. Aunque los dos ánodos contienen todos los elementos dopados en el nivel de baja concentración, el ánodo DA1 corresponde al nivel bajo de As, mientras que el ánodo dopado DA3 tiene un nivel de As alto. El cambio en la concentración de As no ha afectado a la generación de nuevas especies en el lodo anódico.

Mediante FESEM (Figuras 4.59 y 4.60) se identificaron las mismas especies que usando DRX. Los análisis realizados a partir de las imágenes obtenidas por FESEM confirmaron la presencia de las fases cristalinas descritas en la **Tabla 4.31**. El lodo del ánodo comercial, al igual que ocurre con el experimento 1, tienen una mayor aglomeración de especies respecto a los ánodos dopados, aumentando el porcentaje de cristalinidad para el caso del ánodo dopado DA3 (73.5 %) frente al ánodo comercial AC1 (57.6 %).

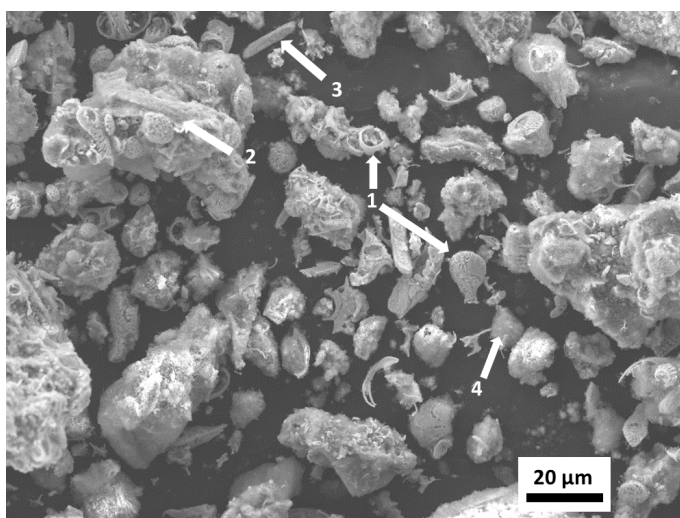


Figura 4.59. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 2 con el ánodo AC1. 1 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 2 CuSO_4 ; 3 SbAsO_4 ; 4 PbSO_4 .

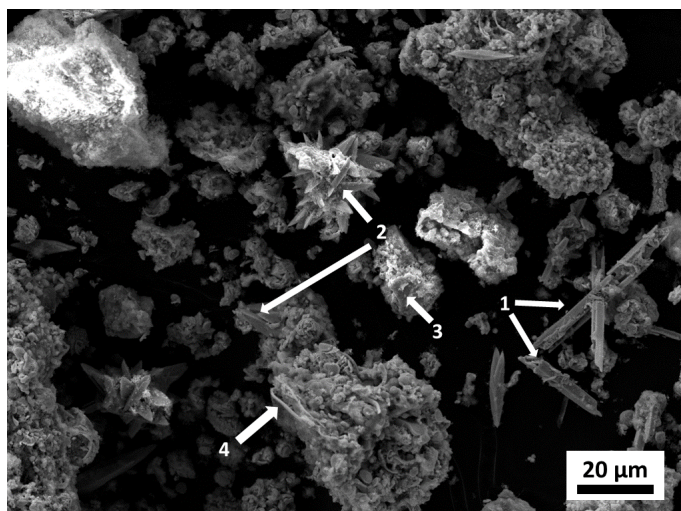


Figura 4.60. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 2 con el ánodo DA3. 1 SnO_2 ; 2 SbAsO_4 ; 3 PbSO_4 ; 4 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$.

4.4.3. Experimento 3: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA4

El experimento 3 tuvo una duración de 15 días para el caso del AC3 y 18 días para el caso del DA4. La EC del proceso fue de 98.6 % y 98.0 % para el experimento con el AC3 y DA4, respectivamente. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.32**.

Tabla 4.32. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 3. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP-OES

Compuesto	Concentración g/L
H_2SO_4	172.24
Cu	48.02
Ni	12.14
As	7.85
Sb	0.25
Bi	0.11
Sn	0.001

4.4.3.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 3

Al aumentar el contenido de Ni en el ánodo dopado al nivel de alta concentración, se observó que el reparto hacia el electrolito fue inferior al observado para los experimentos 1 y 2 con ánodos con Ni en el nivel de baja concentración (**Figura 4.61**). Este reparto disminuye durante el electrorrefino hasta valores que oscilan entre el 77 y el 85 %. Este rango inferior en el reparto hacia el electrolito se observó en los granos de Cu analizados previamente con EPMA para los ánodos con Ni en el nivel de alta concentración. Por lo tanto, el Ni restante debe repartirse hacia el lodo anódico, formando especies como Kupferglimmer, encontrado en el experimento 2, y NiO, encontrado en el experimento 1. Por otro lado, la evolución del Ni en el electrolito en el experimento con el ánodo comercial fue similar a la de los ánodos comerciales empleados en los experimentos 1 y 2.

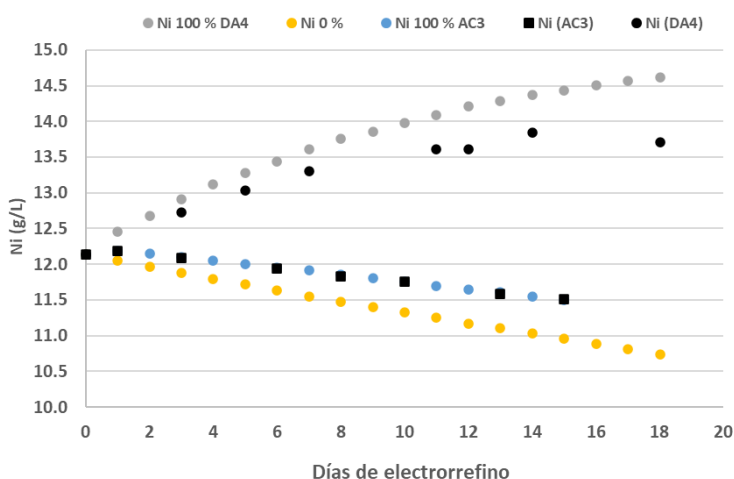


Figura 4.61. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 3.

La evolución del Sn (**Figura 4.62**) fue igual a la observada en los experimentos 1 y 2. El Sn no se disolvió en el electrolito, transfiriéndose al 100 % hacia el lodo anódico. Por otro lado, la evolución de Sb en el electrolito (**Figura 4.63**) durante el electrorrefino del ánodo dopado mostró un reparto inferior al observado en los experimentos 1 y 2, con un valor promedio del 30 %. Esto indica que el aumento de la concentración de Ni en el ánodo puede provocar una bajada en el reparto de Sb hacia el electrolito, formando compuestos como el Kupferglimmer observado en el experimento 2.

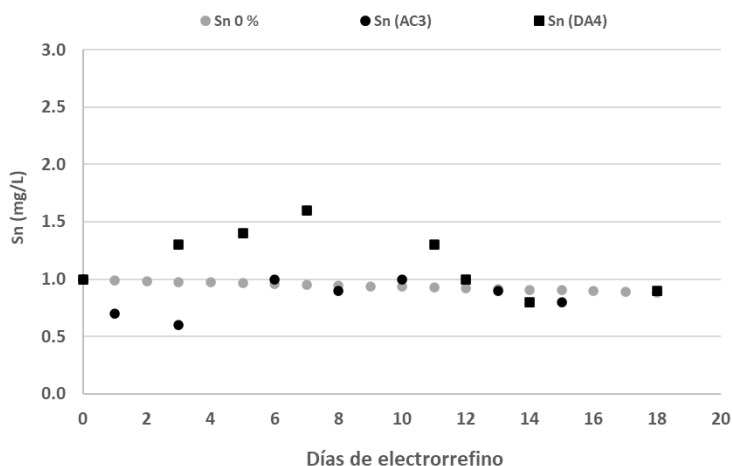


Figura 4.62. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 3.

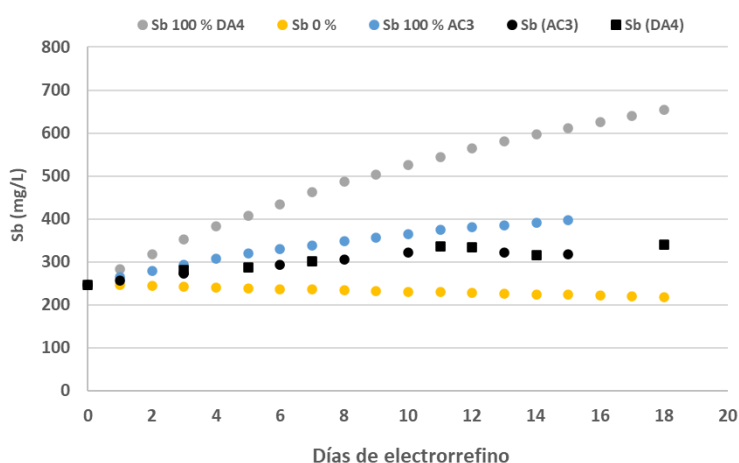


Figura 4.63. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 3.

El contenido en As (**Figura 4.64**) en el electrolito en los experimentos con el ánodo comercial AC3 y el ánodo dopado DA4 indicó un comportamiento similar, debido a la composición química parecida de As en los ánodos (AC3 976 ppm, DA4 783 ppm). Ambos experimentos empezaron con una concentración en As de 7.9 g/L en el electrolito, y terminaron con una concentración de 7.5 g/L en el caso del experimento con el ánodo comercial AC3, y una concentración de 7.2 g/L utilizando el ánodo dopado DA4. Esta disminución hasta los 7.2 g/L se debe a que el ánodo dopado DA4 estuvo más tiempo en el proceso de electrorrefino.

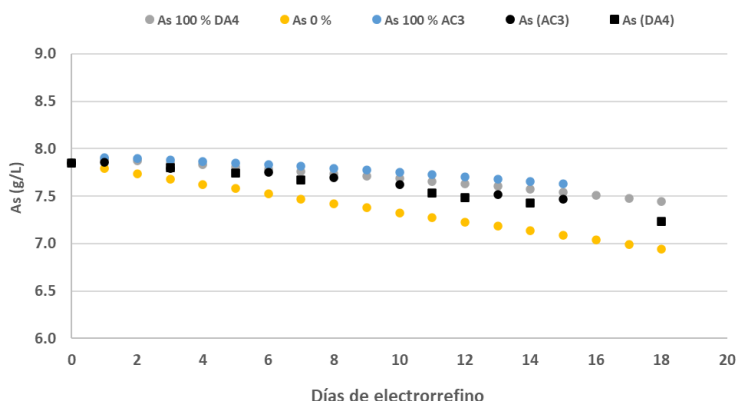


Figura 4.64. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 3.

La evolución del contenido de Bi (Figura 4.65) en el electrolito de los experimentos con el ánodo comercial AC3 y el ánodo dopado DA4 fue similar, al igual que lo ocurrido en los experimentos anteriores. La concentración inicial de Bi 0.11 g/L en el electrolito se incrementó hasta 0.17 g/L en el experimento con el ánodo comercial AC3, y hasta 0.24 g/L con el ánodo dopado DA4. Esto indicó una variación en el reparto promedio similar para ambos ánodos, del 29 % para el AC3 y 31 % DA4.

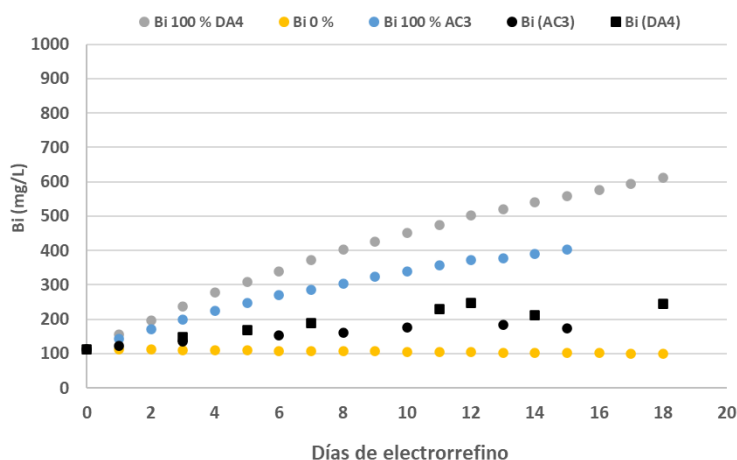


Figura 4.65. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 3.

La variación del contenido de Cu en el electrolito fue muy diferente para los experimentos con el ánodo comercial AC3 y el ánodo dopado DA4 (Figura 4.66). En el experimento con el ánodo comercial AC3, el Cu aumentó desde una concentración inicial de 48.0 g/L hasta los 53.7 g/L.

En cambio, en el experimento con el ánodo comercial DA4, la concentración se mantuvo próxima a la inicial, 47.7 g/ L. A diferencia de los experimentos anteriores 1 y 2, el ánodo dopado DA4 contiene Ni en el nivel de alta concentración (Ni 5562 ppm). Según lo apreciado en los análisis realizados con este ánodo por EPMA, se observó una disminución del 20 % del reparto de Ni hacia el grano de Cu, formando óxidos complejos. Este fenómeno ha provocado una disminución de la cantidad de Cu_2O en el ánodo, lo que conlleva a una disminución de Cu en el electrolito.

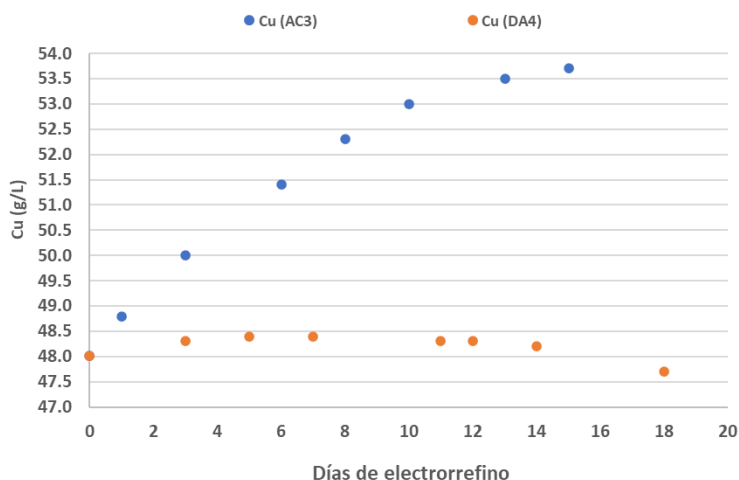


Figura 4.66. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 3.

4.4.3.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 3

Al igual que para los demás experimentos, una vez finalizado el proceso de electrorrefino, se filtró el electrolito y se analizó el lodo anódico mediante FRX (Tabla 4.33).

Tabla 4.33. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 3 con los ánodos AC3 y DA4

Elemento	Exp.3–Lodo AC3 %	Exp.3–Lodo DA4 %
Ag	6.09	4.62
As	3.80	11.00
Au	0.26	0.28
Ba	7.81	1.16
Bi	2.60	2.96
Cu	22.71	12.12
Ni	0.38	13.91
Pb	9.87	11.79
S	5.61	2.99
Sb	1.18	5.51
Se	8.46	5.98
Sn	5.17	4.19
Te	0.84	0.52
O	23.73	21.78

En este caso, también se observó un cambio en la composición del lodo anódico. El aumento en la concentración de impurezas dopadas en el ánodo provocó un aumento en la concentración de As, Ni, Pb y Sb en el lodo. El comportamiento de As en el proceso de electrorrefino depende también de la presencia de Sb y Bi en el electrolito. La fracción molar $As / (Sb + Bi)$ se ha descrito de manera extensa por varios autores [32], donde se destaca la necesidad de tener una fracción molar mayor que 2 para reducir la precipitación de arsenatos y antimonatos. Por debajo de este valor, hay una mayor probabilidad de que se generen este tipo de compuestos. En este caso, la fracción molar tiene un valor de 2, en el valor límite y, por lo tanto, hay una mayor probabilidad de generación de arsenatos y antimonatos.

El dopado de Ni al nivel alto de concentración en el ánodo resultó en un aumento del 14 % de Ni en el lodo anódico, a diferencia de la subida de solo un 1 % en los experimentos con ánodos dopado en Ni al nivel bajo de concentración. Este comportamiento se observó en la distribución del Ni en el

electrolito, con una disminución en el reparto hacia el electrolito respecto a los ánodos dopados a un nivel bajo de Ni.

El contenido en Sb en el lodo fue superior al analizado en los experimentos 1 y 2. Esto se debe al aumento en la concentración de Ni, que genera una mayor cantidad de Kupferglimmer. El ánodo AC3, con un contenido en Sn parecido al DA4, (377 ppm de Sn en AC3, 306 ppm de Sn en DA4) presentó valores similares en cuanto al porcentaje encontrado en el lodo anódico.

Si se descuenta el contenido de BaSO_4 en el lodo, la cantidad de lodo generada fue de 4.34 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC3, mientras que para el caso de DA4, el valor fue de 4.74 g lodo/kg de ánodo disuelto. Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.67** y **Figura 4.68**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.34**), y mediante FESEM para la caracterización de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.69–4.71**).

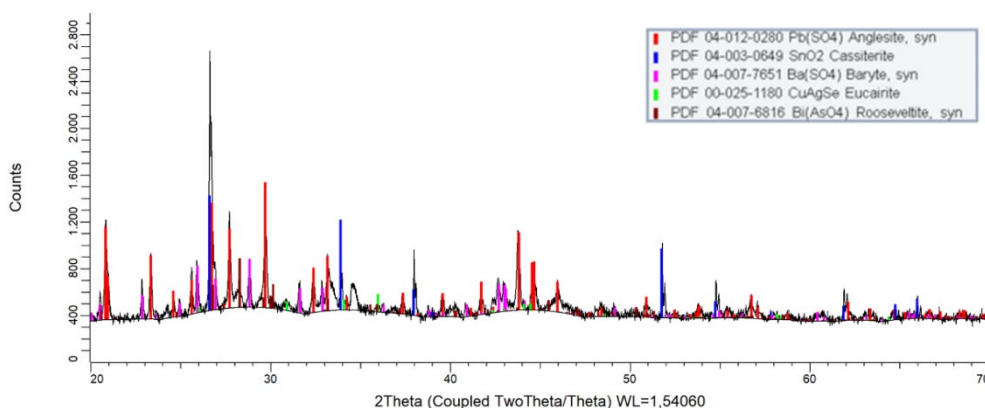


Figura 4.67. Difractograma del lodo generado en el experimento 3 del ánodo AC3.

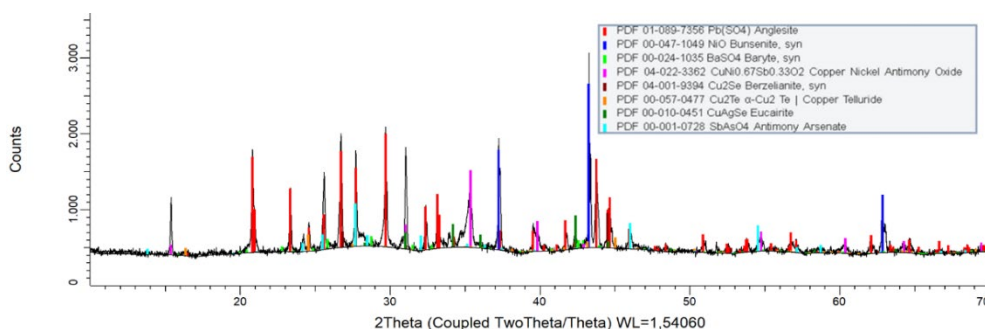


Figura 4.68. Difractograma del lodo generado en el experimento 3 del ánodo DA4.

Tabla 4.34. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC3 y DA4 mediante DRX, correspondientes al experimento 3

Compuestos	Exp.3–Lodo AC3	Exp.3–Lodo DA4
	%	%
PbSO ₄	43.0	28.8
BaSO ₄	24.0	4.0
SnO ₂	16.6	-
BiAsO ₄	11.0	-
CuAgSe	5.5	7.5
NiO	-	28.1
CuNi _{0.67} Sb _{0.33} O ₂	-	12.9
SbAsO ₄	-	11.7
Cu ₂ Se	-	3.9
Cu ₂ Te	-	3.1
<i>Cristalinidad</i>	70.5	70.0

Como ha ocurrido con los anteriores experimentos, los resultados que se obtuvieron mediante DRX reflejaron un aumento en el número de especies generadas en los ánodos dopados. Ambos lodos anódicos presentaron en común los compuestos cristalinos PbSO₄, BaSO₄ y CuAgSe, que también han sido encontrados en el experimento anterior.

En este experimento de electrorrefino, el ánodo comercial utilizado fue diferente al utilizado en los experimentos 1 y 2. Las especies observadas en el lodo empleando el ánodo comercial AC3 fueron las comunes a las encontradas en los anteriores experimentos realizados con los ánodos comerciales AC1, a excepción de la presencia de SnO₂. Esto se debe a que en el ánodo AC1 la concentración de Sn es de 113 ppm, mientras que en el AC3 la concentración es de 377 ppm, que se corresponde con el dopado en el rango de baja concentración en Sn. Además, la ausencia de SnO₂ en el lodo obtenido del ánodo DA4 (307 ppm) puede indicar que su concentración sea inferior al límite de detección del equipo o que este compuesto se haya visto involucrado en reacciones en el fundido, generando otro compuesto como Kupferglimmer. El SnO₂ no se encontró mediante FESEM en el análisis del ánodo dopado DA4. Por otro lado, además de SnO₂, solo en el lodo generado con el ánodo comercial AC3 se observó BiAsO₄.

Las especies generadas durante el electrorrefino del ánodo DA4 relacionadas con el Ni dopado al nivel de alta concentración fueron el Kupferglimmer y NiO. A diferencia de los experimentos anteriores que corresponden a ánodos con Ni en el nivel de concentración baja, en el lodo generado en el

electrorrefino de DA4 se encontró un nuevo compuesto cristalino, el NiO. Esto se relaciona con el NiO analizado por FESEM en las inclusiones de los ánodos, que se transfieren directamente hacia el lodo anódico. Por lo tanto, un aumento en la concentración de Ni en los ánodos hasta el nivel de alta concentración provocó la formación de NiO en el ánodo, que se transfirió directamente hacia el lodo anódico.

Respecto al Sb, las especies generadas en el lodo del ánodo dopado DA4, que no aparecen en el lodo del ánodo comercial AC3, son el Kupferglimmer y el SbAsO_4 . Estos compuestos están presentes en los anteriores experimentos donde se electrorrefina un ánodo dopado.

Por último, ambos lodos anódicos presentaron un porcentaje de cristalinidad muy similar, del 70.5 % en el caso del lodo del ánodo comercial AC3, y un 70.0 % en el caso del lodo del ánodo dopado DA4. El aumento en la cristalinidad del ánodo comercial AC3, respecto a los anteriormente analizados con los ánodos comerciales AC1 puede deberse a la presencia de SnO_2 . Estos lodos, al igual que para el resto de los experimentos, se analizaron por FESEM (**Figuras 4.69–4.71**) para observar las especies cristalinas y amorfas. En la parte amorfa del lodo, como se ha comentado en el experimento 1, no fue posible identificar especies concretas.

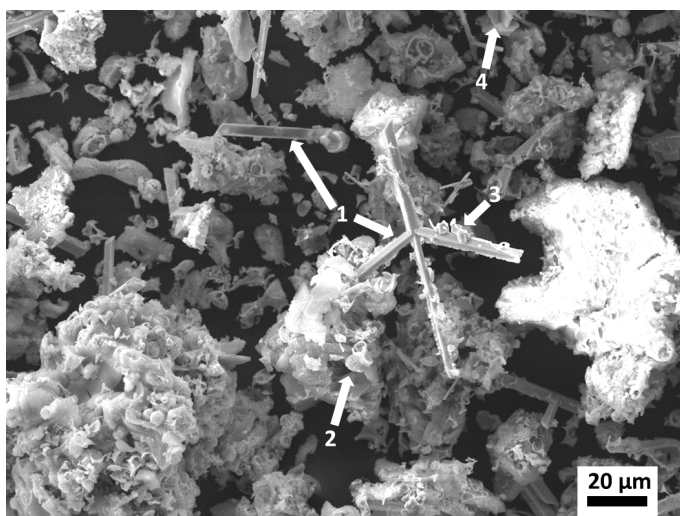


Figura 4.69. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 3 con el ánodo AC3. 1 SnO_2 ; 2 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 3 PbSO_4 ; 4 SbAsO_4 .

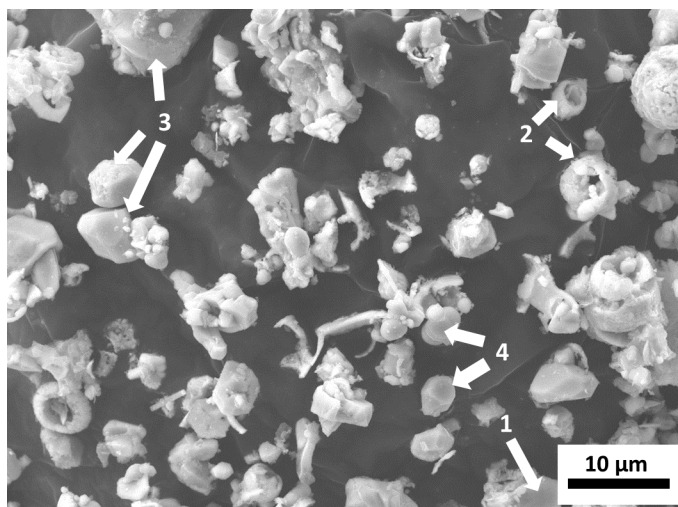


Figura 4.70. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 3 con el ánodo DA4. 1 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_{0.9}\text{Sn}_{0.1})\text{O}_6$; 2 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 3 PbSO_4 ; 4 NiO .

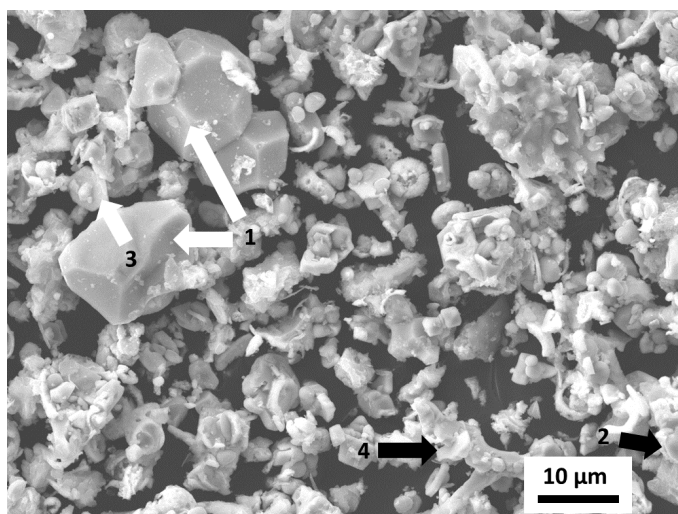


Figura 4.71. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 3 con el ánodo DA4. 1 BaSO_4 ; 2 NiO ; 3 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SnO}_6$; 4 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_{0.3}\text{Sn}_{0.7})\text{O}_6$.

Los resultados obtenidos por FESEM mostraron diferencias respecto a las especies encontradas en DRX para el experimento con el ánodo dopado DA4. En el lodo del ánodo DA4 se identificaron varios tipos de Kupferglimmer con distinta composición química, donde el Sb en el compuesto puede ser reemplazado total (punto 3, **Figura 4.71**) o parcialmente (punto 1, **Figura 4.70** y punto 4, **Figura 4.71**) por Sn.

La ausencia de estos compuestos en los análisis por DRX puede deberse a que estas especies no sean cristalinas, o bien estos no se encuentran incluidos en la base de datos PDF4+ 2021 de la ICDD (por sus siglas en inglés “*International Centre for Diffraction Data*”). La presencia de Sn en el Kupferglimmer explica la ausencia de SnO₂ en los análisis realizados tanto en el ánodo como en el lodo anódico. Esto implica que durante el proceso de moldeo del ánodo, gran parte del SnO₂ reacciona con el Sb₂O₅, Cu₂O y NiO para generar Kupferglimmer.

4.4.4. Experimento 4: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA5

El experimento 4 tuvo una duración de 12 días para el electrorrefino del ánodo AC1 y 15 días para el ánodo DA5. La EC del proceso fue de 98.7 % para ambos experimentos. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.35**.

Tabla 4.35. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 4. Concentraciones de H₂SO₄ y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES

Compuesto	Concentración g/L
H ₂ SO ₄	192.72
Cu	47.57
Ni	11.64
As	7.30
Sb	0.15
Bi	0.14
Sn	0.0008

4.4.4.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 4

Al ser el ánodo DA5 un duplicado del DA4 en cuanto a su composición de impurezas, la evolución de Ni (**Figura 4.72**), Sn (**Figura 4.73**) y Sb (**Figura 4.74**) en el electrolito mostró un comportamiento similar en ambos experimentos. En el caso de AC1, la concentración inicial de Ni fue de 11.6 g/L, y terminó con una concentración de 11.3 g/L, disolviéndose un promedio del 96 % hacia el electrolito. En el caso del ánodo dopado DA5, se alcanzó una concentración de 13.5 g/L, con un promedio de disolución al electrolito del 83 %, similar al 82 % del experimento 3 anterior.

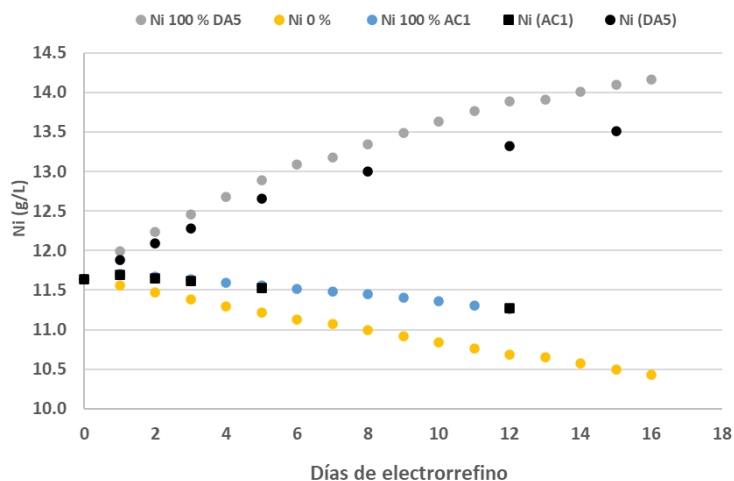


Figura 4.72. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 4.

Por otro lado, el contenido de Sn en el electrolito (**Figura 4.73**) fue muy bajo y sin variación apreciable, como ha ocurrido en el resto de los experimentos, independientemente de su concentración en el ánodo.

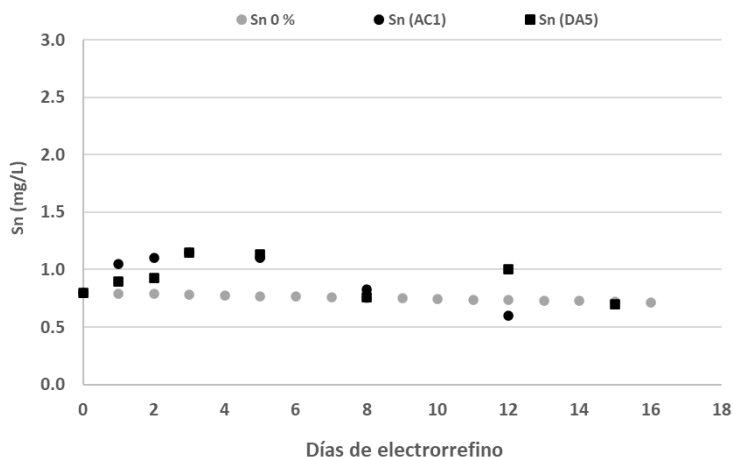


Figura 4.73. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 4.

La evolución de Sb en el electrolito (**Figura 4.74**) fue parecida en el experimento con el ánodo dopado respecto al ánodo comercial. La concentración de Sb comenzó con 0.15 g/L, terminó en 0.23 g/L para el ánodo comercial, y 0.24 g/L para el ánodo dopado. Esto conllevó a un reparto hacia el electrolito de un 60 % para el ánodo comercial y solo del 32 % para el ánodo dopado.

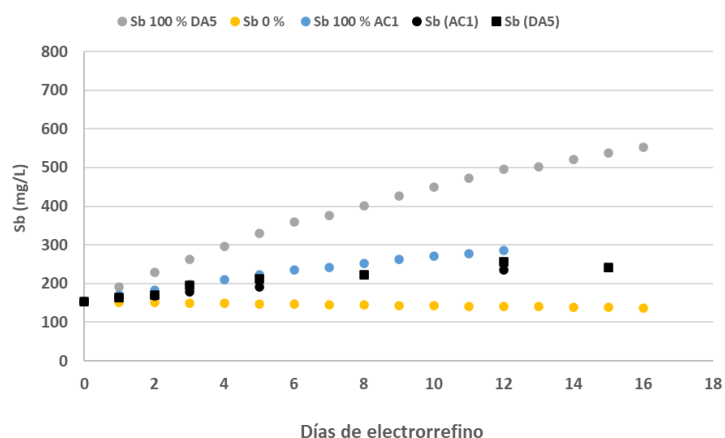


Figura 4.74. Evolución del contenido en Sb en el electrolito en el experimento 4.

El contenido en As (**Figura 4.75**) en el electrolito en los experimentos con el ánodo comercial AC1 (861 ppm As) y el ánodo dopado DA5 (586 ppm As) comenzó con una concentración de 7.3 g/L, terminando con 6.5 g/L para el ánodo comercial AC1 y 6.4 g/L para el ánodo dopado DA5. Esto provocó un reparto promedio hacia el electrolito similar para ambos ánodos, del 61% para el AC1 y del 63% para el DA5.

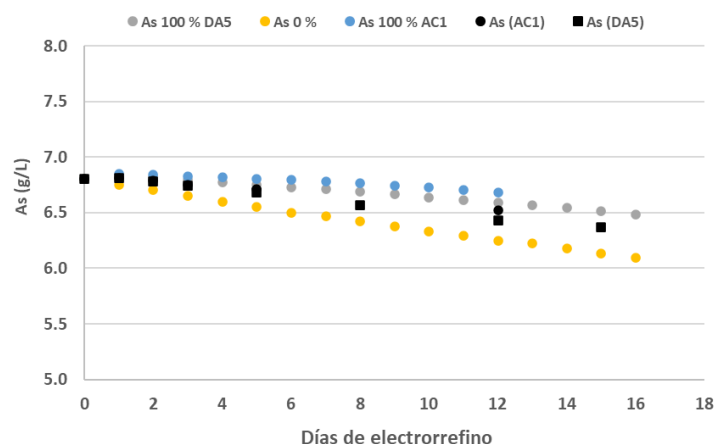


Figura 4.75. Evolución del contenido en As en el electrolito en el experimento 4.

La evolución de la concentración de Bi (**Figura 4.76**) en el electrolito del experimento con el ánodo comercial AC1 y del experimento con el ánodo dopado DA5 fue similar, al igual que ha ocurrido con los experimentos anteriores. El valor inicial de Bi 0.14 g/L en el electrolito se incrementó hasta

0.21 g/L en el experimento con el ánodo comercial AC1, y hasta 0.30 g/L con el ánodo dopado DA5. Esto indicó un reparto promedio similar para ambos ánodos, del 28 % para el AC1 y del 30 % para el DA5.

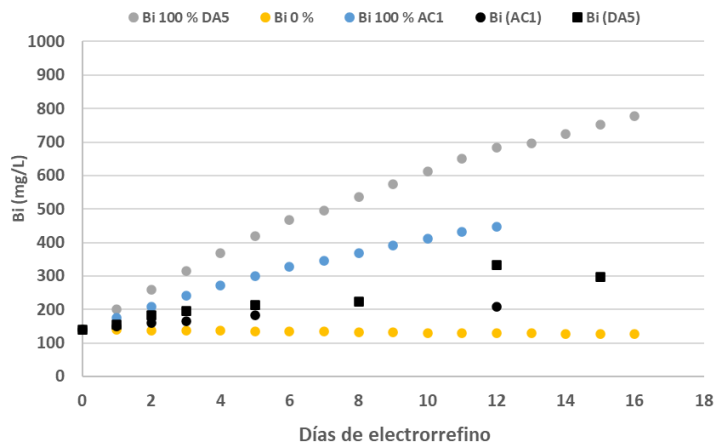


Figura 4.76. Evolución del contenido en Bi en el electrolito en el experimento 4.

Respecto al contenido de Cu en el electrolito (**Figura 4.77**), en los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA5, se observó una evolución distinta durante el electrorrefino. En el experimento con el ánodo comercial AC1, el Cu varió desde 47.6 g/L hasta los 49.5 g/L. En cambio, en el experimento con el ánodo comercial DA5 se alcanzó un contenido mayor de 50.2 g/L. A diferencia del experimento 3, el contenido en oxígeno es superior en este ánodo duplicado (1900 ppm en DA5 frente a 1630 ppm en DA4), lo que ha permitido una mayor formación de Cu_2O , que provoca una mayor disolución química del Cu.

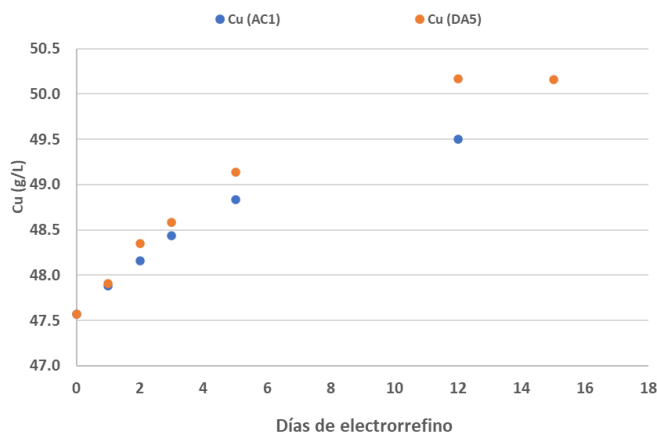


Figura 4.77. Evolución del contenido en Cu en el electrolito en el experimento 4.

4.4.4.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 4

Ambos lodos anódicos fueron recogidos mediante la filtración del electrolito una vez finalizado el proceso de electrorrefino. Estos lodos fueron analizados mediante FRX (**Tabla 4.36**).

Tabla 4.36. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 4 con los ánodos AC1 y DA5

Elemento	Exp.4–Lodo AC1 %	Exp.4–Lodo DA5 %
Ag	5.45	2.47
As	4.53	3.60
Au	0.49	0.23
Ba	21.53	0.68
Bi	0.33	2.01
Cu	15.89	22.38
Ni	0.34	16.05
Pb	7.77	10.67
S	6.49	4.74
Sb	0.09	2.64
Se	8.84	5.60
Sn	0.52	2.47
Te	0.87	0.84
O	24.12	23.82

En este caso, también se observó un cambio en la distribución de impurezas del lodo anódico. El aumento en la concentración de impurezas dopadas en el ánodo provocó un aumento en la concentración de Bi, Cu, Ni, Pb, Sb y Sn en el lodo. El aumento en la concentración de Bi en el lodo se ha observado en todos los experimentos. Esto se debe a que su reparto no se vio influenciado por el aumento de concentración de Bi en el ánodo dopado respecto al ánodo comercial, obteniéndose repartos promedios de un 30 %.

El Cu ha estado asociado a dos compuestos principalmente en el lodo anódico, $(\text{Cu}, \text{Ag})_2(\text{Se}, \text{Te})$ y Kupferglimmer. El contenido en Se de ambos ánodos en este experimento difiere (396 ppm en AC1, y 480 ppm en DA5), lo que conlleva una mayor formación de este compuesto. Además, según los resultados de los anteriores experimentos, un incremento en la concentración de Ni, Sb y Sn da como resultado la formación de Kupferglimmer, por lo que ambos fenómenos son la consecuencia principal de la subida en la concentración de Cu en el lodo anódico.

Al igual que ocurre con el experimento 3, el contenido en Ni en el lodo anódico del ánodo DA5 fue muy alto respecto a los ánodos comerciales, y también frente a los ánodos dopados con Ni en el nivel de concentración baja (DA1 y DA3, Ni < 3000 ppm). Este valor es similar al porcentaje de Ni en el lodo anódico del anterior experimento, el cual corresponde a una concentración de Ni en el ánodo similar al ánodo dopado DA5. Por último, el aumento en la concentración de Sb y Sn ha sido observado en los anteriores experimentos debido a la formación la generación de Kupferglimmer y SnO_2 , principalmente. Si se resta el contenido de BaSO_4 , la cantidad de lodo generada fue de 2.67 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC1, mientras que para el caso de DA5, el valor fue de 4.85 g lodo/kg de ánodo disuelto.

Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.78** y **Figura 4.79**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.37**), y mediante FESEM para la caracterización de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.80** y **4.81**).

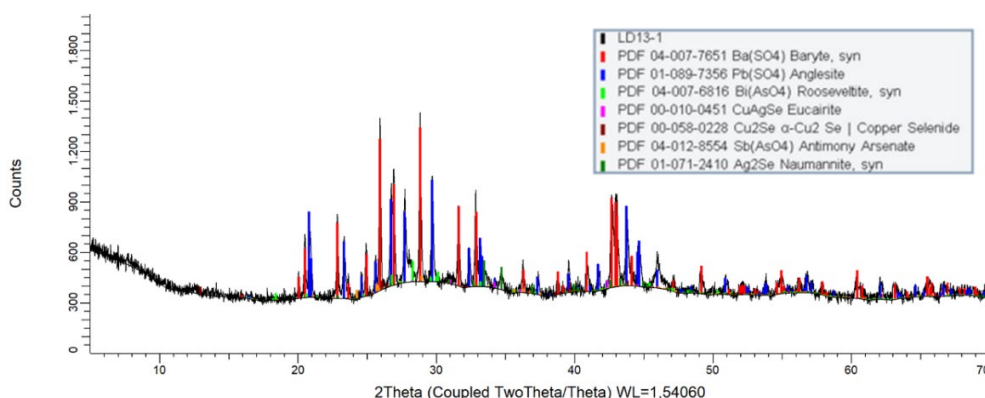


Figura 4.78. Difractograma del lodo generado en el experimento 4 del ánodo AC1.

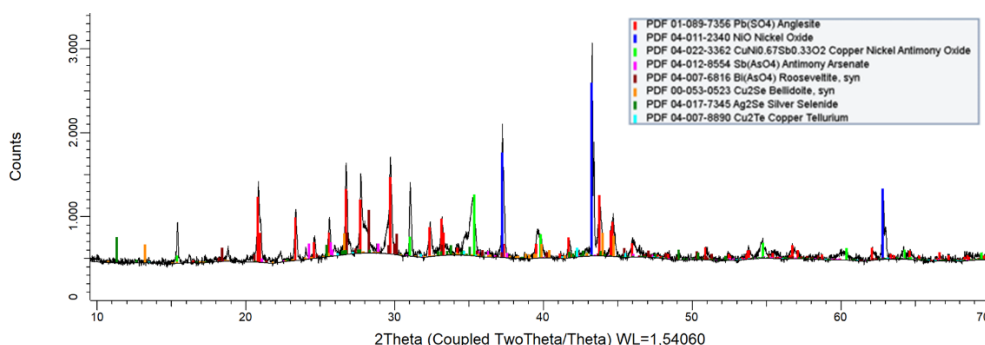


Figura 4.79. Difractograma del lodo generado en el experimento 4 del ánodo DA5.

Tabla 4.37. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA5 mediante DRX, correspondientes al experimento 4

Compuestos	Exp.4–Lodo AC1 %	Exp.4–Lodo DA5 %
BaSO ₄	58.5	-
PbSO ₄	26.6	18.2
Ag ₂ Se	5.5	5.7
BiAsO ₄	3.5	6.5
SbAsO ₄	2.4	3.8
Cu ₂ Se	1.9	22.4
CuAgSe	1.7	-
NiO	-	32.7
CuNi _{0.67} Sb _{0.33} O ₂	-	9.5
Cu ₂ Te	-	1.3
<i>Cristalinidad</i>	66.6	71.9

Los resultados obtenidos por DRX reflejan un cambio en la generación de especies en el lodo anódico durante el proceso de electrorrefino. Ambos lodos anódicos contienen PbSO₄, Ag₂Se, BiAsO₄, SbAsO₄ y Cu₂Se, ya descritas anteriormente y que son características del proceso de electrorrefino.

