

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTÍSIMA CONCEPCIÓN

FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELÉCTRICA



UCSC

Propuesta de Modelo FEM del Flujo de Electrolito y Transporte de Especies Disueltas en una Celda de Electroobtención de Cobre de Escala Industrial para Desarrollo de Modelo de Predicción de KPIs

Felipe Ignacio Nova Placencia

Informe de Habilitación Profesional para optar al título de:
Ingeniero Civil Eléctrico

Profesor Patrocinante:
Dr. Samuel Vergara Rojas.

Comisión Evaluadora:
Dr. Muhammad Nisar.
Dr. Eduardo Espinosa Neira.

Concepción, Abril 2024

UNIVERSIDAD CATÓLICA DE LA SANTISIMA CONCEPCION
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Eléctrica

Profesor Patrocinante:
Dr. Samuel Vergara Rojas.

Propuesta de Modelo FEM del Flujo de Electrolito y Transporte de Especies Disueltas en una Celda de Electroobtención de Cobre de Escala Industrial para Desarrollo de Modelo de Predicción de KPIs

Felipe Ignacio Nova Placencia

Informe de Habilitación Profesional
para optar al Título de

Ingeniero Civil Eléctrico

Abril, 2024.

Resumen

La electroobtención de cátodos de cobre de alta calidad es un proceso fundamental en la industria minera de Chile, uno de los principales productores mundiales de este metal. Este proceso es crucial para obtener cobre con un 99,99% de pureza, que se utiliza en una amplia gama de aplicaciones industriales y tecnológicas, por lo que la eficiencia y la calidad del proceso de electroobtención son fundamentales para mantener la competitividad de la industria minera chilena en el mercado global.

Para garantizar la eficacia y la seguridad del proceso, es esencial utilizar herramientas avanzadas de modelado y simulación, como el software Comsol Multiphysics. Este software permite simular el proceso de electroobtención y analizar diferentes escenarios para optimizar la operación y prevenir posibles problemas, como la aparición de cortocircuitos o circuitos abiertos.

La presencia de cortocircuitos o circuitos abiertos pueden afectar significativamente la producción de cobre, ya que causan fluctuaciones en la densidad de corriente eléctrica provocando una mala deposición de cobre en el cátodo, disminución de vida útil de equipos y elevar el costo tanto de mantenimiento como de producción.

La detección temprana de estas anomalías es crucial para garantizar la eficiencia y calidad del producto final. Tradicionalmente se emplea equipos invasivos que intervienen en el proceso afectando su operación, por lo que el uso de modelos de predicción para anticipar el comportamiento de la celda ofrece una solución innovadora y no intrusiva.

Al entrenar un modelo de clasificación con datos de conductividad y con su respectiva clase (condición operativa), es posible desarrollar un modelo predictivo preliminar. Este modelo es capaz de detectar patrones asociados a cortocircuitos, circuitos abiertos o condiciones normales en base a la conductividad medida al final de la celda, logrando alertar al personal de mantenimiento antes de que estos problemas afecten significativamente a la producción.

A los alumnos del pasado, presente y futuro de la carrera de Ingeniería Civil Eléctrica de la U.C.S.C.

Agradecimientos

En el transcurso de este arduo y enriquecedor viaje hacia la habilitación profesional de la carrera Ing. Civil Eléctrica, me he encontrado con numerosas personas que han dejado una huella imborrable en mi camino. A todas ellas, quiero expresar mis más profundos agradecimientos.

En primer lugar, a mi familia por su incondicional amor, apoyo y comprensión a lo largo de todos estos años. Su confianza y aliento han sido el motor que me impulso a seguir adelante incluso en los momentos más desafiantes.

Agradezco al personal académico y administrativo de la carrera por su apoyo y dedicación, fundamentales para mi desarrollo como estudiante. Destaco especialmente al Prof. Aníbal Morales, cuya orientación fue crucial en el proyecto, brindando apoyo incondicional, motivación y sabios consejos durante los años de trabajo, su guía fue fundamental para alcanzar los objetivos establecidos. También agradezco al Prof. Samuel Vergara por su valioso respaldo y orientación en la etapa final del proyecto, su experiencia y perspectiva fueron de gran ayuda para culminar el trabajo de manera satisfactoria.

Agradecer al equipo de Manufactura Avanzada, Martin Castillo y Enrique Nusdel, su amistad ha sido un verdadero regalo a lo largo de mi trayecto académico. Agradezco profundamente su apoyo y orientación en cada etapa de este camino, así como cada gesto de amistad, cada conversación y cada momento compartido.

A mis amigos y compañeros de estudio, les agradezco por compartir conmigo este trayecto lleno de aprendizajes, desafíos y momentos inolvidables.

Por último, pero no menos importante, extiendo mi reconocimiento a la Dirección de Investigación de la UCSC por el respaldo financiero a través del fondo de apoyo a la ejecución de proyectos de investigación.

A todos ustedes, mis más sinceros agradecimientos por formar parte de este importante capítulo en mi vida académica y profesional.

Tabla de Contenidos

LISTA DE FIGURAS	X
ABREVIACIONES	XIII
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
1.2. TRABAJOS PREVIOS.....	1
1.2.1 Revisión Bibliográfica	2
1.2.2 Discusión	6
1.3. OBJETIVOS	8
1.3.1 Objetivo General	8
1.3.2 Objetivos Específicos.....	8
1.4. ALCANCES Y LIMITACIONES	8
1.5. TEMARIO	9
1.6. METODOLOGÍA.....	11
CAPÍTULO 2. ELECTROOBTENCIÓN DE CÁTODOS DE COBRE.....	12
2.1. PROCESO DE ELECTROOBTENCIÓN DE CATODOS DE COBRE.....	12
2.2. NAVE DE ELECTROOBTENCIÓN	12
2.2.1 Rectificador de Altas Corrientes	13
2.2.2 Celda Electrolítica	13
2.2.3 Electroodos	14
2.2.4 Electrolito	14
2.2.5 Sistema Distribución de Corriente	15
2.3. INDICADORES CLAVES DE DESEMPEÑO (KPI)	16
2.3.1 Eficiencia de Corriente.....	16
2.3.2 Consumo Especifico de Energía	17
2.3.3 Voltaje Celda Ciclo	17
2.4. EFECTOS NOCIVOS EN EL PROCESO DE EW	18
2.4.1 Neblina Acida.....	18
2.4.2 Corto Circuitos.....	19
2.4.3 Circuitos Abiertos	20
2.5. REACCIONES QUÍMICAS.....	21
CAPÍTULO 3. FLUJO BURBUJEANDO BIFÁSICO TURBULENTO.....	22
3.1. MODELO BIFÁSICO RÉGIMEN TURBULENTO.....	23
3.2. ECUACIONES DE NAVIER – STOKES Y SU PRINCIPIO DE CONTINUIDAD	24

3.3. EDDY VISCOSITY.....	26
CAPÍTULO 4. TRANSPORTE DE ESPECIES DISUELTAS	27
4.1. BALANCE DE MASA.....	28
4.2. CONVECCIÓN	28
4.3. DIFUSIÓN DE MASA “LEY DE FICK”	29
4.4. DISPERSIÓN TURBULENTA.....	30
4.5. ECUACIÓN DE TRANSPORTE Y BALANCE DE MASA.....	31
4.6. TRANSPORTE DE ESPECIES A TRAVÉS DE LA MIGRACIÓN IÓNICA.....	33
CAPÍTULO 5. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE	34
5.1. TERMODINÁMICA Y CINÉTICA ELECTROQUÍMICA.....	35
5.1.1 Control por Transferencia de Carga.....	38
5.2. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE PRIMARIA	40
5.3. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE SECUNDARIA	41
5.4. DISTRIBUCIÓN DE CORRIENTE TERCIARIA.....	42
CAPÍTULO 6. MÉTODO DE ELEMENTOS FINITOS	44
6.1. MALLADO	46
6.2. DESARROLLO GEOMETRÍA CELDA ELECTROQUÍMICA	46
6.2.1 Diseño Cátodo.....	47
6.2.2 Diseño Ánodo.....	48
6.2.3 Diseño Celda.....	49
6.3. REFINAMIENTO	52
6.3.1 Mallado 1.....	53
6.3.2 Mallado 2.....	54
6.3.3 Mallado 3.....	55
6.4. RESULTADO MALLADO FINAL	56
CAPÍTULO 7. SOLUCIONADOR EN COMSOL MULTIPHYSIC	58
7.1. MODELOS DE TURBULENCIA.....	58
7.2. ECUACIONES DE RANS	60
7.3. MODELO K-E	63
7.4. CONDICIONES INICIALES Y DE CONTORNO	64
7.4.1 Clasificación de Condiciones de Contorno	65
CAPÍTULO 8. SENSORES DE CONDUCTIVIDAD	66
8.1. PRINCIPIO DE MEDICIÓN.....	66
8.2. VARIACIÓN DE CONDUCTIVIDAD CON LA CONCENTRACIÓN	67
8.3. CONDUCTIVIDAD VS CONCENTRACIÓN	68

CAPÍTULO 9. CLASSIFICATION LEARNER	70
9.1. ALGORITMO NAÏVE BAYES.....	71
CAPÍTULO 10. SIMULACIONES	72
10.1. CONSIDERACIONES GENERALES	72
10.2. DIFERENTES CONDICIONES OPERACIONALES	78
10.2.1 Condiciones Operativas Normales.....	79
10.2.2 Condiciones Operativas CortoCircuito.....	82
10.2.3 Condiciones Operativas Circuito Abierto	85
10.3. ESTIMACIÓN DE KPI'S	88
10.4. AJUSTE DE CURVAS.....	92
10.5. CONDUCTIVIDAD EN DISTINTAS CELDAS OPERATIVAS	93
10.5.1 Análisis de Resultados.....	99
10.6. CLASIFICACIÓN DE CONDICIÓN OPERATIVA.....	101
10.6.1 Desarrollo Modelo	104
CAPÍTULO 11. CONCLUSIONES	108
11.1. SUMARIO	108
11.2. CONCLUSIONES	108
11.3. TRABAJOS FUTUROS.....	109
REFERENCIAS.....	110