Por otro lado, en el lodo anódico generado a partir del ánodo comercial AC1, se han encontrado dos especies que son exclusivas de este experimento, y no identificadas en el experimento con el ánodo dopado DA5. Estas son BaSO₄, un compuesto descrito con anterioridad, y CuAgSe, de la familia de compuestos del tipo (Cu,Se)₂(Ag,Te), también descrito en los anteriores experimentos.

En lodo anódico procedente del experimento con el ánodo dopado DA4, se han encontrado también, además de las especies anteriores, NiO, Kupferglimmer y Cu₂Te. Al igual que en el resto de los experimentos, el Kupferglimmer resultó ser característico de todos los ánodos dopados, debido a su presencia tanto en los lodos anódicos como en los análisis EPMA y FESEM de los ánodos. Por otro lado, el NiO se ha encontrado solo en los ánodos con un contenido de Ni que se encuentra dopado en nivel alto de concentración.

El Cu₂Te pertenece a la familia de compuestos del tipo (Cu,Se)₂(Ag,Te). Su presencia en el lodo puede deberse a que la concentración de Te en el ánodo dopado DA5 (108 ppm) ha sido superior al resto de los ánodos hasta ahora estudiados, cuya concentración en Te en los ánodos es inferior a las 60 ppm.

Por último, el grado de cristalinidad de los lodos, al igual que ha ocurrido con todos los experimentos en los que ha estado involucrado el ánodo comercial AC1, ha sido superior para el lodo del ánodo dopado DA5 (71.9 %) que para el ánodo comercial (66.6 %). Al igual que ocurrió con el experimento 3, donde se utilizó el ánodo DA4, de concentración similar al DA5, no se encontró SnO_2 . Estos lodos, al igual que para el resto de los experimentos, se analizaron por FESEM (Figuras 4.80 y 4.81) para observar las especies cristalinas y amorfas.

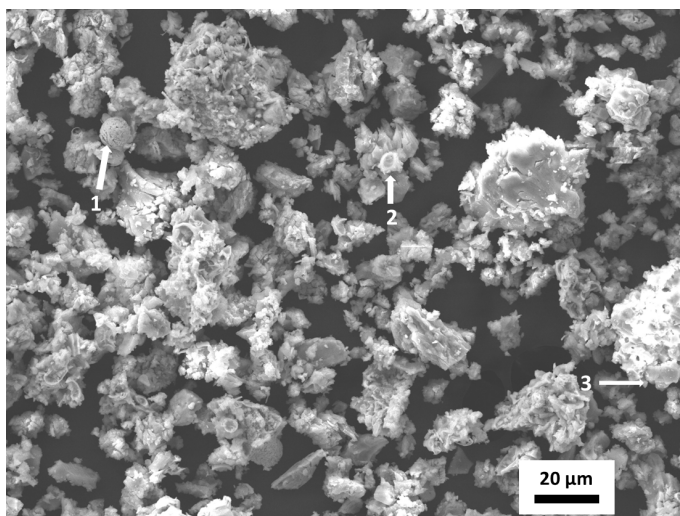


Figura 4.80. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 4 con el ánodo AC1. 1 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 2 PbSO_4 ; 3 BaSO_4 .

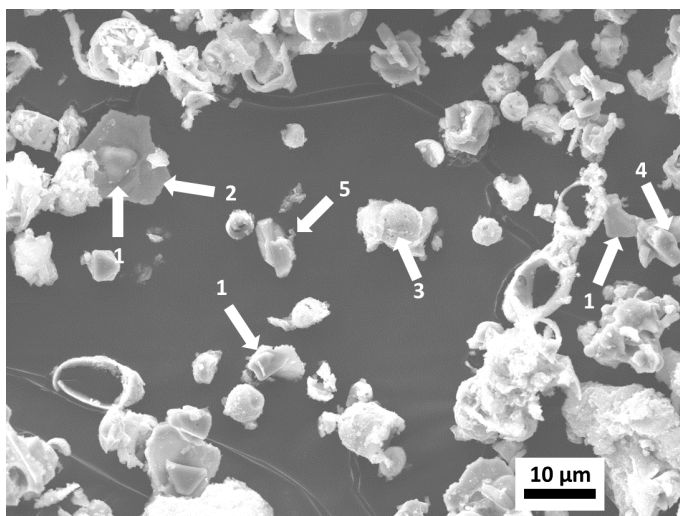


Figura 4.81. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 4 con el ánodo DA5. 1 NiO ; 2 $\text{Cu}_3\text{NiSnO}_5$; 3 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 4 $\text{Cu}_3\text{NiSb}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}\text{O}_5$; 5 PbSO_4 .

Los análisis mediante FESEM del lodo del ánodo DA5 mostraron una composición similar a la obtenida en el experimento 3 con el ánodo DA4. El Kupferglimmer encontrado contiene cierta cantidad de Sn, que sustituye en algunos casos en su totalidad al Sb. Además, se encontraron algunas partículas de Kupferglimmer en las que se apreciaron dos fases en el mismo cristal, una fase circular en el centro de la partícula (**Figura 4.81**, punto 1), y una fase lenticular (**Figura 4.81**, punto 2).

Al analizar ambas fases, se observó que la fase circular se corresponde con NiO, mientras que la fase lenticular se corresponde con $\text{Cu}_3\text{NiSnO}_5$, generando especies tales como $\text{NiO} \cdot \text{Cu}_3\text{NiSnO}_5$. Un estudio [33] observó que el Cu_2O actuó como núcleo en la formación de Kupferglimmer, observándose compuestos de este tipo. Sin embargo, en el presente estudio, es el NiO el que actúa como núcleo para la formación de Kupferglimmer. Según los análisis de ambos lodos, se observó que el Kupferglimmer puede tener una composición variable, donde el Sn puede sustituir al Sb, por lo que se propone para el Kupferglimmer la fórmula $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_6$, donde x puede variar entre 0 y 1.

4.4.5. Experimento 5: electrorrefino del ánodo AC3 frente al ánodo DA6

El experimento 5 tuvo una duración de 15 días para la celda con el ánodo AC3 y 18 días para la celda con el ánodo DA6. La EC del proceso fue de 98.4 % y 98.2 % para los experimentos con AC3 y DA6. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.38**.

Tabla 4.38. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 5. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES

Compuesto	Concentración g/L
H_2SO_4	170.26
Cu	44.27
Ni	15.03
As	7.73
Sb	0.18
Bi	0.19
Sn	0.0006

4.4.5.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 5

La disolución de Ni del ánodo AC3 (796 ppm de Ni en el ánodo) hacia el electrolito (**Figura 4.82**) fue similar a los anteriores experimentos realizados con un ánodo comercial (reparto del 96 %). Por otro lado, la disolución de Ni del ánodo DA6 (Ni dopado al nivel de baja concentración, 2885 ppm) mostró un comportamiento similar a los experimentos 1 y 2, con un reparto del 91 % del Ni hacia el electrolito.

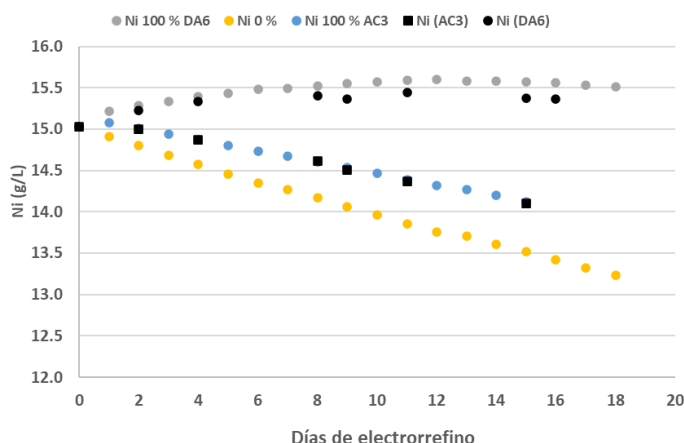


Figura 4.82. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 5.

En este caso, a diferencia de los experimentos analizados hasta ahora, la disolución de Sn (**Figura 4.83**) en AC3 (377 ppm de Sn en el ánodo) y en DA6 (Sn dopado al nivel de baja concentración, 360 ppm) fue ligeramente diferente, obteniéndose una disolución inferior al 1 % en ambos casos.

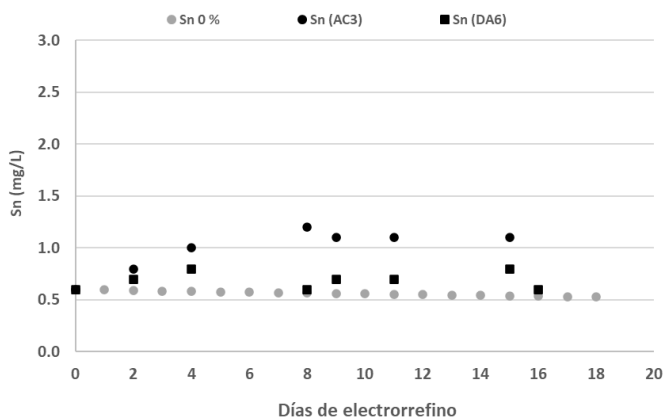


Figura 4.83. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 5.

La disolución de Sb (**Figura 4.84**), del ánodo AC3 (206 ppm de Sb en el ánodo) hacia el electrolito tuvo un reparto promedio del 60 % durante el electrorrefino. En cambio, la disolución de Sb del ánodo DA6 (Sb dopado en el nivel de concentración alta, 741 ppm) tuvo un reparto del 25 % hacia el electrolito. Este valor obtenido para el ánodo DA6 ha sido inferior al resto de los experimentos con los ánodos dopados con Sb al nivel de baja concentración (reparto entre 30–40 %), por lo que se observa una bajada en el reparto hacia el electrolito con un aumento de Sb en el ánodo.

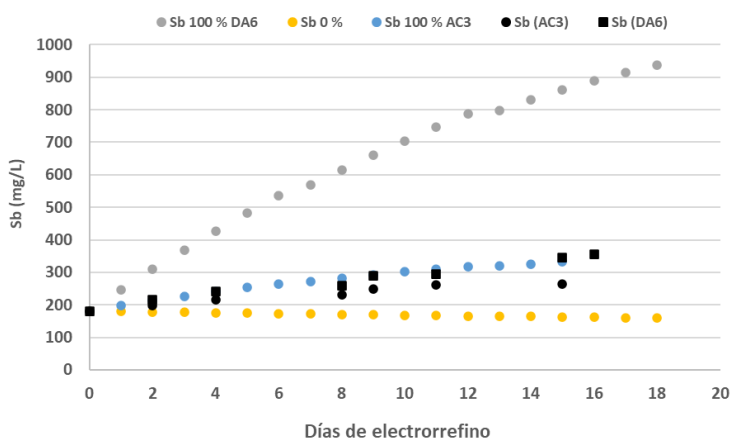


Figura 4.84. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 5.

El contenido en As (**Figura 4.85**) en el electrolito en los experimentos con el ánodo comercial AC3 (976 ppm As) y el ánodo dopado DA6 (842 ppm As) comenzó con una concentración de 7.7 g/L, disminuyendo a 7.4 g/L para el ánodo comercial AC3 y 7.2 g/L para el ánodo dopado DA6. Esto provocó un reparto promedio hacia el electrolito para el ánodo comercial AC3 de un 66 %, y de un 58 % para el ánodo dopado DA6.

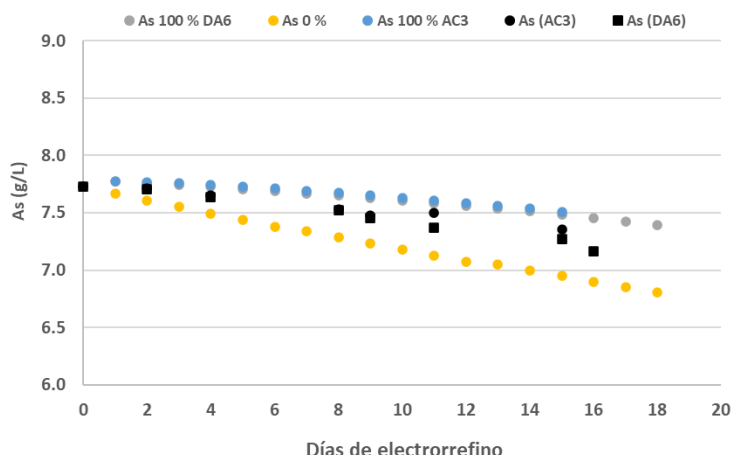


Figura 4.85. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 5.

La evolución del contenido de Bi (**Figura 4.86**) en el electrolito del experimento con el ánodo comercial AC3 y del experimento con el ánodo dopado DA6 tuvo un reparto hacia el electrolito similar, con un promedio del 31 % para ambos ánodos. La concentración inicial de Bi 0.19 g/L se incrementó hasta 0.23 g/L en el experimento con el ánodo comercial AC3, y hasta 0.39 g/L con el ánodo dopado DA6.

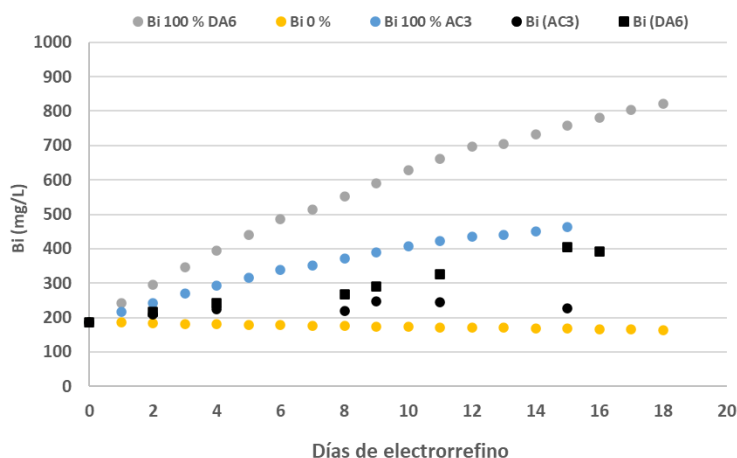


Figura 4.86. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 5.

Respecto al contenido al Cu en el electrolito (**Figura 4.87**), en los experimentos con el ánodo comercial AC3 y el ánodo dopado DA6, se observaron diferencias durante el electrorrefino. En el experimento con el

ánodo comercial AC3, el Cu varió desde 44.3 g/L hasta los 50.0 g/L, y en el ánodo dopado DA6, hasta los 49.7 g/L.

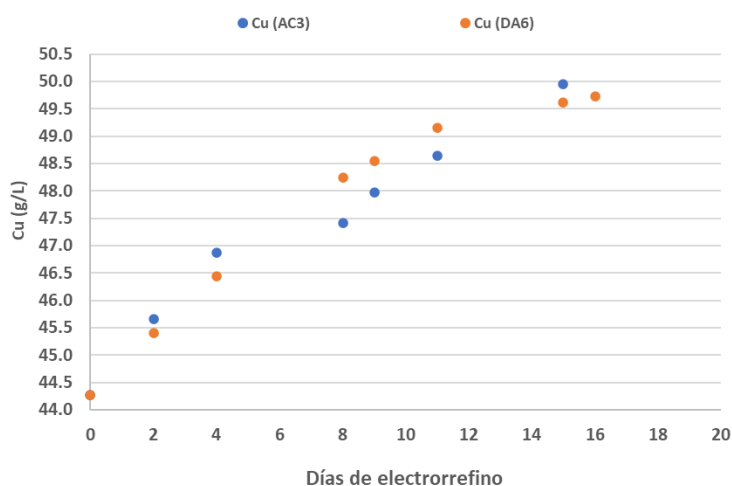


Figura 4.87. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 5.

Como ha ocurrido en el experimento anterior, una mayor concentración de oxígeno en el ánodo comercial respecto del ánodo dopado (2384 ppm en AC3 frente a 2070 ppm en DA6), junto con un aumento en la cantidad de impurezas captoras de oxígeno en el ánodo dopado DA6, según el diagrama de Ellingham comentado anteriormente, ha provocado la subida de la disolución química del Cu en el ánodo comercial respecto al ánodo dopado.

4.4.5.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 5

Ambos lodos anódicos fueron recogidos mediante la filtración del electrolito una vez transcurrido el proceso de electrorrefino. Estos lodos fueron analizados mediante FRX (**Tabla 4.39**) para determinar su composición química elemental.

Tabla 4.39. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 5 con los ánodos AC3 y DA6

Elemento	Exp.5–Lodo AC3	Exp.5–Lodo DA6
	%	%
Ag	5.10	5.84
As	2.93	4.82
Au	0.28	0.40
Ba	14.91	2.29
Bi	2.55	4.64
Cu	19.95	19.83
Ni	0.75	1.43
Pb	7.93	14.25
S	6.31	3.11
Sb	1.18	7.56
Se	7.14	7.87
Sn	4.58	4.89
Te	0.59	0.62
O	23.96	20.74

En este caso, también se observó un cambio en la distribución de impurezas del lodo anódico. El aumento en la concentración de impurezas dopadas en el ánodo dio lugar a un aumento en la concentración de Bi, Ni, Pb y Sb en el lodo.

El porcentaje de Ni en el lodo generado en el electrorrefino del ánodo AC3 es característico de los ánodos comerciales, con un valor inferior al 1 %. En cambio, el porcentaje de Ni en el lodo anódico para el ánodo DA6, al igual que ocurre con los experimentos donde se utilizaron ánodos dopados en Ni en el nivel bajo de concentración, se obtuvo un valor entre un 1 y un 2 % de Ni en el lodo anódico.

El porcentaje de Sn en el lodo generado con ambos ánodos es similar, con valores entre un 4.0 y un 5.0 %, como se ha observado en los anteriores experimentos. Así mismo, el porcentaje de Sb en el lodo generado con el ánodo AC3 se encontró en valores típicos de ánodos comerciales, mientras que en el caso del ánodo DA6, que está dopado con Sb en un nivel alto de concentración,

alcanzó valores del 7.6 %, porcentaje mayor al observado en los ánodos con un contenido de Sb en el nivel de baja concentración (2.2–5.5 % de Sb en el lodo anódico).

Una vez descontado el contenido de BaSO_4 en el lodo, la cantidad de lodo generado fue de 3.87 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC3, mientras que para el caso de DA6, el valor fue de 4.23 g lodo/kg de ánodo disuelto. Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.88** y **Figura 4.89**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.40**), y mediante FESEM para la caracterización de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.90** y **4.91**).

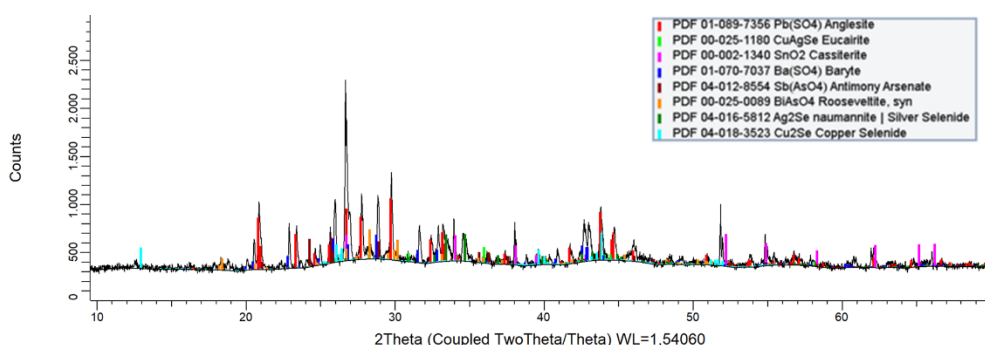


Figura 4.88. Difractograma del lodo generado en el experimento 5 del ánodo AC3.

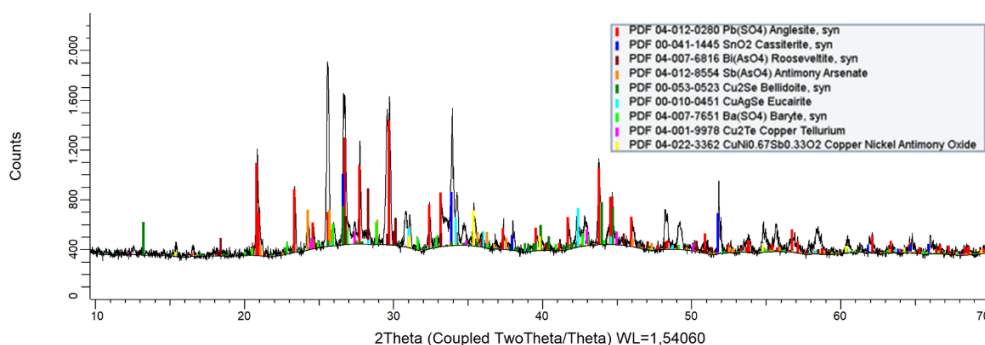


Figura 4.89. Difractograma del lodo generado en el experimento 5 del ánodo DA6.

Tabla 4.40. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC3 y DA6 mediante DRX, correspondientes al experimento 5

Compuestos	Exp.5–Lodo AC3	Exp.5–Lodo DA6
	%	%
PbSO ₄	23.1	19.5
Cu ₂ Se	21.6	27.4
BaSO ₄	13.2	5.1
SbAsO ₄	11.3	6.8
SnO ₂	9.4	24.4
Ag ₂ Se	8.7	-
BiAsO ₄	7.2	5.7
CuAgSe	5.4	5.5
CuNi _{0.67} Sb _{0.33} O ₂	-	3.7
Cu ₂ Te	-	1.9
<i>Cristalinidad</i>	66.8	70.9

Los resultados generados mediante análisis DRX de los dos lodos anódicos mostraron diferencias en cuanto al número de especies. Ambos lodos anódicos presentaron varias especies en común: PbSO₄, Cu₂Se, BaSO₄, SbAsO₄, SnO₂, BiAsO₄ y CuAgSe. Todas estas especies se han descrito en los anteriores experimentos. En el lodo anódico del experimento con el ánodo comercial AC3, se encontró presente exclusivamente el Ag₂Se, compuesto de la familia (Cu,Ag)₂(Se,Te), también descrito en los experimentos anteriores.

Por otro lado, en los análisis por DRX del lodo anódico generado usando el ánodo dopado DA6 se observó la presencia de Kupferglimmer y Cu₂Te. El Kupferglimmer se ha identificado en todos los ánodos dopados. En el caso del Cu₂Te, se ha encontrado un porcentaje muy pequeño, debido al bajo contenido de Te en el ánodo dopado DA6 (56 ppm Te). Las especies generadas en el proceso con DA6 fueron responsables de un aumento en la cristalinidad del lodo (70.9 %) frente al lodo generado con el AC3 (66.8 %).

Estos lodos, al igual que para el resto de los experimentos, se analizaron por FESEM (**Figuras 4.90 y 4.91**) para identificar las especies cristalinas y amorfas.

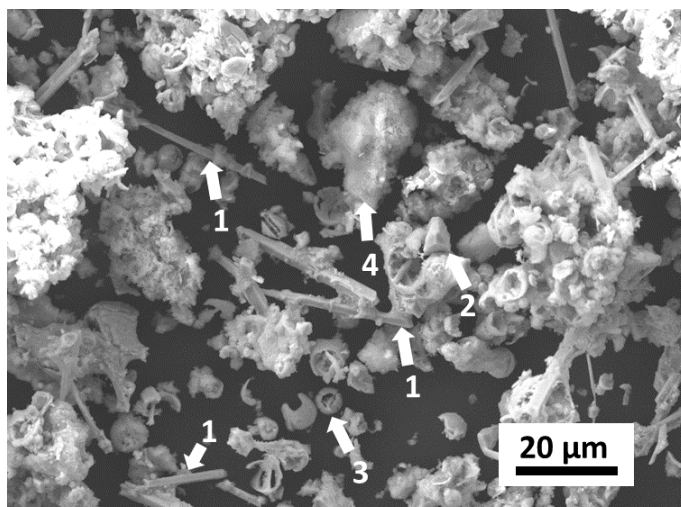


Figura 4.90. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 5 con el ánodo AC3. 1 SnO_2 ; 2 PbSO_4 ; 3 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 4 BaSO_4 .

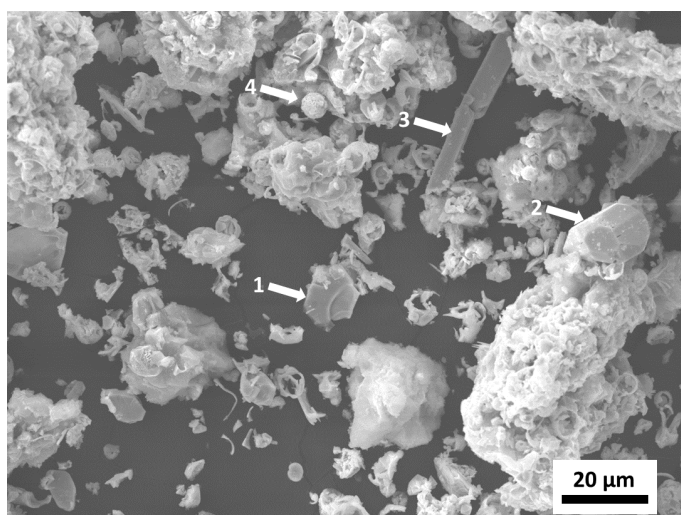


Figura 4.91. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 5 con el ánodo DA6. 1 $\text{Cu}_3\text{NiSbO}_6$; 2 PbSO_4 ; 3 SnO_2 ; 4 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$.

Los compuestos identificados mediante FESEM en el lodo generado en el proceso con el ánodo AC3 coinciden con los determinados mediante DRX. Por otro lado, en el análisis por FESEM del lodo generado en el proceso con el ánodo DA6 se observó la presencia de Kupferglimmer, con Sn sustituyendo parcialmente en algunos casos al Sb. Por lo tanto, un aumento en el contenido en Sb en los ánodos genera, además de un mayor contenido de Sb en los lodos, una mayor variedad de especies derivadas del Sb.

4.4.6. Experimento 6: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA7

El experimento 6 tuvo una duración de 16 días para el electrorrefino del ánodo comercial AC1 y 19 días para el ánodo dopado DA7. La EC del proceso fue de 99.2 % y 98.8 % para los experimentos con AC1 y DA7. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.41**.

Tabla 4.41. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 6. Concentraciones de H_2SO_4 y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP-OES

Compuesto	Concentración g/L
H_2SO_4	170.22
Cu	47.26
Ni	13.88
As	9.12
Sb	0.18
Bi	0.14
Sn	0.001

4.4.6.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 6

La disolución de Ni (**Figura 4.92**) del ánodo AC1 (929 ppm de Ni en el ánodo) hacia el electrolito mostró un comportamiento similar a los anteriores experimentos realizados con un ánodo comercial, cuyo reparto fue del 98 % hacia el electrolito. Por otro lado, la disolución de Ni del ánodo DA7 (Ni en el nivel de baja concentración, 2935 ppm) mostró un comportamiento similar a los experimentos 1, 2 y 5 que emplearon también ánodos dopados al nivel de baja concentración, con un reparto del 90 % del Ni hacia el electrolito.

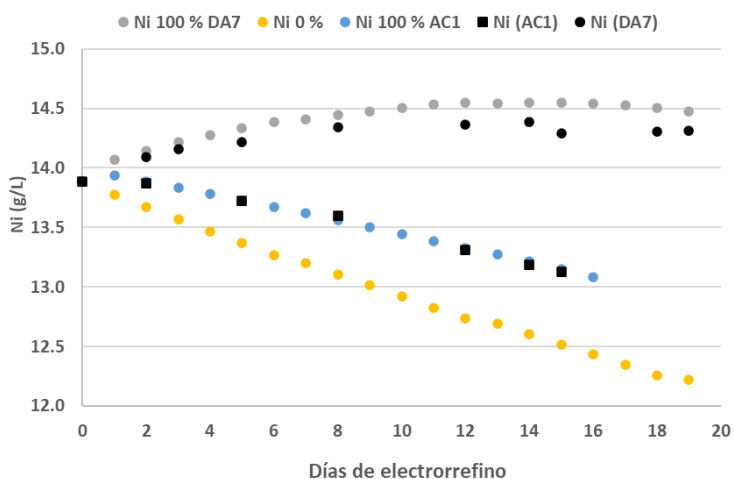


Figura 4.92. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 6.

En este caso, al igual que lo ocurrido en el experimento 5, la disolución de Sn (Figura 4.93) en AC1 (Sn con una concentración de 113 ppm en el ánodo) y en DA7 (Sn en el nivel de alta concentración, 690 ppm) hacia el electrolito fue inferior al 1 %, indicando con ello su transferencia casi completa hacia el lodo anódico.

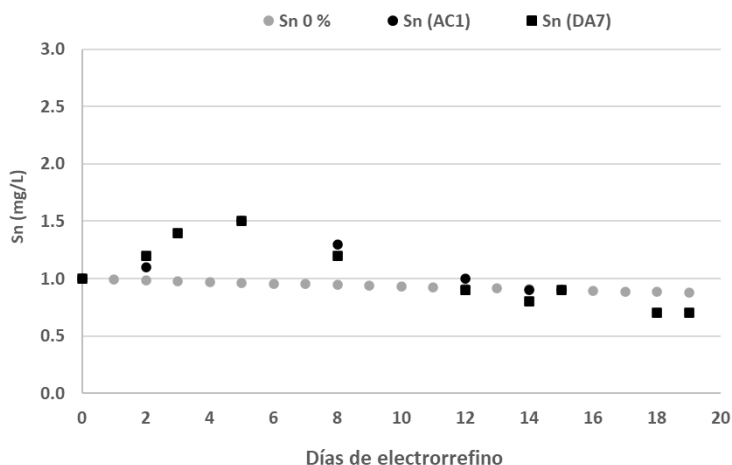


Figura 4.93. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 6.

La disolución de Sb hacia el electrolito (Figura 4.94) del ánodo AC1 (194 ppm de Sb en el ánodo) durante su electrorrefino tuvo un valor promedio del 55 %. En cambio, la disolución de Sb del ánodo DA7 (Sb en el nivel de dopado a concentración baja, 477 ppm) correspondió a un valor promedio del 39 %. Este

reparto hacia el electrolito del ánodo DA7 se encuentra en el rango observado con ánodos que contenían una concentración de Sb en el nivel de baja concentración, por lo que el aumento de concentración de Sn en el ánodo no afectó a la disolución del Sb hacia el electrolito.

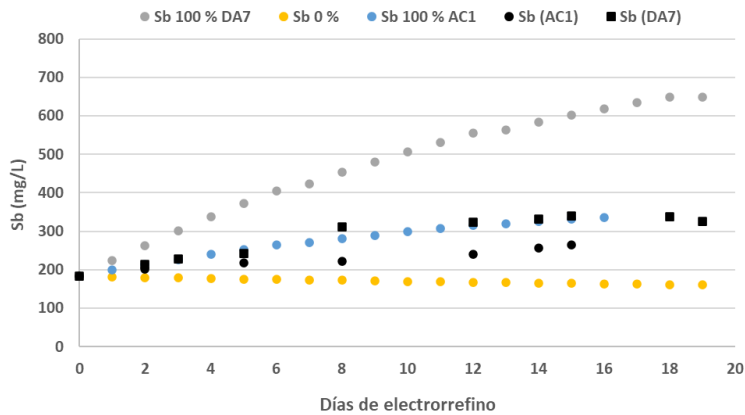


Figura 4.94. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 6.

El contenido en As en el electrolito (**Figura 4.95**) en los experimentos con el ánodo comercial AC1 (861 ppm As) y el ánodo dopado DA7 (831 ppm As) comenzó con una concentración de 9.1 g/L, y terminó con 8.6 g/L en el ánodo comercial AC1 y 8.4 g/L en el ánodo dopado DA7. Esto provocó un reparto similar en ambos casos, del 62 % de promedio para el experimento con el ánodo comercial, y del 60 % de promedio para el experimento con el ánodo dopado.

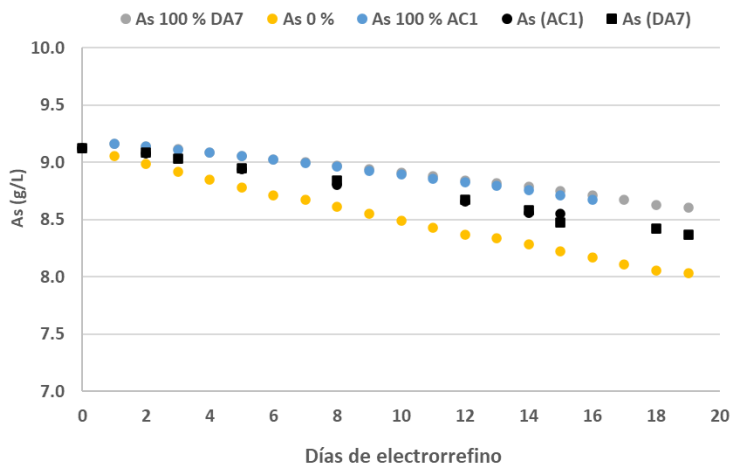


Figura 4.95. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 6.

La evolución del contenido de Bi en el electrolito (**Figura 4.96**) del experimento con el ánodo comercial AC1 y del experimento con el ánodo dopado DA7 fue similar, con un reparto promedio hacia el electrolito del 30 % y 29 %, respectivamente. Esto supuso que la concentración inicial de Bi 140 mg/L se incrementó hasta 242 mg/L en el experimento con el ánodo comercial AC1, y hasta 293 mg/L con el ánodo dopado DA7.

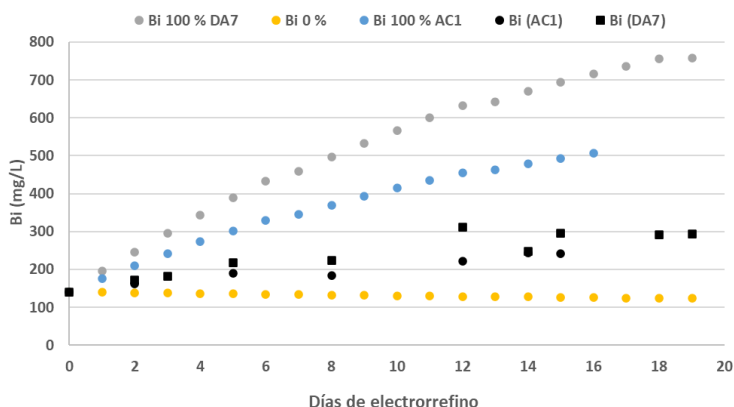


Figura 4.96. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 6.

Respecto al contenido al Cu en el electrolito (**Figura 4.97**), en los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA7, se observaron comportamientos diferentes. En el experimento con el ánodo comercial AC1, el Cu se incrementó desde 47.3 g/L hasta los 49.1 g/L, mientras que con el ánodo dopado DA7 lo hizo hasta los 52.1 g/L. Como ha ocurrido en el experimento anterior, una subida en el contenido de oxígeno en el ánodo dopado (1545 ppm en AC1 frente a 2134 ppm en DA7), provocó un aumento de la disolución química de Cu en el ánodo dopado respecto al ánodo comercial.

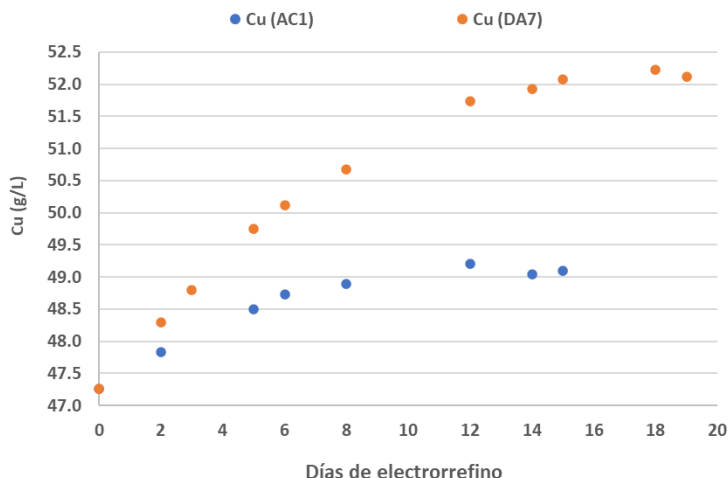


Figura 4.97. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 6.

4.4.6.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 6

Ambos lodos anódicos fueron recogidos mediante la filtración del electrolito una vez transcurrido el proceso de electrorrefino, y analizados mediante FRX (**Tabla 4.42**).

En los análisis realizados por FRX de los lodos generados en el proceso de electrorrefino del experimento 6, se observaron cambios en la concentración de los elementos dopados, principalmente en la distribución de impurezas en el contenido de Cu, Ni, Pb y Sn. La presencia de un mayor contenido de Cu en el ánodo comercial AC1 se debe a la presencia de pequeñas esferas de Cu puro.

Esto se debe a que, en algunos cátodos generados, en la esquina del perfil del plástico se depositó Cu, cayendo al lodo anódico (**Figura 4.98**). Las esferas de mayor tamaño se retiraron manualmente, pero no fue posible retirar las más pequeñas.

Tabla 4.42. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 6 con los ánodos AC1 y DA7

Elemento	Exp.6–Lodo AC1	Exp.6–Lodo DA7
	%	%
Ag	5.23	4.71
As	7.54	9.11
Au	0.32	0.37
Ba	4.76	2.93
Bi	2.50	1.90
Cu	30.44	22.24
Ni	0.50	1.11
Pb	7.13	10.36
S	4.87	3.58
Sb	2.08	3.29
Se	8.08	6.05
Sn	0.51	9.90
Te	0.77	0.59
O	23.85	22.29



Figura 4.98. Cátodos de Cu generados en el proceso durante el experimento 6. Presencia de Cu depositado en las esquinas inferiores del plástico aislador.

El porcentaje de Ni en el lodo generado con el ánodo AC1 es el característico de los ánodos comerciales, con un valor inferior al 1 %. En cambio, el porcentaje de Ni en el lodo anódico para el ánodo DA7, al igual que ocurre con los experimentos donde se utilizaron ánodos con un contenido en Ni en el nivel bajo de concentración, correspondió a un valor entre un 1 y un 2 %.

El porcentaje de Sn en el lodo generado en el ánodo AC1 se encontró dentro del rango de concentraciones de Sn en el lodo anódico generado con ánodos comerciales. En cambio, en el contenido de Sn en el lodo generado con el ánodo DA6, primer ánodo analizado hasta ahora con un contenido en el nivel alto de concentración, se observó una subida de hasta un 10 %. Esto indicó que, al aumentar la concentración de Sn en el ánodo, se incrementó su contenido en el lodo anódico.

El porcentaje de Sb en el lodo generado con el ánodo AC1 se encontró en valores típicos de ánodos comerciales, mientras que en el caso del ánodo DA7, su valor fue mayor al AC1, pero dentro del rango de concentraciones observadas con los ánodos estudiados con Sb en el nivel de concentración baja. La cantidad de lodo generada, una vez descontado el contenido en BaSO₄, fue de 4.54 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC1, mientras que para el caso de DA7, el valor fue de 5.28 g lodo/kg de ánodo disuelto.

Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.99** y **Figura 4.100**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.43**), y mediante FESEM para la caracterización de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.101** y **4.102**).

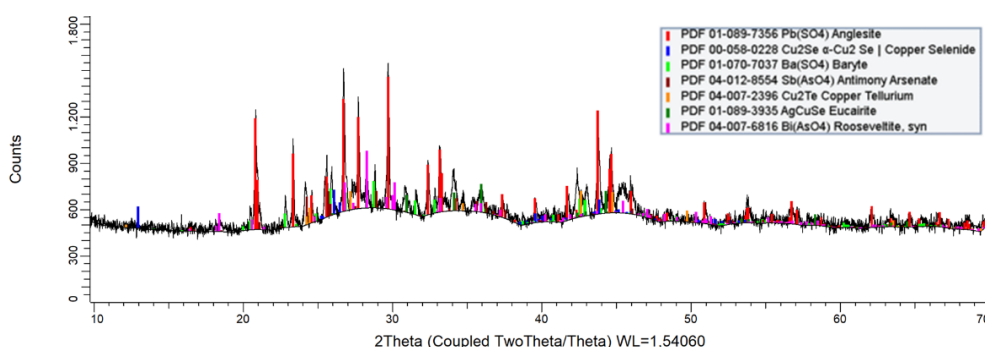


Figura 4.99. Difractograma del lodo generado en el experimento 6 del ánodo AC1.

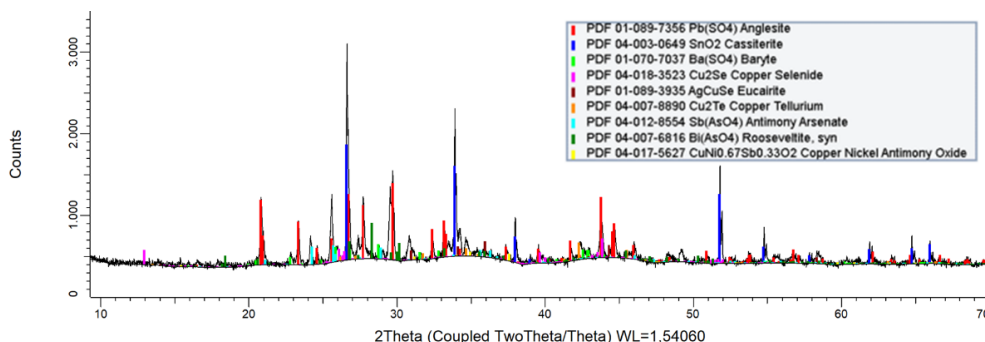


Figura 4.100. Difractograma del lodo generado en el experimento 6 del ánodo DA7.

Tabla 4.43. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA7 mediante DRX, correspondientes al experimento 6

Compuestos	Exp.6–Lodo AC1	Exp.6–Lodo DA7
	%	%
PbSO ₄	42.2	30.0
BaSO ₄	12.6	8.1
BiAsO ₄	11.8	8.9
Cu ₂ Se	9.9	15.4
SbAsO ₄	9.4	7.4
AgCuSe	8.1	5.4
Cu ₂ Te	6.0	3.9
SnO ₂	-	18.6
CuNi _{0.67} Sb _{0.33} O ₆	-	2.2
<i>Cristalinidad</i>	58.4	70.3

El análisis mediante DRX identificó las mismas especies en ambos lodos anódicos, a excepción del SnO₂ y Kupferglimmer, que solo se encontraron en el experimento con el ánodo dopado DA7. Como ha ocurrido con el resto de los experimentos analizados previamente, el grado de cristalinidad del lodo generado a partir del ánodo dopado DA7 (70.3 %) es superior al del lodo anódico generado del ánodo comercial AC1 (58.4 %). Todas las especies encontradas mediante DRX se identificaron también mediante FESEM.

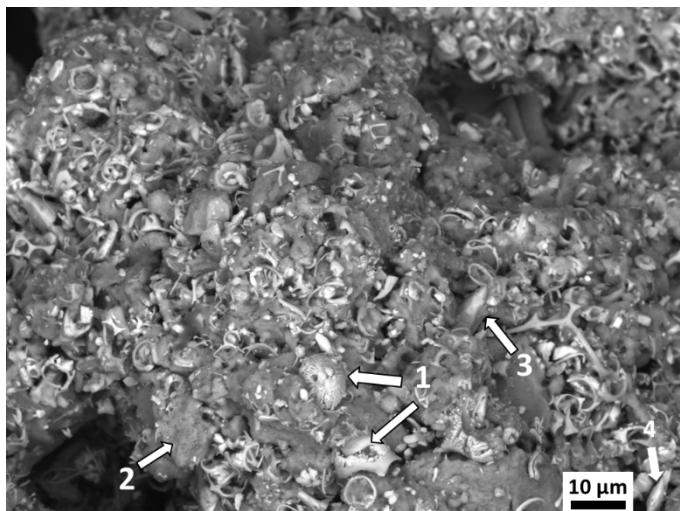


Figura 4.101. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 6 con el ánodo AC1. 1 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 2 BaSO_4 ; 3 PbSO_4 ; 4 SbAsO_4 .