Lista de Tablas

Tabla 1: Número de Elementos Presentes en Cada Refinamiento	56
Tabla 2: Resumen Masa Teórica y Simulada en Cátodo en Distintas Condiciones Operativas	76
Tabla 3: Comparativa Concentración y Conductividad en Celdas con Condiciones Normales	99
Tabla 4: Comparativa Concentración y Conductividad en Celdas con Condiciones de CortoCircuito	99
Tabla 5: Comparativa Concentración y Conductividad en Celdas con Condiciones de Circuito Abierto	99

Lista de Figuras

Fig 1: Nave de Electroobtención Radomiro Tomic.....	12
Fig 2: Topología Rectificador de altas corrientes.....	13
Fig 3: Cosecha de cátodos de cobre.....	14
Fig 4: Ciclo de burbuja neblina acida	18
Fig 5: Corto circuito en cátodo	19
Fig 6: Circuito abierto en cátodo	20
Fig 7: Comportamiento Flujo Laminar y Turbulento	22
Fig 8: Comportamiento Flujo Turbulento en el Tiempo.....	23
Fig 9: Diagrama de Evans - Comportamiento cinético de Reacciones Electroquímicas.....	37
Fig 10: Discretización Dominio a través de Elementos Finitos	44
Fig 11: Cortes Geométricos Disponibles para el Mallado del Modelo.....	46
Fig 12: Diseño cátodo en Comsol Multiphysics.....	47
Fig 13: Diseño ánodo en Comsol Multiphysics	48
Fig 14: Distribución Celda Electroobtención.....	49
Fig 15: Diseño Celda Electroobtención en Comsol Multiphysics.....	49
Fig 16: Diseño Celda Modelo 1; 1/2 ánodo - 1/2 cátodo.....	50
Fig 17: Diseño Celda Modelo 2; 1/2 cátodo - 1/2 ánodo.....	50
Fig 18: Continuidad de Parámetros de Interés	51
Fig 19: Estadísticas Mallado 1	53
Fig 20: Histograma elementos Mallado 1	53
Fig 21: Estadísticas Mallado 2	54
Fig 22: Histograma elementos Mallado 2	54
Fig 23: Estadísticas Mallado 3	55
Fig 24: Histograma elementos Mallado 3	55
Fig 25: Mallado Celda EW.....	57
Fig 26: Mallado Manifold	57
Fig 27: Comportamiento Variables Método de RANS.....	60
Fig 28: Condiciones de contorno de no deslizamiento y tangencial.....	64
Fig 29: Sensor Toroidal TB404 ABB	66
Fig 30: Variación de la Conductividad Específica k , con la concentración para distintos electrolitos.	67
Fig 31: Composición Química Electrolito División Ventanas Codelco.	68
Fig 32: Conductividad vs Concentración Cu	69
Fig 33: Conductividad vs Concentración H_2SO_4	69
Fig 34: Diagrama de Flujo Entrenamiento Modelo de Clasificación	70
Fig 35: Masa Depositada en Cátodo en Condición Normal.....	73

Fig 36:Masa Depositada en Cátodo en Condición de Circuito Abierto.....	74
Fig 37:Masa Depositada en Cátodo en Condición de CortoCircuito.....	74
Fig 38: Velocidad del Flujo, Condiciones Normales.....	76
Fig 39:Velocidad del Flujo, Condiciones de CortoCircuito.....	77
Fig 40:Velocidad del Flujo, Condiciones de Circuito Abierto.....	77
Fig 41: Distribución de Densidad de Corriente Celdas en Condiciones Normales.....	79
Fig 42: Concentración de Cobre de Entrada Celdas en Condiciones Normales	80
Fig 43: Concentración de H_2SO_4 de entrada para Celdas en Condiciones Normales	81
Fig 44: Distribución de Densidad de Corriente Celdas en Condiciones de COCI	82
Fig 45:Concentracion de Cobre de Entrada Celdas en Condiciones de COCI	83
Fig 46: Concentración de H_2SO_4 de entrada para Celdas en Condiciones de COCI.....	84
Fig 47: Distribución de Densidad de Corriente Celdas en Condiciones de Circuito Abierto.....	85
Fig 48: Concentración de Cobre de Entrada Celdas en Condiciones de Circuito Abierto	86
Fig 49: Concentración de H_2SO_4 de entrada para Celdas en Condiciones de Circuito Abierto	87
Fig 50: Correlación Dispersión de Corriente y Consumo Especifico de Energia	88
Fig 51: Correlación Dispersión de Corriente y Eficiencia de Corriente.....	89
Fig 52: Correlación Dispersión de Corriente y Voltaje Celda Ciclo	89
Fig 53: Comparativa de Voltaje Celda Ciclo en Distintas Condiciones Operativas	90
Fig 54: Comparativa de Eficiencia de Corriente en Distintas Condiciones Operativas	90
Fig 55:Comparativa de Consumo Especifico de Energia en Distintas Condiciones Operativas	91
Fig 56: Ajuste de Curva para Conductividad vs Concentración H_2SO_4	92
Fig 57: Ajuste de Curva para Conductividad vs Concentración de Cobre	92
Fig 58: Medidas Estadísticas Regresión	92
Fig 59: Comportamiento Concentración Cu vs Conductividad Celdas en Condiciones Normales	93
Fig 60: Comportamiento Concentración H_2SO_4 vs Conductividad Celdas en Condiciones Normales	94
Fig 61:Comportamiento Concentración Cu vs Conductividad Celdas en Condiciones de CortoCircuito	95
Fig 62: Comportamiento Concentración H_2SO_4 vs Conductividad Celdas en Condiciones de CortoCircuito	96
Fig 63: Comportamiento Concentración Cu vs Conductividad Celdas en Condiciones de CircuitoAbierto	97
Fig 64: Comportamiento Concentración H_2SO_4 vs Conductividad Celdas en Condiciones de CortoCircuito	98
Fig 65: Comparativa Conductividad Cu en Distintas Condiciones Operativas	100
Fig 66: Comparativa Conductividad H_2SO_4 en Distintas Condiciones Operativas	100
Fig 67: Conductividad Ponderada Celda en Condiciones Normales.....	102
Fig 68:Conductividad Ponderada Celda en Condiciones de CortoCircuito.....	102
Fig 69: Conductividad Ponderada Celda en Condiciones de Circuito Abierto.....	103
Fig 70: Validacion Cruzada.....	104
Fig 71:Set de Conductividades Medidas al Final de Cada Celda.....	105
Fig 72: Predicción Modelo de Clasificación	106
Fig 73: Rendimiento Modelo de Clasificación.....	106

Fig 74: Matriz de Confusión..... 107

Abreviaciones

CC	: Corto Circuito Metalurgico.
EW	: Electrowinning.
ICBB	: Barras Interceldas.
M_{cu}	: Masa teórica de cobre depositada en el cátodo.
P_{cu}	: Peso atómico del cobre
F	: Constante de Faraday.
Re	: Numero de Reynolds
ρ	: Densidad del Fluido
μ	: Viscosidad Dinámica
μ_T	: Viscosidad Turbulenta
k	: Energía Cinética Turbulenta
C_i	: Concentración de la Especie i
D_i	: Coeficiente de Difusión
J_i	: Vector de Flujo Difusivo
∇C_i	: Gradiente de Concentración de la Especie i
D_t	: Coeficiente de Dispersión Turbulenta
z_i	: Numero de Cargas de la Especie Iónica
$u_{m,i}$	: Movilidad Iónica
M	: Masa Molar.
∇E_{eq}	: Diferencia entre los potenciales de equilibrio del electrodo y la referencia.
RANS	: Reynolds-Averaged Navier-Stokes
DES	: Detached Eddy Simulación.
LES	: Large Eddy Simulación.
ε	:Tasa de Disipación Turbulenta.

Capítulo 1. Introducción

1.1. Introducción General

En la industria minera, la electroobtención de cátodos de cobre es un proceso de vital importancia para obtener cobre de alta pureza a partir de soluciones acuosas que contienen iones de cobre disueltos [14]. Producir cobre a escala industrial es posible gracias a este método eficaz y adaptable.

Es fundamental utilizar herramientas de simulación numérica para comprender y optimizar este complicado proceso. El método de elementos finitos (FEM), una de las técnicas más efectivas, permite modelar y resolver las ecuaciones de flujo de electrolitos, así como también el transporte de especies disueltas en la celda de electroobtención, y la distribución de corriente [3][9]. Para obtener una representación precisa y completa de los fenómenos físicos relevantes, como los gradientes de concentración, la distribución de corriente, los perfiles de velocidad y las interacciones electrodinámicas, el modelado FEM es fundamental [9].

El objetivo de este proyecto es desarrollar un modelo FEM del flujo de electrolitos y transporte de especies disueltas en una celda de electrodeposición de cátodos de cobre. El modelo permitirá el análisis y la optimización de la eficiencia de deposición de cobre, la uniformidad del depósito metálico y la distribución de corriente en el cátodo frente a distintas condiciones operativas lo que conducirá a comprender como las anomalías afectan a los KPI, y como estas condiciones se ven reflejadas en las concentraciones al final de la celda.

Además, se desarrollará un modelo de clasificación para predecir el comportamiento de la celda de electroobtención frente a condiciones de cortocircuitos y circuitos abiertos logrando tomar medidas operacionales anticipadas con el fin de garantizar la seguridad y eficiencia del proceso.

1.2. Trabajos Previos

Para abarcar el tema propuesto, se hará uso de diferentes fuentes de información disponibles, principalmente documentación de COMSOL MULTIPHYSIC, tesis pregrado, magíster, doctorales y paper.

1.2.1 Revisión Bibliográfica

- ♣ Ricardo Rojas Boitano “Curso de Capacitacion Operacon de Plantas de Electroobtencion” Universidad de Santiago de Chile, 2006.

En este informe se explican los fundamentos básicos del proceso de electrobtención de cátodos de cobre, realizando análisis de la celda de electrolisis, reacciones químicas producidas en los cátodos y ánodos como su diseño en material y dimensiones. Además, presenta como afecta la densidad de corriente a los diferentes indicadores claves de desempeño, entregando análisis sobre cada KPI y como este indicador se ve afectado frente al fenómeno de neblina acida.

- ♣ Gustavo Richmond Navarro “Modelos de Turbulencia Introductorio “

En este documento se presentan modelos con los cuales se pueden calcular las ecuaciones de Navier-Stokes basados en flujo turbulento, los modelos presentados tienen sus respectivas ecuaciones, ventajas y desventajas en base a los otros modelos presentados. El texto tiene como objetivo proporcionar una comprensión básica y general, especialmente a estudiantes que comienzan a utilizar el programa COMSOL.

- ♣ Eduardo Frías Valero, "Aportaciones al estudio de las maquinas eléctricas de flujo axial mediante la aplicación del método de elementos finitos", Departamento de ingeniería Eléctrica, UPC, 2004.

En este documento se explica en detalle el método de elementos finitos, realizando análisis de su comportamiento y de cómo subdivide el dominio de la geometría en la que se desea aplicar el método. Además, se realiza una revisión exhaustiva de los errores que se pueden encontrar al realizar un mal mallado en la geometría, indicando los diferentes métodos de refinamiento y en como un programa que utiliza el método de elementos finitos realiza el cálculo.

- ♣ Mark E.Schlesinger, Matthew J.King, Kathryn C.Sole,William G.Davenport “Extractive Metallurgy of Copper” 5ta Edition 2011.

Este documento detalla los diversos procesos químicos involucrados en la producción de cobre. Se describen en detalle los principales métodos de extracción, incluyendo pirometalurgia, hidrometalurgia y electrometalurgia, con estudios específicos para cada uno. En el caso de la electroobtención se presentan los requisitos eléctricos necesarios para llevar a cabo el proceso electroquímico entre el fluido y los electrodos, así como los materiales y dimensiones requeridos para el diseño de la celda electroquímica, ánodos y cátodos. Además, se aborda el consumo de cobre en una celda en condiciones normales y las anomalías presentes al tener una alta concentración de ácido sulfúrico.

- ♣ COMSOL. (Versión 6.2). CFD Module User's Guide.

En este documento se describen las herramientas para modelar dinámica de fluidos computacional (CFD), se presentan una amplia gama de interfaces físicas adicionales a la biblioteca estándar proporcionada por COMSOL. El módulo contiene físicas para modelar varios tipos de transporte de especies, como también simular flujos laminares y turbulento, newtonianos y flujos no newtonianos, flujo isotérmico y no isotérmico. Proporcionando un detalle exhaustivo para cada física como su teoría respectiva y consideraciones para su aplicación.

- ♣ Guerrero, M. M. (2015). INCIDENCIA DE SOLUCIONES DE ELECTROWINNING SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL PAR DE IMPUREZAS As-Sb EN EL PROCESO DE ELECTRO REFINACIÓN CODELCO DIVISIÓN VENTANAS. Valparaíso.

En este documento se presenta un estudio teórico y experimental sobre el impacto del electrolito en el proceso electroquímico, centrándose en la presencia de impurezas como arsénico y antimonio. A través del análisis termodinámico-detallados de estas impurezas, se investiga como la composición del electrolito influye en el proceso. Además de examinar la influencia del electrolito, este estudio se enfoca en la medición y análisis de la conductividad del fluido, destacando como afecta

la concentración de cobre y ácido sulfúrico a la conductividad y las consecuencias de superar límites establecidos de la concentración de ácido sulfúrico.

- ♣ Muñoz, J. A. (2016). Mitigación y Detección de Anomalías en Sistemas de Distribución de Corrientes en Hidrometalurgia de Cobre. Concepción: Universidad de Concepcion

En esta tesis doctoral se presenta el modelamiento para un sistema de distribución de corriente para los procesos de electrorefinación y electroobtención para mitigar y detectar anomalías típicas del proceso. Dentro de las anomalías se destacan los cortocircuitos y circuitos abiertos, realizando análisis correspondientes para cada condición indicando como afecta a los indicadores claves de desempeño como al producto final.

- ♣ Flores, N. I. (2017). Análisis Multivariable de Generación de Cortocircuitos y Evaluación Preliminar de Tecnología MAT para su Detección Temprana, Codelco División Chuquibambilla. Concepción: Universidad de Concepción.

El documento proporciona información acerca las anomalías de cortocircuito y circuito abierto, realizando análisis multivariable desde una base de datos de 9 meses del año 2015 para identificar las principales causas de generación de cortocircuitos, en donde se identifican tres variables relevantes que influyen en la generación de CC, estos son, densidad de corriente, calidad de los ánodos y la relación entre la concentración de bismuto y cobre. La densidad de corriente en la variable más fuerte que inciden en los CC y lo provoca de manera directamente proporcional.

- ♣ Cuba, C. B. (2016). Electroobtención de Cobre Empleando el Metodo Electrodialitico Reactivo. Huancayo - Perú.

El documento presenta información acerca de la termodinámica y cinética electroquímica en el proceso de electroobtención de cobre crucial para la deposición de cobre en el cátodo, realizando análisis para las reacciones catódica, anódica e indeseadas en el proceso. Además, de detallar la influencia de la densidad de corriente en la eficiencia, consumo de energía y producción.

- ♣ D.Landolt, M. M.-C.-C. (1987). Secondary Current Distribution in a Hull Cell.

El documento presenta una investigación sobre la distribución de corriente secundaria utilizando el método de elementos finitos, centrándose en la cinética electroquímica específicamente en la cinética Butler-Volmer.

- ♣ COMSOL (Versión 5.4) Corrosion Module User's Guide.

En este documento se proporciona una guía detallada para modelar y simular la corrosión y protección contra corrosión de estructuras metálicas sometidas a electrolitos acuosos. Se presenta las ecuaciones utilizadas por el software para modelado con electroquímica, interfaces de electroquímica y evaluación de propiedades de materiales. Este módulo incluye herramientas como resistividad del electrolito, densidad de corriente y otros parámetros cruciales para el modelado preciso de la corrosión y/o deposición de cobre en electrodos.

- ♣ Eduardo Wiechmann, A. M. (2015). 3D FEM Thermal and Electrical Analysis of Copper Electroquining Intercell Bars. Concepción.

En el documento se presenta un análisis termodinámico 3D FEM de barras interceldas de cobre en el proceso de electroobtención, destacando la importancia de la tecnología de barras de fuente de corriente (CS) sobre las barras equipotenciales de fuente de voltaje (VS). Los puntos clave evaluados fueron, eficiencia de corriente, dispersión de la densidad de corriente, temperatura operativa y modelado FEM para predecir la disipación de potencia, distribución de potencial y caminos de corriente, validando con mediciones industriales. Se destaca la importancia de optimizar el proceso para reducir el consumo energético.

- ♣ Pablo Aqueveque, E. W. (2013). Measurable Variables in Copper Electrowinning and their Relevance to Predict Process Performance. Concepción.

El documento presenta una revisión comparativa de las variables y anomalías del proceso de Electrowinning de cobre, destacando su impacto directo en los KPI, como la calidad del producto, el nivel de producción y el consumo específico de energía. Se discuten técnicas industriales para medir

y monitorear estas variables, resaltando la importancia de mejorar la medición de variables del electrolito para optimizar el proceso y la producción.

- ♣ Eduardo Wiechmann, A. M.-N. (2011). Reducing Specific Energy to Shrink the Carbon Footprint in a Copper Electrowinning Facility. IEEE

El documento se centra en la reducción del consumo específico de energía y la huella de carbono en compañía minera Zaldivar AMSA en el proceso de electroobtención de cobre. Se propone una serie de tecnologías y estrategias para optimizar dos variables claves, voltaje medio de las celdas y eficiencia de corriente. Se detalla que la eficiencia de corriente varía entre 91% y 93% para condiciones normales.

- ♣ Eduardo Wiechmann, A. M. (2010). Improving Productivity and Energy Efficiency in Copper Electrowinning Plants. IEEE.

El documento trata sobre estrategias de eficiencia energética y productividad en plantas de electroobtención de cobre. Se presenta que cada circuito de EW se alimenta mediante transformadores rectificadores de 12 pulsos de 40[kA], el voltaje de funcionamiento del proceso alcanza un aprox de $2 \left[\frac{V}{celda} \right]$ con una densidad de corriente catódica de $320 \left[\frac{A}{m^2} \right]$. Las propuestas de mejoras, el uso de barras interceldas Optibar y la reducción de distancia entre electrodos presentan una mejora de +4.3% para eficiencia energética y +3.4% para producción, proyectando una mejora en productividad de la planta de U.S.\$10 millones/año.

1.2.2 Discusión

El informe de Ricardo Rojas Boitano sobre la operación de plantas de electroobtención se enfoca en los fundamentos básicos del proceso, como las reacciones químicas en cátodos y ánodos, y en el diseño de estos. Su trabajo es esencial para comprender el proceso de obtención de cátodos de cobre de alta pureza.

Los documentos de “Muñoz J.A” y “Flores N.I” presentan análisis detallados sobre las anomalías presentes en el proceso de electroobtención, indicando el impacto en los indicadores claves

de desempeño y cómo influye la densidad de corriente en la generación de CC. Enfoque que se complementa en los estudio realizado por “Melissa Guerrero” y “Eduardo Wiechmann” donde se examina la influencia de la concentración de cobre y ácido sulfúrico sobre la conductividad del electrolito y las estrategias para optimizar variables claves para reducir el consumo específico de energía.