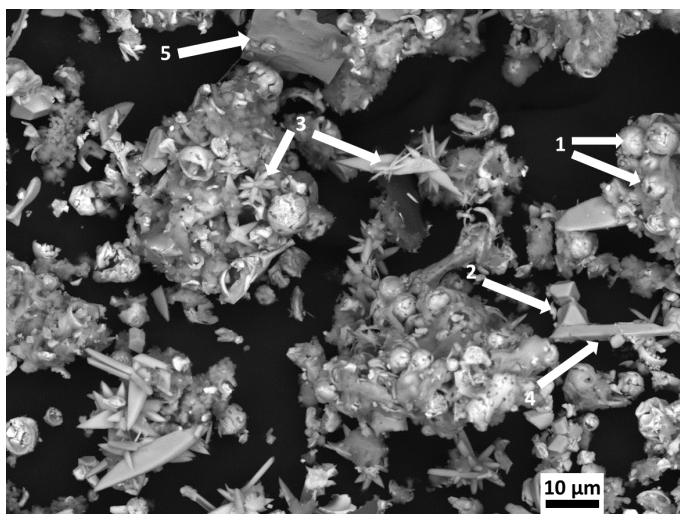


Figura 4.102. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 6 con el ánodo DA7. 1 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 2 PbSO_4 ; 3 SbAsO_4 ; 4 SnO_2 ; 5 BaSO_4 .

4.4.7. Experimento 7: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA8

El experimento 7 duró 12 días para el caso del ánodo comercial AC1 con una EC del 97.2 % y 18 días para el caso del ánodo dopado DA8 con una EC del 98.8 %. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.44**.

Tabla 4.44. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 7. Concentraciones de H₂SO₄ y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES

Compuesto	Concentración g/L
H ₂ SO ₄	166.11
Cu	47.60
Ni	11.64
As	7.40
Sb	0.21
Bi	0.20
Sn	0.0014

4.4.7.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 7

La disolución de Ni del ánodo AC1 (929 ppm Ni en el ánodo) hacia el electrolito (**Figura 4.103**) mostró un comportamiento similar a los anteriores experimentos realizados con ánodos comerciales, cuyo reparto fue de un promedio del 98 % hacia el electrolito. Por otro lado, la disolución de Ni del ánodo DA8 (Ni dopado en el nivel de baja concentración, 2868 ppm) mostró un comportamiento similar a los experimentos 1, 2, 5 y 6 con un reparto promedio del 88 % del Ni hacia el electrolito.

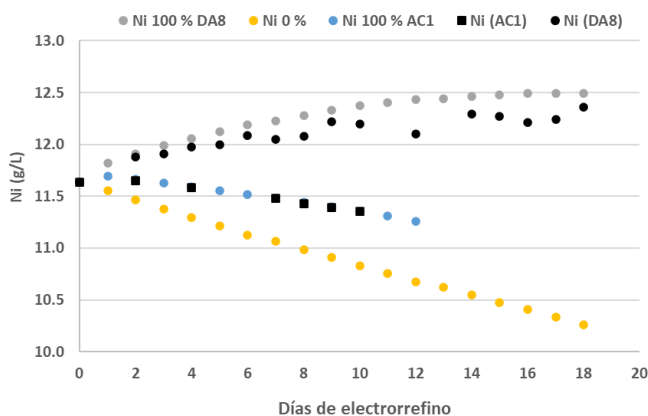


Figura 4.103. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 7.

Al igual que ocurre con el resto de los experimentos, la disolución de Sn (**Figura 4.104**) en AC1 (113 ppm Sn en el ánodo) y en DA8 (Sn en el nivel de alta concentración, 748 ppm) hacia el electrolito fue cercana al 0 %, lo que conlleva a su transferencia hacia el lodo anódico.

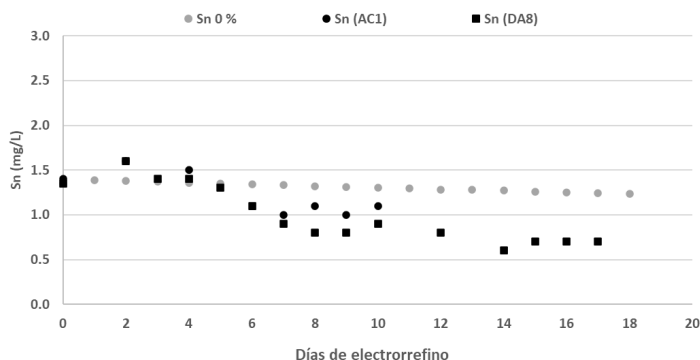


Figura 4.104. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 7.

La disolución de Sb (**Figura 4.105**), del ánodo AC1 (194 ppm Sb en el ánodo) hacia el electrolito correspondió a un reparto promedio del 61 % del contenido de Sb hacia el electrolito, similar a lo observado con los ánodos comerciales. En cambio, la disolución de Sb del ánodo DA8 (Sb dopado en el nivel de concentración baja, 520 ppm) representó un reparto promedio del 42 % hacia el electrolito. Este valor obtenido para el electrorrefino del ánodo DA8 se encuentra en el rango observado para ánodos que contenían Sb en el nivel de baja concentración. El resultado muestra que un nivel alto de Sn en el ánodo no afectó a la disolución del Sb hacia el electrolito.

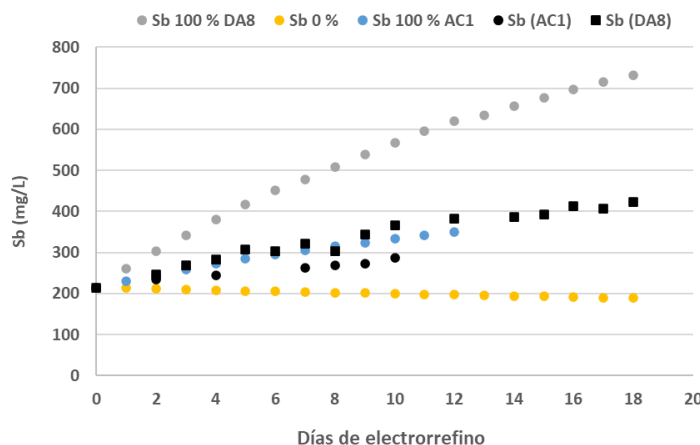


Figura 4.105. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 7.

El contenido en As en el electrolito de los experimentos con el ánodo comercial AC1 (861 ppm As) y el ánodo dopado DA8 (758 ppm As) (**Figura 4.106**) comenzó con una concentración de 7.4 g/L, y terminó con 7.2 g/L en el ánodo comercial AC1 y 6.9 g/L en el ánodo dopado DA8. Esto provocó un reparto promedio similar en ambos casos, del 61 % con el ánodo comercial, y del 60 % con el ánodo dopado DA8. La evolución del contenido de Bi en el electrolito (**Figura 4.107**) del experimento con el ánodo comercial AC1 y con el ánodo dopado DA8 correspondió a un reparto hacia el electrolito del mismo orden, con un promedio del 32 % y 27 %, respectivamente. La concentración inicial de Bi 200 mg/L en el electrolito se incrementó hasta 287 mg/L en el experimento con el ánodo comercial AC1, y hasta 381 mg/L con el ánodo dopado DA8.

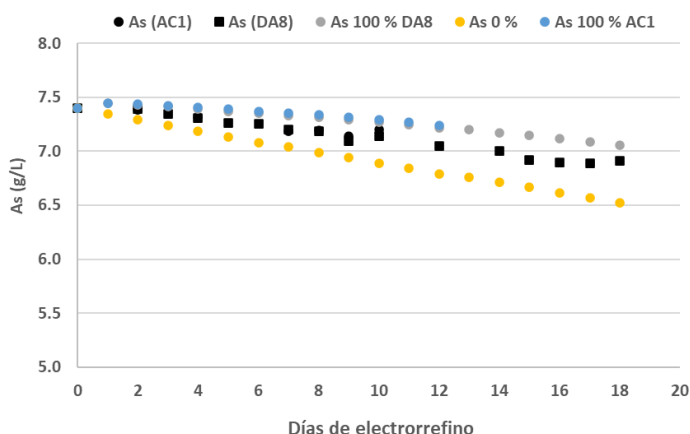


Figura 4.106. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 7.

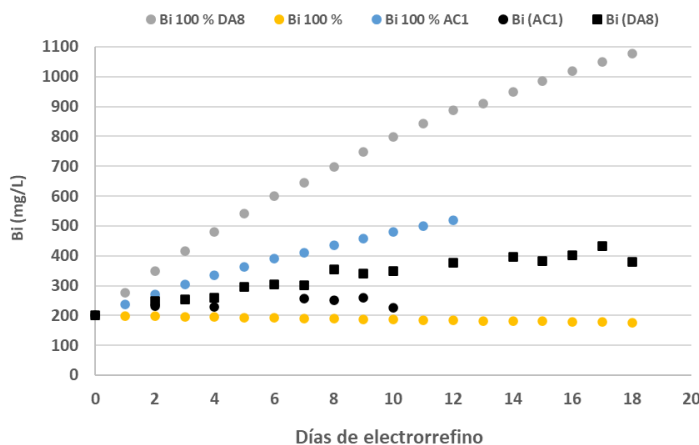


Figura 4.107. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 7.

En relación con el contenido de Cu en el electrolito (**Figura 4.108**), en los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA8, se observaron comportamientos diferentes durante el electrorrefino. En el experimento con el ánodo comercial AC1, el Cu varió desde 47.6 g/L hasta los 49.5 g/L, mientras que para el ánodo dopado DA8 se alcanzaron los 48.5 g/L. En este caso, el contenido en oxígeno en ambos ánodos es similar (1545 ppm en AC1, 1466 ppm en DA8). Al contener el ánodo dopado DA8 un mayor contenido en impurezas captoras de oxígeno, como Ni y Sn, se produce una disminución de la disolución química de Cu en el ánodo dopado respecto al ánodo comercial.

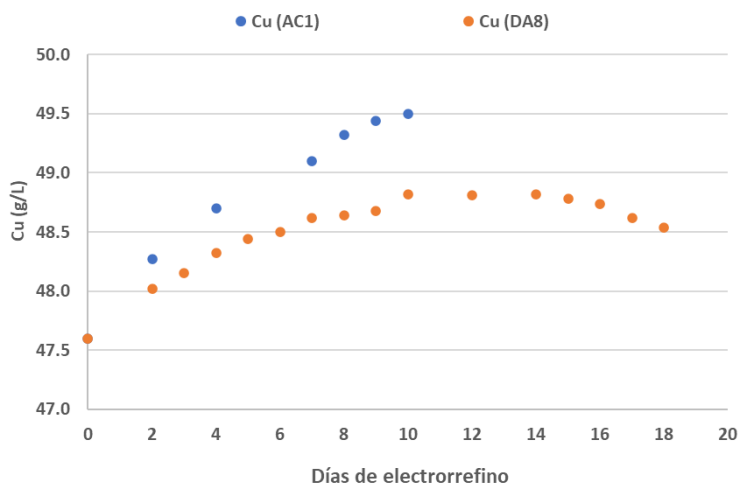


Figura 4.108. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 7.

4.4.7.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 7

Ambos lodos anódicos fueron recogidos mediante la filtración del electrolito una vez transcurrido el proceso de electrorrefino. Estos lodos fueron analizados mediante FRX (**Tabla 4.45**).

Tabla 4.45. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 7 con los ánodos AC1 y DA8

Elemento	Exp.7–Lodo AC1 %	Exp.7–Lodo DA8 %
Ag	4.03	3.97
As	5.82	4.28
Au	0.26	0.37
Ba	6.72	0.64
Bi	1.86	3.22
Cu	30.61	18.91
Ni	0.84	2.23
Pb	5.80	15.03
S	7.37	7.29
Sb	1.32	3.61
Se	6.46	5.48
Sn	0.28	7.58
Te	0.67	0.47
O	26.38	25.10

En los análisis realizados por FRX a los lodos generados en el proceso de electrorrefino del experimento 7 se encontraron diferencias en la concentración de los elementos dopados. Se observó un cambio en la distribución de impurezas en el contenido de Bi, Cu, Ni, Pb, Sb y Sn. Al igual que ha ocurrido en el anterior experimento, se observaron pequeñas partículas esféricas de Cu en el lodo del ánodo comercial.

El porcentaje de Ni en el lodo generado con el ánodo AC1 es característico de los ánodos comerciales, con un valor inferior al 1 %. En cambio, el porcentaje de Ni en el lodo anódico para el ánodo DA8, al igual que ocurre con los experimentos donde se utilizaron ánodos con un contenido en Ni en el nivel bajo de concentración, se obtuvo un valor entre un 1–2 % de Ni en el lodo anódico generado en el proceso de electrorrefino.

El porcentaje de Sn en el lodo generado en el ánodo AC1 se encontró dentro del rango de concentraciones de Sn en el lodo anódico generado con ánodos comerciales. En cambio, para el contenido de Sn en el lodo generado con el

ánodo DA8, ánodo con las mismas características que el experimento 6, con un contenido en el nivel alto de concentración, se observó una subida de hasta un 8 %. Esto indicó que, al igual que el experimento anterior, el aumento de la concentración de Sn en el ánodo, resulta en un incremento de su contenido en el lodo anódico.

El porcentaje de Sb en el lodo generado con el ánodo AC1 se encontró en valores típicos de ánodos comerciales, mientras que en el caso del ánodo DA8, su valor fue mayor al AC1, pero dentro del rango de concentraciones observadas con los ánodos estudiados con Sb en el nivel de concentración baja. Esto indica que la subida de Sn no afectó a la cantidad total de Sb que se transfiere al lodo anódico.

Descontado del cálculo el contenido de BaSO_4 en el lodo, la cantidad de lodo generada fue de 3.00 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC1, mientras que para el caso de DA8, el valor fue de 5.39 g lodo/kg de ánodo disuelto. Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.109** y **Figura 4.110**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.46**), y mediante FESEM para la caracterización de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.111** y **4.112**).

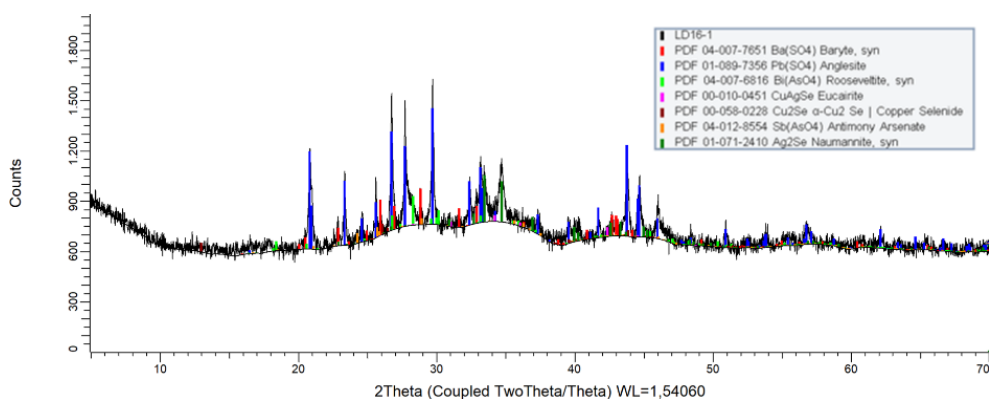


Figura 4.109. Difractograma del lodo generado en el experimento 7 del ánodo AC1.

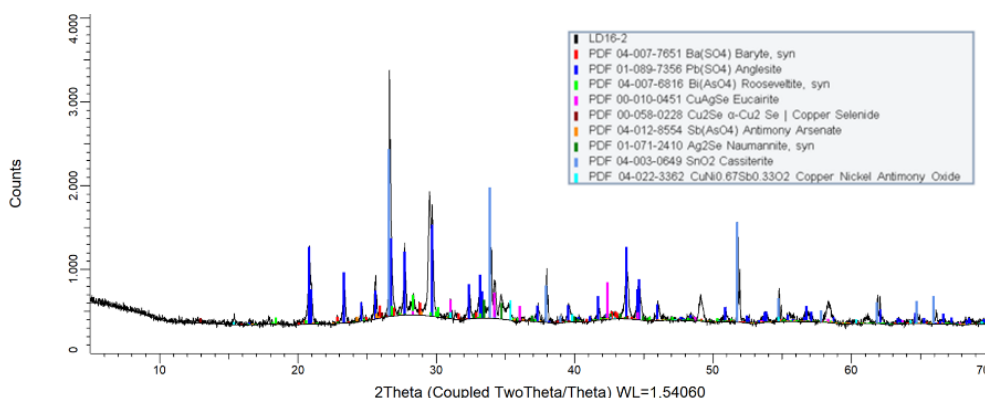


Figura 4.110. Difractograma del lodo generado en el experimento 7 del ánodo DA8.

Tabla 4.46. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA8 mediante DRX, correspondientes al experimento 7

Compuestos	Exp.7–Lodo AC1	Exp.7–Lodo DA8
	%	%
PbSO ₄	41.4	35.4
BaSO ₄	18.7	6.9
Ag ₂ Se	13.5	5.6
CuAgSe	12.8	11.6
BiAsO ₄	6.7	4.9
SbAsO ₄	3.9	2.1
Cu ₂ Se	3.0	1.6
CuNi _{0.67} Sb _{0.33} O ₂	-	5.0
SnO ₂	-	26.8
<i>Cristalinidad</i>	54.0	70.5

Los resultados generados mediante DRX de los lodos anódicos del proceso de electrorrefino mostraron diferentes compuestos cristalinos. Ambos lodos contenían especies características, como PbSO₄, BaSO₄, Ag₂Se, CuAgSe, BiAsO₄, SbAsO₄ y Cu₂Se.

En el lodo generado del ánodo dopado DA8, se apreció una serie de compuestos no detectados en el ánodo comercial, como lo son el Kupferglimmer y el SnO₂.

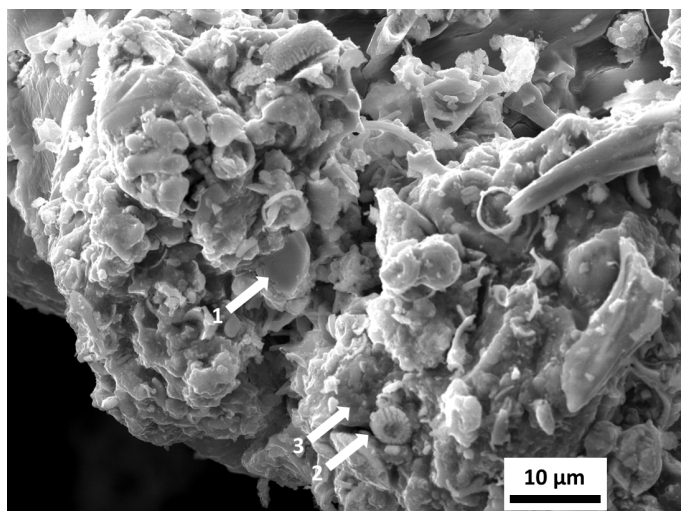


Figura 4.111. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 7 con el ánodo AC1. 1 PbSO_4 ; 2 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 3 BaSO_4 .

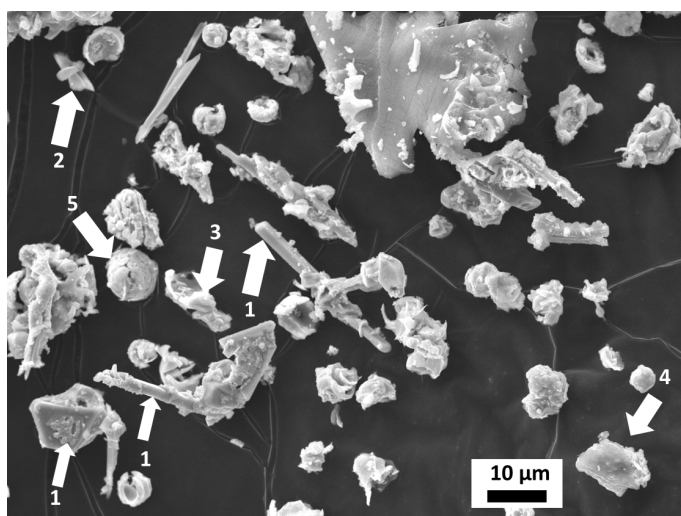


Figura 4.112. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 7 con el ánodo DA8. 1 SnO_2 ; 2 $\text{SnO}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$; 3 PbSO_4 ; 4 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$; 5 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$.

Mediante el uso de FESEM, se identificó una especie no vista en los anteriores experimentos, que se correspondió a una interacción de SnO_2 con Sb_2O_5 . Este compuesto pudo generarse en el moldeo, al igual que ocurre con el Kupferglimmer, resultado de la reacción de Cu_2O , Sb_2O_5 , NiO y SnO_2 .

4.4.8. Experimento 8: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA9

El experimento 8 tuvo una duración de 16 días para el caso del AC1 y 18 días para el caso del DA9. La EC del proceso fue de 99.1 % y 98.6 % para los experimentos con AC1 y DA9. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.47**.

Tabla 4.47. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 8. Concentraciones de H₂SO₄ y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES

Compuesto	Concentración g/L
H ₂ SO ₄	168.68
Cu	44.06
Ni	11.85
As	7.64
Sb	0.19
Bi	0.14
Sn	0.0010

4.4.8.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 8

La disolución de Ni (**Figura 4.113**) del ánodo AC1 (con una concentración de 929 ppm Ni en el ánodo) hacia el electrolito mostró un comportamiento similar a los anteriores experimentos realizados con un ánodo comercial, cuyo reparto fue de un promedio del 99 % hacia el electrolito.

Por otro lado, la disolución de Ni del ánodo DA9 (Ni en el nivel de dopado a baja concentración, 2721 ppm) mostró un comportamiento similar a los experimentos 1, 2, 5 y 7, con un reparto hacia el electrolito de un valor promedio del 90 %, dentro del rango del 88–91 % obtenido en experimentos anteriores para el dopado a baja concentración de Ni.

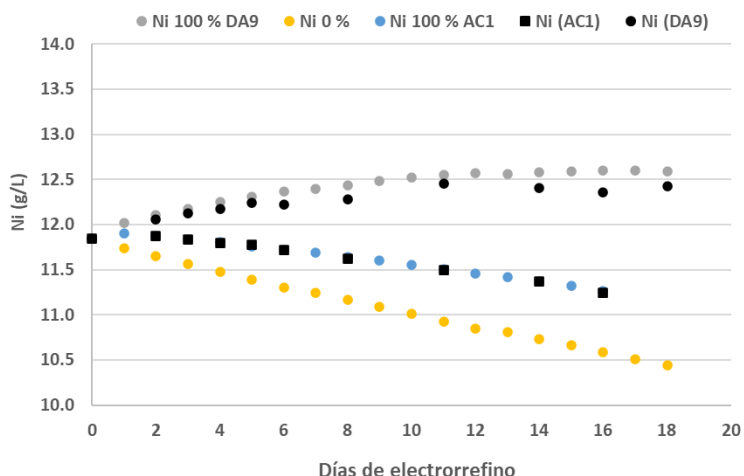


Figura 4.113. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 8.

Al igual que ocurre con el resto de los experimentos anteriores, la disolución de Sn (**Figura 4.114**) del ánodo AC1 (Sn con una concentración de 113 ppm en el ánodo) y del ánodo DA9 (Sn en el nivel de alta concentración, 744 ppm) hacia el electrolito, fue cercana al 0 %, lo que conlleva a su transferencia hacia el lodo anódico.

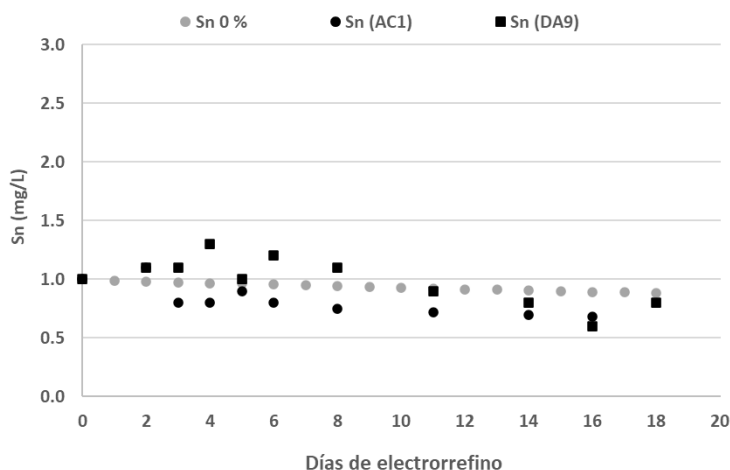


Figura 4.114. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 8.

La disolución de Sb (**Figura 4.115**), del ánodo AC1 (Sb con una concentración de 194 ppm en el ánodo) con promedio del 55 % hacia el electrolito. En

cambio, la disolución de Sb del ánodo DA9 (Sb en el nivel de concentración alta, 709 ppm) correspondió a un valor promedio del 31 % hacia el electrolito.

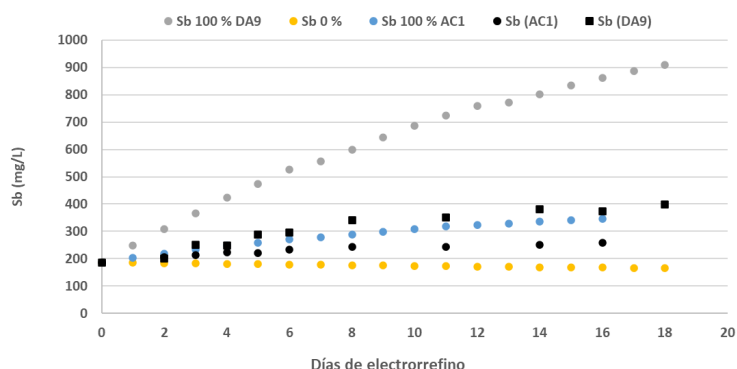


Figura 4.115. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 8.

El contenido en As (**Figura 4.116**) en el electrolito en los experimentos con el ánodo comercial AC1 (861 ppm As) y el ánodo dopado DA9 (617 ppm As) comenzó con una concentración de 7.6 g/L, disminuyendo a 7.2 g/L para el ánodo comercial AC1 y 7.0 g/L para el ánodo dopado DA9. Esto representó un reparto del 60 % en ambos casos.

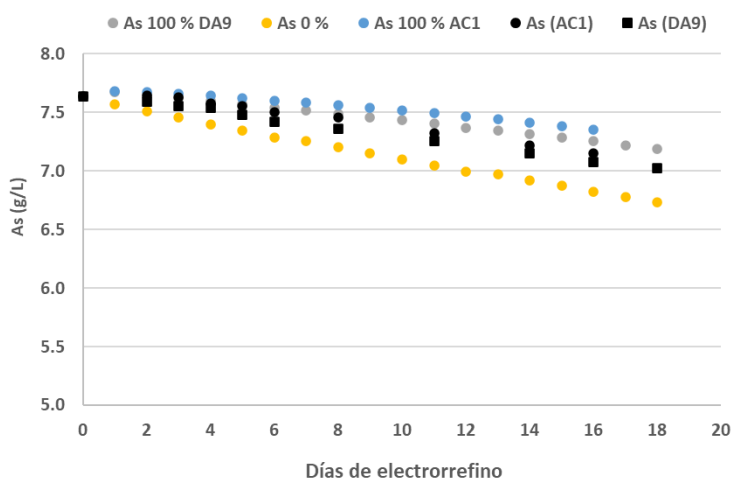


Figura 4.116. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 8.

La evolución de la concentración de Bi (**Figura 4.117**) en el electrolito del experimento con el ánodo comercial AC1 y del experimento con el ánodo dopado DA9 fue distinta, con repartos hacia el electrolito del 27 % y 22 %, respectivamente. La concentración inicial de Bi 142 mg/L se incrementó hasta

265 mg/L en el experimento con el ánodo comercial AC1, y hasta 264 mg/L con el ánodo dopado DA9.

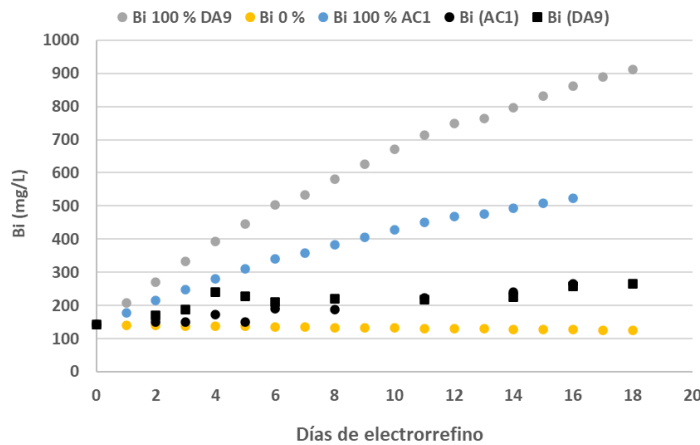


Figura 4.117. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 8.

Respecto al contenido al Cu en el electrolito (**Figura 4.118**), en los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA9, se observaron comportamientos diferentes. En el experimento con el ánodo comercial AC1, el Cu varió desde 44.1 g/L hasta los 46.1 g/L, y en el ánodo dopado DA9, aumentó hasta los 50.6 g/L. En este caso, el contenido en oxígeno es diferente en ambos ánodos (1545 ppm en AC1 frente a 2203 ppm en DA9). Esta subida en el contenido en oxígeno del ánodo dopado fue responsable del aumento en la disolución química del Cu respecto al ánodo comercial AC1.

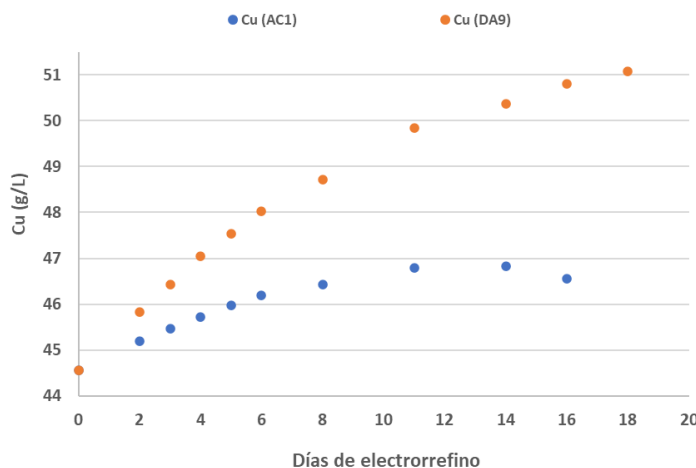


Figura 4.118. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 8.

4.4.8.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 8

Ambos lodos anódicos fueron recogidos mediante la filtración del electrolito una vez transcurrido el proceso de electrorrefino y analizados mediante FRX (Tabla 4.48).

Tabla 4.48. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 8 con los ánodos AC1 y DA9

Elemento	Exp.8–Lodo AC1 %	Exp.8–Lodo DA9 %
Ag	5.25	3.11
As	8.14	3.10
Au	0.34	0.33
Ba	4.14	0.98
Bi	1.37	2.99
Cu	22.51	21.93
Ni	0.61	1.94
Pb	8.18	13.23
S	8.76	5.69
Sb	1.43	5.43
Se	7.70	7.16
Sn	0.30	6.79
Te	0.88	0.89
O	29.04	24.08

En los análisis realizados por FRX de los lodos generados en el proceso de electrorrefino del experimento 8, se observaron cambios en la concentración de As, Bi, Pb, Sb y Sn. El porcentaje de Ni en el lodo generado con el ánodo AC1 es característico de los ánodos comerciales, con un valor inferior al 1 %. En cambio, el porcentaje de Ni en el lodo anódico para el ánodo DA9, al igual que ocurre con los experimentos con ánodos dopados en Ni en el nivel bajo de concentración, correspondió a un valor entre un 1 y un 2 %. Por lo tanto, el aumento en la concentración de Sn y Sb en el ánodo, ambos dopados a un nivel de concentración alta, no provocó un aumento de la concentración de Ni en el lodo anódico.

El porcentaje de Sn en el lodo generado en el ánodo AC1 se encontró dentro del rango de concentraciones de Sn en el lodo anódico generado con ánodos comerciales. En cambio, el contenido de Sn en el lodo generado con el ánodo DA9 aumentó hasta un 7 %, un comportamiento similar al observado en el experimento 6, que también empleó un ánodo dopado en Sn a un nivel alto de concentración. Esto indica que, al igual que el experimento anterior, un

aumento en la concentración de Sn del ánodo, produce un incremento de su contenido en el lodo anódico.

El porcentaje de Sb en el lodo generado con el ánodo AC1 se encontró en valores típicos de ánodos comerciales, mientras que en el caso del ánodo DA9, su valor fue mayor al AC1, alcanzando hasta un 5.4 %. Este aumento en el porcentaje de Sb indicó la misma tendencia observada en el experimento 5, que empleó un ánodo dopado en el nivel alto de concentración de Sb.

Eliminando del cálculo el contenido de BaSO_4 del lodo, la cantidad generada fue de 3.90 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC1, mientras que para DA9, el valor fue de 7.17 g lodo/kg de ánodo disuelto. Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.119** y **Figura 4.120**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.49**), y mediante FESEM para la caracterización de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.121 y 4.122**).

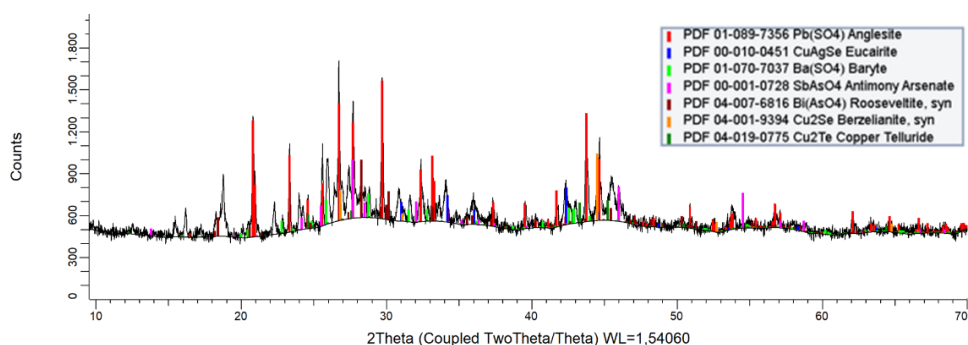


Figura 4.119. Difractograma del lodo generado en el experimento 8 del ánodo AC1.

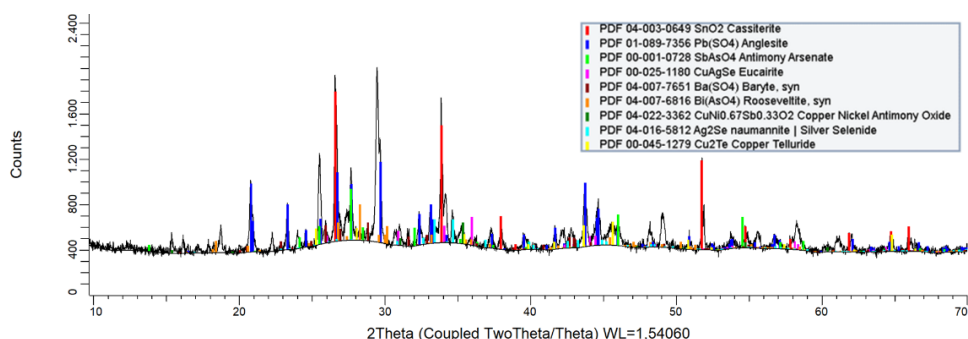


Figura 4.120. Difractograma del lodo generado en el experimento 8 del ánodo DA9.

Tabla 4.49. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA9 mediante DRX, correspondientes al experimento 8

Compuestos	Exp.8–Lodo AC1 %	Exp.8–Lodo DA9 %
PbSO ₄	39.3	12.5
SbAsO ₄	18.1	32.6
BiAsO ₄	10.6	3.5
BaSO ₄	10.0	4.0
CuAgSe	9.6	17.8
Cu ₂ Se	8.3	-
Cu ₂ Te	4.2	14.9
SnO ₂	-	9.5
Ag ₂ Se	-	3.1
CuNi _{0.67} Sb _{0.33} O ₂	-	2.1
<i>Cristalinidad</i>	61.8	73.8

Los análisis mediante DRX indicaron que ambos lodos contenían PbSO₄, SbAsO₄, BiAsO₄, BaSO₄, CuAgSe y Cu₂Te. Estos compuestos han estado presentes en la mayoría de los lodos generados durante la experimentación. Las diferencias entre ambos lodos corresponden a Cu₂Se en el caso del lodo generado en el proceso de electrorrefino con el ánodo comercial AC1, y SnO₂, Ag₂Se y Kupferglimmer. Al igual que ha ocurrido con la mayoría de los experimentos, el grado de cristalinidad en el lodo anódico del ánodo dopado DA9 es mayor (73.8 %) que el grado de cristalinidad del lodo anódico generado con el ánodo comercial AC1 (61.8 %).

Por otro lado, el análisis mediante FESEM del lodo generado con el ánodo DA9, junto con el porcentaje de arsenatos presente según los resultados de DRX, mostró una gran cantidad de SbAsO₄. Esto se debe al alto contenido en Sb y al bajo nivel de As (617 ppm) en el ánodo, el más bajo de todos los ánodos estudiados. El efecto de As y Sb ha sido investigado por los efectos negativos que tienen en el proceso de electrorrefino [27,28,34]. En la mayoría de ellos se afirman que en los ánodos con una fracción molar As/(Sb + Bi) inferior a 2, puede generar problemas de contaminación catódica y generación de cortocircuitos, por la formación de arsenatos y antimonatos. En estos experimentos, no se generaron cortocircuitos, aunque sí hubo mucha presencia de SbAsO₄, debido principalmente a que para este ánodo DA9 la fracción molar de As/ (Sb + Bi) igual a 1.

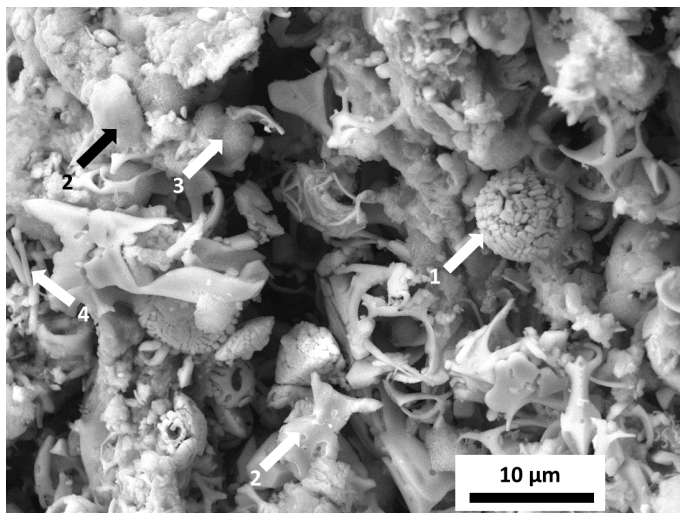


Figura 4.121. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 8 con el ánodo AC1. 1 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 2 PbSO_4 ; 3 BaSO_4 ; 4 SbAsO_4 .

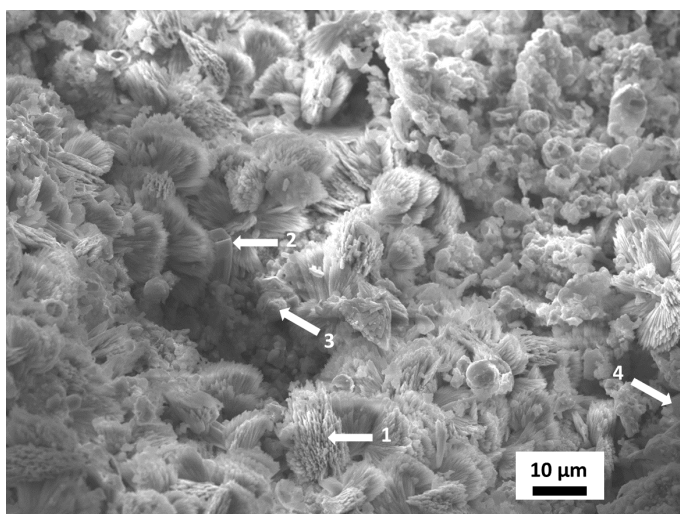


Figura 4.122. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 8 con el ánodo DA9. 1 SbAsO_4 ; 2 SnO_2 ; 3 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 4 PbSO_4 .

Los análisis a partir de las imágenes tomadas por FESEM permitieron identificar en el lodo generado con el ánodo AC1 las mismas especies asignadas en el difractograma de DRX.

4.4.9. Experimento 9: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA12

El experimento 9 tuvo una duración de 16 días para el caso del AC1 y 18 días para el caso del DA12. La EC del proceso fue de 99.1 % y 98.6 % para los experimentos con AC1 y DA12. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.50**.

Tabla 4.50. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 9. Concentraciones de H₂SO₄ y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP-OES

Compuesto	Concentración g/L
H ₂ SO ₄	168.68
Cu	44.06
Ni	11.85
As	7.64
Sb	0.19
Bi	0.14
Sn	0.0010

4.4.9.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 9

La disolución de Ni (**Figura 4.123**) del ánodo AC1 (Ni con una concentración de 929 ppm en el ánodo) mostró un comportamiento similar a los anteriores experimentos realizados con un ánodo comercial, cuyo reparto fue del 99 % hacia el electrolito. Por otro lado, la disolución de Ni del ánodo DA12 (Ni en el nivel de alta concentración, 5172 ppm) mostró un comportamiento similar a los experimentos 3 y 4 realizados con ánodos dopados con Ni a alta concentración, con un reparto promedio de un 82 % de Ni desde el ánodo hacia el electrolito.

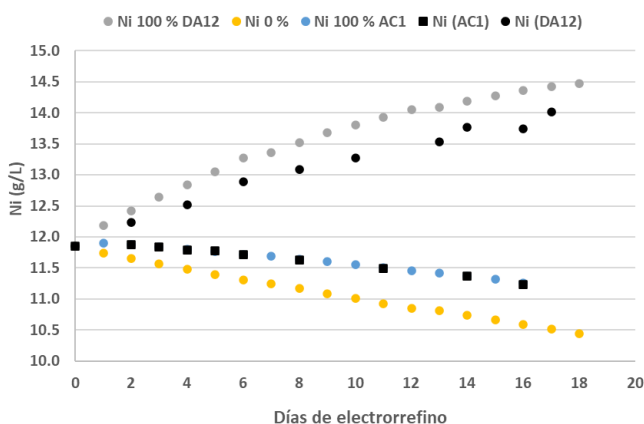


Figura 4.123. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 9.

Al igual que ocurre con el resto de los experimentos, la disolución de Sn (**Figura 4.124**) en AC1 (113 ppm de Sn en el ánodo) y en DA12 (Sn dopado en el nivel de alta concentración, 769 ppm) hacia el electrolito fue cercana al 0 %, indicando su transferencia hacia el lodo anódico.

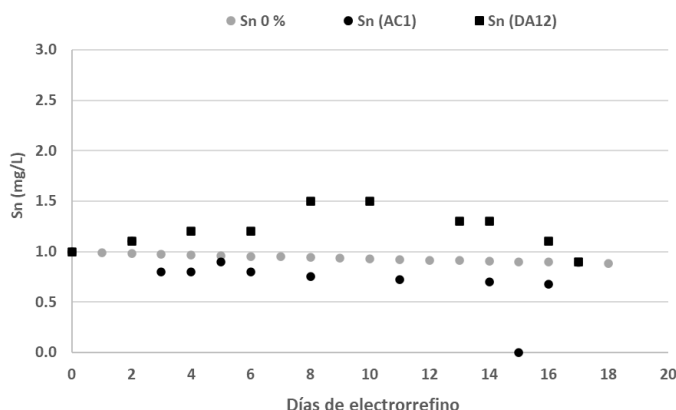


Figura 4.124. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 9.