El libro "Extractive Metallurgy of Copper" de Mark E. Schlesinger y sus coautores presenta un enfoque más amplio, detalla los distintos métodos de extracción de cobre, incluyendo pirometalurgia, hidrometalurgia y electrometalurgia. Estos métodos son cruciales para la producción eficiente de cobre a partir de minerales. Su enfoque se complementa a lo indicado por Rojas Boitano entregando una visión más detallada y precisa de la extracción de cobre.

Por otro lado, lo abordado por Gustavo Richmond Navarro sobre "Modelos de Turbulencia Introductorio" y lo expuesto por la “Guía de Comsol CFD” es de suma relevancia ya que aborda modelos matemáticos para calcular las ecuaciones de Navier-Stokes en flujo turbulento. Estos modelos son útiles para entender los fenómenos turbulentos en distintos procesos, incluidos los sistemas de electroobtención mencionados en el informe de Rojas Boitano.

El estudio de Eduardo Frías Valero sobre el método de elementos finitos aplicado a máquinas eléctricas de flujo axial puede parecer diferente en enfoque, pero también es valioso. El método de elementos finitos es útil en la simulación y optimización de los procesos de obtención de cobre, resolviendo problemas físicos y químicos en una geometría, realizando énfasis en el comportamiento que tienen durante el proceso. Esto ayuda a complementar la investigación de Rojas Boitano al optimizar el diseño de los cátodos.

La guía propuesta por Comsol “Corrosion Module” aborda la teoría sobre la cual se basa el software para modelar la corrosión y protección en estructuras metálicas expuesta a electrolitos acuosos, se presentan las ecuaciones utilizadas por el software para encontrar solución a los problemas de distribución de corriente primaria, secundaria y terciaria, lo cual se complementa con el documento de “D.Landolt” el cual realiza una investigación sobre la distribución de corriente secundaria aplicando el método de elementos finitos.

Si bien en los documentos expuestos se realizan análisis detallados sobre el proceso de electroobtención y su modelación, solo se considera el proceso electroquímico bajo parámetros normales, resultando crucial evaluar como las condiciones de CortoCircuito y Circuito Abierto afectan a las concentraciones y a los indicadores claves de desempeño. Además, es fundamental emplear equipos de medición y herramientas que permitan anticipar la toma de decisiones antes que las anomalías tengan un impacto significativo en la producción.

1.3. Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Propuesta de modelo de simulación FEM del flujo de electrolito y transporte de especies disueltas en una celda de electroobtención de cobre de escala industrial para desarrollo de modelo de predicción de KPIs

1.3.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar e implementar un modelo FEM de celda de electroobtención a escala industrial para simular distintas condiciones de operación.
- Calibrar y validar modelo de simulación FEM del flujo de electrolito y transporte de especies disueltas en la celda.
- Estudio y selección de sensores adecuados para medir conductividad en diferentes condiciones de operación, garantizando su resistencia a ambientes ácidos y corrosivos.
- Evaluar mediciones teóricas de sensores con resultados simulados.
- Correlacionar mediciones teóricas con resultados simulados para desarrollar un modelo predictivo confiable. Para anticipar el comportamiento de la celda EW en diferentes condiciones operativas.

1.4. Alcances y Limitaciones

- El proyecto de habilitación profesional no considera pruebas experimentales.
- El proyecto no considera desarrollo del proyecto eléctrico y de corrientes débiles para energía e instrumentación.

- El proyecto utilizara como input base de datos de mediciones realizadas previamente en grupos de celda de electroobtención de cobre de Compañía Minera Zaldívar AMSA.
- Las simulaciones se realizarán en software Comsol Multiphysics.

1.5. Temario

En el Capítulo 2, se presenta el marco teórico acerca de los principales conceptos detrás del proceso de electroobtención de cátodos de cobre. Se aborda una revisión detallada sobre los distintos equipos utilizados en el proceso, así como de los indicadores de desempeño utilizados para monitorear el avance del proceso productivo hacia los objetivos establecidos por las distintas empresas del área minera, además de presentar una revisión detallada de los efectos nocivos presentes en el proceso electroquímico.

En el Capítulo 3, se presenta una revisión sobre la física de flujo burbujeante bifásico turbulento propuesto en Comsol Multiphysics, junto con las distintas ecuaciones utilizadas por el software para modelar el comportamiento en una celda electroquímica, con enfoque a encontrar solución frente a condiciones con alto número de Reynolds.

En el Capítulo 4, se realiza una revisión sobre la física transporte de especies disueltas propuesto en Comsol Multiphysics, profundizando en los conceptos que rigen este fenómeno. Detallando el fenómeno de balance de masa, para luego comprender como las especies se mueven a través del fluido y se distribuyen en el sistema, en cada caso se presentan las ecuaciones que utiliza Comsol para encontrar solución. A su vez se precisa sobre los distintos mecanismos de transporte frente a dispersión turbulenta.

En el Capítulo 5, se presenta la física de distribución de corriente en sistemas electroquímicos, profundizando sobre los principios termodinámicos y cinéticos que rigen estos procesos. Comenzando por detallar los fundamentos de la termodinámica y la cinética electroquímica, para luego presentar como se producen y regulan las reacciones. Además de presentar los diferentes tipos de distribución de corriente disponible en Comsol Multiphysics, explicando las diferencias de cada física y las ecuaciones correspondientes para modelar cada una de ellas.

En el Capítulo 6, se realiza un análisis sobre el método de elementos finitos propuesto en la

interfaz de Comsol Multiphysics. Se muestra el diseño desarrollado de la celda electroquímica, incluyendo ánodos y cátodos, y a su vez se define las distintas figuras geométricas para realizar el mallado en el diseño propuesto de la celda de electroobtención. Proporcionando un análisis detallado sobre como la calidad del refinamiento afecta a la cantidad de elementos presentes en la malla y por ende a la convergencia, elevando el consumo de recursos computacionales.

En el Capítulo 7, se detallan los distintos modelos disponibles en Comsol Multiphysics para encontrar solución a un problema donde el flujo es turbulento, realizando una descripción para cada método y entregando las condiciones para su uso como el requerimiento computacional.

En el Capítulo 8, se analiza los diferentes sensores para medir conductividad en procesos industriales, precisando sobre los sensores utilizados para ambientes corrosivos y como estos realizan las mediciones. Además, se entrega información del comportamiento de concentración de cobre y ácido sulfúrico sobre la conductividad del electrolito, las pruebas experimentales fueron realizadas con el electrolito proveniente de la refinería ventanas de Codelco en el documento de “Guerrero, M”.

En el Capítulo 9, se examina la aplicación disponible en Matlab “Classification Learner” para obtener un modelo preliminar de predicción. Detallando las ventajas de utilizar la aplicación, como también una descripción del algoritmo Naïve Bayes utilizado en este proyecto, especificando las reglas que rigen este método.

En el Capítulo 10, se presentan los resultados obtenidos tras el desarrollo del modelo en Comsol Multiphysics especificando el comportamiento de la deposición de cobre y velocidad del flujo del electrolito frente a distintas condiciones operativa, evaluando los KPI en cada caso estudiado. Se detalla los ajustes de curvas de los gráficos de conductividad vs concentración expuestos en el Capítulo 8 para lograr obtener las ecuaciones características que rigen el comportamiento de la concentración de cobre y ácido sulfúrico en la conductividad del electrolito, para posteriormente presentar el modelo de clasificación.

1.6. Metodología

Primero se realizará una revisión sobre la electroobtención de cobre, que permita comprender los fundamentos físicos, químicos presentes en el proceso, para luego familiarizarse con la interfaz de Comsol Multiphysics. Se comenzará con el diseño de ánodos y cátodos para luego continuar con la celda electroquímica, considerando la retroalimentación del fluido a través de los manifolds para luego seleccionar las físicas que se adecuadas y calibrar el modelo para lograr reflejar el comportamiento teórico presente en el libro "Extractive Metallurgy of Copper". Para posteriormente simular para distintas condiciones operativas, logrando obtener una serie de gráficos y datos que se utilizaran para analizar cómo afecta la densidad de corriente a la deposición de cobre en el cátodo y a la velocidad del fluido. Para finalmente proceder con el desarrollo de un modelo preliminar de predicción, buscando clasificar la condición operativa de la celda con la medición de conductividad al final de esta.

Capítulo 2. Electroobtención de Cátodos de Cobre

El proceso de electroobtención de cátodos de cobre (Electrowinning) es una técnica ampliamente utilizada en la industria minera para obtener cobre de alta calidad a partir de soluciones de sulfato de cobre. Este proceso se basa en la aplicación de corriente eléctrica a través de una solución electrolítica donde se sumergen ánodos y cátodos, logrando como resultado que los iones de cobre presentes en la solución se depositen en el cátodo formando láminas de cobre.

El cobre utilizado en este proceso proviene de rocas extraídas de minas subterráneas o de rajo abierto, donde son llevadas al proceso de chancado para reducir su tamaño en porciones de 0,5 pulgadas y ser derivadas a la etapa de lixiviación donde se forman pilas de 5 metros de altura y se riegan con una solución de agua y ácido sulfúrico que disuelven el cobre contenido en el mineral formando la solución de sulfato de cobre, mediante el método de extracción por solventes se purifica la solución de lixiviación a través de procesos electroquímicos, logrando aumentar la concentración de cobre.

2.1. Proceso de Electroobtención de Catodos de Cobre

2.2. Nave de Electroobtención

Son instalaciones industriales donde se realiza el proceso electroquímico para la deposición de cobre en los cátodos. Estas instalaciones constan de una serie de celdas electrolíticas interconectadas donde se lleva a cabo el proceso de electroobtención, estas celdas están compuestas por ánodos y cátodos sumergidos en una solución de sulfato de cobre.



Fig 1: Nave de Electroobtención Radomiro Tomic

2.2.1 Rectificador de Altas Corrientes

Para el proceso de EW es necesario el uso de corriente continua, para esto se utiliza rectificadores de altas corrientes, generalmente el rectificador es de 12 pulsos en base a tiristores.