La disolución de Sb (**Figura 4.125**) del ánodo AC1 (194 ppm de Sb en el ánodo) hacia el electrolito correspondió a un valor promedio del 55 %. En cambio, la disolución de Sb del ánodo DA12 (Sb dopado en el nivel de concentración alta, 930 ppm) estuvo en un valor promedio del 25 % del contenido en Sb hacia el electrolito. Este reparto de Sb hacia el electrolito del ánodo DA12 se encuentra en el rango de repartos observados con ánodos que contenían una concentración de Sb en el nivel de alta concentración, en los experimentos 5 y 8.

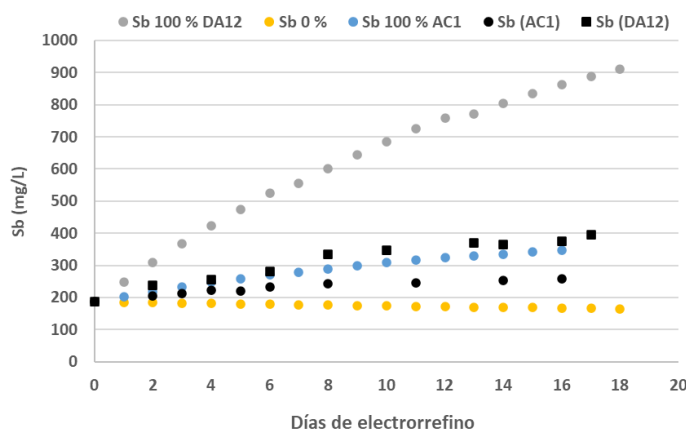


Figura 4.125. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 9.

El contenido en As (**Figura 4.126**) en el electrolito en los experimentos con el ánodo comercial AC1 (861 ppm As) y el ánodo dopado DA12 (684 ppm As) comenzó con una concentración de 7.6 g/L, y terminó con 7.2 g/L para el electrorrefino del ánodo comercial AC1 y 7.1 g/L para el ánodo dopado DA12. Esto representó un reparto del 60 % en el As del ánodo comercial AC1, y un 54 % del ánodo dopado DA12 hacia el electrolito.

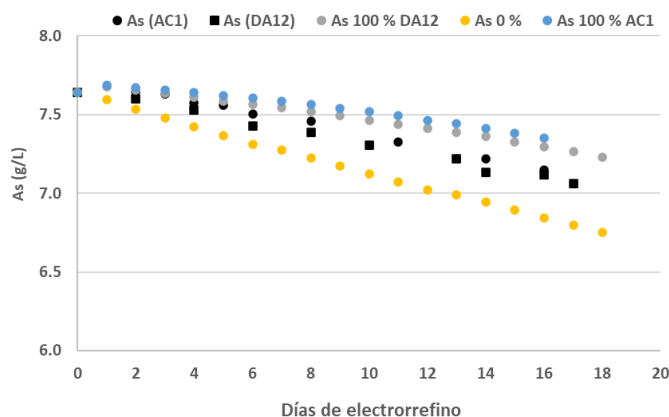


Figura 4.126. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 9.

La evolución del contenido de Bi (**Figura 4.127**) en el electrolito del experimento de electrorrefino de los ánodos comercial AC1 y dopado DA12 tuvo un reparto hacia el electrolito similar, con un promedio del 27 % y 26 %, respectivamente. La concentración inicial de Bi en el electrolito 142 mg/L se incrementó hasta 265 mg/L en el experimento con el ánodo comercial AC1, y hasta 347 mg/L con el ánodo dopado DA12.

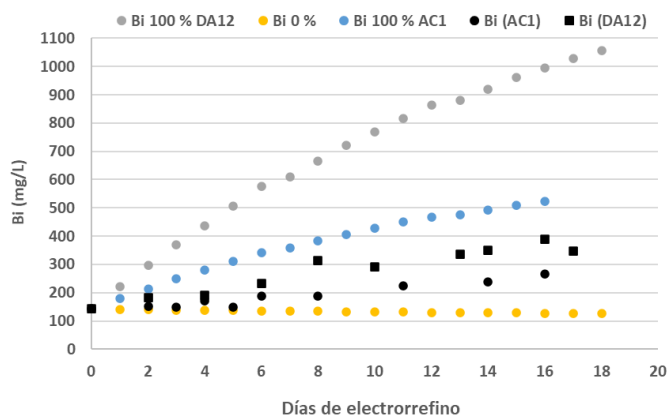


Figura 4.127. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 9.

En relación con el contenido de Cu en el electrolito (**Figura 4.128**), en los experimentos con el ánodo comercial AC1 y el ánodo dopado DA12, se observaron comportamientos similares. En el experimento con el ánodo comercial AC1, el Cu varió desde 44.1 g/L hasta los 46.1 g/L, y en el ánodo dopado DA12, hasta los 46.4 g/L. En este caso, el contenido en oxígeno es diferente en ambos ánodos (1545 ppm en AC1, 2026 ppm en DA9). El incremento en el contenido de impurezas, especialmente en el contenido en Ni, provocó una disolución química similar en ambos ánodos.

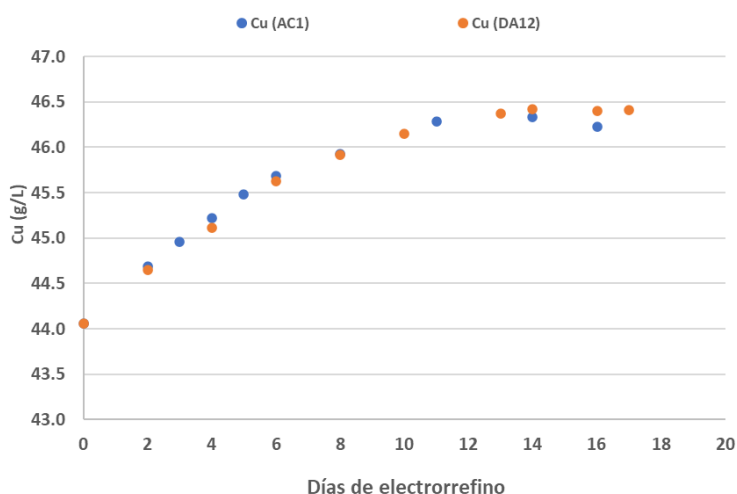


Figura 4.128. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 9.

4.4.9.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 9

Ambos lodos anódicos fueron recogidos mediante la filtración del electrolito una vez finalizado el proceso de electrorrefino. Estos lodos fueron analizados mediante FRX (**Tabla 4.51**).

Tabla 4.51. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el proceso con ánodo AC1 y ánodo DA12, correspondientes al experimento 9

Elemento	Exp.9–Lodo AC1 %	Exp.9–Lodo DA12 %
Ag	5.25	3.91
As	5.14	3.45
Au	0.34	0.24
Ba	5.14	0.63
Bi	1.37	1.80
Cu	23.51	21.97
Ni	0.61	12.15
Pb	7.18	9.25
S	8.76	6.13
Sb	1.43	4.12
Se	7.70	4.46
Sn	0.30	7.64
Te	0.88	0.65
O	28.04	22.35

En los análisis realizados por FRX de los lodos generados en el proceso de electrorrefino del experimento 9 se observaron cambios en la concentración de Ni, Pb, Sb y Sn. El porcentaje de Ni en el lodo generado con el ánodo AC1 fue característico de los ánodos comerciales, con un valor inferior al 1 %. En cambio, el porcentaje de Ni en el lodo anódico para el ánodo DA12, al igual que ocurre con los experimentos donde se utilizaron ánodos con un contenido en Ni en el nivel alto de concentración, correspondió a un valor superior al 10 %.

El porcentaje de Sn en el lodo generado en el ánodo AC1, se encontró dentro del rango de concentraciones de Sn en el lodo anódico generado con ánodos comerciales AC1. En cambio, el porcentaje de Sn en el lodo anódico generado con el ánodo dopado DA12 fue 7.6 %, al igual que ha ocurrido en los experimentos 7 y 8, donde se utilizó para el electrorrefino un ánodo con el nivel de concentración alta de Sn.

El porcentaje de Sb en el lodo generado con el ánodo AC1 se encontró en valores típicos de ánodos comerciales, mientras que en el caso del ánodo DA12, su valor fue mayor al AC1, alcanzando hasta un 4 %. La cantidad de lodo generado, una vez descontado el contenido de BaSO_4 , fue de 3.90 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC1, mientras que para el caso de DA12, el valor fue de 11.23 g lodo/kg de ánodo disuelto.

Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.129** y **Figura 4.130**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.52**), y mediante FESEM para la caracterización de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.131** y **4.132**).

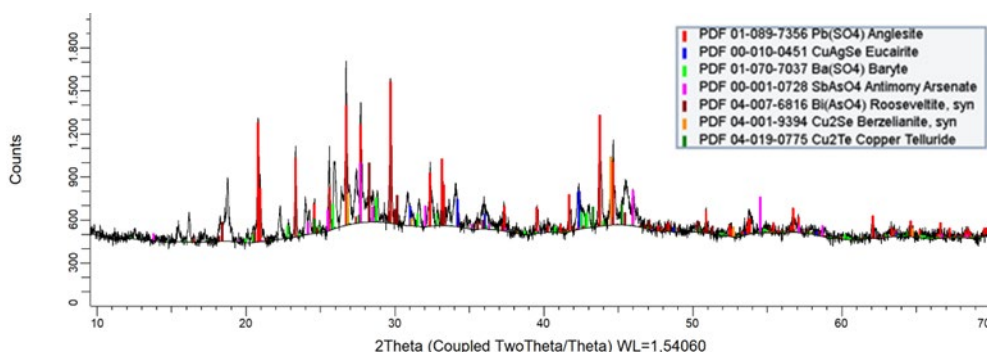


Figura 4.129. Difractograma del lodo generado en el experimento 9 del ánodo AC1.

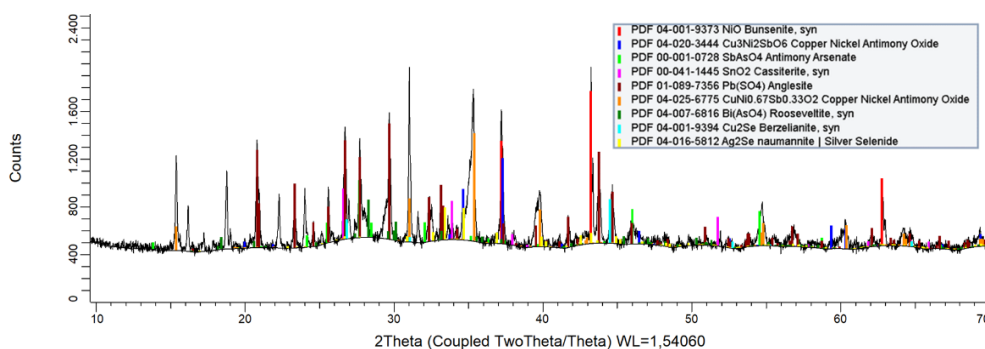


Figura 4.130. Difractograma del lodo generado en el experimento 9 del ánodo DA12.

Tabla 4.52. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC1 y DA12 mediante DRX, correspondientes al experimento 9

Compuestos	Exp.9–Lodo AC1 %	Exp.9–Lodo DA12 %
PbSO ₄	39.3	12.2
SbAsO ₄	18.1	24.8
BiAsO ₄	10.6	2.5
BaSO ₄	10.0	-
CuAgSe	9.6	-
Cu ₂ Se	8.3	2.0
Cu ₂ Te	4.2	-
SnO ₂	-	11.6
Ag ₂ Se	-	2.9
CuNi _{0.67} Sb _{0.33} O ₂	-	11.1
Cu ₃ Ni ₂ SbO ₆	-	18.9
NiO	-	13.9
<i>Cristalinidad</i>	61.8	74.5

El análisis mediante DRX en los lodos anódicos generados en el proceso de electrorrefino mostraron una distribución diferente de compuestos. Ambos lodos presentaron PbSO₄, SbAsO₄, BiAsO₄ y Cu₂Se en su contenido. Estos compuestos han estado presentes en la mayoría de los lodos generados en los anteriores experimentos de electrorrefino. Por otro lado, en el ánodo comercial se encontraron también BaSO₄, CuAgSe y Cu₂Te compuestos característicos de los ánodos comerciales.

A diferencia del ánodo comercial, el ánodo DA12, dopado a alta concentración de Ni, Sn y Sb, generó un lodo con una variedad de especies que se ha ido observando en distintos experimentos anteriores, cuando uno o dos elementos estaba presentes a un alto nivel. Estos compuestos son el SnO₂, Kupferglimmer y NiO.

Esto parece indicar que un aumento en las concentraciones de los elementos dopados a los niveles de alta concentración, provocan un aumento en el número de especies diferentes a las observadas en el ánodo comercial. Además, la cristalinidad del lodo generado con el ánodo dopado DA12 es mayor a la del lodo comercial. Además de estos compuestos, se ha observado una pequeña cantidad de Ag₂Se, descrito en los anteriores experimentos. Por último, el grado de cristalinidad del lodo generado con el ánodo dopado DA12 fue superior (74.5 %) al grado de cristalinidad del lodo generado con el ánodo

comercial AC1 (61.8 %). Todas las especies encontradas mediante DRX se identificaron también mediante FESEM (**Figura 4.131** y **Figura 4.132**).

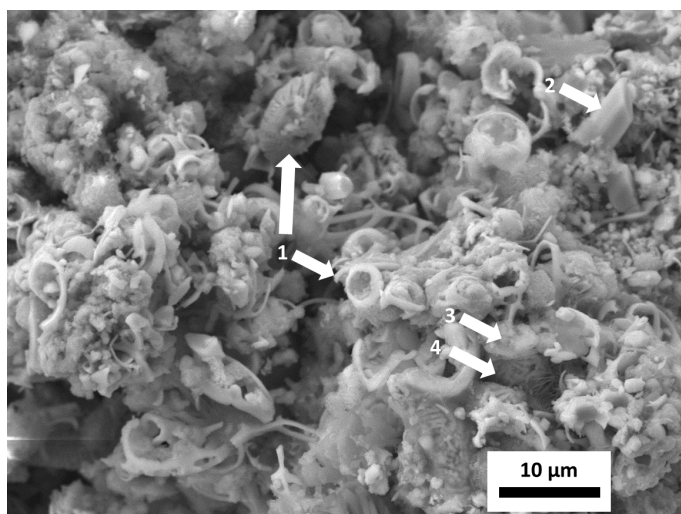


Figura 4.131. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 9 con el ánodo AC1. 1 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 2 PbSO_4 ; 3 BaSO_4 ; 4 SbAsO_4 .

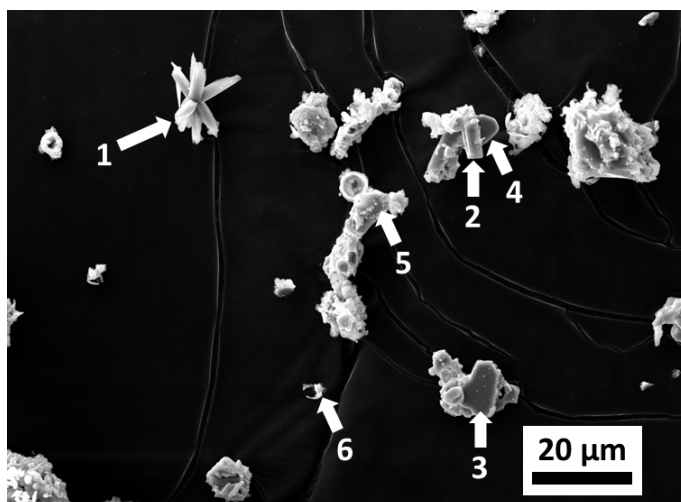


Figura 4.132. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 9 con el ánodo DA12. 1 SbAsO_4 ; 2 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{O}_6$; 3 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$; 4 NiO ; 5 PbSO_4 ; 6 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$.

Al igual que ha ocurrido en anteriores experimentos, se ha encontrado en el análisis mediante FESEM del lodo generado con el ánodo dopado DA12, algunos compuestos Kupferglimmer contenían Sn, no observado en los análisis por DRX.

4.4.10. Experimento 10: electrorrefino del ánodo AC1 frente al ánodo DA13

El experimento 10 de electrorrefino tuvo una duración de 16 días para el caso del ánodo AC3 y 18 días para el ánodo DA13. La EC del proceso fue de 98.8 % y 98.4 % para los experimentos con AC3 y DA13. La composición química del electrolito en el inicio del experimento se muestra en la **Tabla 4.53**.

Tabla 4.53. Composición química del electrolito comercial utilizado en el experimento 10. Concentraciones de H₂SO₄ y Cu determinadas por valoración. Concentraciones de metales y metaloides determinadas por ICP–OES

Compuesto	Concentración g/L
H ₂ SO ₄	168.83
Cu	51.31
Ni	12.29
As	8.81
Sb	0.24
Bi	0.17
Sn	0.0010

4.4.10.1. Evolución en la composición del electrolito en el experimento 10

La disolución de Ni del ánodo AC3 (796 ppm de Ni en el ánodo) hacia el electrolito (**Figura 4.133**) mostró un comportamiento similar a los anteriores experimentos realizados con un ánodo comercial, cuyo reparto fue del 98 % hacia el electrolito.

Por otro lado, la disolución de Ni del ánodo DA13 (Ni dopado en el nivel de alta concentración, 6533 ppm) mostró un comportamiento similar a los experimentos 3, 4 y 9 que también emplearon ánodos dopados con Ni al nivel de alta concentración, con un reparto promedio del 84 % desde el ánodo hacia el electrolito.

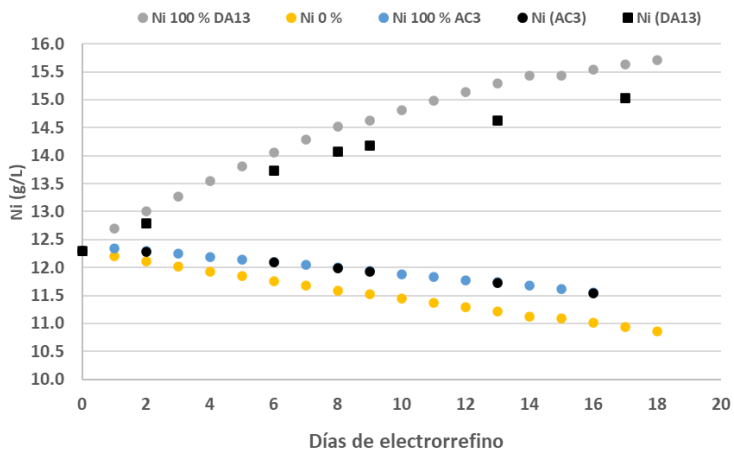


Figura 4.133. Evolución del contenido en Ni en el electrolito del experimento 10.

Al igual que ocurre con el resto de los experimentos anteriores, la disolución de Sn (**Figura 4.134**) del ánodo AC3 (377 ppm de Sn en el ánodo) y del ánodo DA13 (Sn dopado en el nivel de alta concentración, 829 ppm) hacia el electrolito fue cercana al 0 %, lo que conlleva a su transferencia completa desde el ánodo hacia el lodo anódico.

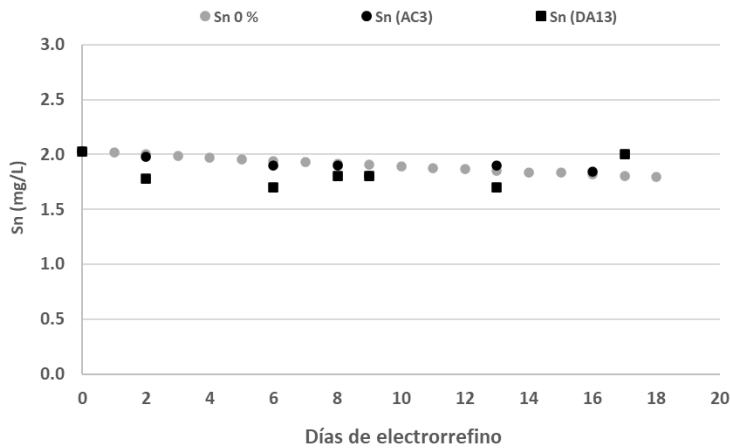


Figura 4.134. Evolución del contenido en Sn en el electrolito del experimento 10.

La disolución de Sb (**Figura 4.135**), del ánodo AC3 (206 ppm de Sb en el ánodo) hacia el electrolito fue del 58 % del contenido de Sb hacia el electrolito. En cambio, la disolución de Sb del ánodo DA13 (Sb en el nivel de concentración alta, 881 ppm), fue inferior, con un reparto promedio de 30 %

del contenido en Sb hacia el electrolito. Este reparto de Sb hacia el electrolito del ánodo DA13 se encuentra en el rango de repartos observados con ánodos que contenían una concentración de Sb en el nivel de alta concentración, en los experimentos 5, 8 y 9.

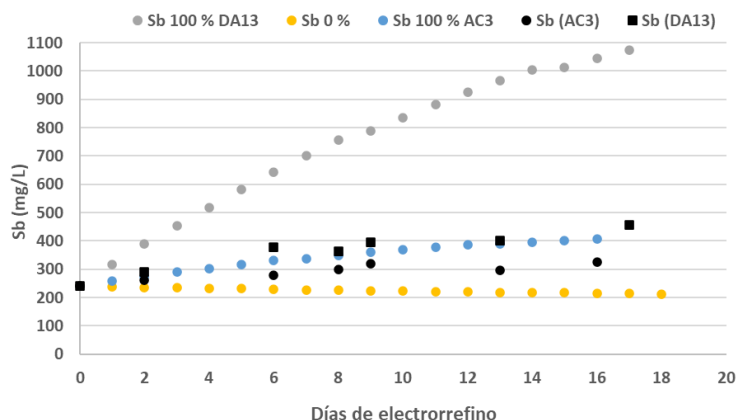


Figura 4.135. Evolución del contenido en Sb en el electrolito del experimento 10.

El contenido en As (**Figura 4.136**) en el electrolito en los experimentos con el ánodo comercial AC3 (976 ppm As) y el ánodo dopado DA13 (1466 ppm As) comenzó con una concentración de 8.8 g/L, y finalizó con 8.3 g/L para la celda de electrorrefino con el ánodo comercial AC3 y 8.4 g/L para la celda con el ánodo dopado DA13. Esto provocó un reparto del 61 % en el As del ánodo comercial AC3, y un 57 % del ánodo dopado DA13.

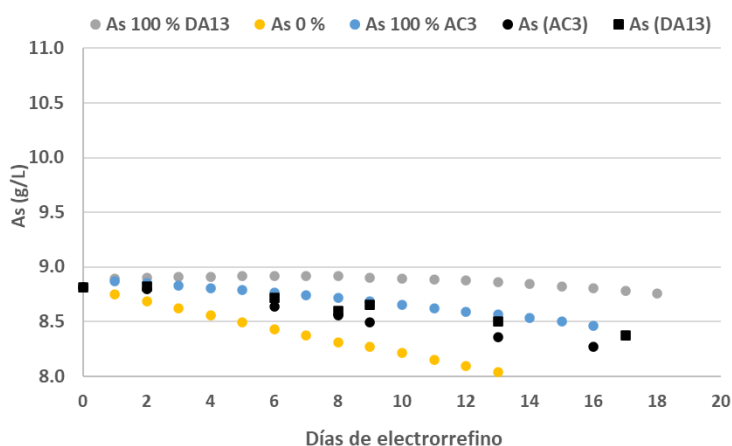


Figura 4.136. Evolución del contenido en As en el electrolito del experimento 10.

La evolución del contenido de Bi (**Figura 4.137**) en el electrolito del experimento con el ánodo comercial AC3 y del experimento con el ánodo dopado DA13 tuvo un reparto hacia el electrolito similar, con un promedio para ambos del 24 %. La concentración inicial de Bi 175 mg/L se incrementó hasta 236 mg/L en el experimento con el ánodo comercial AC3, y hasta 465 mg/L con el ánodo dopado DA13. Al igual que ocurrió con todos los experimentos anteriores, no se detectó Pb en el electrolito.

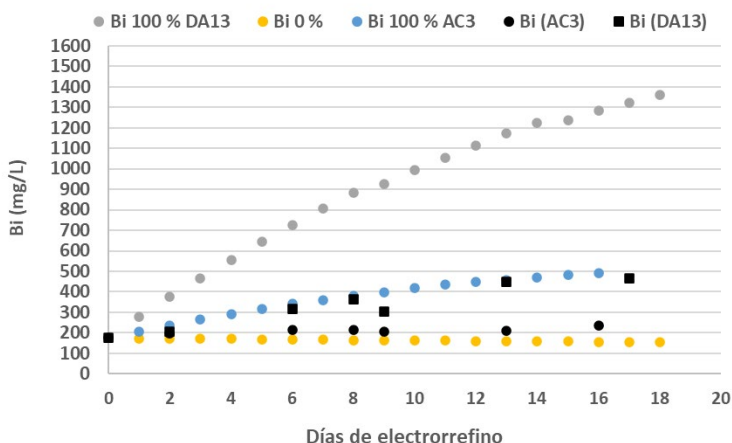


Figura 4.137. Evolución del contenido en Bi en el electrolito del experimento 10.

Respecto al contenido al Cu en el electrolito (**Figura 4.138**), en los experimentos con el ánodo comercial AC3 y el ánodo dopado DA13, se observaron comportamientos diferentes. En el experimento con el ánodo comercial AC3, el Cu varió desde una concentración inicial de 51.3 g/L hasta los 57.3 g/L, mientras que con el ánodo dopado DA13 disminuyó a 48.8 g/L. En este caso, dado que el ánodo dopado DA13 contiene todas sus impurezas dopadas en el nivel de alta de concentración, ha provocado una disminución sustancial en la disolución química del Cu, a diferencia del ánodo comercial AC3.

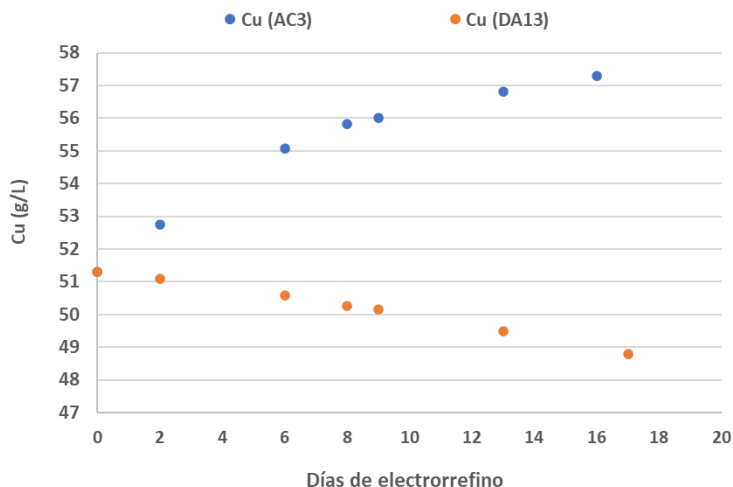


Figura 4.138. Evolución del contenido en Cu en el electrolito del experimento 10.

4.4.10.2. Estudio de los lodos generados en el experimento 10

Ambos lodos anódicos fueron recogidos mediante la filtración del electrolito una vez acabado el proceso de electrorefino. Estos lodos fueron analizados mediante FRX (**Tabla 4.54**).

Tabla 4.54. Composición química elemental determinada por FRX del lodo anódico generado en el experimento 10 con los ánodos AC3 y DA13

Elemento	Exp.10–Lodo AC3	Exp.10–Lodo DA13
	%	%
Ag	4.83	2.45
As	8.63	6.65
Au	0.22	0.12
Ba	6.39	1.17
Bi	4.38	6.21
Cu	22.72	17.12
Ni	0.53	8.97
Pb	7.70	14.46
S	4.09	3.09
Sb	1.93	7.17
Se	6.23	3.57
Sn	4.50	7.04
Te	0.66	0.26
O	25.43	20.44

Los análisis realizados por FRX de los lodos generados en el proceso de electrorrefino del experimento 10 mostraron cambios en la concentración de Ni, Pb, Sb y Sn. El porcentaje de Ni en el lodo generado con el ánodo AC3 es característico de los ánodos comerciales, con un valor inferior al 1 %. En cambio, el porcentaje de Ni en el lodo anódico para el ánodo DA13, fue un valor cercano al 9 % de Ni. Este porcentaje elevado es común a los experimentos anteriores con ánodos dopados Ni en el nivel alto de concentración.

El porcentaje de Sn en el lodo generado en el ánodo AC3, de un 4.5 %, es el que corresponde a los ánodos con concentraciones entorno a las 300 ppm, tanto para ánodos comerciales como los dopados. Por otro lado, el alto valor de Sn en el ánodo dopado DA13 (Sn en el nivel de concentración alta, 829 ppm), conllevó una subida en el porcentaje de Sn del lodo generado con el ánodo DA13, hasta valores cercanos al 7 %. Este comportamiento se ha observado en los experimentos con ánodos dopados al nivel de alta concentración de Sn.

El porcentaje de Sb en el lodo generado con el ánodo AC3 alcanzó un valor cercano al 2 %. En el caso del ánodo DA13, su concentración fue mayor al AC3, alcanzando hasta un 7 %, un porcentaje similar a los experimentos 5 y 7 con ánodos dopados a alta concentración de Sb. Eliminando del cálculo el contenido de BaSO₄ en el lodo, la cantidad de lodo generado fue de 5.26 g lodo/kg de ánodo disuelto para AC3, mientras que para el caso de DA13, el valor fue de 8.12 g lodo/kg de ánodo disuelto.

Ambos lodos anódicos se analizaron mediante DRX (**Figura 4.139** y **Figura 4.140**) para la caracterización de las especies cristalinas (**Tabla 4.55**), y mediante FESEM para la caracterización conjunta de las especies cristalinas y amorfas (**Figuras 4.141** y **4.142**).

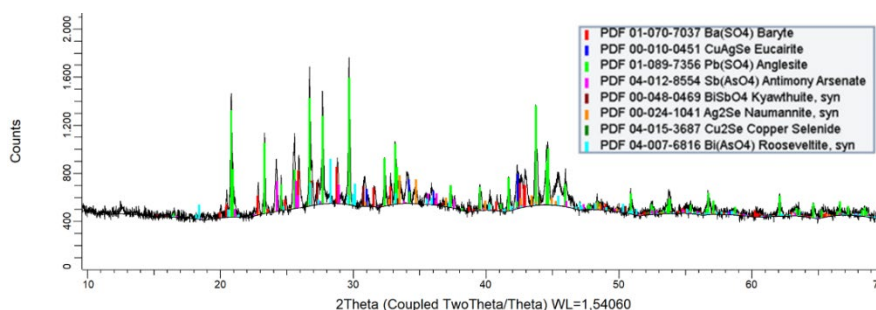


Figura 4.139. Difractograma del lodo generado en el experimento 10 del ánodo AC3.

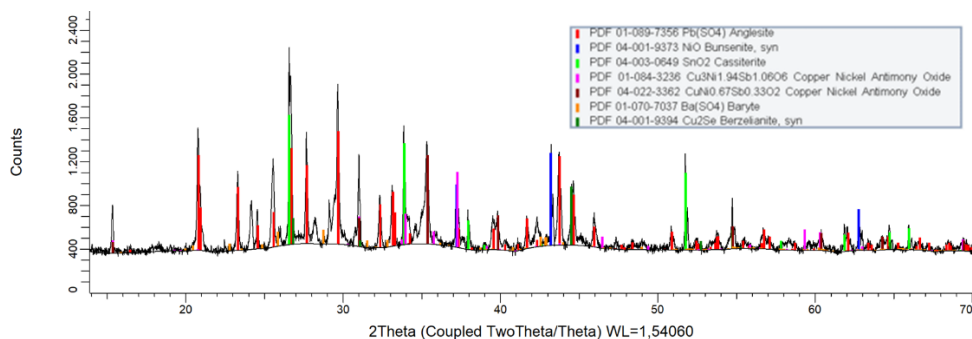


Figura 4.140. Difractograma del lodo generado en el experimento 10 del ánodo DA13.

Tabla 4.55. Porcentajes de cristalinidad y compuestos cristalinos identificados en el lodo anódico de AC3 y DA13 mediante DRX, correspondientes al experimento 10

Compuestos	Exp.10–Lodo AC3	Exp.10–Lodo DA13
	%	%
PbSO ₄	31.4	23.2
Cu ₂ Se	25.5	5.2
BiAsO ₄	10.1	5.9
SbAsO ₄	10.0	4.8
BaSO ₄	9.2	3.8
SnO ₂	8.0	11.0
CuAgSe	5.8	5.2
NiO	-	16.5
Cu ₃ Ni _{1.94} Sb _{1.06} O ₆	-	12.3
CuNi _{0.67} Sb _{0.33} O ₂	-	11.9
<i>Cristalinidad</i>	64.2	78.5

Mediante el análisis DRX de los lodos anódicos generados en el proceso de electrorrefino se identificaron las diferencias en cuanto a composición de especies cristalinas. En ambos lodos se encontraron PbSO₄, Cu₂Se, BiAsO₄, SbAsO₄, BaSO₄, SnO₂ y CuAgSe. Estos compuestos han estado presentes en la mayoría de los lodos generados durante la experimentación. El SnO₂ se observó en los experimentos con el ánodo comercial AC3 (de mayor contenido en Sn que el AC1) y en la mayoría de los experimentos con los ánodos dopados.

A diferencia del ánodo comercial, el lodo generado con el ánodo dopado DA13 mostró distintas especies que se han ido observando en distintos experimentos,

cuando uno de los elementos o la combinación de dos elementos estaba presentes a un alto nivel, y que corresponden a Kupferglimmer y NiO.

Estos resultados indican que, un aumento de los elementos dopados en los ánodos a los niveles de alta concentración, provoca un aumento en el número de especies diferentes a las observadas en el ánodo comercial. Además, la cristalinidad del lodo generado con el ánodo dopado DA13 (78.5 %) fue mayor a la del lodo comercial (64.2 %).

Si se comparan estos resultados del experimento 10 (ánodo dopado DA13) con el experimento anterior 9 (ánodo dopado DA12), debe tenerse en cuenta que la principal diferencia es la concentración de As. El ánodo dopado DA12 corresponde al nivel de baja concentración, 684 ppm, mientras que en el ánodo dopado DA13 corresponde al nivel de alta concentración, 1466 ppm. El aumento en la concentración de As en el ánodo provocó una subida de la fracción molar $\text{As}/(\text{Sb} + \text{Bi})$ hasta alcanzar un valor de 1.9. Este valor se encuentra próximo al valor límite de 2.0. Según la literatura [35], una fracción molar $\text{As}/(\text{Sb} + \text{Bi})$ inferior a 2.0, aumenta la probabilidad de generación de arsenatos y antimonatos, como se presentó en el experimento 9 con el ánodo dopado DA12.

En los análisis realizados a partir de las imágenes obtenidas por FESEM de los lodos generados con el ánodo comercial AC3 y el ánodo dopado DA13 (**Figura 4.141** y **Figura 4.142**) se han encontrado especies ya identificadas por DRX en el lodo generado a partir del ánodo comercial AC3. Por otro lado, sí se observó la presencia de otra especie por FESEM no identificada mediante DRX, que correspondió al Kupferglimmer con Sn formando parte del propio compuesto. En los experimentos en los que se encontró este tipo de Kupferglimmer con Sn, no se observó mediante DRX, como se ha comentado en anteriores experimentos.

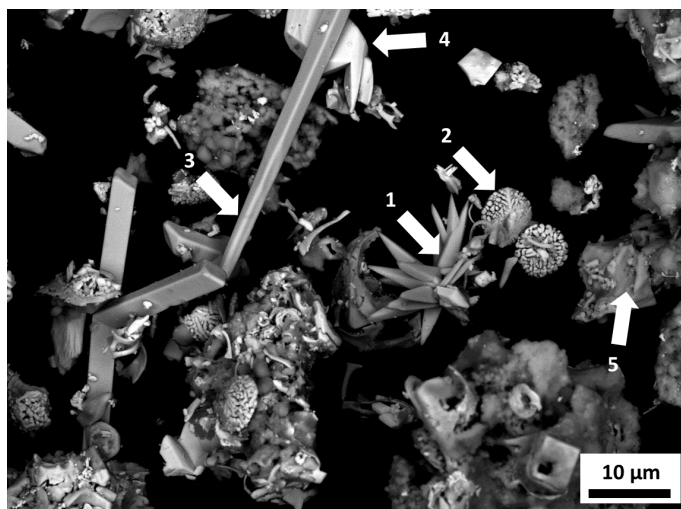


Figura 4.141. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 10 con el ánodo AC3. 1 SbAsO_4 ; 2 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$; 3 SnO_2 ; 4 PbSO_4 ; 5 BaSO_4 .

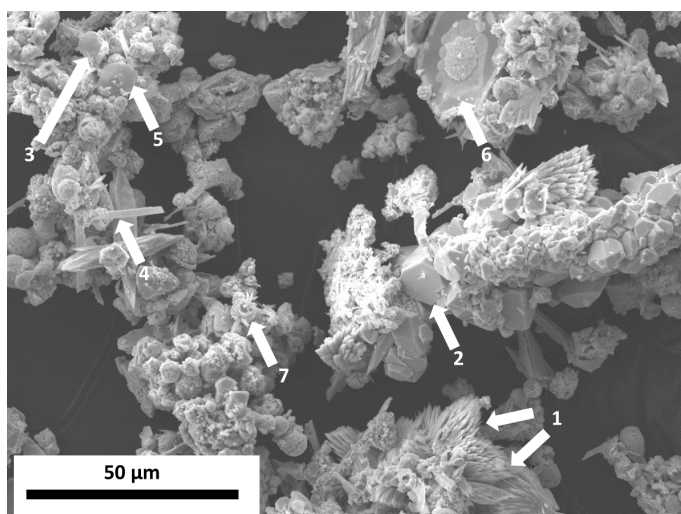


Figura 4.142. Imagen tomada por FESEM del lodo generado en el experimento 10 con el ánodo DA13. 1 SbAsO_4 ; 2 PbSO_4 ; 3 NiO ; 4 SnO_2 ; 5 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{Sb}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_6$; 6 $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$; 7 $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$.

4.5. CARACTERÍSTICAS DE LOS LODOS GENERADOS EN EL ELECTORREFINO

4.5.1. Cantidad de lodo generado en el electorrefino

La evolución de las impurezas en los experimentos de electorrefino de ánodos de Cu a escala de laboratorio descritos en el apartado anterior ha variado en función de la composición química de los ánodos empleados. Con el aumento de concentración de las distintas impurezas dopadas en los ánodos, se ha observado una tendencia a incrementarse la cantidad de lodo generado. La producción de lodo es el parámetro utilizado para estimar la cantidad de lodo generado, definido como los gramos de lodo anódico generado en el proceso por kilogramo de ánodo disuelto, según la ecuación 4.3:

$$\text{Producción de lodo} = \frac{\text{g de lodo anódico}}{\text{kg de ánodo disuelto}} \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Este parámetro se ha calculado para todos los ánodos comerciales y dopados involucrados en los diez experimentos. Como se ha comentado anteriormente en la discusión de los experimentos realizados, para dicho cálculo se ha descontado la cantidad de BaSO₄ analizado por FRX, que procede del moldeo de los ánodos y no del propio electorrefino.

Respecto a los comerciales ánodos a escala de laboratorio AC1 y AC3, la producción de lodo estuvo comprendida en el rango 2.91–5.26 g lodo/kg de ánodo disuelto, que expresada en milimoles (mmol) corresponde a una cantidad entre 141 y 191 mmol impurezas /kg ánodo. En el caso de los ánodos dopados, se ha observado una tendencia en el aumento de la producción de lodo (**Figura 4.143**), desde los 4.21 g lodo/kg de ánodo disuelto para los ánodos con un menor contenido en impurezas dopadas, aproximadamente 200 mmol impurezas/kg ánodo, hasta los 11.23 g lodo/kg de ánodo disuelto para los ánodos con una cantidad de 255 mmol impurezas/kg ánodo.

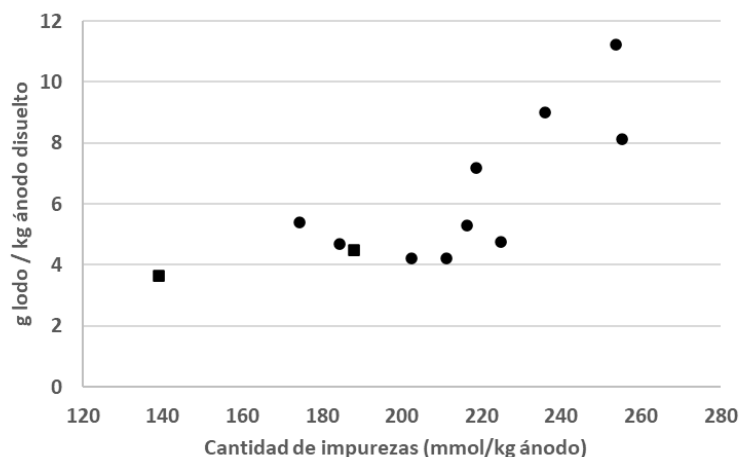


Figura 4.143. Producción de lodo (g de lodo/kg de ánodo disuelto) frente a cantidad de mmoles de impurezas/kg de ánodo, a partir de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).

Esto indica que el aumento en las concentraciones de Pb, Bi, Ni, Sn y Sb en los ánodos, ya sea de manera individual o conjunta, provoca un aumento en la cantidad de lodo generado.

Un estudio anterior [36] observó que para ánodos comerciales del complejo metalúrgico de Inco (Canadá), con un contenido promedio de 190 mmol impurezas/kg ánodo, se obtuvo una producción de lodo de aproximadamente 4 g lodo/kg ánodo disuelto. A pesar de su similitud en cuanto a la cantidad de impurezas con el ánodo comercial AC3 (188 mmol impurezas/kg ánodo disuelto), su composición química difiere mucho entre impurezas (**Tabla 4.56**).

Estos ánodos comerciales se diferencian del AC3 en tener mayor concentración de Ni y menor concentración de As, Sb, Bi, Pb y O. A pesar de la diferencia, la producción de lodos es muy similar.

Tabla 4.56. Comparación en la composición química elemental y el contenido en mmol impurezas/kg ánodo de un ánodo comercial (Inco, Canadá) [36] y el ánodo comercial AC3, determinada mediante OES (metales y metaloides) y analizador elemental (oxígeno)

Elemento	Ánodo Inco ppm	Ánodo comercial AC3 ppm
Ni	6700	796
Se	340	288
Te	70	50
As	50	976
Sb	3	206
Bi	20	210
Pb	60	516
Ag	350	307
O	1100	2384
<i>mmol impurezas / kg ánodo</i>	192	191

En otro estudio realizado con ánodos procedentes de un complejo metalúrgico de Codelco, en Chile [14] se encontró que para ánodos con una composición muy baja de impurezas (20–30 mmol impurezas/ kg ánodo), la producción de lodo fue de solo 1–2 g lodo/kg ánodo disuelto. El presente estudio realizado demuestra la subida de la producción de lodo con el aumento de impurezas en el ánodo, algo que no ha sido descrito en la bibliográfica consultada sobre electrorrefino de Cu.

4.5.2. Grado de cristalinidad en el lodo generado

Como se ha detallado en la sección 3.2.4., todos los lodos generados en los diez experimentos se han analizado utilizando DRX para determinar la composición de las especies cristalinas y su grado de cristalinidad. En el presente estudio, se ha realizado una comparación del grado de cristalinidad de los lodos generados a partir de los experimentos con los ánodos comerciales y los ánodos dopados, un parámetro que no se ha sido considerado previamente en la bibliografía consultada.

En el caso de los ánodos comerciales, el porcentaje de cristalinidad de los lodos dependió del contenido en impurezas de los ánodos empleados (141 mmol/kg ánodo para AC1, 191 mmol/kg para el AC3). Para los lodos del ánodo AC1, el rango de cristalinidad fue de 57.6–61.8 %, con la única excepción del lodo de experimento 3, con un 70.5 %, mientras que para los lodos de AC3 el rango de cristalinidad fue de 64.2–66.8 %. Estos resultados obtenidos por los ánodos

comerciales indican un aumento del grado de cristalinidad con el aumento en la concentración de impurezas en ánodos. En los lodos de los ánodos dopados, el grado de cristalinidad fue superior a los resultados de los ánodos comerciales, variando desde un 68.0 hasta un 78.5 % (**Figura 4.144**).

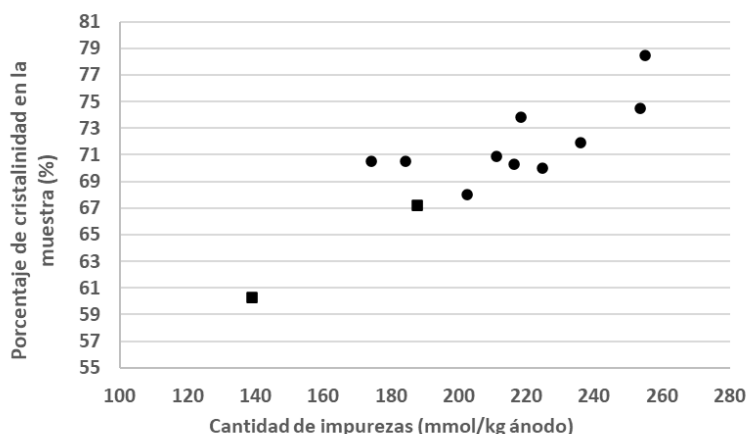


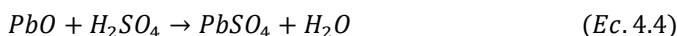
Figura 4.144. Grado de cristalinidad, en porcentaje, del lodo generado frente a cantidad de mmoles de impurezas/kg de ánodo en ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).

Los resultados obtenidos sobre la cristalinidad de los lodos generados mostraron un aumento de la cristalinidad con el aumento de las impurezas en los ánodos. Por lo tanto, la generación de las nuevas especies observadas con los lodos generados en los ánodos dopados, tales como SnO_2 , NiO , $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_6$ son mayoritariamente cristalinas. A pesar de que DRX es una técnica que ha sido empleada para la caracterización de lodos anódicos [1,28,37,38], estos estudios no indican el porcentaje de cristalinidad de las muestras analizadas.

4.5.3. Especies comunes generadas durante el electrorrefino de ánodos comerciales y dopados

Durante el proceso de electrorrefino de ánodos de Cu a escala de laboratorio, se ha generado lodo anódico con una composición química variable. Algunas de las especies cristalinas detectadas por DRX son comunes en los lodos generados con ánodos comerciales y dopados, y corresponden a PbSO_4 , BaSO_4 , SbAsO_4 , BiAsO_4 y $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$.

El PbSO_4 es un compuesto que se genera en el electrolito por reacción del Pb, que se disuelve del ánodo, con el H_2SO_4 presente en el electrolito. Se forma un compuesto insoluble que precipita hacia el lodo anódico (ecuación 4.4), que ha sido estudiado anteriormente [1,11,14,36,39,40].



El PbSO_4 se ha encontrado presente en el lodo como cristales euhédricos que aparecen libres (**Figura 4.145**), o junto con varias especies, como arsenatos o $(\text{Cu},\text{Ag})_2(\text{Se},\text{Te})$. En los análisis realizados por FESEM a los 20 lodos anódicos generados en el proceso, se ha observado una variación en el tamaño de partícula de este compuesto que oscila entre 2 y 20 μm . En un estudio realizado se observó, sin embargo, que todas las partículas de PbSO_4 analizadas tenían un tamaño inferior a las 10 μm [39]. En esta memoria de tesis, todo el plomo presente en los ánodos se ha encontrado como PbSO_4 cristalino, sin encontrar Pb en la parte amorfa.

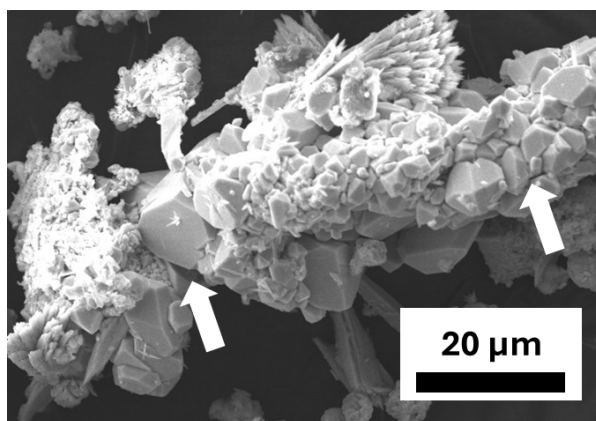


Figura 4.145. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan el PbSO_4 generado.

El compuesto BaSO_4 se ha encontrado en la mayoría de los lodos analizados (**Figura 4.146**). Este compuesto proviene de la etapa del moldeo, donde vierten una emulsión de BaSO_4 con agua sobre el molde para evitar la adherencia del cobre fundido. Cuando el ánodo de cobre es retirado posteriormente del molde, su superficie queda impregna de este compuesto.

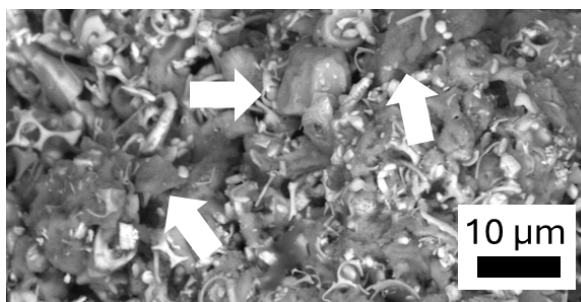


Figura 4.146. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan el BaSO_4 .

Los compuestos SbAsO_4 y BiAsO_4 se han encontrado en todos los lodos anódicos analizados (**Figura 4.147**). Se encuentran libres o adheridos a todo tipo de partículas, como PbSO_4 , SnO_2 y $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$. Estas especies cristalinas tienen una estructura radial de acículas, con un tamaño de partícula que osciló entre 20 y 25 μm . Otros estudios realizados [2,41] observaron en lodos comerciales la presencia de SbAsO_4 con un tamaño promedio de 20 μm , coincidiendo con el rango observado en esta memoria de tesis doctoral. Estos compuestos han sido muy estudiados [27,28,34] por su impacto negativo debido a la posibilidad de generación de sólidos en suspensión que provocan una bajada en la EC por generación de cortocircuitos o pasivación anódica.

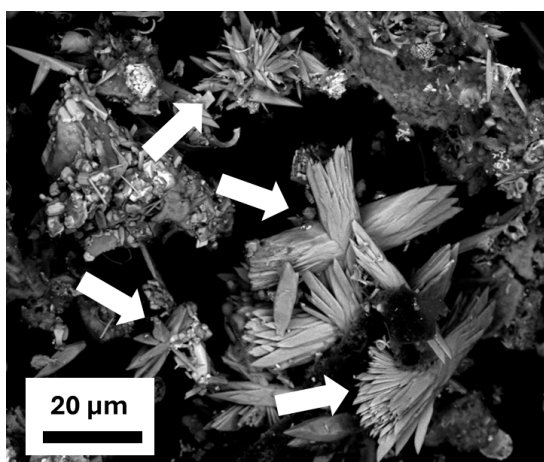
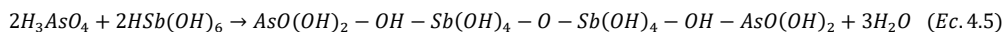


Figura 4.147. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan los arsenatos generados.

El mecanismo de generación de arsenatos ha sido estudiado en detalle [29,42]. La generación comienza con la formación de ácido arsenato antimónico (AAAc) por presencia de As(V) y Sb(V) en el electrolito (ecuación 4.5).



Este ácido, cuando se encuentra con Sb(III) o Bi(III), reaccionan para generar preferentemente las especies $SbAsO_4$ y $BiAsO_4$. Dado que, tanto As como Sb, se disuelven hacia el electrolito en forma de As(III) y Sb(III), y la oxidación de As(III) a As(V) se realiza antes que la oxidación de Sb(III) a Sb(V), un nivel alto de As(V) en el electrolito cercano a la superficie del ánodo, puede provocar la precipitación de $BiAsO_4$ y $SbAsO_4$ en el electrolito [35]. En el presente estudio, se comparó el MFR I, descrito anteriormente como la fracción molar de As/(Sb + Bi) frente a la cantidad de arsenatos presentes en el lodo según los datos de DRX (**Figura 4.148**).

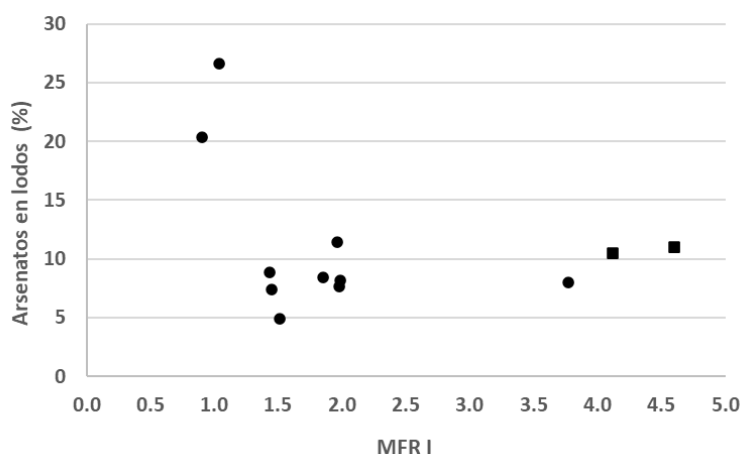


Figura 4.148. Precipitación de arsenatos en el lodo anódico frente a la fracción molar MFR I ($As/(Sb+Bi)$) de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).

Según lo observado en la **Figura 4.148**, hay una tendencia a que disminuya la cantidad de arsenatos generados cuanto mayor es el contenido de As respecto a la Sb + Bi. Esto podría deberse a una mayor proporción de As(V) respecto al As(III) a valores más bajos de MFR I, generando una mayor cantidad de $BiAsO_4$ y $SbAsO_4$.

Por último, dentro de las especies comunes presenciadas en lodos anódicos de los ánodos comerciales y ánodos dopados, se encuentra la familia de compuestos del tipo $(Cu,Ag)_2(Se,Te)$ (**Figura 4.149**). Mediante los análisis por DRX, las especies mayoritarias de este tipo de compuestos encontradas son Cu_2Se , $CuAgSe$, Ag_2Se y Cu_2Te . Al igual que lo ocurrido por las especies

comunes, estos selenuros han sido estudiados con anterioridad [1,4,14,36,41,43].

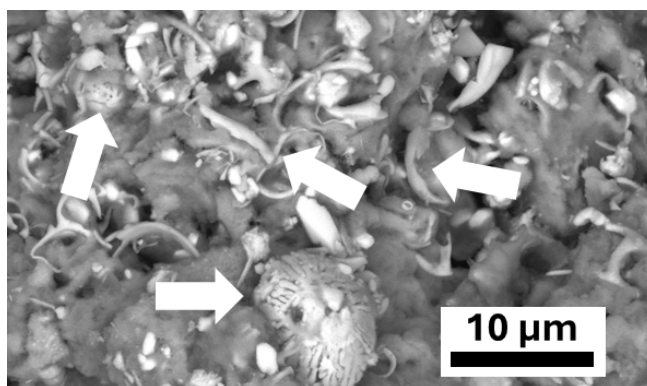
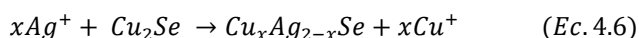


Figura 4.149. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan los $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$ generados.

Los selenuros encontrados en el lodo anódico tuvieron forma de anillos o esferas huecas que envuelven parcial o totalmente diversas especies, especialmente PbSO_4 . Tanto las esferas como los anillos se han encontrado con un rango de tamaños entre 3 y 15 μm . Además, los anillos presentaban un grosor de 1–2 μm . Estudios realizados mediante EPMA de lodos comerciales [1,36] observaron selenuros con tamaño muy variable, desde valores inferiores a 5 μm , hasta 10 μm , en consonancia con los resultados del presente estudio. Estos compuestos ya se identificaron previamente en los ánodos mediante EPMA y FESEM, formando anillos que rodeaban Cu_2O y óxidos complejos de Pb. Es por eso que se estima que estos compuestos se transfieren desde el ánodo hacia el lodo anódico.

Por otro lado, en los análisis realizados de los ánodos para la determinación de la composición química del grano de Cu, se observó que la Ag se encontraba disuelta en el grano de Cu, por lo que en el proceso de electrorrefino se disolverá hacia el electrolito. Estudios previos [1,36] demostraron que la Ag reacciona rápidamente con los Cu_2Se que se desprenden del ánodo en forma sólida para generar $(\text{Cu}_x\text{Ag}_{2-x})_2\text{Se}$ (ecuación 4.6), donde x puede ir desde 0 a 2, formando los compuestos anteriormente encontrados por DRX en los lodos, Cu_2Se , CuAgSe y Ag_2Se .



4.6. DISTRIBUCIÓN DE IMPUREZAS Y Cu DURANTE EL ELECTORREFINO

Durante el proceso de electrorrefino de Cu a escala de laboratorio, las impurezas se reparten concentrándose en el electrolito o se transfieren hacia el lodo anódico. En este apartado, se realizará la discusión del reparto de las impurezas dopadas en los ánodos a un nivel (Pb y Bi) y a dos niveles (Ni, Sb y Sn), y del contenido en As a los dos niveles estudiados, durante el proceso de electrorrefino.

La distribución del Pb durante el proceso de electrorrefino se ha discutido en el apartado 4.5.3. En este caso, el 100 % del Pb procedente del ánodo se ha encontrado en el lodo anódico. La especie cristalina encontrada en el lodo anódico ha sido PbSO_4 , presente en los lodos anódicos de ánodos comerciales y ánodos dopados.

El segundo elemento dopado, el Bi, ha tenido un reparto promedio hacia el electrolito del 29 %. Esto implica que se reparte preferentemente hacia el lodo en un 71 %.

El reparto hacia el electrolito de las impurezas dopadas a dos niveles de concentración y el contenido de As se resume en la **Tabla 4.57**. De manera general, a excepción del Sn, se ha producido un reparto hacia el electrolito que varía en función de su composición química en el ánodo.

Tabla 4.57. Reparto de Ni, As, Sn y Sb hacia el electrolito en función del rango de concentración en el ánodo, expresado como promedio $\pm$ desviación estándar

Elemento	Rango de baja concentración		Rango de alta concentración	
	Concentración ppm	Reparto a electrolito %	Concentración ppm	Reparto a electrolito %
Ni	2900	90 ± 1	5600	83 ± 1
As	755	62 ± 5	1570	57 ± 1
Sn	350	0	750	0
Sb	490	37 ± 5	800	28 ± 3

4.6.1. Distribución del Ni durante el electrorrefino

Los resultados obtenidos en los experimentos mostraron que al aumentar la concentración de Ni en los ánodos dopados, tienen lugar dos comportamientos en cuanto a su distribución entre el lodo y el electrolito, en función de su nivel de concentración.

En los experimentos con los ánodos comerciales, la disolución de Ni hacia el electrolito tuvo un valor promedio del 97 % (**Figura 4.150**). En el caso de los ánodos dopados, el reparto varió en función de su concentración Ni. Para los ánodos con un nivel de concentración bajo, el reparto promedio fue de un 90 %, mientras que, para los ánodos con un nivel de concentración alto, el reparto fue de un 83 %. Esto indica que un aumento en la concentración de Ni hasta los niveles dopados en los ánodos, provoca un aumento en el reparto hacia el lodo anódico.

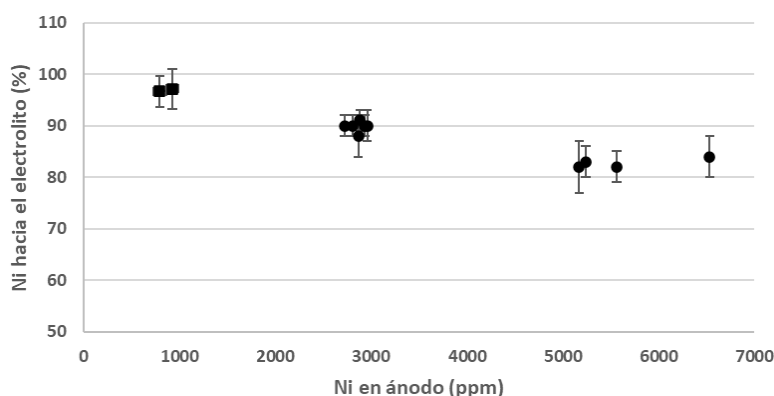


Figura 4.150. Porcentaje de reparto de Ni hacia el electrolito para ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

Esta disminución en el reparto de Ni hacia el electrolito al aumentar su concentración en el ánodo, se debe a los óxidos de Ni generados durante el proceso de fundición, como se ha observado en los análisis por EPMA de los ánodos dopados, y los análisis por DRX y FESEM de los lodos generados.

Para los ánodos comerciales, en los que la concentración de Ni está en el rango de 796–929 ppm, la concentración de Ni en el lodo anódico varió en el rango de 0.1–1.2 %. En cambio, la concentración de Ni del lodo anódico en los experimentos con los ánodos dopados correspondió a una concentración

superior que difiere de la composición en los ánodos comerciales, y que depende del nivel de dopado (**Figura 4.151**).

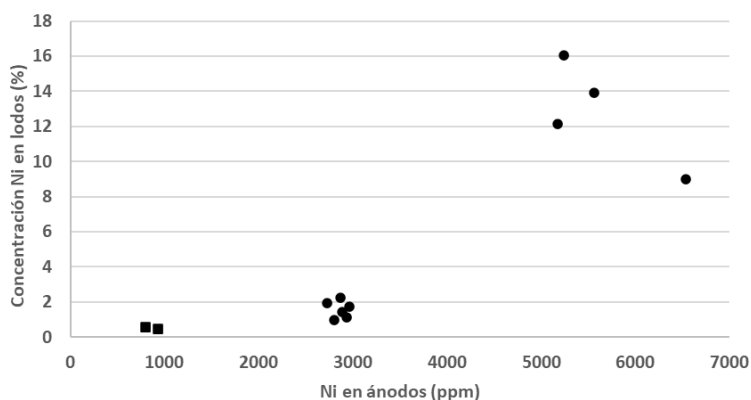


Figura 4.151. Distribución de la concentración de Ni en los lodos anódicos frente a su contenido en ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).

Cuando la concentración de Ni en los ánodos correspondió al nivel bajo de dopado (2721–2962 ppm), su concentración en el lodo anódico se encontró en el rango de 1.0–2.2 %. Por otro lado, cuando la concentración de Ni en el ánodo correspondió al dopado a nivel alto (5172–6533 ppm), la composición en el lodo anódico aumentó a valores que varían entre un 9.0–16.0 %.

Para los lodos de los ánodos comerciales, no se encontraron especies cristalinas de Ni mediante DRX, debido a su baja concentración. Los análisis realizados mediante FESEM en el lodo de los experimentos con los ánodos dopados mostraron dos compuestos principales, que corresponden a NiO y $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_6$. Ambas especies han sido encontradas previamente en el ánodo, según los análisis realizados por EPMA y FESEM. Esto demuestra que ambos óxidos se transfieren directamente desde el ánodo hacia el lodo anódico durante el electrorrefino.

Las imágenes de FESEM del lodo anódico de los experimentos con los ánodos dopados con un alto nivel de Ni en el ánodo mostraron al NiO (**Figura 4.152**) como esferas o prismas triangulares con tamaños de 3 a 5 μm , bien aislados o formando parte del compuesto Kupferglimmer. El NiO, al igual que ha ocurrido con el análisis mediante EPMA de los ánodos dopados, se encontró presente en todos los lodos generados de los ánodos dopados con Ni en el nivel de concentración alta.

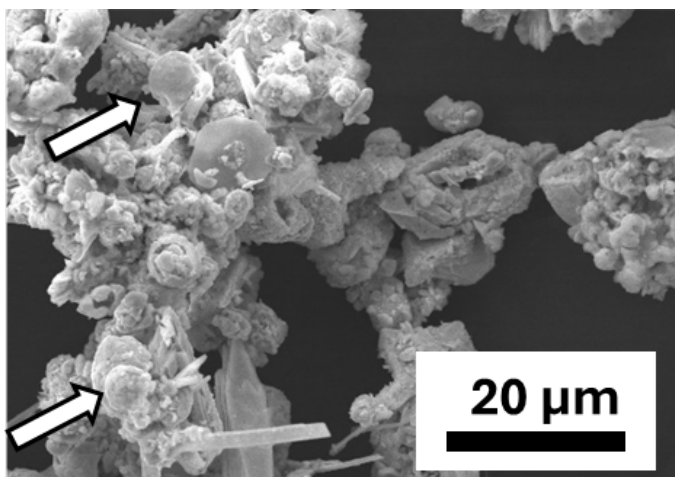


Figura 4.152. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. Las flechas señalan los NiO generados.

Un estudio [1] realizado empleando ánodos con un contenido en Ni de 6700 ppm, observó la presencia de NiO en el ánodo, y supuso que este compuesto no se disuelve en el electrolito, sino que se acumularía en el lodo, en base al comportamiento de los óxidos generados durante el proceso de moldeo de ánodos. En un segundo estudio de los mismos autores [36], se analizó por DRX y SEM-EDX el lodo generado con el ánodo anterior, detectándose la presencia de NiO en el lodo en forma de cristales que se liberaban del propio ánodo y se acumulaba en el lodo anódico. El NiO observado en el lodo anódico tenía forma octaédrica, con un tamaño que oscilaba entre las 5 y las 10 μm, diferente al encontrado en esta memoria de tesis doctoral.

Por otro lado, se realizó un estudio mineralógico [4] de ánodos y lodo anódicos procedentes del complejo metalúrgico de CCR (Canadá), cuya composición de Ni está comprendida entre 3100 ppm y 5000 ppm. En estos ánodos y lodos, se encontró NiO, con tamaños inferiores a 8 μm, similar a lo encontrado en esta tesis doctoral. Sin embargo, a diferencia del estudio anterior, si se aprecia la presencia de Kupferglimmer. Estudios realizados por Forsen et al. [10,16,18] demostraron que la aparición de Kupferglimmer tiene lugar cuando la composición de Ni en el ánodo es superior a las 3000 ppm y la concentración de Sb sea superior a 200 ppm. En esta tesis doctoral, se demuestra que la formación de Kupferglimmer puede tener lugar para concentraciones de Ni de 2700 ppm en el ánodo.

En el presente estudio, el Kupferglimmer, como se ha explicado en la formación de inclusiones en el lodo anódico, es una fase compleja de óxido de Ni, Cu y Sb que se ha descrito previamente en la literatura como $\text{Cu}_3\text{Ni}_{2-x}\text{SbO}_{6-x}$, donde $x = 0.1\text{--}0.2$ [4]. Este compuesto se observó mediante FESEM en el ánodo dopado y al lodo generado tanto en forma de plaquetas libres (**Figura 4.153**) como constituyendo parte de un complejo junto con NiO. El tamaño del Kupferglimmer varió entre 5 y 38 μm . En estudios anteriores, este compuesto se encontró en forma de plaquetas con un tamaño inferior a 10 μm [3] y de 2 a 15 μm [4], que se corresponden con el rango observado en esta tesis doctoral.

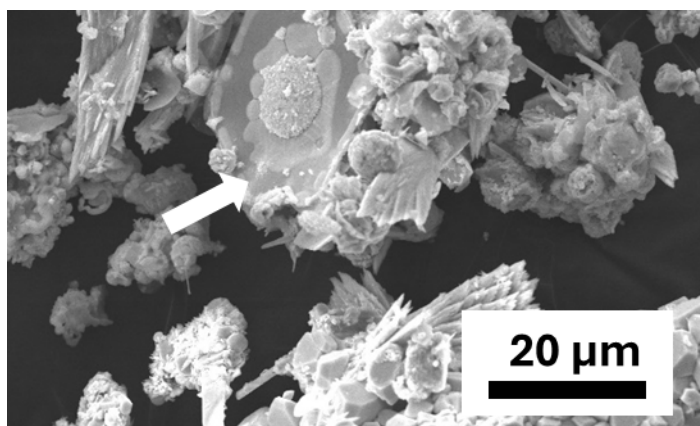


Figura 4.153. Imagen tomada por FESEM al lodo anódico. La flecha señala el Kupferglimmer generado.

Otro resultado relevante encontrado en el presente estudio es la actuación de NiO como núcleo de formación de Kupferglimmer. En varios análisis realizados de este compuesto en el lodo anódico mediante FESEM, se ha observado NiO en el centro del Kupferglimmer. Este hallazgo difiere de lo encontrado por otros investigadores [33], que hallaron que era el Cu_2O el que actuaba como nucleación para la formación de Kupferglimmer, aunque en otro estudio se observó que el NiO puede ser el que actúe en la nucleación [4]. Esto parece indicar que ambos óxidos pueden actuar como sitio de nucleación para la generación de Kupferglimmer.

El Kupferglimmer, al igual que ha ocurrido en los análisis FESEM de los ánodos dopados, se encontró presente en todos los ánodos dopados independientemente de la concentración de Ni (2700–6500 ppm), Sb (430–930 ppm) y Sn (305–829 ppm). Este compuesto no tiene una composición fija, ya que la proporción en cuanto a su composición de Sb y Sn fue muy variable. La

ausencia del Kupferglimmer con contenido en Sn en los análisis por DRX se debe a la ausencia de esta especie en la base de datos PDF4+ 2021 de la ICDD. Según la bibliografía, este compuesto se forma en la fase fundida al reaccionar Cu_2O , Sb_2O_5 y NiO [3], pero no involucran al Sn en la generación de dicho Kupferglimmer. Los resultados obtenidos en esta tesis doctoral indican que el SnO_2 también interviene en la formación de Kupferglimmer, gracias a los análisis realizados por FESEM.

La presencia de Sn en el Kupferglimmer se ha mencionado en estudios anteriores [3,4], aunque sin indicar las concentraciones de Sn en los ánodos. En esta memoria de tesis doctoral, se observó Sn en el Kupferglimmer generado en todos los lodos procedentes del electrorrefino de ánodos dopados. Esto demuestra que el Sn puede estar presente en la formación de Kupferglimmer cuando su concentración es mayor a 300 ppm. Por ello, la estructura del Kupferglimmer que se propone en base a los resultados del presente estudio es $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_x\text{Sn}_{1-x})\text{O}_6$, donde x puede variar entre 0 y 1, mediante la reacción de los óxidos Cu_2O , Sb_2O_5 , NiO y SnO_2 .

4.6.2. Distribución del Sn durante el electrorrefino

Durante la disolución de los ánodos, la concentración de Sn en el electrolito Sn no varió significativamente, lo que conlleva a su transferencia desde el ánodo hacia el lodo anódico, acorde con la bibliografía [44]. El aumento de concentración de Sn en los ánodos dopados respecto a la composición de los ánodos comerciales provocó un incremento en la cantidad de Sn que se reparte hacia el lodo anódico (**Figura 4.154**).

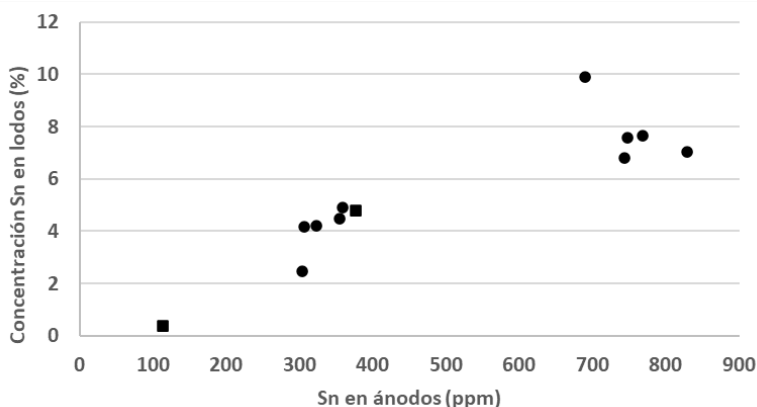


Figura 4.154. Distribución de la concentración de Sn en los lodos anódicos frente a su contenido en ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).

En los ánodos comerciales, la cantidad de Sn en el lodo anódico dependió del ánodo empleado. En el ánodo comercial AC1, la concentración de Sn (113 ppm) en el lodo varió en el rango 0.3–0.5 %, mientras que en el ánodo comercial AC3, cuya concentración de Sn es superior (377 ppm), la concentración de Sn en el lodo se incrementó hasta el rango de 4.5–5.2 %.

Por otro lado, los lodos generados con ánodos dopados en el nivel de baja concentración de Sn (305–360 ppm), con una composición similar al ánodo comercial AC3, generaron lodo con una concentración elevada de Sn, en el rango de 2.5–4.9 %, al igual que ocurre con lodos del ánodo comercial AC3. En cuanto a los ánodos dopados al nivel de alta concentración de Sn (690–829 ppm), la concentración de Sn en el lodo generado aumentó hasta situarse en el rango de 4.6–9.9 %.

En los lodos del ánodo comercial AC1 no se identificaron con DRX especies con Sn, debido a su baja concentración. En el caso de los lodos generados del ánodo comercial AC3, los análisis mediante DRX mostraron la presencia de SnO_2 . En los ánodos dopados, el Sn se encontró como SnO_2 y formando parte del Kupferglimmer, compitiendo con el Sb en la formación de dicho compuesto. El SnO_2 estuvo presente en los lodos generados con el ánodo comercial AC3, y en todos los ánodos dopados, a excepción de los ánodos DA4 y DA5, que corresponden al Ni dopado a alta concentración, y As, Sb y Sn en el nivel de baja concentración. El SnO_2 se observó formando maclas libres, o unidas a otros compuestos, como arsenatos y antimonatos (**Figura 4.155**). El tamaño fue muy variable, encontrándose en el rango de 10–83 μm .

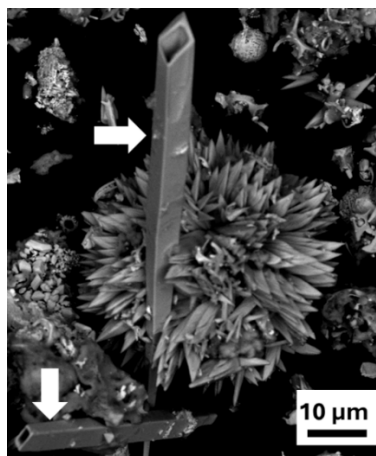


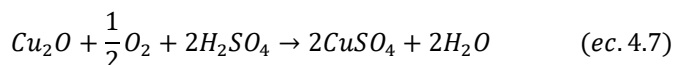
Figura 4.155. Imagen tomada por FESEM del lodo anódico. Las flechas señalan el SnO_2 .

En relación con la caracterización de SnO₂, hay poca información al respecto. Un estudio [44] realizado con ánodos con un contenido en Sn similar al nivel bajo de concentración (entre 100 ppm y 370 ppm) llevó a cabo una caracterización del lodo anódico mediante microscopía electrónica (SEM), observando SnO₂ con un tamaño en el rango de 10–20 μm, aunque se caracterizó muy poca cantidad. Dicho rango se encuentra dentro del observado en el presente estudio.

Por último, el Sn se ha encontrado formando parte del Kupferglimmer, compitiendo por la posición que ocupa el Sb. La presencia de Kupferglimmer en los lodos de los ánodos DA4 y DA5, ambos con la concentración más baja de Sn de los ánodos dopados estudiados, se debe a que la mayoría de este SnO₂ reaccionó con Cu₂O y NiO para la generación de este compuesto. En ambos ánodos dopados, el Sn sustituyó en algunos casos en su totalidad al Sb. Estudios anteriores [3] analizaron exclusivamente el Kupferglimmer de ánodos, donde se propuso que el Kupferglimmer se forma en el proceso de solidificación del ánodo mediante la reacción de Cu₂O, NiO y Sb₂O₅. Los análisis realizados en el presente estudio determinaron que en la formación de este compuesto intervienen Cu₂O y NiO, con proporciones de SnO₂ y/o Sb₂O₅.

4.6.3. Distribución del Cu durante el electrorrefino

El comportamiento del Cu durante el electrorrefino ha ido variando en función de las impurezas contenidas en los ánodos. Como se ha podido comprobar en los análisis mediante EPMA y FESEM realizados a los ánodos, una impureza mayoritaria en el ánodo comercial es el Cu₂O. Este compuesto no se ha encontrado en ningún análisis del lodo anódico. Esto se debe a que el Cu₂O se disuelve químicamente [5] en el electrolito en medio ácido (ecuación 4.7).



Por lo tanto, el Cu que se disuelve hacia el electrolito durante el electrorrefino es la suma del que se disuelve electroquímicamente más el que proporciona la disolución química del Cu₂O. Por otro lado, dado que el Cu disuelto electroquímicamente se deposita en la misma proporción hacia el cátodo, la acumulación de Cu en el electrolito se debe exclusivamente a la disolución química. Un parámetro que proporciona información sobre la evolución del Cu en el electrolito es el % de disolución química (DQ), el cual aporta información sobre cuanto Cu se va a disolver químicamente (ecuación 4.8).

$$\% DQ = \frac{Cu \text{ disuelto químicamente}}{Cu \text{ disuelto químicamente} + Cu \text{ depositado}} \cdot 100 \quad (ec. 4.8)$$

Para el cálculo del Cu depositado, se aplica la ecuación de Faraday, según la ecuación 4.2. Para calcular la cantidad de Cu disuelto químicamente, se tiene en cuenta el Cu retirado en la toma de muestra de electrolito, el Cu acumulado en el electrolito y la adición de Cu al adicionar electrolito cuando se cosecha, para reponer el volumen perdido por la retirada del Cu catódico (ecuación 4.9).

$$Cu \text{ disuelto} = V_t \cdot Cu_{n-1} + (Cu_n - Cu_{n-1}) \cdot V_c + (V_c - V_{c-1}) \cdot Cu_i \quad (ec. 4.9)$$

siendo:

V_t = volumen de muestra tomado (L).

Cu_{n-1} = concentración de Cu del día anterior (g/L).

Cu_n = concentración de Cu del día actual (g/L).

V_c = volumen de celda actual (L).

V_{c-1} = volumen de celda del día anterior (L).

Como se ha comentado anteriormente (Sección 4.2, **Figura 4.30**), la cantidad de Cu_2O en los ánodos depende de la concentración de impurezas con una energía libre de Gibbs de formación de óxidos inferior a la energía libre de Gibbs de formación de Cu_2O , según el diagrama de Ellingham. La evolución de la disolución química según la proporción de impurezas se muestra en la **Figura 4.156**.

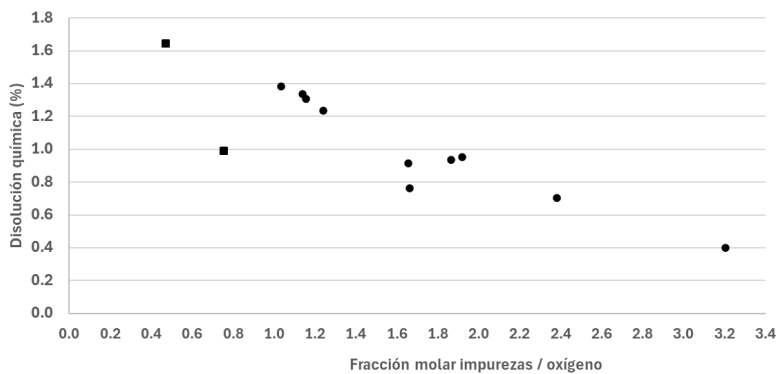


Figura 4.156. Porcentaje de disolución química del Cu en función de la fracción molar de impurezas / oxígeno de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).

Los elementos que preferentemente forman óxidos son Ni, Sn, As y Pb. Esto provoca que para una misma cantidad de O_2 en el ánodo, cuanto mayor sea la concentración de estas impurezas, menor es la cantidad de Cu_2O en el ánodo y, por lo tanto, menor es la cantidad de Cu disuelto químicamente en el electrolito.

Los resultados obtenidos indicaron que un mayor contenido de impurezas en relación al contenido en oxígeno provocó una disminución de la disolución química del Cu. Los experimentos con una menor disolución química del Cu han sido los experimentos en los cuales se han utilizado ánodos dopados con Ni en el nivel alto.

Gracias a los experimentos de electrorrefino realizados, se ha demostrado que estas impurezas tienen repartos diferentes hacia el electrolito, y por lo tanto distinta tendencia a formar óxidos. De las especies que captan oxígeno, se ha comprobado que la mayoría del Pb y del Sn se ha oxidado en el proceso de fundido. Por otro lado, el contenido de óxidos de Ni ha variado en función de su concentración en el ánodo. En los ánodos comerciales, solo un 3 % de Ni se ha oxidado, en los ánodos dopados con una concentración en el nivel bajo, un 10 % del Ni se ha oxidado y en los ánodos dopados con una concentración en el nivel alto, se ha oxidado un 17 %.

4.6.4. Distribución del As, Sb y Bi durante el electrorrefino

La distribución de estos tres elementos se ha considerado de manera conjunta, ya que generan compuestos por reacción entre ellos en el seno del electrolito, formando arsenatos y antimonatos. El comportamiento de estos elementos en el electrorrefino ha sido estudiado con detalle [27,28,34].

Los resultados generados en los experimentos realizados reflejaron que un aumento en la concentración de Sb (**Figura 4.157**) en los ánodos dopados respecto a la composición de los ánodos comerciales generó un cambio en el reparto de este compuesto hacia el electrolito o lodo comercial. Por otro lado, no se observó relación entre la composición química de As (**Figura 4.158**) y Bi (**Figura 4.159**) en el ánodo, y su reparto hacia el electrolito.

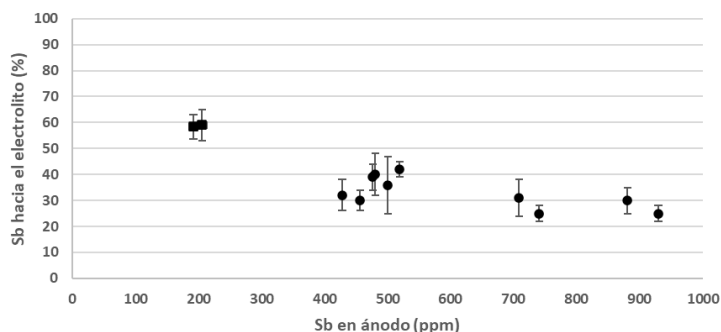


Figura 4.157. Porcentaje de reparto de Sb hacia el electrolito de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

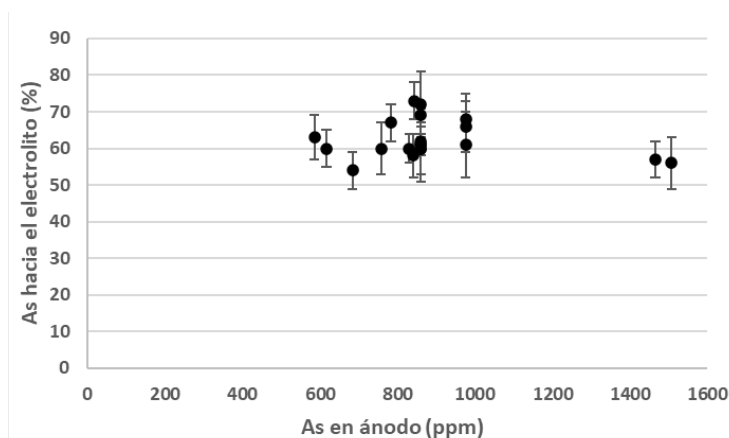


Figura 4.158. Porcentaje de reparto de As hacia el electrolito. Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

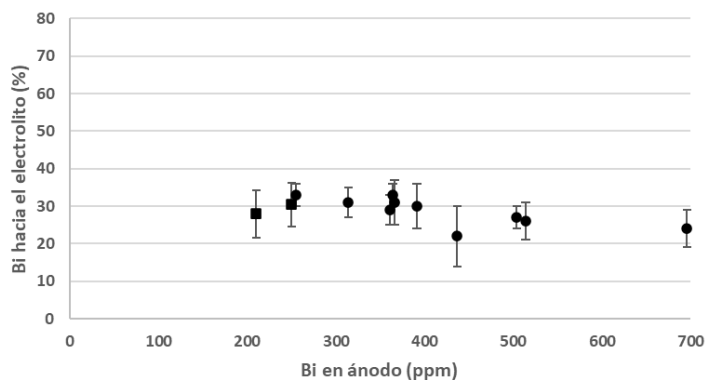


Figura 4.159. Porcentaje de reparto de Bi hacia el electrolito de ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■). Las barras de error corresponden a la desviación estándar.

En cuanto a los repartos observados en el proceso de electrorrefino, se ha observado un reparto de Sb hacia el electrolito del 59 % en los ánodos comerciales. Para el caso de los ánodos dopados, este reparto disminuye al 36 % en el caso de los ánodos dopados con el nivel bajo de concentración, y al 28 % para los ánodos dopados con el nivel alto de concentración. Por otro lado, la distribución de As hacia el electrolito ha tenido una tendencia a mantenerse constante en el electrolito, con un promedio del 62 %, independientemente del ánodo empleado.

Un aumento de la concentración de As en el electrolito es beneficioso para el proceso, ya que minimiza la oxidación de Sb(III) a Sb(V), evitando la generación de sólidos en suspensión que pueda provocar una disminución en la eficiencia de corriente del proceso [27,28,34]. Por último, la distribución de Bi hacia el electrolito ha tenido una tendencia a mantenerse constante, independientemente del ánodo empleado en el electrorrefino, al igual que ha ocurrido con el As. El valor promedio ha estado en un 29 %. La variabilidad en el reparto hacia el electrolito en los elementos As, Sb y Bi ha sido mayor que para el Ni. Esto se debe a las reacciones ocurridas en el seno del electrolito, por la generación de los arsenatos y antimonatos comentados anteriormente.

Esos resultados reflejan que, a mayor concentración de Sb en el ánodo, menor es su reparto hacia el electrolito y, por lo tanto, aumenta su reparto hacia el lodo anódico. En el lodo anódico, la concentración de Sb aumentó conforme la concentración de Sb fue aumentando en el ánodo (**Figura 4.160**). En los ánodos comerciales, la concentración de Sb en el lodo anódico ha tenido un valor promedio de un 1.8 %.

En el caso de los lodos de ánodos dopados en el nivel bajo de Sb, la concentración aumentó hasta un valor promedio de 3.6 %. Para los lodos procedentes de los ánodos dopados en el nivel alto de concentración de Sb tuvieron una composición más variable, con un valor promedio de 6 %. Por último, para el As y Bi, no se observó una tendencia en cuanto a la composición química del lodo generado.

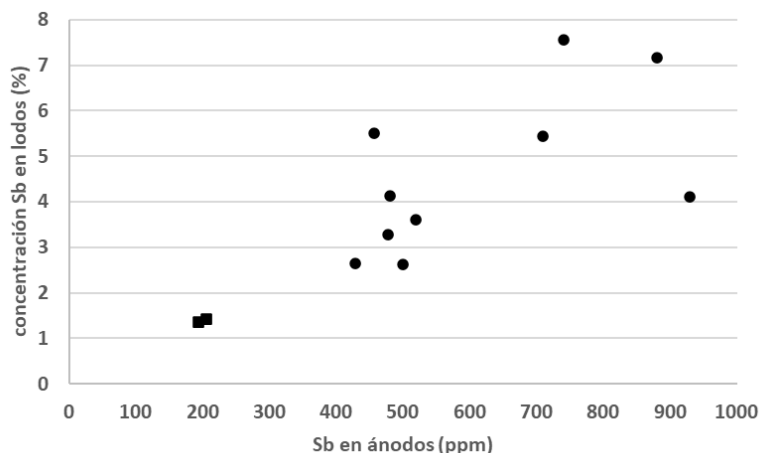


Figura 4.160. Distribución de la composición de Sb en el lodo anódico en función de su contenido en ánodos dopados (●) y ánodos comerciales (■).