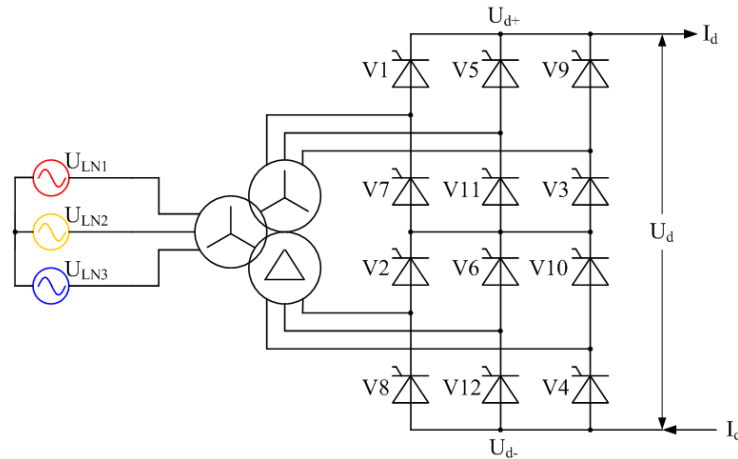


Fig 2: Topología Rectificador de altas corrientes

2.2.2 Celda Electrolítica

Las celdas electrolíticas son donde se produce todo el proceso electroquímico entre el electrolito y los electrodos, normalmente en las celdas se encuentran una cantidad de 65 cátodos y 66 ánodos suspendidos, por lo general con una separación de 40mm entre cada uno [7][10][14].

Son fabricadas de cemento polimérico con dimensiones de 6,5m a 8m de largo dependiendo de la cantidad de electrodos, 1.2m de ancho y 1,5m de profundidad. Sobre las paredes de las celdas descansan el sistema de distribución de corriente o barras interceldas (ICBB), donde los ánodos y cátodos de forma alternadas son depositados sobre las barras ICBB [7][14].

2.2.3 Electrodos

Los electrodos se componen de ánodos y cátodos, el primero compuesto de una placa con aleación de plomo y estaño con unas dimensiones de $0,95[m^2]$ con un espesor de 6mm. El cátodo está construido de acero inoxidable con dimensiones $1[m^2]$ con un espesor entre 3 – 3,3mm. La distancia entre cátodo y ánodo normalmente es entre 90 – 110mm [7][14].



Fig 3:Cosecha de cátodos de cobre

2.2.4 Electrolito

El electrolito es una solución que juega un papel fundamental en el proceso de electroobtención, consiste en una solución líquida de sulfato de cobre $CuSO_4$ en H_2O , que contiene iones de Cu^{2+} disueltos. Además del sulfato de cobre, el electrolito puede contener otros compuestos químicos para mejorar la eficiencia y calidad del proceso, como ácido sulfúrico H_2SO_4 para mantener el pH en un nivel óptimo y agentes niveladores para controlar la textura y apariencia del cátodo.

El electrolito que ingresa a la Nave de EW, proviene del proceso de extracción por solventes (SX), el cual presenta la siguiente composición química [7].

Cobre : 40 – 48 [gr/L]

Ácido Sulfúrico: 140-170 [gr/L]

Fierro : 0,5 – 1,5 [gr/L]

Cloruro : < 30 ppm

Mn : 30- 80 ppm

Para celdas en condiciones operativas normales, la concentración de iones de Cu^{+2} se consume alrededor de 5[gr/L] [14]. Una mayor concentración de ácido sulfúrico puede mejorar la conductividad, pero una acidez demasiado alta puede causar degradación en la celda y en los electrodos por corrosión, por lo que generalmente se limita a 180-200[gr/L] [7][14].

Los niveles de pH y temperatura son variables críticas que se deben mantener bajo control pues del primero depende el control que se tenga de la deposición del $CuSO_4$ y respecto al ultimo depende la eficiencia y la tasa de deposición de cobre en el cátodo [7].

2.2.5 Sistema Distribución de Corriente

El sistema de distribución de corriente o barras interceldas, permiten la circulación de corriente de una celda a la siguiente, garantizando una distribución de corriente uniforme en el cátodo, lo que es crucial para obtener un depósito de cobre de alta calidad y homogéneo.

Actualmente en la industria existen dos tecnologías Walker y Optibar, presentando diferencias en temas de eficiencia, consumo específico de energía y voltaje celda ciclo.

La densidad de corriente controla 3 importantes variables [12][18]:

- a. Eficiencia de corriente
- b. Consumo Especifico de energía
- c. Voltaje Celda Ciclo

2.3. Indicadores Claves de Desempeño (KPI)

Evaluar el rendimiento del proceso de EW, es crucial para garantizar la eficiencia operativa y la calidad del producto final en la producción de cátodos de cobre. Los KPI de eficiencia de corriente, consumo específico de energía y voltaje celda ciclo desempeñan un papel fundamental para la evaluación.

Los KPI proporcionan medidas objetivas y cuantificables del desempeño lo que permite una evaluación precisa y basada en datos. Al ser monitoreados es posible identificar rápidamente áreas de mejora y tomar medidas correctivas de manera oportuna.

2.3.1 Eficiencia de Corriente

La eficiencia de corriente se define como la relación entre el cobre depositado y la cantidad teórica de cobre adherido al cátodo, ambas cantidades aplicando la misma densidad de corriente, normalmente el valor es expresado en porcentaje, para condiciones normales se sitúan alrededor de 91%-93% [29].

Para el cálculo de la cantidad teórica de cobre depositado se utiliza la ley de Faraday, la cual indica que la cantidad teórica es proporcional a la intensidad de corriente aplicada y al tiempo en que se demora el proceso [12][18][22].

$$M_{cu} = \frac{I * t * P_{cu}}{n * F} \quad (1)$$

Con;

M_{cu} : Masa teorica de cobre depositada en el cátodo

I : Corriente aplicada a la celda [A]

t : Tiempo en que circula la corriente [s]

P_{cu} : Peso atomico del cobre $\left[\frac{g}{mol}\right]$

F : Constante de Faraday $\left[\frac{C}{mol}\right]$

n : Numero de valencia del cobre como ion en la solucion electrolitica ($n = 2$)

Importante, un aumento de la densidad de corriente generara una menor eficiencia de corriente, favoreciendo el crecimiento de dendritas y la probabilidad de corto circuitos metalúrgicos [12].

2.3.2 Consumo Especifico de Energía

El consumo específico de energía es una métrica importante para evaluar la eficiencia de un sistema o proceso, logrando identificar oportunidades de mejora en términos de reducción de consumo energético y costos asociados. Cuando menor sea el consumo específico mayor será la eficiencia del proceso, en condiciones normales el consumo es alrededor de $2000 \left[\frac{kWh}{Ton} \right]$ [30]

El consumo específico de energía (CEE) de celdas de electroobtención de cobre puede ser expresada en términos del voltaje promedio de celda (V_{cell}) y la eficiencia de corriente del proceso (η) de la siguiente forma ($k = 1,18576 * 10^{-3} \left[\frac{Ton}{kAh} \right]$) [22].

$$CEE = \frac{\text{consumo de energia de ciclo}}{\text{ciclo de produccion de cobre}} = \frac{V_{cell}}{K * \eta} \quad (2)$$

2.3.3 Voltaje Celda Ciclo

El voltaje de Celda indica la cantidad de energía eléctrica necesaria para depositar una unidad de masa de cobre en los cátodos durante el ciclo de electroobtención. Se busca que sea lo más bajo posible para reducir costos de producción.

Cuando menor sea el voltaje de celda ciclo, más eficiente será el proceso de EW, ya que necesitara menor energía eléctrica para depositar una cantidad determinada de cobre en los cátodos.

Durante el proceso de EW existen caídas de potencial, las cuales son [7]:

- Reacción de descomposición (ER)
- Sobrepotencial catódico (EC)
- Sobrepotencial anódico (EA)
- Resistencia óhmica del electrolito (E ohm)
- Resistencia en los conductores y contactos eléctricos (EK)

De lo cual, el potencial total de la celda se resume en:

$$E_{total} = ER + EA + EC + E \text{ ohm} + EK \quad (3)$$

Para el cobre el potencial de reacción está en el rango de $2 - 2,5 \left[\frac{V}{Celda} \right]$.

2.4. Efectos Nocivos en el Proceso de EW

El proceso de EW, se enfrenta a diversos desafíos que pueden afectar negativamente la eficiencia y seguridad de la operación. Entre estos desafíos se encuentran la formación de neblina acida, corto circuitos y circuitos abiertos. La presencia de neblina acida genera riesgos para la salud de los trabajadores, daños al medio ambiente como a los equipos. Por otro lado, los cortos circuitos y circuitos abiertos pueden causar interrupciones en el proceso, afectando la calidad del producto final y aumentando costos de producción.

2.4.1 Neblina Acida

Las plantas de EW generan una neblina acida como producto de una reacción química ocasionada en el ánodo. En específico se genera oxígeno en la superficie de los ánodos, resultando en la formación de burbujas que tienden salir a la superficie explotando y provocando gases ácidos, nocivos para la salud de los trabajadores y para el mismo proceso [7][18].

Esta neblina ácida puede provocar al operador irritación en la piel, ojos, membranas mucosas, y a su vez produciendo altos niveles de corrosión dañando la estructura de la nave y las maquinarias de la planta, por lo cual los niveles de ácido sulfúrico se mantienen controlado generalmente en 180 [gr/L] para condiciones operativas normales. En caso de estar presente en celdas con cortocircuitos la concentración disminuye, caso contrario ocurre para celdas con circuito abierto [7][18].