Los análisis realizados de la fase amorfa sugieren la presencia de antimonatos formados mediante reacción en el electrolito. Por otro lado, las especies generadas en el lodo anódico que contienen Sb, analizadas por DRX y FESEM fueron SbAsO_4 y Kupferglimmer. Estas dos especies han sido descritas anteriormente en la memoria de la tesis doctoral.

A la vista de los resultados obtenidos, en el presente estudio se ha encontrado relación entre la cantidad de Sb en los ánodos y el aumento del reparto de Sb hacia los arsenatos o el Kupferglimmer, aunque sin poder precisar cuál de los dos ha tenido una formación preferente. Esto se debe a que la formación de dichos compuestos ocurre en distintas etapas. Mientras que el Kupferglimmer es un compuesto que se forma por reacción de óxidos en el fundido del cobre cuando se está moldeando el ánodo, el SbAsO_4 es un compuesto que se genera en el seno del electrolito, como se ha detallado anteriormente. En los análisis realizados al lodo anódico, se observó que el As y Bi se encuentran presentes en forma de SbAsO_4 y BiAsO_4 .

4.7. REFERENCIAS DE LOS RESULTADOS Y DISCUSIÓN

- [1] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes–I. Anode copper from Inco’s Copper Cliff copper refinery. *Can. Metall. Q.* **1988**, 27, 91–96, doi: [10.1179/cm.1988.27.2.91](https://doi.org/10.1179/cm.1988.27.2.91).
- [2] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. A mineralogical study of the deportment of impurities during the electrorefining of secondary copper anodes. *Proceedings of Copper 99–Cobre 99 International Conference*. Pittsburgh, PA, USA, **1999**, 111, 437–460.
- [3] Chen, T.T.; Dutrizac J.E. Mineralogical characterization of anode slimes–IV. Copper–Nickel–Antimony oxide (“Kupferglimmer”) in CCR anodes and anode slimes. *Can. Metall. Q.* **1989**, 28, 127–134, doi: [10.1179/cm.1989.28.2.127](https://doi.org/10.1179/cm.1989.28.2.127).
- [4] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes: Part V–Nickel-rich copper anodes from the CCR division of Noranda minerals Inc. *Can. Metall. Q.* **1990**, 29, 27–37, doi: [10.1179/cm.1990.1.27](https://doi.org/10.1179/cm.1990.1.27)
- [5] Schlesinger M.E.; Sole K.C.; Davenport W.G.; Alvear G. *Extractive Metallurgy of Copper*; **2023**; ISBN 978–0–12–821875–4.
- [6] Larouche, P. *Minor Elements in Copper Smelting and Electrorefining*. Tesis doctoral, Universidad de McGill, Montreal, Canadá, **2001**.
- [7] Lennartsson, A.; Engström, F.; Samuelsson, C.; Björkman, B.; Pettersson, J. Large–Scale WEEE recycling integrated in an ore–based Cu–extraction system. *J. Sustain. Metall.* **2018**, 4, 222–232, doi: [10.1007/s40831-018-0157-5](https://doi.org/10.1007/s40831-018-0157-5).
- [8] Wenzl, C. *Structure and casting technology of anodes in copper metallurgy*. Tesis doctoral, Universidad de Leoben, Leoben, Austria, **2008**.
- [9] Mitán, M. *Microstructure and morphology of impure copper anodes*. Tesis doctoral, Universidad de Arizona, Tucson, AZ, USA, **1997**.
- [10] Forsen, O.; Hettula, E.; Lilius, K.; The behaviour of Arsenic, Antimony and Bismuth in the solidification and electrolysis of Nickel–Oxygen-bearing Copper anodes. *Miner. Met. Mater. Soc.* **1984**, 36, 68.
- [11] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of a copper anode and the anode slimes from the La Caridad Copper Refinery of Mexicana de Cobre. *Metall. Mater. Trans. B.* **2005**, 36, 229–240, doi: [10.1007/s11663-005-0024-1](https://doi.org/10.1007/s11663-005-0024-1).
- [12] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. The mineralogy of copper electrorefining. *JOM.* **1990**, 42, 39–44, doi: [10.1007/BF03221051](https://doi.org/10.1007/BF03221051)
- [13] Schroeder, A.B.; Dobson, E.T.A.; Rueden, C.T.; Tomancak, P.; Jug, F.; Eliceiri, K.W. *The ImageJ ecosystem: open-source software for image*

- p>visualization, processing and analysis.
- Protein Sci.*
- 2021**
- , 30, 234–249, doi:
- [10.1002/pro.3993](https://doi.org/10.1002/pro.3993)
- .
- [14] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes: part 7–copper anodes and anode slimes from the Chuquicamata division of Codelco–Chile. *Can. Metall. Q.* **1991**, 30, 95–106, doi: [10.1179/cm.1991.30.2.95](https://doi.org/10.1179/cm.1991.30.2.95)
 - [15] Kurimoto, K.; Aoki, H.; Yamaguchi, Y.; Hattori, Y. High current density operation at the Toyo Tank House #2. *Proceedings of Copper 2016–Cobre 2016 International Conference*, Kobe, Japan, **2016**, EL2–4, 2001–2012.
 - [16] Forsen, O.; Lilius, K. Solidification and electrolysis of copper anodes containing Nickel, Arsenic, Antimony and Bismuth. *The Electrefining and Wining of Copper*. **1987**, 47–69.
 - [17] Wandtke, C.; Mahon, M.; Lossin, A.; Bryson, L. Leaching of Kupferglimmer and similar minerals in copper anode slimes. *Proceedings of the 63rd conference of Metallurgists*. Halifax, Nova Scotia, Canada. **2024**, 909–915.
 - [18] Forsen, O.; Tikkanen, M.H. On the dissolution of copper anodes in electrolytic refining. Part 1: The behavior of Nickel on Oxygen–bearing copper anodes. *Scand. J. Metall*, **1981**, 10, 109–114.
 - [19] Campbell, C.M.; Moats, M.S. Characterization and electrefining of a copper anode with high Pb, As and Bi. *Proceedings of Copper19–Cu19 International Conference*, Vancouver, Canadá. **2019**, 595586.
 - [20] Moats, M.S. Electrochemical characterization of anode passivation mechanisms in copper electrefining. Tesis doctoral, Universidad de Arizona, USA. **1993**.
 - [21] Ando, K.; Tsuchida, N.; Komi, H. Control of additives in copper electrefining by using the hull cell test. *Shigen-to-sozai*, **2002**, 118, 86–90.
 - [22] Zeng, W.; Werner, J.; Free, M.L. Experimental studies on impurity particle behavior in electrolyte and the associated distribution on the cathode in the process of copper electrefining. *Hydrometallurgy*, **2015**, 156, 232–238, doi: [10.1016/j.hydromet.2015.06.005](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.005).
 - [23] Yang, J.; Liu, S.; Zeng, W.; Li, B.; Li, K.; Hu, H.; Ding, W. Experimental analysis of the performance of innovative circulation configurations for cleaner copper electrolysis. *Hydrometallurgy*, **2019**, 189, doi: [10.1016/j.hydromet.2019.105145](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105145).
 - [24] Möller, C.A.; Bayanmunkh, M.; Friedrich, B. Influence of As, Sb, Bi and O on Copper anode behaviour–Part 1: Passivation characteristics. *World Metall.–ERZMETALL*, **2008**, 61, 357–367.

- [25] Möller, C.A.; Bayanmunkh, M.; Friedrich, B. Influence of As, Sb, Bi and O on Copper anode behaviour–Part 2: Anode dissolution behaviour and anode sludge generation. *World Metall.–ERZMETALL*, **2009**, 62, 6–16.
- [26] Möller, C.A.; Bayanmunkh, M.; Friedrich, B. Influence of As, Sb, Bi and O on Copper anode behaviour–Part 3: Elemental distribution. *World Metall.–ERZMETALL*, **2009**, 62, 70–80.
- [27] González de las Torres, A.I.; Moats, M.S.; Ríos, G.; Almansa, A.R.; Sánchez-Rodas, D. Arsenic and antimony speciation analysis in copper electrolyte by Liquid Chromatography Coupled to Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry (HPLC–HG–AFS). *Anal. Methods*. **2020**, 12, 1943–1948, doi:[10.1039/d0ay00148a](https://doi.org/10.1039/d0ay00148a).
- [28] Wang, X.; Wang, X.; Zheng, Y.; Wang, M.; Peng, Y.; Cui, T. Solubilities of As, Sb and Bi in copper electrolyte and their existing forms in copper anode slime. *Am. J. Chem. Appl.* **2019**, 6, 38–44. ISSN: 2375–3765.
- [29] Xue-Wen, W.; Qi-Yuan, C.; Zhou-Lan, Y.; Lian-Sheng, X. Identification of arsenato antimonates in copper anode slimes. *Hydrometallurgy*, **2006**, 84, 211–217, doi:[10.1016/j.hydromet.2006.05.013](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.013).
- [30] Petkova, E.N. Mechanisms of floating slime formation and its removal with the help of sulphur dioxide during the electrorefining of anode copper. *Hydrometallurgy*, **1997**, 46, 277–286, doi:[10.1016/s0304-386x\(97\)00024-8](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(97)00024-8)
- [31] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes: Part 8–“Silica” in copper anodes and anode slimes. *Can. Metall. Q.* **1991**, 30, 173–185, doi:[10.1179/cmqr.1991.30.3.173](https://doi.org/10.1179/cmqr.1991.30.3.173).
- [32] Moats, M.S.; Filzwieser, A.; Wang, S.; Davenport, W.G.; Siegmund, A.; Robinson, T. Global survey of copper electrorefining: 2019 world tankhouse operating data. *Copper 2019*, Montreal, Canadá. **2019**.
- [33] Hiskey, J.B.; Campin, S.C. Morphological and XRD characterization of Kupferglimmer in copper anode slimes. *Proceedings of Copper 2003–Cobre 2003 International Conference*. Santiago, Chile, **2003**, 5, 309–324.
- [34] Moats, M.S.; Wang, S.; Kim, D. A review of the behavior and deportment of lead, bismuth, antimony and arsenic in copper electrorefining. *Proceedings of the T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials characterization*, Orlando, Estados Unidos, **2012**, 21.
- [35] Moats, M.S.; Aslin, N.; Pranowo, A.; Alvear, G.R.F. Arsenic’s behaviour and benefits in copper electrorefining. *Proceedings of the COM 2014*, Vancouver, Canadá. **2014**, 151–157.
- [36] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes–II. Raw anode slimes from Inco’s Copper Cliff Copper Refinery. *Can. Metall. Q.*, **1988**, 27, 97–105, doi: [10.1179/cmqr.1988.27.2.97](https://doi.org/10.1179/cmqr.1988.27.2.97).

- [37] Markovic, R.; Krstic, V.; Friedrich, B.; Stopic, S.; Stevanovic, Z.; Marjanovic, V. Electrorefining process of the non-commercial copper anodes. *Metals*. **2021**, 11, 1187, doi: [10.3390/met11081187](https://doi.org/10.3390/met11081187).
- [38] Deng, J.; Zha, G.; Liu, D.; He, J.; Jiang, W. Thermodynamic behavior of As, Pb, and As during the vacuum carbothermal reduction of copper anode slime. *Appl. Sci.* **2023**, 13, doi:[10.3390/app13105878](https://doi.org/10.3390/app13105878)
- [39] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. A mineralogical study of the effect of the lead content of copper anodes on the dissolution of arsenic, antimony and bismuth during copper electrorefining. *Can. Metall. Q.* **2003**, 42, 421–432, doi:[10.1179/cmqr.2003.42.4.421](https://doi.org/10.1179/cmqr.2003.42.4.421).
- [40] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes-9. The reaction of Kidd Creek anode slimes with various lixivants. *Can. Metall. Q.* **1993**, 32, 267-279, doi:[10.1179/cmqr.32.4.267](https://doi.org/10.1179/cmqr.32.4.267).
- [41] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes: part 6—Pressure leached slimes from the CCR Division of Noranda Minerals Inc. *Can. Metall. Q.* **1990**, 29, 293–305, doi:[10.1179/cmqr.1990.29.4.293](https://doi.org/10.1179/cmqr.1990.29.4.293).
- [42] Hiskey, J.B. Mechanism and thermodynamics of floating slimes formation. *Proceedings of the T.T. Chen Honorary Symposium on Hydrometallurgy, Electrometallurgy and Materials characterization*, Orlando, Estados Unidos, **2012**, 101–112.
- [43] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes: part 10. Tellurium in raw anode slimes. *Can. Metall. Q.* **1996**, 35, 337–351.
- [44] Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Characterization of tin-rich copper anodes from secondary copper refineries. *EPD Congress 2010*, Washington, Estados Unidos. **2010**, 221–230.

Capítulo 5.

Conclusiones



5. CONCLUSIONES

Las conclusiones más relevantes del trabajo recogido en esta memoria se resumen a continuación:

1. Se ha estudiado el impacto de las impurezas propias de la chatarra electrónica en la composición química de ánodos empleados en el electrorrefino de cobre, considerando tanto el electrolito como los lodos generados. Las impurezas más importantes, cuyas concentraciones se incrementarán, son el Ni, Sn, Sb, Bi y Pb. A partir de ánodos comerciales de Atlantic Copper con alto y bajo contenido de As, se han fundido y moldeado ánodos que han sido dopados con Ni, Sn y Sb a dos niveles de concentración, además de Pb y Bi a un nivel de concentración. Se comprobó, mediante microscopía óptica, que la distribución de tamaño de grano fue similar para los ánodos comerciales y dopados.

2. El análisis de los ánodos comerciales mediante microscopía electrónica (EPMA y FESEM) identificaron en los ánodos comerciales Cu_2O , $(\text{Cu},\text{Ag})_2(\text{Se},\text{Te})$ y óxidos de Pb de composición compleja (óxido de Pb, Cu, As, Sb, Bi). En los ánodos dopados, además de las especies anteriores, se encontraron SnO_2 , Kupferglimmer (óxido complejo de Cu, Ni, Sb y Sn) y NiO. El Ni se halló principalmente disuelto en el grano de Cu. En ánodos dopados con alta concentración de Ni se estimó que el 20 % del contenido de Ni estaba en inclusiones de NiO y Kupferglimmer (óxido complejo de Cu, Ni, Sb y Sn), mientras que a baja concentración de Ni no se halló NiO en las inclusiones de los ánodos. Esto indicó la formación preferente de Kupferglimmer frente a NiO, estando limitada por la disponibilidad de Sb y Sn. Se encontró Kupferglimmer enriquecido en Sn en los ánodos dopados en el nivel de mayor concentración de este elemento.

3. El As y el Sn estuvieron presentes, tanto disueltos en los granos de Cu como en las inclusiones formando óxidos de composición compleja. La concentración de As disuelto en los granos de Cu fue mayor para los ánodos de alto contenido de As respecto a los de baja concentración. Por el contrario, la concentración de Sn en los granos de Cu disminuyó al aumentar su concentración en los ánodos dopados. Respecto a las inclusiones, el As formó un óxido complejo con Pb, Cu, Sb y Bi, mientras que el Sn se identificó como SnO_2 o formando parte de Kupferglimmer. En este último compuesto hubo competencia entre Sn y Sb en su composición. El Sb se encontró mayoritariamente formando óxidos complejos.

4. Se diseñó una planta a escala de laboratorio con dos celdas para el electrorrefino de ánodos de Cu comerciales y ánodos dopados con las impurezas. Para replicar el proceso a escala industrial, se mantuvieron inalterados parámetros como la densidad de corriente anódica, la temperatura del electrolito, el tiempo de residencia del electrolito y la concentración de aditivos. Otros parámetros fueron escalados, como el caudal de recirculación de electrolito, las dimensiones de los electrodos y la distancia electrodos–fondo de la cuba. Se confirmó el correcto funcionamiento de la planta, obteniéndose eficiencias de corriente características de procesos de electrorrefino a escala de laboratorio.

5. Se realizaron 10 experimentos de electrorrefino. En cada uno de ellos, en celdas diferentes, se electrorrefinó un ánodo comercial y un ánodo dopado. Se registró la evolución de las impurezas dopadas, además del As y del Cu, durante el proceso de disolución hacia el electrolito. El reparto de Ni y Sb hacia el electrolito, aunque fue mayoritario en ánodos comerciales, disminuyó al aumentar su concentración en los ánodos dopados. El reparto de As y Bi se mantuvo constante, con independencia de su concentración en los ánodos. El Sn y Pb no se acumularon en el electrolito. En cuanto al Cu, su disolución química a partir del Cu_2O disminuyó al aumentar la concentración de impurezas en el ánodo.

6. Se han caracterizado los lodos generados en los experimentos de electrorrefino de Cu. Mediante DRX se identificaron compuestos cristalinos comunes a los ánodos comerciales y a los dopados, como PbSO_4 , BaSO_4 , SbAsO_4 , BiAsO_4 y $(\text{Cu},\text{Ag})_2(\text{Se},\text{Te})$. De manera general, un aumento de las impurezas en los ánodos generó una mayor producción de lodo y un incremento de su grado de cristalinidad.

7. El reparto de As, Sb y Bi fue muy variable, debido a la formación de SbAsO_4 y BiAsO_4 , generados en el seno del electrolito. El reparto del Ni hacia el lodo se incrementó al aumentar su concentración en los ánodos dopados. Mediante DRX y FESEM se identificó Kupferglimmer en todos los lodos de los ánodos dopados, encontrándose además NiO en los lodos de los ánodos dopados a un alto nivel de Ni. Estos compuestos se transfirieron directamente desde el ánodo hacia el lodo anódico. La mayor parte del Pb de los ánodos precipitó como PbSO_4 en el lodo. El Sn presente también se transfirió al lodo, mayoritariamente en forma de SnO_2 .

8. Se observó la sustitución parcial o total de Sn por Sb en Kupferglimmer. Este compuesto se ha formado en el fundido del ánodo, mediante la reacción de los óxidos Cu_2O , NiO , Sb_2O_5 y/o SnO_2 . De acuerdo con los resultados obtenidos, se propone que la fórmula química del compuesto Kupferglimmer debe ser $\text{Cu}_3\text{Ni}_2(\text{Sb}_x, \text{Sn}_{1-x})\text{O}_6$, en lugar de la descrita en la bibliografía como $\text{Cu}_3\text{Ni}_2\text{SbO}_6$. Se establece un nuevo límite de concentraciones de Ni de 2700 ppm para la formación de Kupferglimmer.

9. Los resultados de esta memoria de tesis doctoral indican que la incorporación de la chatarra electrónica al proceso de electrorrefino de cobre resultará en un aumento en la cantidad de impurezas que se disuelven hacia el electrolito y en las que se transferirán a los lodos generados. El aumento del Ni en los ánodos provoca una disminución en el porcentaje de reparto hacia el electrolito, formándose nuevas especies hasta ahora no presentes que se transfieren hacia el lodo anódico, en forma de NiO y Kupferglimmer. Además, se incrementará la concentración en el lodo anódico de otros compuestos, principalmente SnO_2 y PbSO_4 , lo que conlleva una mayor producción de lodos y un mayor grado de cristalinidad.

Capítulo 6.

Publicaciones



6. PUBLICACIONES

6.1 Artículo: Impurity Behavior in Cast Copper Anodes: Implications for Electrorefining in a Circular Economy

AUTORES: Agustín Morales-Aragón, Daniel Sánchez-Rodas, Guillermo Ríos, Michael S. Moats

Revista: Metals, 2025, 15(2), 113

<https://doi.org/10.3390/met15020113>

6.2. Paper/extended abstract: Electrorefining high-Ni, -Sb and -Sn anodes from a primary copper smelter

AUTORES: Agustín Morales-Aragón, Michael S. Moats, Daniel Sánchez-Rodas, Guillermo Ríos

Congreso: 12th International Copper Conference (Copper 2025)

Lugar y fecha: Phoenix, AZ (EE.UU), 16-22 noviembre 2025

Publicación: Proceedings Ed. Springer (aceptado)

6.1 Artículo: Impurity Behavior in Cast Copper Anodes: Implications for Electrorefining in a Circular Economy



Article

Impurity Behavior in Cast Copper Anodes: Implications for Electrorefining in a Circular Economy

Agustin Morales-Aragon ^{1,2,3} , Daniel Sánchez-Rodas ^{2,3} , Guillermo Ríos ¹ and Michael S. Moats ^{4,5,*}

¹ Atlantic Copper SLU, Avenida Francisco Montenegro, 21001 Huelva, Spain; amorales11@fmi.com (A.M.-A.); griosran@fmi.com (G.R.)

² Center for Research in Sustainable Chemistry-CIQSO, University of Huelva, 21007 Huelva, Spain; rodas@uhu.es

³ Department of Chemistry, University of Huelva, 21007 Huelva, Spain

⁴ O'Keefe Center for Critical Minerals, Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65409, USA

⁵ Department of Materials Science and Engineering, Missouri University of Science and Technology, Rolla, MO 65409, USA

* Correspondence: moats@mst.edu

Abstract: The behavior of impurities in cast copper was investigated to simulate production with increased utilization of secondary sources within the framework of a circular economy. The incorporation of impurities, particularly Ni, Sn, and Sb, from recycled Cu may significantly impact the electrorefining process. In this study, commercial anodes were doped with Ni, Sn, and Sb concentrations of 2500–6500 g/t, 300–900 g/t, and 450–950 g/t, respectively. Anode concentrations of Pb and Bi were maintained at 1000 g/t and 350 g/t, respectively. As concentrations were examined at two levels, 860 or 1700 g/t, depending on the commercial anode used to create the doped samples. Electron microscopy with microprobe analysis revealed that the commercial anodes contained three predominant phases: Cu₂O, (Cu,Ag)₂(Se,Te), and a complex oxide phase of Cu, Pb, As, Sb, and/or Bi. Ni, the main impurity, primarily accumulated within the Cu grains, while Sn and Sb tended to form oxidized inclusions. The distribution of Ni in Cu grains was ca. 20% lower in the anodes doped at higher Ni concentrations due to the formation of nickel-bearing inclusions, such as Kupferglimmer and NiO. The doped anodes showed lower quantities of Cu₂O inclusions than the commercial anodes due to the preferential formation of oxides with other impurities, including SnO₂. These findings highlight potential challenges for Cu electrorefining in a circular economy, as Ni, Sb, and Sn may impact the deportment of these impurities to slimes or electrolyte and may cause copper depletion in the refining electrolyte.

Keywords: copper anodes; circular economy; nickel; tin; deportment; electron microscopy



Academic Editor: Petros E. Tsakiridis

Received: 4 December 2024

Revised: 13 January 2025

Accepted: 17 January 2025

Published: 24 January 2025

Citation: Morales-Aragon, A.; Sánchez-Rodas, D.; Ríos, G.; Moats, M.S. Impurity Behavior in Cast Copper Anodes: Implications for Electrorefining in a Circular Economy. *Metals* **2025**, *15*, 113. <https://doi.org/10.3390/met15020113>

Copyright: © 2025 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Increasing human population, non-renewable resource utilization, and waste generation are changing our planet. To reverse societal impacts, a more circular economy is needed to replace the current production model based on “take–make–dispose”. In a circular economy, the aim is to maximize resource efficiency by extending product life cycles, promoting reuse, employing remanufacturing techniques, and utilizing wastes as resources [1–3].

With the ongoing green energy transition, the global demand for refined copper (Cu) increased by 2.7% in 2023, and it is expected to rise by 50% by 2040 [4]. This may result in

supply limitations [5] as global Cu mine production is anticipated to peak due to decreasing ore grades [6,7]. Thus, increasing the recycling rate of Cu is foreseen as a global need [2].

Secondary supply and re-use are forecasted to account for more than 50% of the anticipated increase in copper demand [4]. In highly industrialized areas with an established recycling industry, such as Europe, secondary Cu (obtained from scrap) represents ca. 40% of the total demand, and it has been projected that it will reach 65% [7]. In other regions, like China, it is expected to account for 80% of the demand for recycled domestic scrap [8]. Since copper can be recycled without losing its chemical or physical properties, processing more secondary copper sources is very feasible [9].

The largest source of Cu scrap for future secondary smelters is anticipated to be waste electrical and electronic equipment (WEEE). The amount of WEEE collected in Europe is growing by 3–5% per year [10]. Currently, only about 10% WEEE is of suitable quality for copper smelters, resulting in losses of copper to landfills, but recycling is expected to increase as device designs change in accordance with the demands of a circular economy [11,12].

Most valuable components of WEEE are related to PCBs [13,14]. The composition of PCBs is variable, with the Cu content ranging from 6 to 40 %, while the grades of Fe, Al, Sn, Pb, Ni, Sb, Cr, Ag, Pd, Bi, and Co range from 1.2 to 8 %, 0.3 to 7.2%, 1 to 6.3 %, 1 to 4.2 %, 0 to 5.4%, 0.1 to 0.4 %, 0.04 to 0.13 %, 0.01 to 0.45 %, 0 to 0.4 %, 0.006 to 0.01 %, and 0 to 0.4 %, respectively [13]. However, from these impurities, only Sn, Ni, Sb, Bi, Ag, and Pd have been reported to be present in anodes to a significant extent during copper pyrometallurgical processes [15].

Secondary copper can be incorporated into existing primary processing methods. The addition of scrap as cold charge into a converting furnace is a common practice. However, scrap can also be fed into smelting or anode furnaces. Furnace scrap addition is an energy consumer, as latent heat is consumed to melt the solid material. This counteracts the heat generated by sulfur oxidation during smelting or converting, or by combustion during fire refining. Thus, the quantity of secondary copper that can be added to primary smelting furnaces is limited by the heat balance of the system [16]. Fortunately, scrap is needed during matte converting because of excess heat generated during iron removal and copper making. While secondary copper can be recycled into the anode furnace, it is more common to just add scrap anodes from the electrorefining process [17].

Since the ability to add copper scrap into primary furnaces is limited and a certain scrap quality is required, smelters designed to only treat secondary scrap are increasingly being built. Secondary copper smelters use top-submerged lance furnaces and top-blown rotary converters to smelt scrap with low-Cu grades [18]. The smelting product contains 80 % Cu (molten black Cu), which is converted to rough Cu with 96% purity and then fire-refined and cast into anodes for electrorefining (98.5% Cu).

Most high-purity (>99.99%) refined Cu is produced by electrorefining [17]. The electrorefining process is impacted by the presence of impurities in the anodes. Previous characterizations of refinery anodes and impurity deportment during electrorefining have focused mainly on materials generated by primary processing of concentrates. The impact of increased scrap utilization (e.g., secondary copper) on anode microstructure, impurity deportment during casting, and electrorefining is less well established [19]. The incorporation of more WEEE into the Cu production process will generate extra inputs of certain impurities (e.g., Sb, Sn, Ni, and Pb) that may affect the ability to produce high-purity copper through electrorefining. These impurities can affect electrolyte conductivity, current efficiency, slime production, slime leachability, and anode passivation [20–25].

In this context, Atlantic Copper, a primary Cu smelter located in Southern Europe, is undertaking an innovative project in which a primary smelter is combined with a secondary

smelter to produce anodes for a single electrorefining facility where high-purity copper will be produced. The combination of primary and secondary materials in a novel approach justifies the necessity of studying the behavior of the impurities coming from the WEEE and their impact on electrorefining. It is anticipated that increases in Ni, Sn, and Sb will occur and potentially be the most challenging impurities resulting from increased utilization of WEEE [26].

Prior to electrorefining, anodes with increased Ni, Sb and Sn contents will be cast with copper produced from a combination of primary and secondary sources. During anode solidification, elements can either be soluble in solid copper grains or increase in concentration in remaining molten phase. This tendency is described by their distribution coefficient, k . The distribution coefficient is a parameter that describes the deportment of an element to report to crystallized Cu or melting the solidification process. This coefficient is defined as:

$$k = \frac{C_S}{C_L} \quad (1)$$

where C_S is the concentration of the element in solid copper and C_L is the element concentration in the melt or liquid. If k is greater than 1, this element occurs preferentially in solid solution and if k is less than 1, this element will accumulate in the molten phase until a separate phase forms [27]. Cooling rates can affect the effective k value observed in copper anodes as non-equilibrium conditions can occur due to the fast cooling rates employed industrially.

Impurities that accumulate in the molten phase tend to form oxides due to the presence of oxygen, which has a k value of ~ 0.01 [22]. Oxide phases are immiscible with solid and molten copper and result in impurity precipitation and accumulation along grain boundaries and at grain corners because these volumes are the last to freeze. An oxide compounds with a Gibbs free energy of formation (ΔG_f) which is more negative than the ΔG_f of Cu_2O are thermodynamically more stable than Cu_2O , and then form insoluble particles. Oxide compounds with higher ΔG_f than the ΔG_f of Cu_2O will not form, and the metallic or metalloid elements will be found in solid solutions. Some impurities are found in oxide inclusions and Cu grains due to the combination of their distribution coefficients, nonspontaneous formation of oxides due to low concentrations, and/or kinetic limitations.

During electrorefining, more than 95% of the anode impurities report to the electrolyte or slimes. Impurities in solid solution with Cu are in elemental form. They will dissolve into the electrolyte at the anode surface during the electrorefining process. Once in the electrolyte, these elements may (1) remain in solution and diffuse away from the anode surface into the bulk electrolyte or (2) precipitate due to solubility constraints and produce slime phases. Impurities that are part of inclusions may report directly to the slimes if the inclusions do not dissolve into the electrolyte or may dissolve if the inclusion is acid-soluble. Specifically, NiO, Kupferglimmer and SnO_2 inclusions are refractory in nature and do not readily dissolve during electrorefining [20]. Complex oxides of Cu-Pb-As-Sb-Bi may or may not dissolve based on prior characterization [28]. Therefore, the analysis of impurity content in both Cu grains and inclusions found in copper anodes produced from primary and secondary sources is needed to understand the future deportment of elements, such as Ni, Sb, and Sn, during electrorefining.

To investigate the impact of potential increases in the Ni, Sn and Sb to copper anodes, primary anodes from Atlantic Copper (AC) were melted in a laboratory-scale furnace and doped with these impurities. The resulting “doped anodes” (DAs) were physically characterized to examine the deportment of impurities in the cast anode microstructures with heightened attention to the concentration of these elements in solid solution within the Cu grains and the oxide inclusions.

2. Materials and Methods

Doped Anodes with Ni, Sn and Sb

Two commercial anodes from the Atlantic Copper refinery in Huelva, Spain, named AC1 and AC2 (each ca. 300 kg), were selected and the concentrations of the major impurities were determined using optical emission spectrometry (OES) (Thermo Scientific ARL 4460 OES, Waltham, MA, USA) (Table 1), using ERM-EB074A (electrolytic copper) as reference material. Oxygen was determined using an elemental analyzer (Eltra ON900, Eltra GmbH, Hann, Germany) within a calibration range of 100–5000 g/t. The two anodes were selected based on their arsenic concentration (anode AC1—a lower As value; anode AC2—a higher As value). Two commercial anodes with different As concentrations were selected due to restrictions at the casting laboratory with adding As. Pb and Sn were 3-fold higher in concentration in AC1 as compared to AC2. Chemical composition of the doped anodes was selected based on the projected inputs of incoming WEEE feed to a top submerged lance (TSL) furnace that could be installed at Atlantic Copper.

Table 1. Chemical composition of the commercial (AC1 and AC2) and doped (DA1 to DA13) anodes (in g/t). The limits of detection (g/t) of metals and metalloids by OES are Ni 0.7, Sn 0.1, Sb 0.8, As 0.6, Ag 1.3, Bi 0.7, Pb 1.7, Se 0.2, Te 0.5.

Anode	Ni	Sn	Sb	As	O	Ag	Bi	Pb	Se	Te
AC1	929	113	194	861	1545	300	250	1106	396	60
AC2	985	30	159	1744	1135	302	340	397	355	52
DA1	2962	324	481	843	1944	254	364	1072	372	58
DA2	2813	342	593	698	2100	219	385	1135	505	109
DA3	2804	355	501	1508 ^a	1576	205	258	960	312	45
DA4	5562 ^a	306	457	783	1630	251	314	919	366	53
DA5	5241 ^a	305	429	586	1900	209	392	996	480	108
DA6	2885	360	741 ^a	842	2070	268	366	1015	370	56
DA7	2935	690 ^a	477	831	2134	269	361	970	374	59
DA8	2868	748 ^a	520	758	1466	244	504	1078	358	49
DA9	2721	744 ^a	709 ^a	617	2203	207	437	926	480	117
DA10	5643 ^a	398	526	1555 ^a	1522	215	296	904	340	50
DA11	5500 ^a	395	753 ^a	815	2036	255	336	1031	358	55
DA12	5172 ^a	769 ^a	930 ^a	684	2026	236	514	1005	531	127
DA13	6533 ^a	829 ^a	881 ^a	1466 ^a	1543	200	696	1162	308	43

^a Higher concentration levels of Ni, Sn, Sb and As for doped anodes.

Each commercial anode was sectioned into 30 kg pieces. The pieces were melted and doped with Ni, Sn, Sb or a combination thereof, and casted at the Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling (IME RWTH, University of Aachen, Aachen, Germany), as shown in Figure S1 in the Supplementary Information. This institute has the facilities to cast experimental Cu anodes [29–33]. After casting, rectangular specimens (19 cm × 21.5 cm) were obtained and employed as anodes in subsequent laboratory-scale electrorefining experiments not reported here. Circular (2.5 cm diameter) and rectangular (0.5 cm × 1 cm) specimens were also obtained from each casting for OES and electron probe microanalysis (EPMA). The design of the different samples obtained from cast experimental anodes is shown in Figure S2.

EMPA was performed with a JEOL JXA-8200 Super Probe (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) using an accelerating voltage of 20 kV and a current of 20 nA. Standards for each element were used for calibration of the equipment. Limits of detection were determined during calibration which employed a ZAF matrix effect correction. The detection limits of the

elements analyzed by EPMA (in wt.%) were As 0.05; Ni 0.04; Sb 0.03; Sn 0.04. The calculation of the limits of detection (LD) was carried out using Equation (2):

$$LD \text{ (ppm)} = \frac{1}{\frac{I_{\text{net STD}}}{\text{mass (\%)}_{\text{STD}}}} \sqrt{\frac{2 \times I_{\text{back}}}{t_{\text{back}}}} \quad (2)$$

where I_{back} is the average intensity of background X-ray signals, t_{back} is the counting time of the background X-ray signals, $I_{\text{net STD}}$ is the intensity of net X-rays of the standard sample, and $\text{mass (\%)}_{\text{STD}}$ is the mass concentration in weight percent of the standard sample.

A total of 13 doped laboratory anodes were manufactured from samples of AC1 and AC2. For each DA, elements were added to achieve either a low or a high concentration of Ni, Sn, and/or Sb. Impurity concentrations as measured by OES for the doped anodes are summarized in Table 1. Impurities ranges were ca. 2500–6500 g/t for Ni, 300–900 g/t for Sn and 450–950 g/t for Sb. Other elements, such as Pb and Bi, were also doped to maintain their concentrations at ca. 1000 g/t and ca. 350 g/t, respectively.

The 0.5 cm × 1 cm specimens were polished (Figure S3) following the methodology described in Table S1 and analyzed by optical microscopy and EPMA. Optical microscopy was employed to analyze the Cu grains sizes of AC1, AC2 and the doped anodes. Two specimens were considered for each anode for grain size analysis. EPMA provided compositional data for Cu grains and inclusions. Field emission scanning electron microscopy (FESEM, model JEOL IT-300HR-LV, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) with an acceleration voltage of 20 kV, a probe current of 70% and a working distance of 10 mm was employed to appreciate the structure of the inclusions smaller than 5 µm in size that formed around Cu grains. The FESEM had higher limits of detection (0.1–0.5 %wt range) than the EPMA employed in this study.

3. Results and Discussion

3.1. Grain Size Distribution

The intention of this work was to simulate the production of anodes containing copper produced from a combination of primary and secondary sources. Anode production at Atlantic Copper utilizes a casting wheel where the cooling rate is controlled by water cooling of copper molds. Casting parameters such as superheat temperature and heat removal rate result in microstructures with a range of grain sizes. Thus, it is important when casting anode materials in a laboratory that simulates future production to have similar grain sizes and microstructures.

Using optical microscopy, copper grain sizes of commercial anodes and doped anodes were examined (Figure 1). A total of 500 Cu grains per anode were analyzed using NIS_Elements software v. 5.21.00 to determine the average grain size [34]. It was found that Cu grain sizes in the commercial anodes ranged from 100 to 150 µm, and grain sizes in doped anodes ranged from 90 to 130 µm. While Mitán [34] correlated decreasing grain size with increasing impurity concentrations in industrial copper anode samples, no correlation was found in this study.

Grain size can be impacted by casting parameters, metal composition and the presence of secondary phases. To ensure that the casting process in the laboratory replicated the industrial process, an experiment was conducted where doping impurities were not added to commercial anode samples. The grain size distribution in the resulting laboratory anode was comparable to the commercially cast anodes. This indicated the laboratory casting procedure produced microstructures like the industrial process. Thus, the doped impurities examined in this study did not significantly impact grain size in the cast anodes at the levels studied [27].

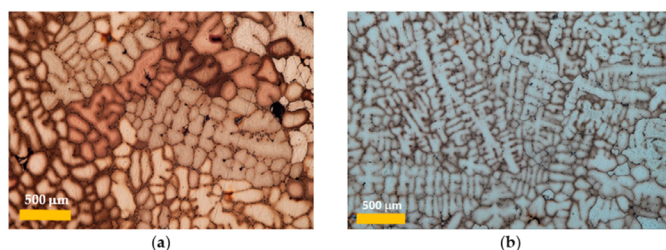


Figure 1. Optical micrograph showing the distribution of the Cu grain: (a) commercial anode; (b) doped anode.

The Cu grains, as shown in Figure 1, were dendritic. The texture of the Cu grains near the anode surface tended to be irregular because of rapid solidification caused by water cooling the mold. Cu grains were coarser away from the surface due to a slower cooling rate. This pattern is common in anodes casted on an industrial casting wheel. Copper grains are also larger toward the open face of the casting due to the slower cooling rate at the copper–air interface [20].

3.2. Chemical Distribution of Impurities in Cu Grains

EPMA analysis (Figure 2) was performed to examine the impurity content within Cu grains of the two commercial anodes (AC1 and AC2) and the doped anodes (DA). Thirty Cu grains were analyzed for the solid solution impurity content for each anode. The results of the analysis are shown in the Supplementary Materials (Table S2). Of the elements studied, Ni, As, Ag and Sn were detected in solid solution at measurable quantities (Table 2). Ni concentrations in Cu grains as measured by EPMA were in most cases higher than bulk Ni analyzed by OES. This was observed by other authors but not discussed [28]. It appears that the method employed in EPMA does not adequately account for matrix effects when measuring low concentrations of nickel (<1 wt.%) in copper grains.

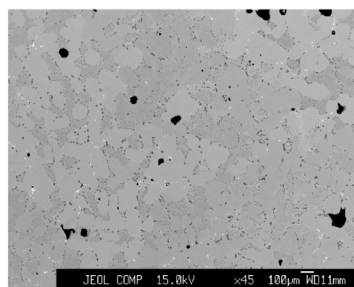


Figure 2. Backscattered electron micrograph showing the general structure of a commercial anode (AC1). The large black shapes are casting voids found in the specimen.

Figure 3 shows the ratio of the measured concentration of Ni in Cu grains by EPMA to measured bulk concentration of Ni in anodes by OES. When the nickel concentration is less than 3000 g/t (0.3 wt.%), the percentage of Ni found in the Cu grains is similar for the commercial anodes from Atlantic Copper and the doped anodes. For anodes that had Ni concentrations of 5000–6000 g/t, a reduction of ca. 20% in the deportment of Ni to the Cu grains was observed. Previous studies established that when Ni concentrations in

anodes were above 2500–3000 g/t, NiO and Kupferglimmer were found along Cu grain boundaries [35,36]. Thus, the nickel not contained in the copper grains in this study are expected to be found in nickel-bearing inclusions like NiO and Kupferglimmer.

Table 2. Analyses of elements found within copper grains in anodes doped at high and low concentration levels, and the calculated percentages of the elements present in solid solution. Bulk concentration determined by OES analysis. A total of 30 Cu grains were analyzed by EMPA for each doped anode.

Element	Low Concentration Level		High Concentration Level	
	Concentration (g/t)	Percentage to Solid Solution (%)	Concentration (g/t)	Percentage to Solid Solution (%)
Ni	2900	>100	5600	100
As	755	40	1570	60
Sn	350	32	750	9
Sb	490	0	800	0

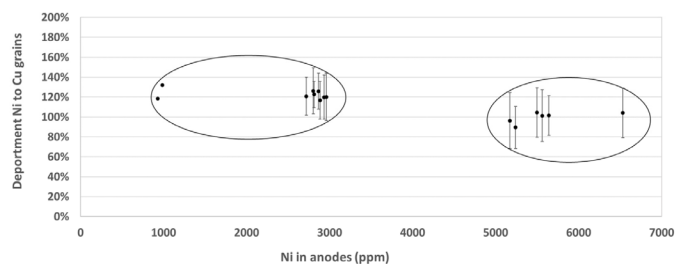


Figure 3. Ni deportment in Cu grains at low doped (ca. 3000 g/t) and high doped (ca. 5000–6500 g/t) Ni concentration in anodes. Error bars correspond to standard deviation.

Arsenic was measured above its detection limit for some Cu grains. For this analysis, in copper grains with measured As concentrations less than the limit of detection, it was assumed that no arsenic was present in those Cu grains. This produced a conservative estimate of solid solubility. Arsenic distribution depends on its concentration in anodes. For anodes with <1000 g/t As, 40% of the arsenic reported to the solid solution, while anodes with >1000 g/t As had 60% of their arsenic found in solid solution with the copper grains. Another work found ca. 30% of anode arsenic content within Cu grains [27].

Tin was found above its detection limit in some Cu grains. Like arsenic, when Sn concentration was below the limit of detection, it was assumed no tin was present in solid solution. The deportment of Sn to the Cu grains also depends on its concentration. Roughly 32% of the Sn reported to the Cu grains in anodes with Sn concentrations from 300 to 400 g/t. A previous study examined anodes with <400 g/t Sn and found a similar deportment of 30% to solid solution as the current study [19]. For anodes with Sn concentrations higher than 700 g/t, only ca. 9% reported to Cu grains. This indicated that increasing Sn concentration from 400 g/t to 700 g/t led to the formation of more tin-bearing inclusions.

Sb concentrations of all Cu grains examined were below the detection limit of EPMA. Sb was only found in complex oxide inclusions and Kupferglimmer. In a previous study, 20 % of the total Sb was found in solid solution [37]. A Sb content > 0.01 wt. % causes a spheroidization of Cu₂O inclusions, as shown in Figure 4 [27].

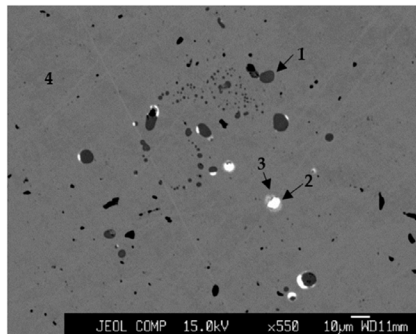


Figure 4. Backscattered electron micrograph showing the general structure of an AC1. 1— Cu_2O , 2— CuPbAsBiSb oxide, 3— $(\text{Cu}, \text{Ag})_2(\text{Se}, \text{Te})$, 4— Cu grain.

3.3. Chemical Distribution of Impurities in Inclusions

SEM (Figure 4) and EPMA of commercial anode samples identified three predominant inclusion phases: (i) copper (I) oxide, (ii) a complex oxide mainly containing Cu and Pb with minor amounts of As, Sb, Bi, and (iii) copper selenide with traces of Ag and Te (Table 3).