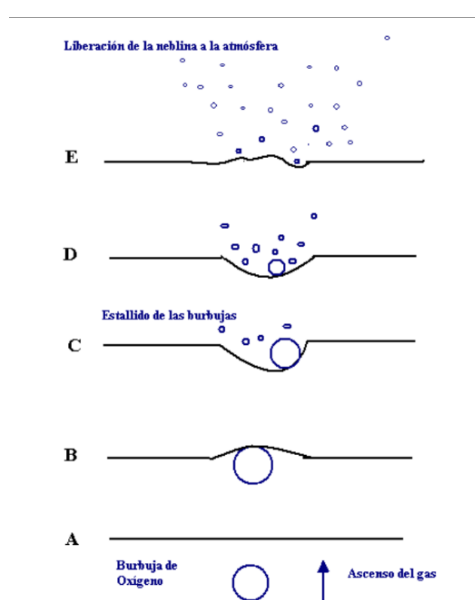


Fig 4: Ciclo de burbuja neblina acida

2.4.2 Corto Circuitos

Los corto circuitos se producen por el contacto directo entre cátodo y ánodo debido al crecimiento de nódulos en el cátodo. Cuando la distancia entre ánodo y cátodo disminuye la corriente CC aumenta considerablemente (50% a 150%) [18].

La medición de corriente en el proceso es crucial para detectar posibles corto circuitos. Sin embargo, los métodos tradicionales son invasivos, requiriendo la interrupción del circuito para instalar un dispositivo de medición.

Con el avance de la tecnología se han desarrollado varios sistemas más eficientes y menos invasivos para la medición y detección de cortos circuitos. Por ejemplo, emplear sensores de efecto hall los cuales pueden medir la variable sin necesidad de invadir el sistema.

A continuación, se presenta como se refleja un corto circuito en un cátodo [18].



Fig 5: Corto circuito en cátodo

2.4.3 Circuitos Abiertos

Los circuitos abiertos se producen cuando no existe contactos eléctricos entre la barra y los electrodos. Al no existir contacto la corriente no fluye a través del cátodo por lo que la deposición de cobre en el cátodo no ocurre. Este proceso en la industria es llamado “blank” que es cuando el cátodo es cosechado sin depósito de cobre, lo que a su vez provoca un aumento de corriente en los cátodos vecinos, aumentando la probabilidad de corto circuitos [12][18].

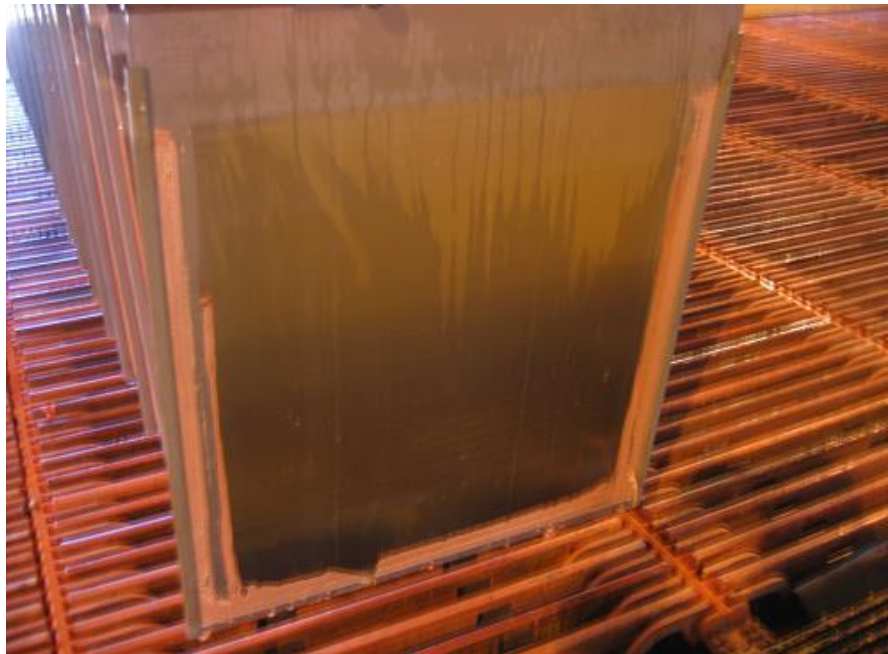


Fig 6: Circuito abierto en cátodo

2.5. Reacciones Químicas

El proceso de EW implica la aplicación de un potencial eléctrico de CC, entre ánodos y cátodos, actuando el electrolito como agente conductor.

A continuación, se detallan las reacciones químicas que se producen en los electrodos [7][14].

- El cobre rico del electrolito se galvaniza en las superficies de los cátodos.

Reducción del Cobre:

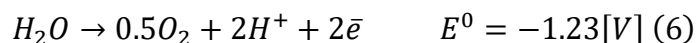


Reacción Pasarita:

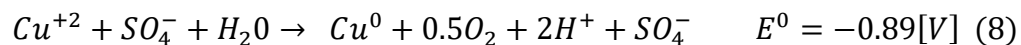


- Generación de oxígeno y ácido sulfúrico (O_2 y H_2SO_4)

Descomposición del agua



Reacción Pasarita:



Capítulo 3. Flujo Burbujeando Bifásico Turbulento

La circulación de un fluido puede variar dependiendo del régimen que forma, ya sea laminar o turbulento. Esta clasificación está dada por el número de Reynolds (Re), el cual expresa la relación entre las fuerzas de inercia y las fuerzas viscosas de un fluido [6].

El número de Reynolds se describe, mediante:

$$Re = \frac{\rho * U * l}{\mu} \quad (9)$$

Con:

ρ : Densidad del Fluido

U : Velocidad del Fluido

l : Longitud Característica

μ : Viscosidad Dinamica

El flujo se considera laminar cuando las partículas del flujo siguen trayectorias uniformes, con el mismo sentido, magnitud y dirección. Esta clasificación se da cuando $Re < 2000$, ocurriendo a velocidades bajas o cuando las fuerzas viscosas predominan sobre las inerciales [6].

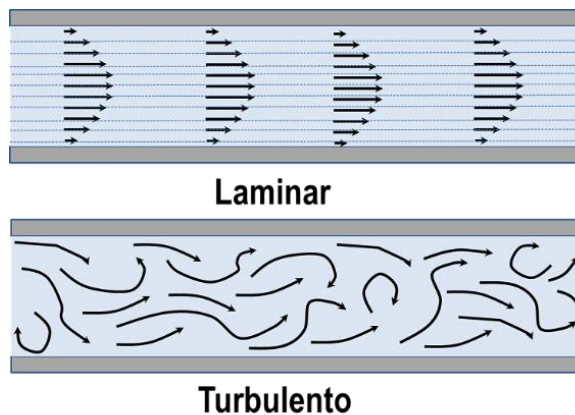


Fig 7: Comportamiento Flujo Laminar y Turbulento

3.1. Modelo Bifásico Régimen Turbulento

Muchos de los fluidos de dos fases de interés en ingeniería son de régimen turbulento, como los reactores químicos de burbujas. Es imprescindible entender el análisis realizado para casos de régimen turbulento.

La turbulencia se define como, “condición irregular de flujo en las cuales diversas cantidades muestran una variación aleatoria en el tiempo y el espacio, pero de esa manera pueden definirse promediadas estadísticamente”

En la siguiente figura se muestra el comportamiento flujo turbulento vs tiempo. Con vector espacial $\bar{u}$, como promedio temporal de la variable en estudio, la variable u' describe las fluctuaciones de flujo turbulento como la diferencia entre la variable y su valor medio.

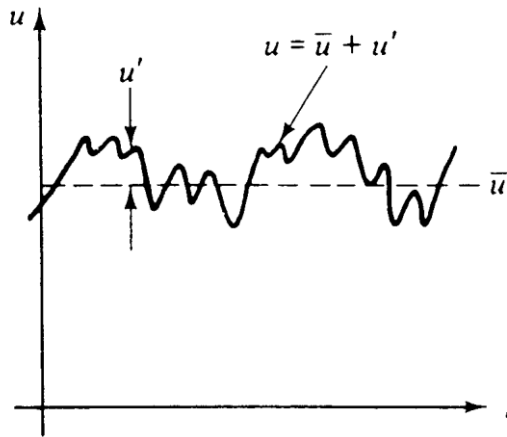


Fig 8: Comportamiento Flujo Turbulento en el Tiempo

De la Fig. (8), si se aumenta el número de Reynolds el flujo se vuelve más no lineal. Esto se ve reflejado en la aparición de fluctuaciones o inestabilidad en las variables del flujo.

3.2. Ecuaciones de Navier – Stokes y su Principio de Continuidad

Las ecuaciones de Navier-Stokes en forma fuerte se pueden deducir de la aplicación de la Segunda Ley de Newton sobre una partícula fluida diferencial. Mediante un enfoque euleriano y desde una referencia absoluta se llega a la siguiente formulación vectorial [9][21][24];

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} * \nabla)\mathbf{u} = \rho \mathbf{f} - \nabla p + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (10)$$

El termino $\mathbf{f}$ corresponde al vector de las fuerzas exteriores que actúan sobre el fluido (sin contacto directo con el mismo), $\mathbf{u}$ corresponde al vector de velocidad y p al campo escalar de la presión. Además ρ y μ son valores escalares que representan las propiedades del fluido, en específico la densidad y viscosidad dinámica.

De los términos a la izquierda de la igualdad en (10), nacen la derivada tangencial de la velocidad respecto al tiempo, es decir modelan la aceleración de la partícula en el flujo

$$\rho * a = \rho \frac{D\mathbf{u}}{Dt} = \rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} * \nabla)\mathbf{u} \quad (11)$$

Los términos a la derecha de la igualdad modelan las fuerzas a las que está sometida la partícula del fluido como por ej la fuerza gravitacional, presión fuerzas viscosas etc.

Bajo la hipótesis de flujo incomprensible y viscosidad constante, es decir ρ y μ uniformes y conocidos en todo el dominio espacial y temporal.

Para flujos bidimensionales las ecuaciones de Navier – Stokes relacionan tres incógnitas $\mathbf{u} = (u, v)$ y p mediante dos ecuaciones diferenciales [9] [24].

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} - v \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial p}{\partial x} = 0 \quad (12)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + v \frac{\partial v}{\partial y} - \nu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + \frac{\partial p}{\partial y} = 0 \quad (13)$$

Las ecuaciones diferenciales (12) y (13) corresponden a las componentes extendidas de la ecuación diferencial vectorial (10). Con la consideración adicional impuesta desde este momento $f=0$, despreciando las fuerzas externas sobre el fluido. La viscosidad cinemática está dada por $\nu = \frac{\mu}{\rho}$.