Table 3. Phases found in inclusions of commercial (AC) and doped (DA) anodes. AC anodes contain three phases: Cu_2O , complex Cu-Pb-As-Sb-Bi oxide and $(\text{Cu}, \text{Ag})_2(\text{Se}, \text{Te})$, labelled together as AC inclusions.

Anode	Impurity Phases
AC1, AC2	AC inclusions
DA1	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer
DA2	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer
DA3	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer
DA4	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO
DA5	AC inclusions + Kupferglimmer + NiO
DA6	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer
DA7	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer
DA8	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer
DA9	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer
DA10	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO
DA11	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO
DA12	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO
DA13	AC inclusions + SnO_2 + Kupferglimmer + NiO

In SEM images, Cu_2O appears as small dark particles along grain boundaries and eutectic areas at grain corners (Figure 4, point 1). This phase was analyzed as 88.8 wt% Cu and 11.2 wt% O, which are the expected values for Cu_2O . The size of the inclusions varies from <1 to 20 μm . The shapes of the oxides were elongated or circular. This phase compound has been extensively described by Chen and Dutrizac, who also reported diameters from less than 1 μm up to 10 μm [28], 15 μm [20] and 20 μm [38]. Cu_2O is an important compound to consider during electrorefining as it dissolves chemically and results in increased copper concentrations in the electrolyte. Elevated copper concentrations increase the electrolyte density and the risk of anode passivation if the electrolyte concentration of Cu + Ni is greater than 65 g/L [39].

Complex oxide particles appear white in backscatter SEM images due to the high atomic mass of lead in the phase (Figure 4, point 2). The diameters of the complex oxides varied from 2 to 15 μm , which again is like previous studies [20]. This phase occurs as inclusions along Cu grain boundaries. No differences were detected between complex oxides that formed near the center of the anode and those that formed near the anode surface. The composition of the complex oxide was highly variable, with Pb ranging from 10 to 70 wt%. On the other hand, Cu, As, Sb and Bi represented less than 20 wt% individually in most complex oxides. This composition variability has been mentioned by Chen and Dutrizac, although, in their studies, one or two of the Group 15 constituents were absent in some of the complex oxides [20].

The selenide phase appears as grey rings in the backscatter SEM image, encircling partially both the complex oxide and the Cu_2O oxide phases (Figure 4, point 3). The cross-section thickness of the ring structures was found to be typically 1–2 μm . Selenide phase compositions varied depending on the area analyzed. Cu ranged from 60 to 66 wt%, Se from 30 to 35 wt%, Ag from 0.1 to 0.5 wt% and Te from 3 to 4 wt%. Previous research had found that Ag substitutes for Cu, and Te for Se, forming $(\text{Cu}, \text{Ag})_2(\text{Se}, \text{Te})$ inclusions [28], which seems to be confirmed by this study. Se and Te are not expected to be detected in solid solution by EPMA, as the solubility of Se in copper at 500 °C is believed to be less than 3 g/t [40].

The surface area of inclusions in the EPMA images was determined using Image J image analysis software v. 1.54g. The number of pixels which were a different shade of gray than the copper matrix was counted. Then, the percentage of the area covered by the inclusion was calculated using the counted pixels and the total number of pixels. The surface area, which represents the volume of inclusions in the anodes studied, was 2% to 5%.

Examination of the doped anodes (Figure 5a) revealed that increasing impurity content resulted in a decrease in the formation of Cu_2O both along the grain boundaries and as eutectic formations. This was especially observed for doped anodes with high concentrations of Ni, which had the lowest levels of Cu_2O . The presence of Cu_2O inclusions was clearly seen as darker gray circular areas along grain boundaries in the AC1 sample (see Figure 5a). Cu_2O inclusions were almost nonexistent in the doped anodes with high levels of impurities (see Figure 5b).

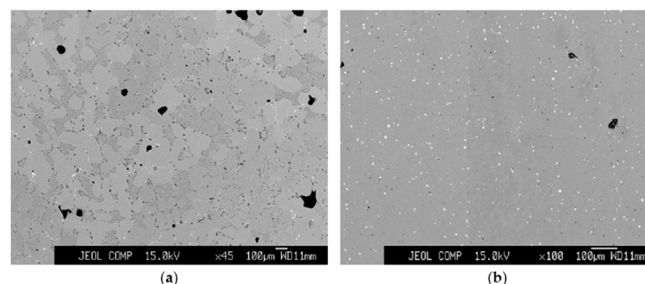


Figure 5. Backscattered electron micrograph showing the general structure of two anodes: (a) anode AC1; (b) anode DA13.

This can be explained due to the increase in impurities (e.g., Sn, As, Sb, Pb and Ni) with higher affinities for oxygen than Cu. These differences in oxide stability are shown in the Ellingham diagram presented in Figure 6. At the refining furnace temperature (ca.

1250 °C), oxide compounds with a lower ΔG_f than the ΔG_f for Cu_2O are more likely to form. This resulted in a decrease in the amount of Cu_2O formed as the anode solidified. The oxides formed are not dissolved in Cu grains, but form inclusions in the doped anodes. These new inclusions, which are not found in commercial anodes, corresponded to (i) SnO_2 , (ii) NiO and (iii) a complex Cu-Ni-Sb-Sn oxide called Kupferglimmer.

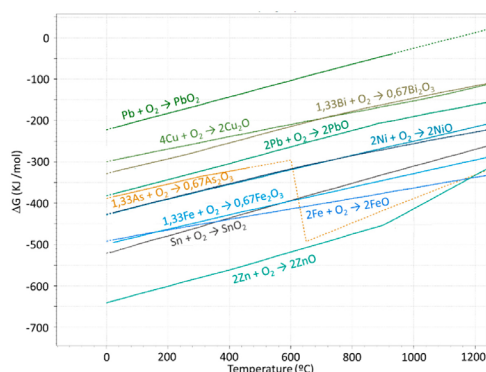


Figure 6. Ellingham diagram for common metal oxides that can form during copper anode solidification. Solid lines correspond to condensed metals and oxides. Dashed lines correspond to condensed metals and gaseous oxide.

As discussed previously, Sn is mainly found in inclusions and not in solid solution within the copper grains. To examine the different species within complex oxide clusters, FESEM was employed instead of EPMA due to the equipment's higher spatial resolution. In the commercial anodes, no SnO_2 was found by FESEM because of the low concentration of tin in the anodes. SnO_2 was observed in doped anodes as either euhedral free crystals or clustered with complex oxide inclusions (see Figure 7). This type of inclusion was present in all the doped anodes.

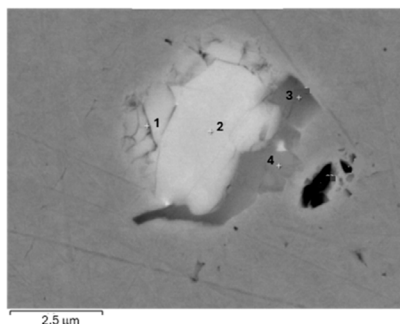


Figure 7. Backscattered electron micrograph showing the structure of the inclusions in doped anodes. 1–2— SnO_2 ; 3–4—Kupferglimmer.

The SnO_2 phase exhibited a consistent composition of 70 wt% Sn and 30 wt% O, which is similar to the expected values of 79 wt% Sn and 21 wt% O. These inclusions had a size of ca. 5 μm , which is within the range presented in a previous study [19].

In the electrorefining process, Sn present in Cu grains will react with the electrolyte and precipitate as anode slime. On the other hand, SnO_2 in the anode will fall as slimes to the bottom of the cell and not dissolve into the electrolyte [19]. Thus, increasing tin in anodes will likely cause more tin oxide in refining slimes.

NiO was observed in doped anodes as discrete circular inclusions or as part of the complex oxide clusters, as shown in the FESEM image in Figure 8. NiO composition was measured at 70 wt% Ni and 30 wt% O, which is similar to the expected values of 79 wt% Ni and 21 wt% O. All NiO inclusions were less than 3 μm in size. According to the literature, NiO forms in anodes when the Ni concentration is higher than 2500 g/t [36]. The NiO phase does not readily dissolve during electrorefining and deposits to the slimes [41].

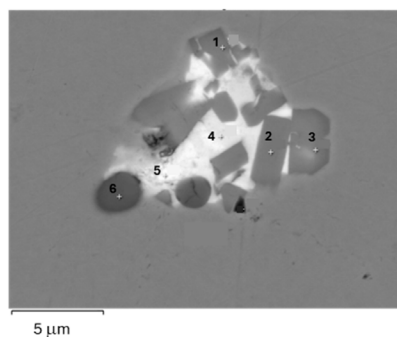


Figure 8. Backscattered electron micrograph showing the structure of the inclusions in doped anodes. 1–3—Kupferglimmer; 4–5—complex lead copper oxide; 6—NiO.

NiO was only found in the doped anodes with Ni concentrations between 5200 and 6500 g/t. In this work, it appeared that all NiO in the doped anodes with lower concentrations of Ni (2700–2900 g/t) reacted with Cu_2O , Sb_2O_5 and SnO_2 to form Kupferglimmer. This seems to indicate that Kupferglimmer formation is limited in commercial anodes by the quantity of Sb and Sn present in the melt. This statement reinforces the results by Chen and Dutrizac [35], who commented that Kupferglimmer formation also depends on the Sb content in the anode.

Kupferglimmer is a complex copper nickel oxide phase that has been described in the literature as $\text{Cu}_3\text{Ni}_{2-x}\text{SbO}_{6-x}$, where $x = 0.1\text{--}0.2$ [20]. Kupferglimmer occurs either as euhedral crystals or grouped with other complex oxide phases, such as SnO_2 and NiO (Figure 7, points 3–4; Figure 8, points 1–3). Chen and Dutrizac reported that Kupferglimmer was found around a core of NiO [34]. This was not observed in this research. These inclusions have a size below 5 μm . In previous studies, Kupferglimmer was found as platelets with a size up to 10 μm [35] and from 2 to 15 μm [20]. This compound is formed in the molten phase by reacting Cu_2O , Sb_2O_5 , SnO_2 and NiO [35]. It is considered as a refractory slime compound, as it is difficult to leach and results in a loss to Cu recovery during slime processing [35].

Kupferglimmer was present in all doped anodes regardless of Ni concentration (Ni 2700–6500 g/t), Sb (430–930 g/t) and Sn (305–829 g/t). Previous research indicated that concentrations of Ni and Sb needed to be above 3000 g/t and 200 g/t, respectively, in

anodes for Kupferglimmer to form [35]. This work indicates that Kupferglimmer can form at nickel concentrations as low as 2700 g/t.

While Kupferglimmer was detected in all doped anodes, NiO was only observed with doped anodes at the higher level studied (5200–6500 g/t Ni). To examine this phenomenon, the available nickel, antimony and tin for Kupferglimmer formation were calculated by subtracting 2500 g/t Ni, 200 g/t Sb and 100 g/t Sn from each anode composition. The Ni and Sb values were selected based on the amount needed to form Kupferglimmer, as indicated by Forsen et al. [36,41,42] and Chen and Dutrizac [20], respectively. The tin value was selected based on this study's Sn concentration found in solid solution in copper grains. From the available amount, the number of moles per ton available for Kupferglimmer formation were calculated. Using a molar stoichiometry of 2 Ni to 1 (Sb + Sn), it was calculated that excess Sb and Sn were present to form Kupferglimmer with all available nickel for all doped anodes that did not have NiO present. For doped anodes where NiO was detected, an excess of nickel was calculated, indicating that all Sb and Sn were consumed. Thus, it appears that Kupferglimmer likely formed at the expense of NiO if enough Sb and Sn were present during anode casting.

In the present study, Kupferglimmer was found to contain Sn (Figure 9). This happened for all anodes regardless of Sn content (300 to 800 g/t). The presence of Sn in Kupferglimmer was mentioned in previous studies [20,35], although the concentrations of Sn in the anodes were not reported.

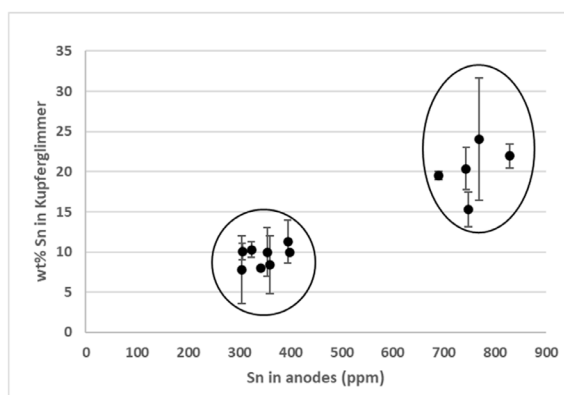


Figure 9. Sn department in Kupferglimmer at low doped (300–400 g/t) and high doped (700–800 g/t) Sn concentrations in anodes. Error bars correspond to standard deviation.

The concentration of Sn in Kupferglimmer depended on the anode's Sn concentration. The Sn content in Kupferglimmer varied from 8 to 12 wt% in anodes with 300–400 g/t Sn to 15–24% for anodes with 700–800 g/t Sn. This result indicates that the amount of SnO_2 reacting with Cu_2O , Sb_2O_5 and NiO depended on the Sn content of the anode.

4. Conclusions

The present study characterized commercial Cu refining anodes and doped anodes created in a laboratory to resemble possible compositions created in a combination primary/secondary smelter. The Cu anodes doped with Ni, Sn, and Sb simulate potential anode materials created by the recycling of electronic scrap in a circular economy. These impurities deported between the Cu grains and inclusions decorating the Cu grain boundaries.

Electron microscope analyses (EPMA and FESEM) showed that Ni reported mainly to Cu grains as a solid solution impurity, with a minor amount deported to inclusions. In anodes with high Ni concentration (ca. 6000 g/t), it was estimated that 20% of the Ni content was found in inclusions of NiO and Kupferglimmer. NiO was not found in anodes with 2500–2700 g/t Ni, but Kupferglimmer was found in these materials. This indicated that the formation of Kupferglimmer is preferred to NiO and is limited by the availability of antimony and tin. Kupferglimmer was found to be more enriched in Sn when anodes had higher tin content over the range studied (300–900 g/t Sn).

Arsenic was present both within Cu grains and complex oxide inclusions. The deportment of As to Cu grains depends on its concentration in an anode. Approximately 40% of As was found in solid solution in anodes with <1000 g/t As, while ca. 60 % was in solid solution for anodes with >1000 g/t As. Arsenic was present in complex oxide phases with Pb, Cu, Sb and Bi.

Sb was present both in complex oxides and Kupferglimmer. Antimony competed with Sn in Kupferglimmer formation.

Sn was present both in Cu grains and as oxide inclusions. The deportment of Sn to Cu grains depended on its concentration in anodes. Ca. 32% of Sn was found in solid solution for anodes with 300–400 g/t Sn and ca. 9 % for anodes with 700–800 g/t Sn. Sn was present either as SnO₂ or within Kupferglimmer. Higher concentrations of antimony and tin increased the likelihood of Kupferglimmer formation and depressed NiO creation.

These results highlight the possible changes expected in the chemical composition of Cu anodes as our society moves to a more circular economy. Anodes will likely contain more impurities and the presence of Kupferglimmer, NiO and SnO₂ in slimes will increase.

The impact of the higher impurity concentrations in the anodes provided by WEEE and the phases formed will affect the electrorefining process in terms of Ni deportment, Kupferglimmer generation, and the properties of electrolyte and slimes. Ni in Cu grains will accumulate in the electrolyte, affecting its conductivity and viscosity, and may lead to anode passivation. NiO will accumulate in the slimes, increasing slime production per ton of anode. Kupferglimmer may decrease current efficiency because of slime entrapment in the cathode. As Kupferglimmer is a refractory material, the recovery of its Cu content during slime processing will be difficult. The study of these potential changes in the electrorefining of doped anodes deserves further research.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/met15020113/s1>, Figure S1: Anode block received for cutting into pieces; Figure S2: Anode block design for cutting into pieces. Blue rectangular pieces were used for electrorefining. Yellow round pieces were used for OES analysis. Green rectangular pieces were used to analyze the internal structure of the anodes by EPMA, FESEM and Optical microscopy. Purple round piece was employed for O₂ analysis by ELTRA; Table S1: Sanding and polished steps for probes analyzed by Microscopy; Figure S3: Probe generated for Electron Microscopy analysis (left) and after etching (right) with 100 mL H₂O, 25 mL HCl 37% and 5 g FeCl₃ for grain size analysis by Optical Microscopy; Figure S4: Backscattered electron micrograph showing the general structure of doped anodes. (A) DA1; (B) DA2; (C) DA3; (D) DA4; (E) DA5; (F) DA6; (G) DA7; (H) DA8; (I) DA9; (J) DA10; (K) DA11; (L) DA12; (M) DA13; Table S2: Impurity content in solid solution (wt. %) of commercial (AC1 and AC2) and doped (DA1 to DA13) anodes. 30 Cu grains were analyzed for each doped anode. For the rest of the elements, only maximum values are shown, as minimum values and means are below the limits of detection (LD), are in wt. %: As 0.05; Ni 0.04; Sb 0.03; Sn 0.04.

Author Contributions: Conceptualization, G.R., D.S.-R. and M.S.M.; methodology, D.S.-R. and M.S.M.; validation, A.M.-A.; investigation, A.M.-A.; writing—original draft preparation, A.M.-A.; writing—review and editing, D.S.-R. and M.S.M.; supervision, G.R., D.S.-R. and M.S.M.; funding acquisition G.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research was funded by University of Huelva grant number 2019.

Data Availability Statement: The original contributions presented in this study are included in the article. Further inquiries can be directed to the corresponding author.

Acknowledgments: A.M.-A. acknowledges financial support from University of Huelva under Call Grants for Industrial Doctoral Studies (2019).

Conflicts of Interest: Authors Agustín Morales-Aragón and Guillermo Ríos are employed by the company Atlantic Copper SLU. Author G.R. is employed by the company Atlantic Copper SLU. The remaining authors declare that the research was conducted in the absence of any commercial or financial relationships that could be construed as a potential conflict of interest.

References

1. Reuter, M.A.; Van Schaik, A.; Gutzmer, J.; Bartie, N.; Abadías-Llamas, A. Challenges of the Circular Economy: A Material, Metallurgical, and Product Design Perspective. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2019**, *49*, 253–274. [\[CrossRef\]](#)
2. Salviulo, G.; Lavagnolo, M.C.; Dabalà, M.; Bernardo, E.; Polimeno, A.; Sambì, M.; Bonollo, F.; Gross, S. Enabling Circular Economy: The Overlooked Role of Inorganic Materials Chemistry. *Chem.-A Eur. J.* **2021**, *27*, 6676–6695. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
3. MacArthur, E. *Towards the Circular Economy: Opportunities for the Consumer Goods Sector*; Ellen MacArthur Foundation: Cowes, UK, 2013; ISBN 0102603022.
4. IEA Global Critical Minerals Outlook 2024. Available online: https://www.iea.org/reports/global-critical-minerals-outlook-2024?utm_content=buffer3599f&utm_medium=social&utm_source=linkedin.com&utm_campaign=buffer (accessed on 1 December 2024).
5. Elshkaki, A.; Graedel, T.E.; Ciacci, L.; Reck, B.K. Resource Demand Scenarios for the Major Metals. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, *52*, 2491–2497. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
6. Pietrzyk, S.; Tora, B. Trends in global copper mining—A review. In *Proceedings of the IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*; IOP Publishing: Bristol, UK, 2018; Volume 427.
7. Ciacci, L.; Fishman, T.; Elshkaki, A.; Graedel, T.E.; Vassura, I.; Passarini, F. Exploring future copper demand, recycling and associated greenhouse gas emissions in the EU-28. *Glob. Environ. Chang.* **2020**, *63*, 102093. [\[CrossRef\]](#)
8. Zhang, J.; Hua, P.; Krebs, P. The build-up dynamic and chemical fractionation of Cu, Zn and Cd in road-deposited sediment. *Sci. Total Environ.* **2015**, *532*, 723–732. [\[CrossRef\]](#)
9. ICSG. *The World Copper Factbook 2020*; ICSG: Lisbon, Portugal, 2020; ISBN 9780874216561.
10. Lennartsson, A.; Engström, F.; Samuelsson, C.; Björkman, B.; Pettersson, J. Large-Scale WEEE Recycling Integrated in an Ore-Based Cu-Extraction System. *J. Sustain. Metall.* **2018**, *4*, 222–232. [\[CrossRef\]](#)
11. Loibl, A.; Tercero Espinoza, L.A. Current challenges in copper recycling: Aligning insights from material flow analysis with technological research developments and industry issues in Europe and North America. *Resour. Conserv. Recycl.* **2021**, *169*, 105462. [\[CrossRef\]](#)
12. Siegmund, S.M.S.D.A. Challenges and opportunities with WEEE treatment in Cu smelting processes. In *Proceedings of the Copper 2022, Santiago de Chile, Chile, 13–17 November 2022*; pp. 17–33.
13. Van Yken, J.; Cheng, K.Y.; Boxall, N.J.; Sheedy, C.; Nikoloski, A.N.; Moheimani, N.R.; Kaksonen, A.H. A comparison of methods for the characterisation of Waste-Printed Circuit Boards. *Metals* **2021**, *11*, 1935. [\[CrossRef\]](#)
14. Ohtsuka, T.T.H.S.K.A.N. Development of physical separation process of Electronic Scrap for copper smelting and refining. In *Proceedings of the Copper International Conference 2022, Santiago de Chile, Chile, 13–17 November 2022*; Volume 9, pp. 45–57.
15. Fountain, C. The Whys and Wherefores of Penalty Elements in Copper Concentrates. In *Proceedings of the MetPlant 2013: Metallurgical Plant Design and Operating Strategies*, Perth, Australia, 15–17 July 2013.
16. Nakawara, K.W.S. The behavior of impurities at Kosaka Smelter. In *Proceedings of the Metallurgical and Materials Processing: Principles and Technologies*; The Minerals, Metals and Materials Society: Pittsburgh, PA, USA, 2003; Volume II, pp. 521–531.
17. Schlesinger, M.E.; Sole, K.C.; Davenport, W.G.; Flores, G.R. *Extractive Metallurgy of Copper*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2023; ISBN 2013206534.
18. Adam, F.; Wood, J.; Andrews, R. Processing of Electronic Scrap with Ausmelt TSL Technology. In *E3S Web of Conferences*; EDP Sciences: Les Ulis, France, 2024; Volume 543, pp. 4–9. [\[CrossRef\]](#)
19. Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. A mineralogical study of the deportment of impurities during the electrorefining of secondary copper anodes. In *Proceedings of the Copper 99-Cobre 99 International Conference*; Dutrizac, J.E., Ji, J., Ramachandran, V., Eds.; The Minerals, Metals and Materials Society: Pittsburgh, PA, USA, 1999; Volume 111, pp. 437–460.
20. Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes: Part v-nickel-rich copper anodes from the ccr division of noranda minerals inc. *Can. Metall. Q.* **1990**, *29*, 27–37. [\[CrossRef\]](#)

21. Miyamoto, M.; Mitsuno, S.; Kitada, A.; Fukami, K.; Murase, K. Mechanism of nodular growth in copper electrorefining with the inclusion of impurity particles under natural convection. *Hydrometallurgy* **2023**, *216*, 106013. [\[CrossRef\]](#)
22. Mori, K.; Yamakawa, Y.; Oue, S.; Taninouchi, Y.K.; Nakano, H. Effect of Impurity Ions and Additives in Solution of Copper Electrorefining on the Passivation Behavior of Low-Grade Copper Anode. *Mater. Trans.* **2023**, *64*, 242–251. [\[CrossRef\]](#)
23. Miyamoto, M.; Ishikawa, Y.; Fukami, K.; Murase, K. Surface Roughening and Growth-Promoting Effects of Nickel and Antimony on Nodules in Copper Electrorefining. *Metall. Mater. Trans. B* **2023**, *54*, 3579–3590. [\[CrossRef\]](#)
24. Markovic, R.; Krstic, V.; Friedrich, B.; Stopic, S.; Stevanovic, J.; Stevanovic, Z.; Marjanovic, V. Electrorefining process of the non-commercial copper anodes. *Metals* **2021**, *11*, 1187. [\[CrossRef\]](#)
25. Sahlman, M.; Aromaa, J.; Lundström, M. Detachment and flow behaviour of anode slimes in high nickel copper electrorefining. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* **2024**, *60*, 186194. [\[CrossRef\]](#)
26. Djokić, J.; Radovanović, D.; Nikolovski, Z.; Andjić, Z.; Kamberović, Ž. Influence of electrolyte impurities from e-waste electrorefining on copper extraction recovery. *Metals* **2021**, *11*, 1383. [\[CrossRef\]](#)
27. Wenzl, C. Structure and Casting Technology of Anodes in Copper Metallurgy. Ph.D. Thesis, University of Leoben, Leoben, Austria, 2008.
28. Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes-i. anode copper from inca's copper cliff copper refinery. *Can. Metall. Q.* **1988**, *27*, 91–96. [\[CrossRef\]](#)
29. Marković, R.; Friedrich, B.; Stajić-Trošić, J.; Jordović, B.; Jugović, B.; Gvozdenović, M.; Stevanović, J. Behaviour of non-standard composition copper bearing anodes from the copper refining process. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *182*, 55–63. [\[CrossRef\]](#)
30. Möller, C.A.; Bayanmunkh, M.; Friedrich, B. Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behaviour—Part 1: Passivation characteristics. *World Metall.-Erzmetall* **2008**, *61*, 357–367.
31. Möller, C.A.; Bayanmunkh, M.; Friedrich, B. Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behaviour—Part 2: Anode dissolution behaviour and anode sludge generation. *World Metall.-Erzmetall* **2009**, *62*, 6–16.
32. Möller, C.A.; Bayanmunkh, M.; Friedrich, B. Influence of As, Sb, Bi and O on copper anode behaviour—Part 3: Elemental distribution. *World Metall.-Erzmetall* **2009**, *62*, 70–80.
33. Dupont, D.; Arnout, S.; Jones, P.T.; Binnemans, K. Antimony Recovery from End-of-Life Products and Industrial Process Residues: A Critical Review. *J. Sustain. Metall.* **2016**, *2*, 79–103. [\[CrossRef\]](#)
34. Mitan, M. Microstructure and Morphology of Impure Copper Anodes. Ph.D. Thesis, University of Arizona, Tucson, AZ, USA, 1997.
35. Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes-iv. copper-nickel-antimony oxide (“kupferglimmer”) in ccr anodes and anode slimes. *Can. Metall. Q.* **1989**, *28*, 127–134. [\[CrossRef\]](#)
36. Forsén, O. *The Behaviour of Arsenic, Antimony and Bismuth in the Solidification and Electrolysis of Nickel-Oxygen-Bearing Copper Anodes*; The Minerals, Metals and Materials Society: Pittsburgh, PA, USA, 1985; pp. 353–377.
37. Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of a copper anode and the anode slimes from the La Caridad copper refinery of Mexicana de Cobre. *Metall. Mater. Trans. B* **2005**, *36*, 229–240. [\[CrossRef\]](#)
38. Chen, T.T.; Dutrizac, J.E. Mineralogical characterization of anode slimes: Part 7-copper anodes and anode slimes from the chuquicamat a division of codelco-Chile. *Can. Metall. Q.* **1991**, *30*, 95–106. [\[CrossRef\]](#)
39. Kurimoto, K.; Aoki, H.; Yamaguchi, Y.; Hattori, Y. High current density operation at the toyo tank house #2. In Proceedings of the Copper 2016, Kobe, Japan, 13–16 November 2016; Volume EL2-4, pp. 2001–2012.
40. Tayler, P.L.; Van Wagoner, D.L.; Pitt, C.H. Solubility limits of selenium in copper. *Metall. Trans. B* **1976**, *7*, 103–106. [\[CrossRef\]](#)
41. Forsén, O. *Solidification and Electrolysis of Copper Anodes Containing Nickel, Arsenic, Antimony and Bismuth*; The Minerals, Metals and Materials Society: Pittsburgh, PA, USA, 1987; pp. 47–69.
42. Forsen, O.; Tikkanen, M.H. On the dissolution of Copper Anodes in Electrolytic Refining Part I: The behaviour of nickel in oxygen-bearing copper anodes. *Scand. J. Metall.* **1981**, *10*, 109–114.

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

CAPÍTULO 6. PUBLICACIONES

Debido a restricciones relativas a derechos de autor, el documento “Electrorefining high-Ni, -Sb and -Sn anodes from a primary copper smelter” en proceso de publicación, ha sido retirado de la tesis. En su lugar, ofrecemos la siguiente información: referencia bibliográfica, resumen y palabras claves.

Morales Aragón, A., Moats, M.S., Sánchez Rodas, D., Guillermo Ríos, G.: “Electrorefining high-Ni, -Sb and -Sn anodes from a primary copper smelter”. Congreso: 12th International Copper Conference (Copper 2025). Lugar y fecha: Phoenix, AZ (EE.UU), 16-22 noviembre 2025. Publicación: Proceedings Ed. Springer (aceptado).

RESUMEN:

Incorporating impurities, particularly from the recycling of e-scrap, may significantly impact the electrorefining process of the anodes from a copper smelter. In this study, commercial anodes were doped with Ni, Sn, and Sb to achieve concentrations of 2500-6500 g/t, 300-900 g/t, and 450-950 g/t, respectively. Electron microscopy with microprobe analysis revealed that the doped anodes contained NiO, Kupferglimmer and SnO, which were not present in the original commercial anodes. Ni, the main impurity, primarily accumulated within the Cu grains, while Sn and Sb tended to form oxidized inclusions. The distribution of Ni in Cu grains was ca. 20% lower in the anodes doped at higher Ni concentrations due to the formation of nickel-bearing inclusions, such as Kupferglimmer and NiO. The doped anodes showed lower quantities of Cu₂O inclusions than the commercial anodes due to the preferential formation of oxides with these added impurities. X-ray diffraction of the slimes collected after electrorefining the doped anodes in a small laboratory cell using commercial electrolyte revealed that new phases generated in the casting process reported to the slimes. These findings highlight potential challenges for Cu electrorefining in a circular economy, as increased Ni, Sb, and Sn content will impact the composition of slimes and electrolyte.

PALABRAS CLAVES:

Copper anodes; circular economy; WEEE; nickel; tin; deportment

Anexo I.

Distribución de tamaños de grano de Cu



I. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE GRANO DE Cu

Distribución de tamaños de grano de Cu analizados por microscopía óptica (apartado 3.2.5) utilizando el software NIS_ELEMENTS versión 5.21.00.

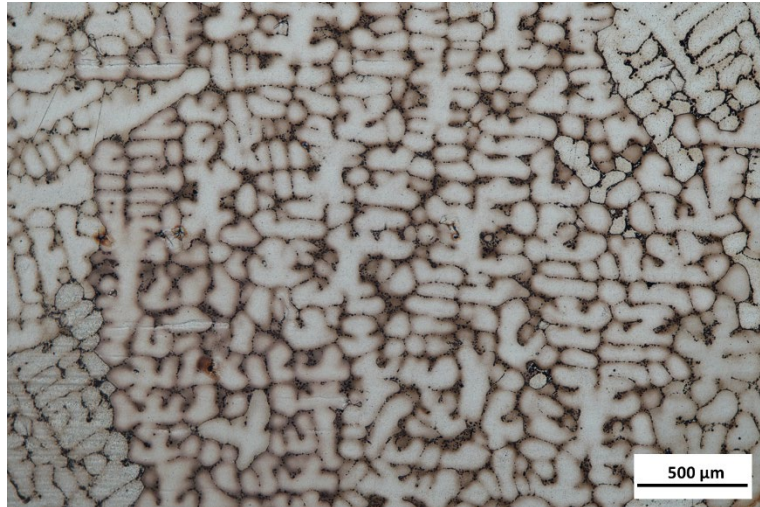


Figura I.1. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA1.

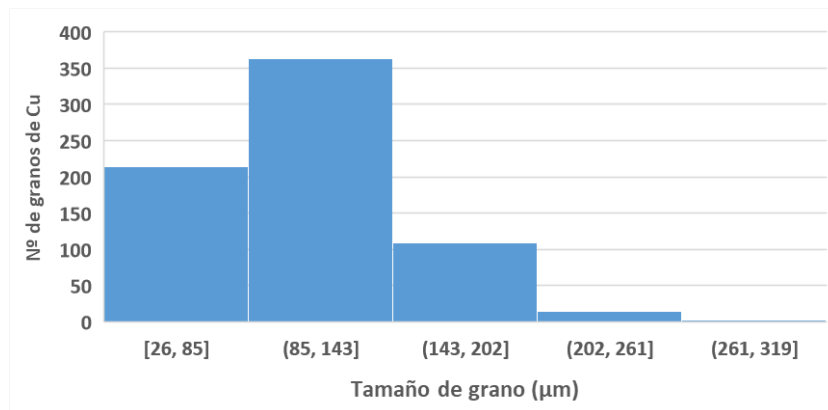


Figura I.2. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA1.



Figura I.3. Imagen la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA2.

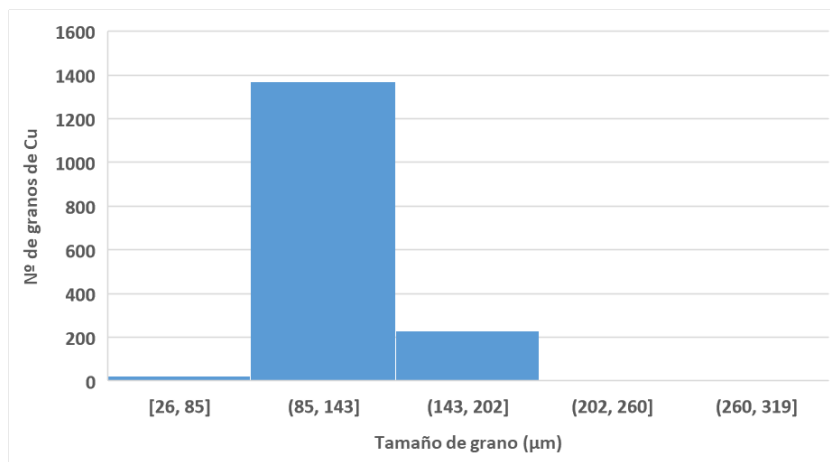


Figura I.4. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA2.

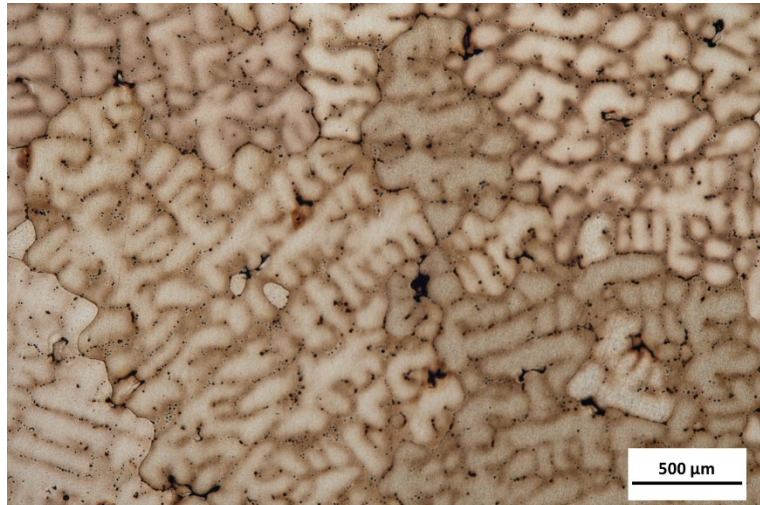


Figura I.5. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA3.

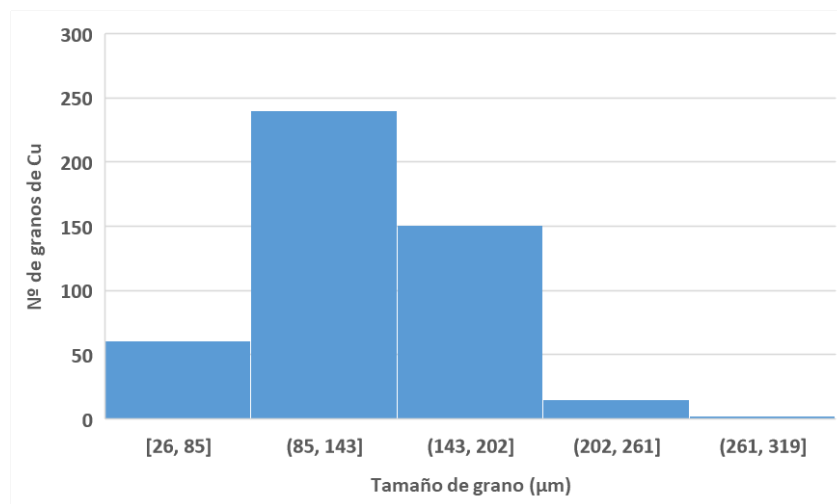


Figura I.6. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA3.

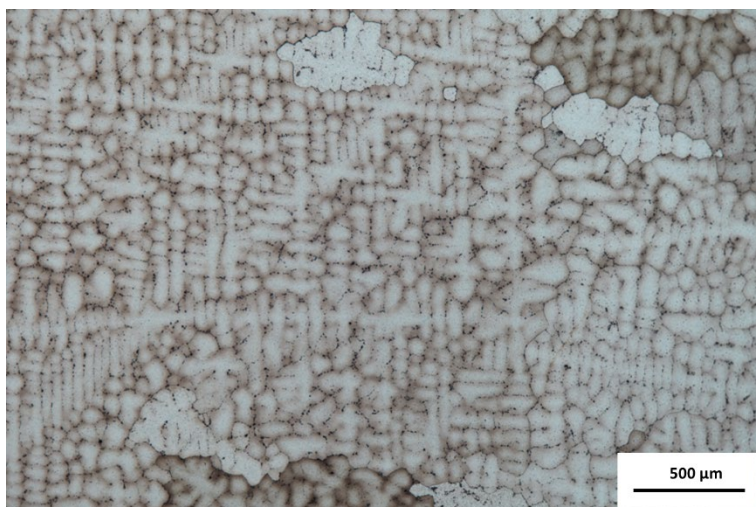


Figura I.7. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA4.

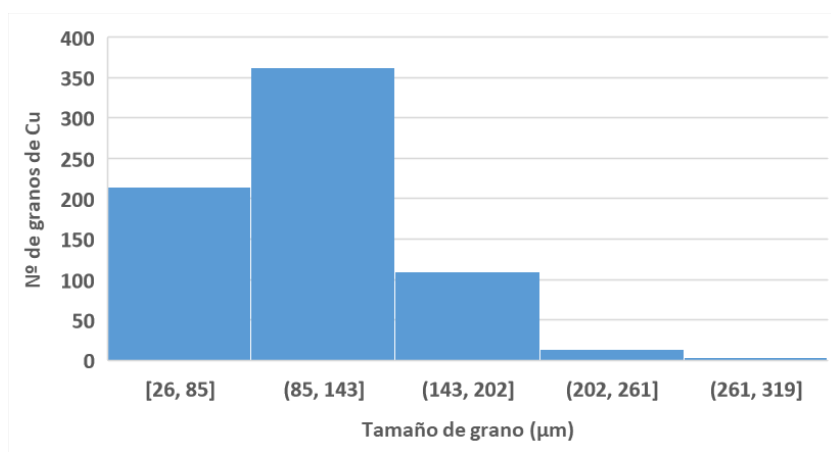


Figura I.8. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA4.

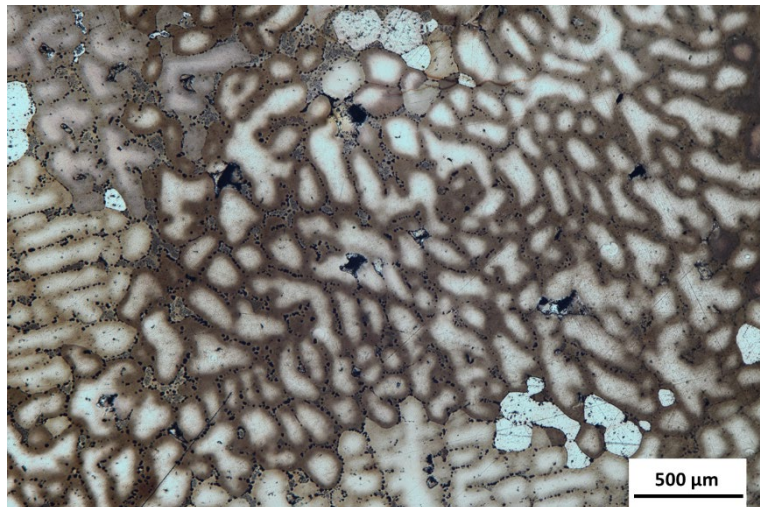


Figura I.9. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA5.

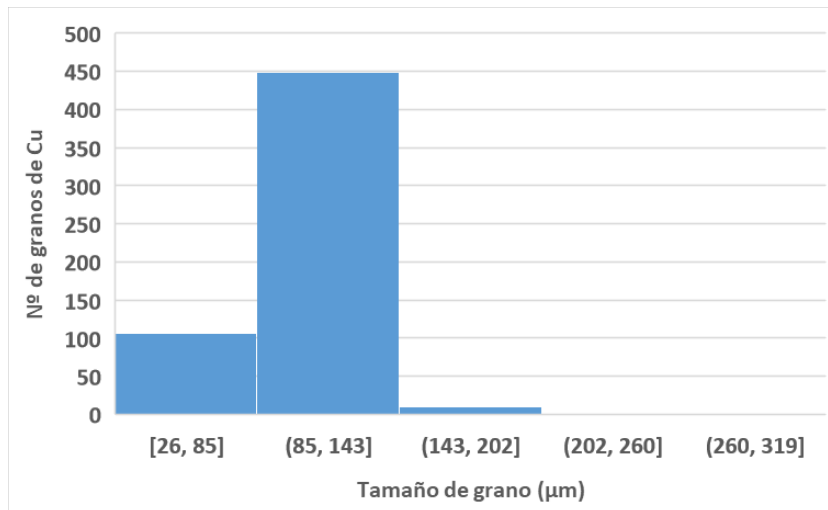


Figura I.10. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA5.

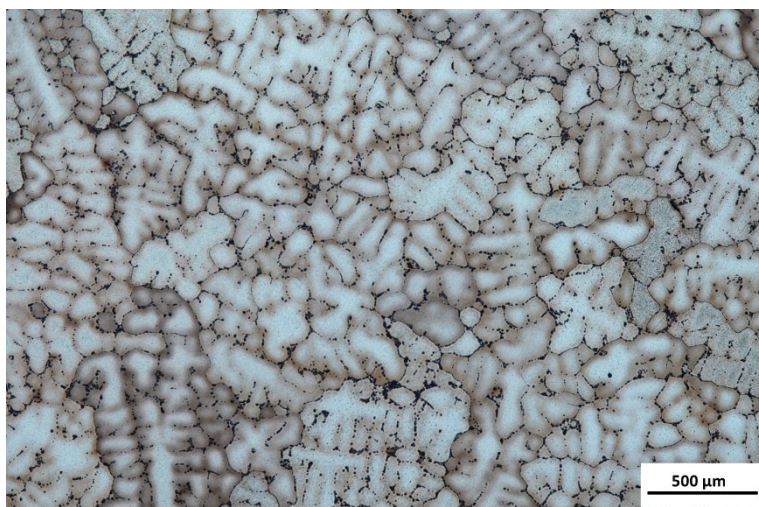


Figura I.11. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA6.