Surge una indeterminación, pues se tiene 2 ecuaciones diferenciales y 3 incógnitas, por lo que es necesario aplicar el principio de continuidad, formulado a través de la ecuación de conservación de masa:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \nabla * (\rho \mathbf{u}) = 0 \quad (14)$$

La ecuación de continuidad se puede formular de forma equivalente como la divergencia de la velocidad igualada a cero en todo el dominio espacial

$$\nabla * \mathbf{u} = 0 \quad (15)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = 0 \quad (16)$$

De esta forma se dispone de 3 ecuaciones diferenciales y 3 variables (velocidad, viscosidad cinemática y presión) [9] [24].

3.3. Eddy Viscosity

La presencia de remolinos en el proceso de EW es un fenómeno que se presenta con frecuencia debido a la liberación de oxígeno de la reacción química producida en el ánodo y a la turbulencia del flujo presente en la celda. La forma más común de modelar la turbulencia es suponer que la turbulencia es de tipo naturaleza puramente difusiva. La parte desviada de la tensión de Reynolds se expresa como [14];

$$\rho(\overline{u' \otimes u'}) - \frac{\rho}{3} \text{trace}(\overline{u' \otimes u'}) I = -\mu_T (\nabla U + (\nabla U)^T) \quad (17)$$

Donde μ_T corresponde a la viscosidad turbulenta, la parte esférica puede ser descrita;

$$\frac{\rho}{3} \text{trace}(\overline{u' \otimes u'}) I = \frac{2}{3} \rho k \quad (18)$$

Donde k es la energía cinética turbulenta. En las simulaciones de flujo incomprensible, este término está incluido en la presión.

Dado que el flujo en una celda de electroobtención involucra soluciones acuosas, estos fluidos se consideran incompresibles debido a que la densidad del líquido no cambia significativamente bajo condiciones típicas de operación. Además, los cambios de densidad con la compresibilidad de los líquidos son insignificantes en comparación con los efectos de viscosidad y conductividad. Es común asumir que el flujo es incomprensible para simplificar los cálculos y el comportamiento del sistema de EW [14].

Capítulo 4. Transporte de Especies Disueltas

El transporte de especies disueltas en una celda de EW es un proceso crucial en la recuperación electrolítica de cobre a partir de soluciones de sulfato de cobre. Esta etapa del proceso implica la migración controlada de los iones de cobre disueltos en la solución hacia el cátodo, donde se depositan para formar cátodos de cobre de alta pureza.

Un transporte efectivo asegura una alta recuperación de cobre de la solución, maximizando así el rendimiento del proceso. En este capítulo se darán a conocer las ecuaciones y los conocimientos básicos para entender el movimiento/ comportamiento del transporte del electrolito.

Definiciones fundamentales:

Concentración (C):

La concentración de una especie disuelta, como los iones de cobre (Cu^{+2}), se refiere a la cantidad de esta especie presente en una unidad de volumen de solución. Se mide en moles por unidad de volumen $\left(\frac{mol}{m^3}\right)$.

Flujo (J):

El flujo de especies disueltas se refiere a la cantidad de iones de cobre que atraviesan una unidad de área por unidad de tiempo. Se mide en moles por metro cuadrado por segundo $\left(\frac{mol}{m^2 \cdot s}\right)$.

4.1. Balance de Masa

El balance de masa es un principio fundamental que rige el transporte de especies disueltas en un sistema acuoso. Consiste en aplicar la ley de conservación de la masa a un volumen de control en el medio y establecer la tasa de cambio de masa en ese volumen de control [9].

Para una especie i , el balance de masa se expresa como:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot J_i + u \cdot \nabla c_i = R_i \quad (19)$$

Con:

$$C_i: \text{Concentracion de la especie} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]$$

$$D_i: \text{Coeficiente de Difusion} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right]$$

$$R_i: \text{Coef que Relaciona la Velocidad de Reaccion} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right]$$

$$u: \text{Vector Velocidad Promedio de Masa} \left[\frac{\text{m}}{\text{s}} \right]$$

$$J_i: \text{Vector de Flujo Difusivo} \left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right]$$

4.2. Convección

Corresponde a la transferencia de materia que se realiza entre una superficie sólida y un fluido en movimiento o entre dos fluidos inmiscibles en movimiento.

La ecuación principal que describe este fenómeno es la ecuación de convección-difusión. Para el transporte de especies disueltas “ c ” en un medio fluido, la ecuación general toma la siguiente forma [9]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (u \cdot c_i) = \nabla \cdot (D \cdot \nabla c_i) + R_i \quad (20)$$

Donde:

C_i : Concentración de la Especie i , $\left[\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right]$

t : Tiempo, $[\text{s}]$

u : Vector de Velocidad del Fluido, $\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$

D : Coef de Difusión de la Especie en el Fluido, $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right]$

R_i : Término que Representa a las Reacciones Presentes

4.3. Difusión de Masa “Ley de Fick”

La ley de Fick afirma que la razón de difusión de una especie química en el espacio de una mezcla gaseosa es proporcional al gradiente de concentración.

La difusión es el movimiento neto de una especie disuelta desde una región de alta concentración a una región de baja concentración debido a la aleatoriedad molecular. La Ley de Fick describe el flujo de difusión y se expresa como [9]:

$$J_i = -D_i * \nabla C_i \quad (21)$$

Donde:

J_i : Flujo Difusivo de la Especie i , $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^2 * \text{s}}\right)$

D_i : Coeficiente de Difusión de la especie i en el medio $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$

∇C_i : Gradiente de Concentración de la Especie i en el medio, $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 * \text{m}}\right)$

4.4. Dispersión Turbulenta

La dispersión turbulenta se produce debido a los vórtices y fluctuaciones de la velocidad en un flujo turbulento. Estos movimientos aleatorios hacen que las partículas o especies presentes en el fluido se mezclen y se distribuyan en el espacio de manera más uniforme a lo largo del tiempo. La dispersión turbulenta es diferente de la dispersión molecular o difusión, que se debe a movimientos moleculares y es más lenta en comparación con la dispersión turbulenta [9] [21] [24].

La dispersión turbulenta se puede describir mediante la Ley de Fick para la dispersión turbulenta, que relaciona el coeficiente de dispersión turbulenta con la variación espacial y temporal de la concentración de una especie disuelta. La ecuación general es [9]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_t * \nabla^2 C \quad (22)$$

Donde:

$\frac{\partial C}{\partial t}$: Tasa de cambio de la concentración de la especie en el tiempo, en $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 * \text{s}}\right)$

D_t : Coef de Dispersion Turbulenta, $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$

$\nabla^2 C$: Laplaciano de la Concentración de la especie (Segunda derivada espacial), $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)$

El coeficiente de dispersión turbulenta es un parámetro que cuantifica la eficiencia de la dispersión turbulenta en el medio. Su valor depende de las características del flujo turbulento y las propiedades del fluido y las partículas o especies presentes.

4.5. Ecuación de Transporte y Balance de Masa

La ecuación de transporte de especies disueltas combina los flujos de difusión y convección, junto con el balance de masa, para describir cómo cambia la concentración de una especie i en el tiempo y el espacio [9]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\nabla * J_i + R_i \quad (23)$$

Donde:

$\frac{\partial C_i}{\partial t}$: Tasa de cambio de la concentración de la especie i en el tiempo ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$).

$\nabla * J_i$: Divergencia del flujo total de la especie i , que es la suma del flujo de difusión y el flujo convectivo ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{m} \cdot \text{s})$).

R_i : Tasa de generación o consumo de la especie i debido a reacciones químicas ($\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$).

La divergencia del flujo total de la especie i , se calcula tomando el gradiente de la concentración de la especie (∇C_i) y multiplicándolo por el coeficiente de difusión (D_i) [9]:

$$-\nabla * J_i = -\nabla (-D_i * \nabla C_i) = D_i * \nabla^2 C_i \quad (24)$$

Donde:

$\nabla^2 C_i$: Laplaciano de la Concentración de la especie (Segunda derivada espacial), $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)$

Tasa de Regeneración o Consumo:

El término R_i , representa la tasa de generación o consumo de la especie i debido a reacciones químicas que ocurren en el medio. Si hay reacciones que producen o consumen la especie i , entonces este término no será cero. Se puede expresar como [9]:

$$R_i = \text{Generacion} - \text{Consumo} \quad (25)$$

Donde:

*Generacion: Tasa de generacion de la especie i debido a reacciones quimicas $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 * \text{s}}\right)$*

*Consumo: Tasa de consumo de la especie i debido a reacciones quimicas $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3 * \text{s}}\right)$*

De esta forma la ecuación completa que describe el transporte de especies y balance de masa es:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + \rho * v * C_i + R_i \quad (26)$$

Esta ecuación describe cómo cambia la concentración de la especie i en función del tiempo y la posición en el medio acuoso debido a los procesos de difusión, convección y las tasas de generación o consumo debido a reacciones químicas.

4.6. Transporte de especies a través de la migración iónica

La interfaz de transporte de especies permite simular el transporte de especies iónicas mediante la migración, además de convección y difusión. Este fenómeno se produce debido a la interacción entre cargas eléctricas de los iones y el campo eléctrico aplicado. La ecuación de balance de masa resultante al incluir este fenómeno incluye los términos que describen la migración iónica, lo que permite modelar de manera precisa el transporte de especies iónicas [9].