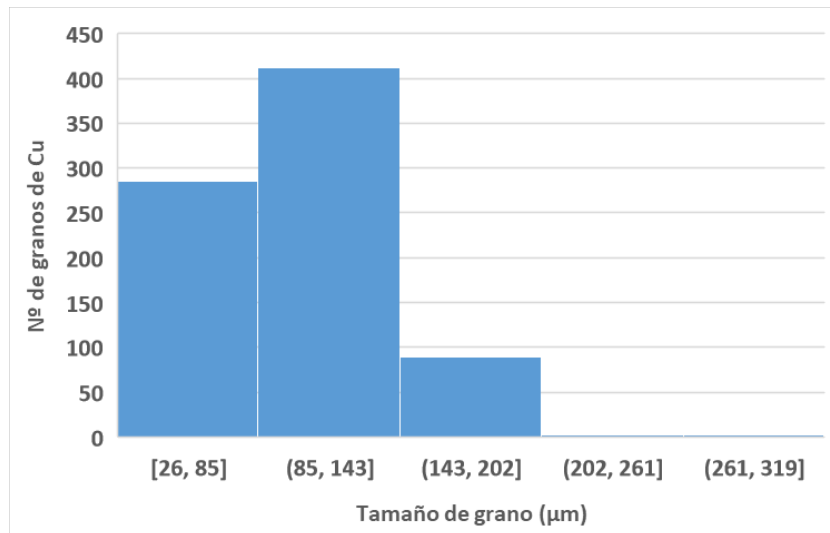


Figura I.12. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA6.

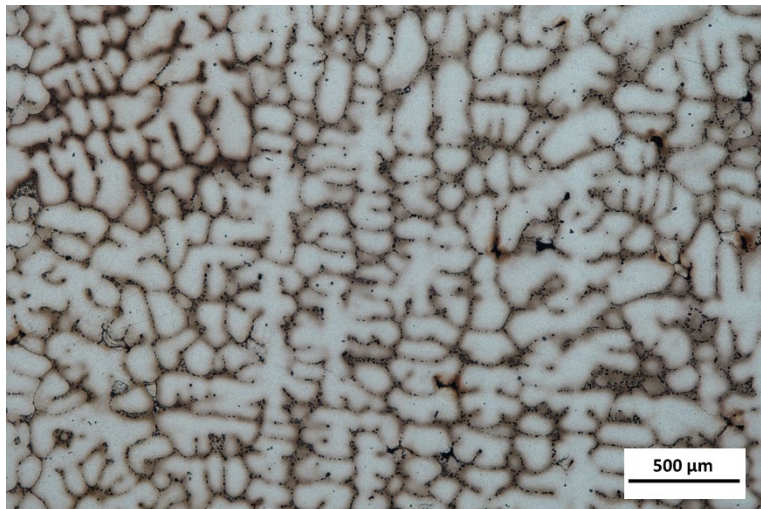


Figura I.13. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA7.

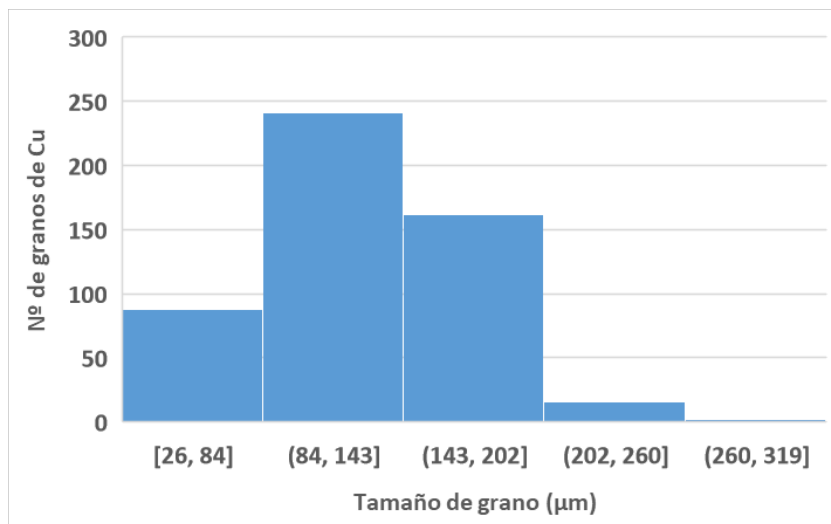


Figura I.14. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA7.

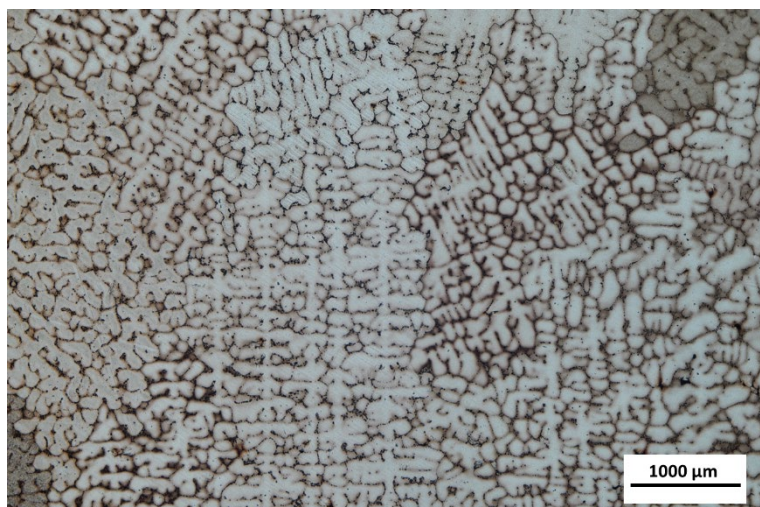


Figura I.15. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA8.

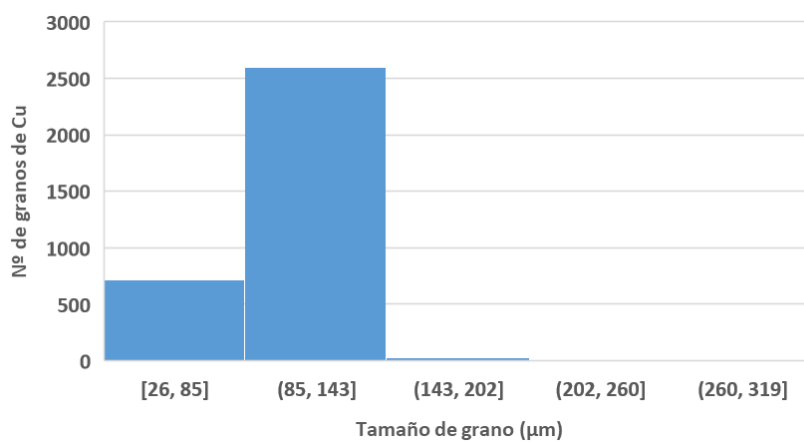


Figura I.16. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA8.

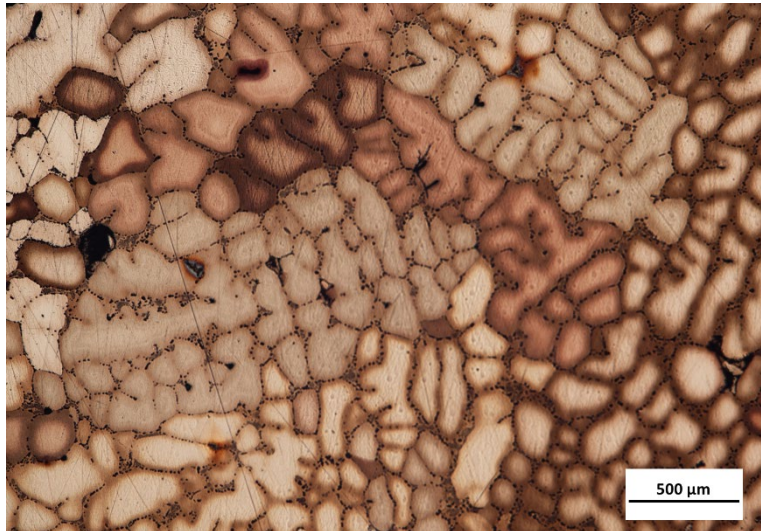


Figura I.17. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA9.

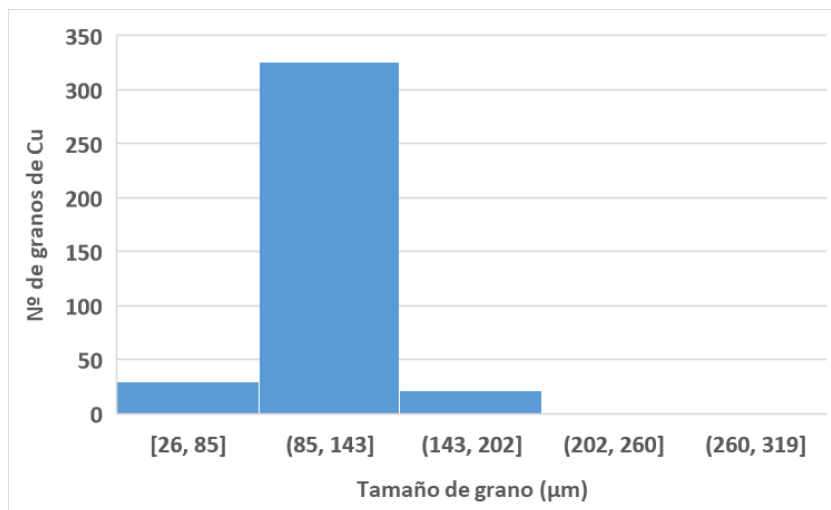


Figura I.18. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA9.



Figura I.19. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA10.

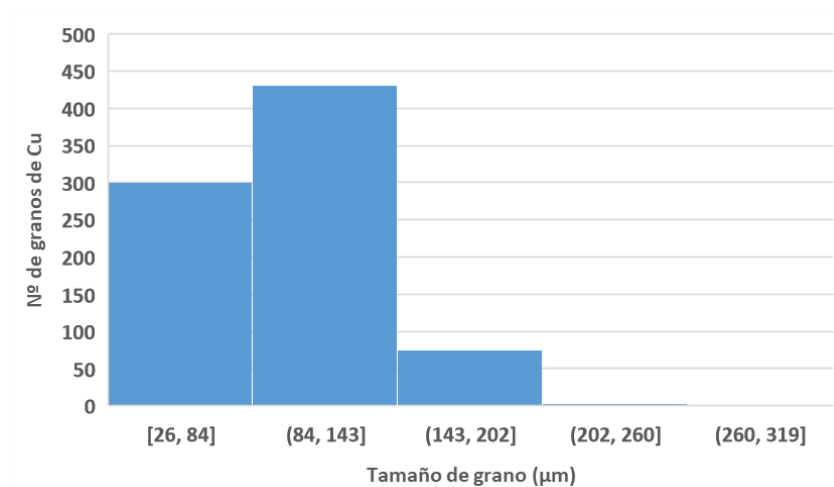


Figura I.20. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA10.

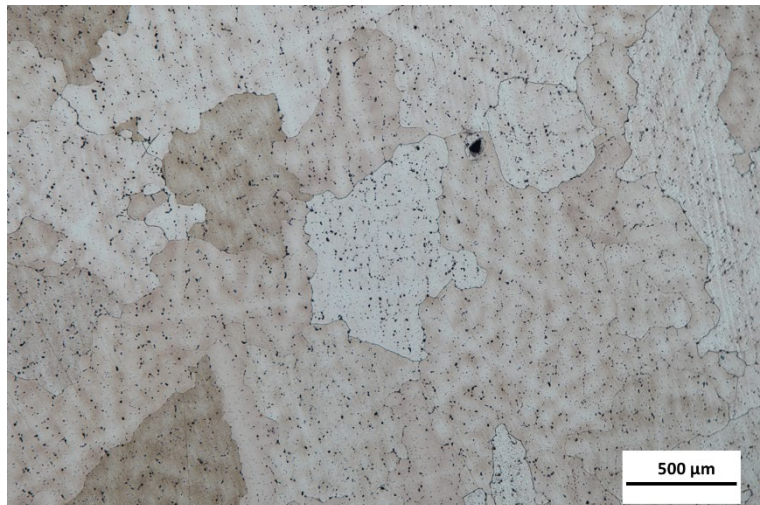


Figura I.21. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA11.

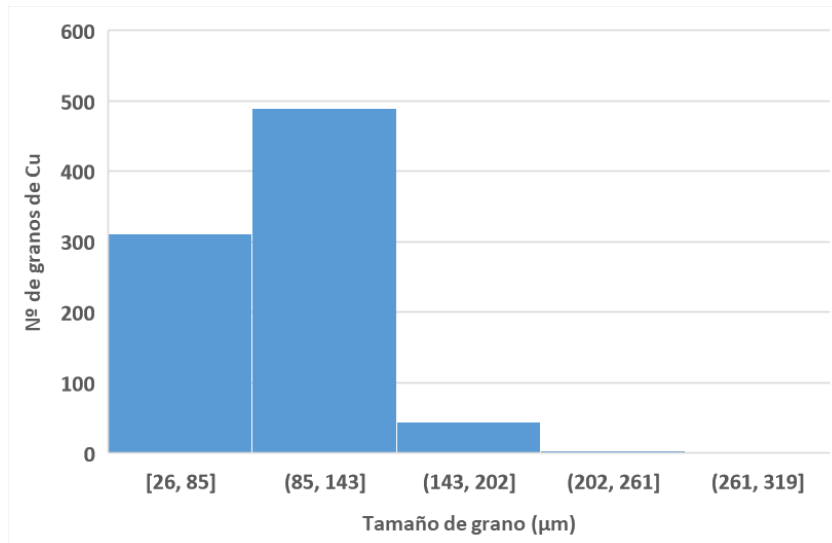


Figura I.22. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA11.



Figura I.23. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA12.

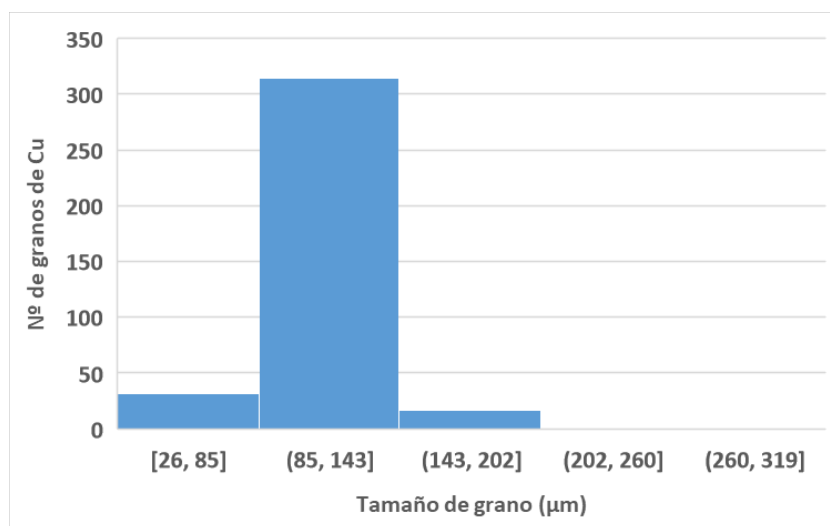


Figura I.24. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA12.

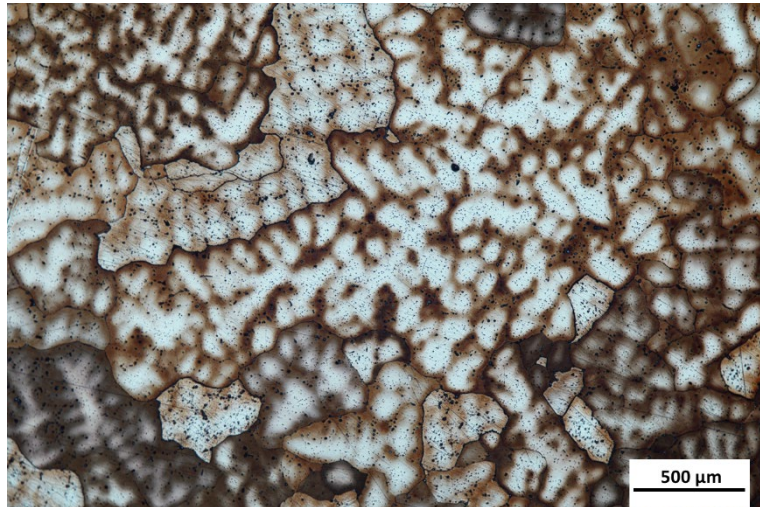


Figura I.25. Imagen de la distribución del grano de Cu en el ánodo dopado DA13.

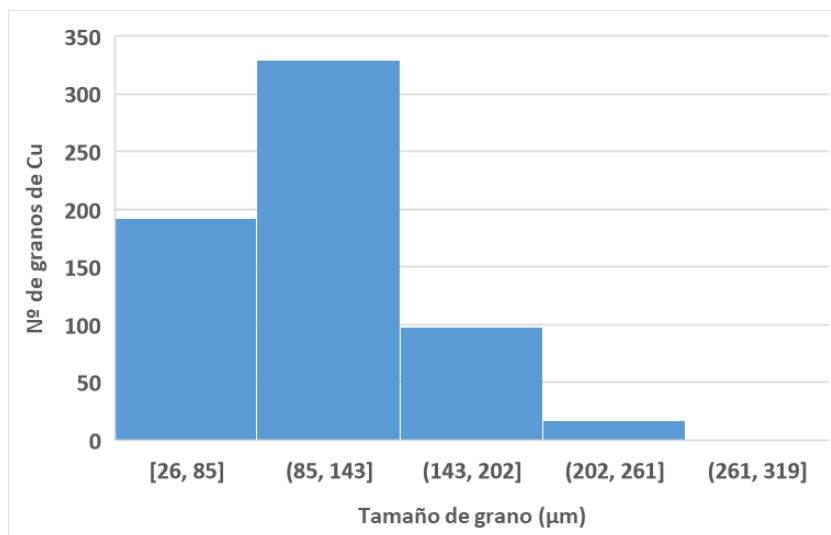


Figura I.26. Distribución de tamaños de grano en el ánodo dopado DA13.

Anexo II.

Estudio de Homogeneidad en los granos de Cu



II. ESTUDIO DE HOMOGENEIDAD EN LOS GRANOS DE Cu

Para cada bloque anódico, se han cortado dos piezas para la preparación de probetas (ver sección 3.1.2), con el objetivo de analizar la distribución de impurezas en el grano de Cu por EPMA, y confirmar la homogeneidad del proceso de dopaje. Se le ha aplicado el análisis estadístico (t-Student, $P > 0.05$) a cada elemento determinado en el grano de Cu, usando el análisis de datos integrado en el software Excel, de Microsoft Office. Para cada ánodo, las dos probetas se han llamado como A y B.

II.1. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA1

Se analizaron un total de 27 granos de Cu en la probeta A, y 5 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.1.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA1

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %	GC9 %
Cu	99.62	99.55	99.59	99.61	99.59	99.63	99.50	99.58	99.57
Ni	0.33	0.41	0.36	0.33	0.33	0.37	0.46	0.19	0.40
As	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.00
Ag	0.05	0.03	0.00	0.00	0.03	0.00	0.05	0.08	0.03
Sn	0.00	0.00	0.00	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.1.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA1

Elemento	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %	GC17 %	GC18 %
Cu	99.66	99.65	99.57	99.45	99.65	99.58	99.54	99.53	99.28
Ni	0.31	0.30	0.29	0.50	0.29	0.38	0.36	0.43	0.34
As	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00
Ag	0.03	0.05	0.04	0.05	0.06	0.04	0.00	0.03	0.05
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09

Tabla II.1.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA1

Elemento	GC19 %	GC20 %	GC21 %	GC22 %	GC23 %	GC24 %	GC25 %	GC26 %	GC27 %
Cu	99.29	99.30	99.36	99.56	99.57	99.59	99.55	99.62	99.60
Ni	0.40	0.46	0.41	0.32	0.39	0.29	0.27	0.38	0.40
As	0.18	0.20	0.10	0.05	0.00	0.09	0.07	0.00	0.00
Ag	0.03	0.00	0.04	0.00	0.04	0.04	0.04	0.00	0.00
Sn	0.00	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00

Tabla II.1.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA1

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %
Cu	99.55	99.55	99.61	99.62	99.75
Ni	0.40	0.39	0.39	0.33	0.18
Ag	0.05	0.06	0.00	0.05	0.07

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.17; Ni P= 0.57; As P= 0.16; Ag P= 0.19; Sn P= 0.33. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.2. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA2

Se analizaron un total de 24 granos de Cu en la probeta A, y 25 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.2.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA2

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.62	99.66	99.60	99.63	99.64	99.61	99.64	99.54
Ni	0.38	0.34	0.40	0.31	0.36	0.36	0.36	0.33
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.14
Ag	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00

Tabla II.2.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA2

Elemento	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %
Cu	99.33	99.64	99.71	99.66	99.52	99.67	99.61	99.62
Ni	0.41	0.36	0.29	0.34	0.41	0.30	0.35	0.25
As	0.22	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.13
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00	0.00
Sn	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.00

Tabla II.2.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA2

Elemento	GC17 %	GC18 %	GC19 %	GC20 %	GC21 %	GC22 %	GC23 %	GC24 %
Cu	99.61	99.56	99.69	99.65	99.63	99.56	99.56	99.67
Ni	0.29	0.37	0.31	0.31	0.32	0.34	0.37	0.29
As	0.07	0.07	0.00	0.00	0.00	0.10	0.07	0.00
Ag	0.03	0.00	0.00	0.04	0.06	0.00	0.00	0.04
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.2.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA2

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %	GC9 %
Cu	99.51	99.47	99.59	99.51	99.51	99.56	99.55	99.71	99.71
Ni	0.39	0.37	0.29	0.36	0.37	0.38	0.38	0.29	0.29
As	0.10	0.11	0.07	0.14	0.08	0.06	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.04	0.05	0.00	0.04	0.00	0.07	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.2.B. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA2

Elemento	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %	GC17 %
Cu	99.53	99.67	99.59	99.62	99.54	99.61	99.61	99.52
Ni	0.36	0.33	0.31	0.38	0.40	0.39	0.34	0.38
As	0.06	0.00	0.10	0.00	0.06	0.00	0.05	0.05
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04
Sn	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.2.B. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA2

Elemento	GC18 %	GC19 %	GC20 %	GC21 %	GC22 %	GC23 %	GC24 %	GC25 %
Cu	99.51	99.64	99.62	99.58	99.53	99.62	99.68	99.63
Ni	0.35	0.31	0.34	0.34	0.35	0.38	0.31	0.33
As	0.10	0.05	0.00	0.05	0.08	0.00	0.00	0.00
Ag	0.04	0.00	0.04	0.03	0.04	0.00	0.00	0.04
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.23; Ni P= 0.38; Ag P= 0.36; As P= 0.38; Sn P= 0.18. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.3. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA3

Se analizaron un total de 25 granos de Cu en la probeta A, y 5 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.3.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA3

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %	GC9 %
Cu	99.70	99.59	99.41	99.46	99.66	99.65	99.54	99.56	99.59
Ni	0.26	0.36	0.42	0.40	0.34	0.32	0.38	0.37	0.30
As	0.00	0.00	0.08	0.08	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06
Ag	0.00	0.05	0.04	0.06	0.00	0.03	0.08	0.00	0.00
Sn	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05

Tabla II.3.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA3

Elemento	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %	GC17 %
Cu	99.51	99.38	99.57	99.58	99.51	99.52	99.46	99.63
Ni	0.27	0.47	0.31	0.37	0.40	0.39	0.23	0.27
As	0.10	0.07	0.13	0.05	0.06	0.06	0.19	0.07
Ag	0.07	0.00	0.00	0.00	0.03	0.04	0.07	0.03
Sn	0.04	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00

Tabla II.3.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA3

Elemento	GC18 %	GC19 %	GC20 %	GC21 %	GC22 %	GC23 %	GC24 %	GC25 %
Cu	99.48	99.60	99.52	99.45	99.44	99.44	99.61	99.70
Ni	0.40	0.33	0.25	0.40	0.37	0.41	0.33	0.30
As	0.07	0.00	0.17	0.12	0.13	0.12	0.00	0.00
Ag	0.04	0.07	0.07	0.03	0.06	0.04	0.06	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.3.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA3

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %
Cu	99.49	99.43	99.49	99.51	99.58
Ni	0.42	0.36	0.47	0.42	0.31
As	0.05	0.07	0.00	0.00	0.07
Ag	0.05	0.08	0.04	0.07	0.04
Sn	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.15; Ni P= 0.10; Ag P= 0.11; As P= 0.30; Sn P= 0.96. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.4. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA4

Se analizaron un total de 8 granos de Cu en la probeta A, y 20 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.4.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA4

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.40	99.25	99.49	99.40	99.33	99.35	99.56	99.30
Ni	0.53	0.61	0.46	0.46	0.63	0.52	0.36	0.66
As	0.00	0.09	0.00	0.06	0.00	0.06	0.00	0.00
Ag	0.00	0.05	0.06	0.08	0.04	0.06	0.08	0.04
Sn	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.4.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA4

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %
Cu	99.43	99.43	99.29	99.38	98.96	99.56	99.34
Ni	0.57	0.41	0.63	0.56	0.83	0.36	0.54
As	0.00	0.08	0.00	0.00	0.12	0.00	0.09
Ag	0.00	0.07	0.04	0.07	0.05	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.04	0.00	0.04	0.07	0.04

Tabla II.4.B. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA4

Elemento	GC8 %	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %
Cu	99.45	99.11	99.44	99.56	99.11	99.09	99.48
Ni	0.43	0.86	0.48	0.39	0.79	0.71	0.34
As	0.08	0.00	0.04	0.00	0.00	0.13	0.11
Ag	0.04	0.03	0.05	0.05	0.06	0.07	0.07
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00

Tabla II.4.B. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA4

Elemento	GC15 %	GC16 %	GC17 %	GC18 %	GC19 %	GC20 %
Cu	99.32	99.25	99.31	99.30	99.20	99.41
Ni	0.63	0.61	0.63	0.60	0.73	0.45
As	0.00	0.08	0.00	0.06	0.00	0.08
Ag	0.05	0.06	0.06	0.04	0.07	0.06
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.31; Ni P= 0.40; As P= 0.39; Ag P= 0.52; Sn P= 0.74. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.5. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA5

Se analizaron un total de 15 granos de Cu en la probeta A, y 16 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.5.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA5

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.57	99.51	99.55	99.59	99.54	99.40	99.46	99.46
Ni	0.43	0.43	0.41	0.41	0.40	0.45	0.45	0.46
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.08	0.00	0.09
Ag	0.00	0.06	0.04	0.00	0.00	0.03	0.03	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.00

Tabla II.5.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA5

Elemento	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %
Cu	99.60	99.58	99.45	99.58	99.58	99.49	99.21
Ni	0.34	0.38	0.49	0.40	0.39	0.40	0.72
As	0.05	0.00	0.05	0.00	0.00	0.08	0.07
Ag	0.00	0.03	0.00	0.03	0.03	0.02	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.5.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA5

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.32	99.33	99.46	99.67	99.63	99.54	99.48	99.31
Ni	0.68	0.67	0.44	0.33	0.37	0.37	0.52	0.64
As	0.00	0.00	0.10	0.00	0.00	0.07	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.04
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.5.B. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA5

Elemento	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %
Cu	99.59	99.27	99.38	99.25	99.51	99.50	99.54	99.61
Ni	0.38	0.61	0.62	0.65	0.45	0.45	0.42	0.39
As	0.00	0.06	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.03	0.03	0.00	0.00	0.04	0.05	0.04	0.00
Sn	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.32; Ni P= 0.13; As P= 0.37; Ag P= 0.87; Sn P= 0.42. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.6. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA6

Se analizaron un total de 26 granos de Cu en la probeta A, y 4 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.6.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA6

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %	GC9 %
Cu	99.52	99.66	99.61	99.56	99.47	99.51	99.54	99.41	99.58
Ni	0.44	0.34	0.39	0.40	0.36	0.36	0.32	0.41	0.30
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.06	0.09	0.13	0.00
Ag	0.04	0.00	0.00	0.05	0.06	0.06	0.04	0.05	0.04
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08

Tabla II.6.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA6

Elemento	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %	GC17 %	GC18 %
Cu	99.49	99.61	99.54	99.57	99.54	99.67	99.60	99.51	99.63
Ni	0.26	0.32	0.27	0.35	0.42	0.30	0.29	0.30	0.29
As	0.13	0.00	0.09	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.00
Ag	0.07	0.00	0.05	0.08	0.04	0.04	0.05	0.08	0.08
Sn	0.05	0.07	0.06	0.00	0.00	0.00	0.05	0.00	0.00

Tabla II.6.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA6

Elemento	GC19 %	GC20 %	GC21 %	GC22 %	GC23 %	GC24 %	GC25 %	GC26 %
Cu	99.63	99.59	99.67	99.55	99.55	99.67	99.60	99.58
Ni	0.32	0.33	0.38	0.35	0.33	0.33	0.32	0.27
As	0.00	0.00	0.00	0.10	0.08	0.00	0.00	0.09
Ag	0.04	0.04	0.04	0.00	0.04	0.00	0.08	0.06
Sn	0.00	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.6.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA6

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %
Cu	99.51	99.63	99.51	99.50
Ni	0.43	0.22	0.42	0.40
As	0.00	0.07	0.00	0.10
Ag	0.07	0.07	0.07	0.00

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.30; Ni P= 0.23; As P= 0.85; Ag P= 0.11. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.7. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA7

Se analizaron un total de 27 granos de Cu en la probeta A, y 5 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.7.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA7

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %	GC9 %
Cu	99.42	99.58	99.43	99.58	99.55	99.62	99.53	99.66	99.55
Ni	0.45	0.39	0.44	0.33	0.39	0.35	0.31	0.31	0.32
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00	0.07
Ag	0.08	0.04	0.04	0.04	0.06	0.03	0.07	0.03	0.00
Sn	0.05	0.00	0.09	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07

Tabla II.7.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA7

Elemento	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %	GC17 %	GC18 %
Cu	99.40	99.65	99.70	99.66	99.48	99.57	99.51	99.55	99.57
Ni	0.40	0.33	0.30	0.34	0.32	0.31	0.39	0.28	0.40
As	0.10	0.00	0.00	0.00	0.09	0.07	0.06	0.12	0.00
Ag	0.04	0.03	0.00	0.00	0.11	0.05	0.04	0.05	0.03
Sn	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.7.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA7

Elemento	GC19 %	GC20 %	GC21 %	GC22 %	GC23 %	GC24 %	GC25 %	GC26 %	GC27 %
Cu	99.57	99.49	99.48	99.53	99.68	99.52	99.59	99.40	99.68
Ni	0.28	0.37	0.23	0.47	0.31	0.41	0.25	0.44	0.24
As	0.10	0.00	0.13	0.00	0.00	0.00	0.06	0.10	0.00
Ag	0.05	0.05	0.07	0.00	0.00	0.03	0.06	0.00	0.08
Sn	0.00	0.09	0.09	0.00	0.00	0.05	0.05	0.05	0.00

Tabla II.7.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA7

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %
Cu	99.59	99.52	99.48	99.53	99.61
Ni	0.38	0.36	0.37	0.43	0.35
Ag	0.03	0.05	0.07	0.04	0.03
Sn	0.00	0.07	0.08	0.00	0.00

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.86; Ni P= 0.30; Ag P= 0.66; Sn P= 0.73. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.8. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA8

Se analizaron un total de 15 granos de Cu en la probeta A, y 15 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.8.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA8

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.62	99.61	99.56	99.66	99.60	99.59	99.65	99.66
Ni	0.27	0.39	0.36	0.30	0.33	0.39	0.35	0.34
As	0.06	0.00	0.08	0.00	0.07	0.00	0.00	0.00
Ag	0.05	0.00	0.00	0.04	0.00	0.03	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.8.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA8

Elemento	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %
Cu	99.58	99.63	99.65	99.65	99.65	99.46	99.57
Ni	0.38	0.37	0.35	0.27	0.31	0.47	0.43
As	0.00	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00
Ag	0.03	0.00	0.00	0.03	0.05	0.03	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00

Tabla II.8.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA8

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.55	99.59	99.59	99.65	99.55	99.60	99.63	99.59
Ni	0.40	0.41	0.36	0.35	0.31	0.24	0.33	0.41
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.09	0.00	0.00
Ag	0.04	0.00	0.05	0.00	0.08	0.07	0.04	0.00

Tabla II.8.B. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA8

Elemento	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %
Cu	99.58	99.60	99.58	99.61	99.50	99.56	99.55
Ni	0.38	0.36	0.42	0.39	0.37	0.38	0.41
As	0.00	0.05	0.00	0.00	0.09	0.00	0.00
Ag	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04	0.06	0.04

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.13; Ni P= 0.45; As P= 0.97; Ag P= 0.18. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.9. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA9

Se analizaron un total de 16 granos de Cu en la probeta A, y 15 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.9.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA9

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.67	99.52	99.66	99.64	99.64	99.62	99.48	99.66
Ni	0.20	0.39	0.31	0.31	0.31	0.37	0.41	0.34
As	0.06	0.05	0.00	0.00	0.05	0.00	0.07	0.00
Ag	0.06	0.04	0.03	0.05	0.00	0.00	0.03	0.00

Tabla II.9.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA9

Elemento	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %
Cu	99.67	99.64	99.69	99.62	99.59	99.50	99.74	99.60
Ni	0.29	0.36	0.31	0.38	0.27	0.32	0.26	0.36
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.14	0.00	0.00
Ag	0.04	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.03

Tabla II.9.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA9

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.63	99.68	99.58	99.73	99.62	99.56	99.63	99.57
Ni	0.28	0.32	0.36	0.24	0.27	0.41	0.37	0.32
As	0.08	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.06
Ag	0.00	0.00	0.05	0.03	0.00	0.04	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04

Tabla II.9.B. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA9

Elemento	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %
Cu	99.65	99.60	99.56	99.71	99.68	99.65	99.61
Ni	0.30	0.40	0.34	0.28	0.32	0.35	0.39
As	0.05	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.66; Ni P= 0.80; As P= 0.86; Ag P= 0.06. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.10. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA10

Se analizaron un total de 27 granos de Cu en la probeta A, y 5 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.10.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA10

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %	GC9 %
Cu	99.43	99.19	99.29	99.22	99.00	99.15	99.28	99.37	99.36
Ni	0.49	0.65	0.47	0.60	0.83	0.65	0.59	0.54	0.53
As	0.00	0.10	0.08	0.13	0.15	0.13	0.07	0.06	0.00
Ag	0.08	0.06	0.07	0.04	0.03	0.06	0.07	0.03	0.06
Sn	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05

Tabla II.10.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA10

Elemento	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %	GC17 %	GC18 %
Cu	99.27	99.29	99.36	99.25	99.32	99.26	99.32	99.28	99.44
Ni	0.55	0.46	0.46	0.50	0.56	0.71	0.61	0.52	0.46
As	0.11	0.20	0.11	0.21	0.12	0.00	0.08	0.14	0.05
Ag	0.07	0.06	0.08	0.04	0.00	0.03	0.00	0.06	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06

Tabla II.10.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA10

Elemento	GC19 %	GC20 %	GC21 %	GC22 %	GC23 %	GC24 %	GC25 %	GC26 %	GC27 %
Cu	99.18	99.63	99.20	99.14	99.35	99.30	99.30	99.29	99.28
Ni	0.64	0.37	0.70	0.74	0.45	0.54	0.52	0.59	0.50
As	0.13	0.00	0.11	0.09	0.13	0.11	0.12	0.00	0.16
Ag	0.05	0.00	0.00	0.03	0.07	0.05	0.06	0.03	0.06
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.09	0.00

Tabla II.10.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA10

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %
Cu	99.08	99.41	99.06	99.10	99.30
Ni	0.73	0.43	0.76	0.75	0.46
As	0.07	0.11	0.13	0.08	0.14
Ag	0.05	0.05	0.06	0.03	0.05
Sn	0.07	0.00	0.00	0.04	0.05

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.11; Ni P= 0.27; As P= 0.74; Ag P= 0.84; Sn P= 0.08. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.11. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA11

Se analizaron un total de 27 granos de Cu en la probeta A, y 5 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.11.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA11

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %	GC9 %
Cu	99.13	99.26	22.45	99.51	99.33	99.03	99.33	99.49	99.23
Ni	0.81	0.63	0.43	0.41	0.52	0.87	0.53	0.41	0.71
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.08	0.06	0.00
Ag	0.05	0.07	0.05	0.03	0.07	0.10	0.06	0.05	0.06
Sn	0.00	0.04	0.06	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Tabla II.11.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA11

Elemento	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %	GC17 %	GC18 %
Cu	99.39	99.19	99.44	99.48	99.54	99.30	99.54	99.10	99.34
Ni	0.41	0.76	0.42	0.47	0.46	0.57	0.41	0.76	0.51
As	0.07	0.00	0.08	0.00	0.00	0.09	0.00	0.06	0.00
Ag	0.07	0.04	0.06	0.05	0.00	0.05	0.05	0.08	0.07
Sn	0.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.08

Tabla II.11.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA11

Elemento	GC19 %	GC20 %	GC21 %	GC22 %	GC23 %	GC24 %	GC25 %	GC26 %	GC27 %
Cu	99.32	99.32	99.32	99.19	99.46	99.47	99.29	99.15	99.25
Ni	0.68	0.54	0.54	0.69	0.41	0.39	0.71	0.61	0.62
As	0.00	0.08	0.06	0.07	0.08	0.00	0.00	0.07	0.06
Ag	0.00	0.07	0.03	0.05	0.04	0.06	0.00	0.10	0.00
Sn	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00	0.08	0.00	0.07	0.07

Tabla II.11.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA11

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %
Cu	99.36	99.17	99.28	99.31	99.20
Ni	0.58	0.76	0.59	0.69	0.66
Ag	0.07	0.07	0.05	0.00	0.07
Sn	0.00	0.00	0.08	0.00	0.07

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.30; Ni P= 0.16; Ag P= 0.97; Sn P= 0.56. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos.

II.12. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA12

Se analizaron un total de 14 granos de Cu en la probeta A, y 15 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.12.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA12

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %
Cu	99.27	99.24	99.57	99.55	99.51	99.52	99.23
Ni	0.73	0.59	0.38	0.41	0.46	0.40	0.77
As	0.00	0.11	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00
Ag	0.00	0.05	0.05	0.04	0.03	0.00	0.00

Tabla II.12.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA12

Elemento	GC8 %	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %
Cu	99.51	99.58	99.46	99.54	99.54	99.71	99.33
Ni	0.40	0.35	0.43	0.46	0.42	0.25	0.57
As	0.06	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.10
Ag	0.03	0.07	0.05	0.00	0.04	0.04	0.00

Tabla II.12.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA12

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.50	99.34	99.67	99.32	99.51	99.21	99.46	99.58
Ni	0.39	0.66	0.34	0.68	0.49	0.76	0.48	0.39
As	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.00	0.00

Tabla II.12.B. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA12

Elemento	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %
Cu	99.57	99.22	99.62	99.63	99.37	99.35	99.43
Ni	0.44	0.78	0.38	0.37	0.59	0.60	0.48
As	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.09
Ag	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Sn	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00	0.00

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.75; Ni P= 0.39; As P= 0.44; Ag P= 0.01. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos, a excepción del contenido en Ag, debido a que en la probeta B, solo en dos granos de Cu se encontró Ag por encima del límite de detección.

II.13. Estudio de homogeneidad en el ánodo dopado DA13

Se analizaron un total de 32 granos de Cu en la probeta A, y 4 granos de Cu en la probeta B.

Tabla II.13.A. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA13

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %	GC5 %	GC6 %	GC7 %	GC8 %
Cu	99.16	99.07	98.96	99.35	99.23	99.17	99.24	99.20
Ni	0.63	0.82	0.80	0.48	0.69	0.64	0.53	0.80
As	0.14	0.11	0.18	0.11	0.00	0.19	0.18	0.00
Ag	0.07	0.00	0.07	0.06	0.08	0.00	0.05	0.00

Tabla II.13.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA13

Elemento	GC9 %	GC10 %	GC11 %	GC12 %	GC13 %	GC14 %	GC15 %	GC16 %
Cu	99.41	99.35	99.31	99.26	99.36	99.09	98.88	99.10
Ni	0.49	0.54	0.54	0.45	0.43	0.91	0.92	0.90
As	0.10	0.11	0.15	0.21	0.21	0.00	0.13	0.00
Ag	0.00	0.00	0.00	0.08	0.00	0.00	0.07	0.00

Tabla II.13.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA13

Elemento	GC17 %	GC18 %	GC19 %	GC20 %	GC21 %	GC22 %	GC23 %	GC24 %
Cu	99.32	99.04	99.08	99.17	99.48	99.21	98.85	99.08
Ni	0.45	0.96	0.92	0.83	0.46	0.73	0.99	0.84
As	0.16	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00
Ag	0.07	0.00	0.00	0.00	0.06	0.06	0.00	0.07

Tabla II.13.A. (Continuación) Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta A, procedente del ánodo dopado DA13

Elemento	GC25 %	GC26 %	GC27 %	GC28 %	GC29 %	GC30 %	GC31 %	GC32 %
Cu	99.18	99.11	99.26	99.25	99.15	99.19	99.21	99.16
Ni	0.67	0.63	0.45	0.75	0.61	0.66	0.50	0.57
As	0.15	0.20	0.22	0.00	0.17	0.15	0.22	0.21
Ag	0.00	0.06	0.07	0.00	0.07	0.00	0.06	0.06

Tabla II.13.B. Composición química de los granos de Cu (GC) analizados de la probeta B, procedente del ánodo dopado DA13

Elemento	GC1 %	GC2 %	GC3 %	GC4 %
Cu	99.31	99.24	99.22	99.25
Ni	0.69	0.76	0.78	0.68
Ag	0.00	0.00	0.00	0.07

Tras el análisis estadístico realizado mediante la t-Student, los valores de P para los elementos han sido: Cu P= 0.31; Ni P= 0.57; Ag P= 0.35. No se encontraron diferencias significativas entre las dos probetas para cada uno de los elementos, a excepción del contenido en Ag, debido a que en la probeta B, solo en dos granos de Cu se encontró Ag por encima del límite de detección.

Anexo III.

Análisis de lodos, FRX vs ICP–OES



III. ANÁLISIS DEL LODO ANÓDICO, COMPARACIÓN DE FRX vs ICP-OES

Tabla III.1. Comparación de los análisis del lodo anódico del ánodo dopado del experimento 2 por FRX y digestión + ICP-OES

	Fluorescencia rayos-X %	Digestión + ICP-OES %
Ag	4.54	0.05
As	5.66	4.62
Ba	2.02	1.72
Bi	1.41	1.40
Cu	21.76	22.44
Fe	0.30	0.35
Ni	1.00	1.55
Pb	17.72	16.05
S	4.14	4.33
Sb	2.63	2.58
Se	5.88	5.98
Sn	4.49	1.59
Te	0.50	0.61

Tabla III.2. Comparación de los análisis realizados del lodo anódico del ánodo dopado del experimento 8 por FRX y digestión + ICP-OES

	Fluorescencia rayos-X %	Digestión + ICP-OES %
Ag	3.11	0.00
As	3.10	3.20
Ba	0.98	0.80
Bi	2.99	2.38
Cu	21.93	20.16
Fe	0.49	0.40
Ni	1.94	1.93
Pb	13.23	11.05
S	5.69	6.01
Sb	5.43	4.69
Se	7.16	6.82
Sn	6.79	1.51
Te	0.89	0.39

Tabla III.3. Comparación de los análisis realizados del lodo anódico del ánodo dopado del experimento 9 por FRX y digestión + ICP-OES

	Fluorescencia rayos-X %	Digestión + ICP-OES %
Ag	3.91	0.04
As	3.45	2.95
Ba	0.63	0.81
Bi	1.80	1.36
Cu	21.97	23.23
Fe	0.25	0.26
Ni	12.15	11.49
Pb	9.25	7.89
S	6.13	6.20
Sb	4.12	4.52
Se	4.46	4.39
Sn	7.64	3.03
Te	0.65	0.74

Tabla III.4. Comparación de los análisis realizados del lodo anódico del ánodo dopado del experimento 10 por FRX y digestión + ICP-OES

	Fluorescencia rayos-X %	Digestión + ICP-OES %
Ag	2.45	0.00
As	6.65	5.79
Ba	1.17	1.20
Bi	6.21	5.61
Cu	17.12	17.36
Fe	0.18	0.16
Ni	8.97	8.01
Pb	14.46	13.62
S	3.09	3.79
Sb	7.17	6.80
Se	3.57	3.43
Sn	7.04	1.89
Te	0.26	0.18



ATLANTIC COPPER

Una compañía del grupo Freeport-McMoRan