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla C_i - z_i \cdot u_{m,i} \cdot F \cdot C_i \nabla V + c_j u) = R_i \quad (27)$$

Donde;

C_i : Concentración de la especie i , $\left(\frac{\text{mol}}{\text{m}^3}\right)$

D_i : Coeficientes de difusión de la especie i , $\left(\frac{\text{m}^2}{\text{s}}\right)$

u : Velocidad del fluido, $\left(\frac{\text{m}}{\text{s}}\right)$

F : Constante de Faraday, $\left(\frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}}\right)$

V : Potencial Eléctrico, (V)

z_i : Número de cargas de la especie iónica

$u_{m,i}$: Movilidad iónica, $\left(\frac{\text{mol} \cdot \text{s}}{\text{kg}}\right)$

Capítulo 5. Distribución de Corriente

Durante una reacción electroquímica, la corriente puede distribuirse de forma no uniforme sobre la superficie de los electrodos por lo que el desempeño del sistema puede verse afectado a través de una mala deposición de cobre en el cátodo, originando un espesor desigual, reduciendo su calidad física y morfológica.

La distribución de corriente en un sistema electroquímico depende de varios factores,

- Conductividad electrolito
- Conductividad electrodos
- Cinética de las reacciones que ocurren en los electrodos
- Transferencia de masa asociada a las especies del Sistema electroquímico

Aunque todos los factores mencionados afectan a la distribución de corriente, se puede distinguir tres tipos de distribución:

- Distribución de Corriente Primaria
- Distribución de Corriente Secundaria
- Distribución de Corriente Terciaria

La primera distribución considera solo los efectos geométricos de la celda y la resistencia del electrolito, la secundaria suma la cinética de las reacciones sobre los electrodos y la terciaria adiciona los efectos de transferencias de masa y composición de la solución electroquímica.

5.1. Termodinámica y Cinética Electroquímica

La termodinámica solo entrega información para sistemas en equilibrio, es decir cuando los electrodos no son atravesados por ninguna corriente ni se generan o producen ningún tipo de especies.

La termodinámica es esencial para comprender el comportamiento de un sistema electroquímico en equilibrio, pero en un reactor electroquímico las reacciones fundamentales ocurren en condiciones fuera de dicho estado. Aunque la termodinámica electroquímica proporciona una información valiosa, no aborda la velocidad de las reacciones, factor crucial en aplicaciones industriales. Para obtener una visión completa del sistema electroquímico, es imprescindible considerar los aspectos cinéticos electroquímicos del sistema.

Michelle Faraday estableció reglas básicas relacionadas con la transferencia de carga, las cuales se resumen en los siguientes puntos [10]:

- La masa de la especie que reacciona en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que paso a través de este.
- La masa de la especie que reacciona en un electrodo es inversamente proporcional al número de moles de electrones requeridos para que reaccione 1 mol de la especie en estudio.

Considerando los puntos anteriores, Faraday propuso la siguiente ecuación:

$$\frac{m}{M} = \frac{Q}{z * F} \quad (28)$$

Donde, **m** corresponde a la masa que se deposita en el electrodo en gramos, **M** a la masa molar de la especie que reacciona en el electrodo, **Q** a la cantidad de carga eléctrica que paso a través del electrodo mientras se produce la reacción electroquímica, **z** número de electrones intercambiados en la reacción y **F** constante de Faraday 96485,332 C/mol.

Si se define Q en términos de la corriente aplicada y del tiempo durante se aplica la corriente y por otro lado una equivalente como la razón entre el peso molecular y el número de electrones, se tiene:

$$\frac{m}{eq} = \frac{I * t}{F} \quad (29)$$

Con la ecuación (24), es posible estimar la cantidad de masa de una especie que debiera reaccionar en un electrodo.

La velocidad de reacción electroquímica se puede definir como la relación entre la masa reaccionante, el área superficial del electrodo y el tiempo,

$$veloc = \frac{m}{A * t} \quad (30)$$

Para comprender los factores que controlan la velocidad de reacciones es necesario entender las distintas etapas involucradas.

Inicialmente la especie que va a reaccionar en el electrodo debe atravesar la capa difusiva que rodea la superficie del electrodo y ser absorbida en un sitio activo. Luego, tiene lugar la transferencia de carga, seguida por la formación del producto de la reacción. Si la especie se encuentra en una solución, debe ser expulsada y atravesar la capa de difusión para mezclarse con el fluido circundante.

Sin embargo, en el caso de la electroobtención este proceso difiere ya que el producto de la reacción se deposita directamente en la superficie del electrodo, sin necesidad de atravesar la capa de difusión hacia el fluido circundante [10].

Durante el proceso de electroobtención, la tasa de la reacción electroquímica está determinada por la velocidad del paso más lento [10][3]. Esto da lugar a tres regímenes de control: control por transferencia de carga (CTC), control por transferencia de masa (CTM) y control mixto (CM)

En la siguiente figura, se observa un diagrama de Evans, donde se representa el comportamiento de las cinéticas de las reacciones electroquímicas [10].

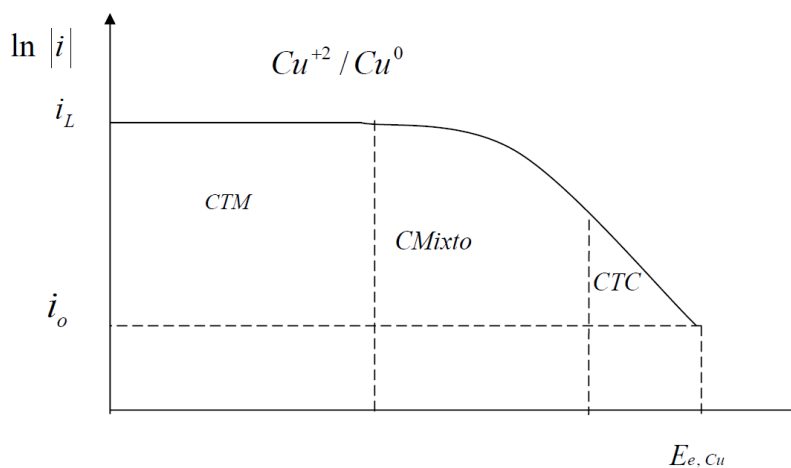


Fig 9:Diagrama de Evans - Comportamiento cinético de Reacciones Electroquímicas

El régimen, control por transferencia de carga es la etapa más determinante de la velocidad de reacción debido a que existe abundante concentración de especies reactante sobre la superficie del electrodo, por lo que abordaremos el primer régimen para estudiar el comportamiento de la velocidad.

5.1.1 Control por Transferencia de Carga

Como se mencionó anteriormente en esta etapa se determina la velocidad de reacción debido a la abundante concentración sobre la superficie del electrodo. Esta condición predomina a bajo sobrepotenciales y la densidad de corriente no está influenciada por el mecanismo de transporte de la materia.

Julius Tafel observó que bajo ciertas condiciones existe una relación exponencial entre el sobrepotencial η , resultante de la corriente aplicada y la velocidad de la reacción. Para reacciones anódicas, la ecuación de Tafel se expresa como:

$$\eta = a + b * \log(i) \quad (31)$$

Donde las constantes a y b son específicas del sistema electroquímico. En el caso de las reacciones catódicas la ecuación es similar a las reacciones anódicas con la diferencia que se emplea los valores absolutos de sobrepotencial y de corriente aplicada. Importante destacar que la ecuación de Tafel se utiliza para sobrepotenciales superiores a 100[mV].

El equilibrio alcanzado por un sistema es dinámico, es decir que las reacciones anódicas o catódicas siguen sucediendo cuando el sistema está en equilibrio, con la particularidad que ocurren a la misma velocidad, por lo que la corriente neta es nula. La densidad de corriente en la que el sistema se encuentra en equilibrio se denomina corriente de intercambio [10].

La ecuación de Butler-Volmer incorpora los conceptos mencionados siendo válida para sobrepotenciales bajos. En la siguiente expresión la densidad se define como [3] [10];

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\alpha_a * F}{R * T} * \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha_c * F}{R * T} * \eta\right) \right] \quad (32)$$

Donde α_a y α_c , corresponden a los coeficientes de transferencia de carga anódico y catódico. El primer término de la ecuación (32) representa la reacción de oxidación anódica y el segundo término la reacción de reducción catódica.

Dada la complejidad de la ecuación de Butler-Volmer, se tiene aproximaciones para simplificar su uso [3] [10].

a) Aproximación para altos sobrepotenciales ($|\eta| \geq 100[\text{mV}]$)

$$i = i_o * e^{\frac{\alpha_a * F}{R * T} * \eta} \quad (33)$$

$$|i| = i_o * e^{-\frac{\alpha_c * F}{R * T} * \eta} \quad (34)$$

b) Aproximación para bajos sobrepotenciales ($|\eta| \leq 20[\text{mV}]$)

$$i = (\alpha_a + \alpha_c) * \frac{i_o * F}{R * T} * \eta \quad (35)$$

5.2. Distribución de Corriente Primaria

La distribución de corriente se basa en la suposición de que los sobrepotenciales de activación y concentración son despreciables, permitiendo enfocarse en los efectos geométricos y resistivos, logrando simplificar el análisis hacia la consideración de la geometría del sistema y las resistencias presentes en el camino de la corriente, lo que permite una aproximación más directa y simplificada en la modelación [3].

Si se está presente ante fuentes de corriente externas Q_j en el sistema, el cambio en la densidad de corriente viene dado por la siguiente expresión:

$$\nabla * i = Q_j \quad (36)$$

Según la ley de ohm, la densidad de corriente en un medio conductor es inversamente proporcional al gradiente del potencial eléctrico ϕ (intensidad del campo eléctrico), donde la magnitud de la proporcionalidad está determinada por la conductividad del electrolito [3] [25].

$$i = -k\nabla\phi \quad (37)$$

Reemplazando la ecuación (36) en (37), asumiendo que no existen fuerzas de corriente externas en el sistema, se obtiene la ecuación representativa de Laplace para el potencial eléctrico en el electrolito.

$$\nabla^2\phi = 0 \quad (38)$$

Transformando la ecuación (38) en coordenadas geométricas, se tiene:

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = 0 \quad (39)$$

En cada borde o frontera aislada de la celda, donde no se tiene flujo de corriente, se cumple la siguiente ecuación, donde se resalta la relación entre el gradiente del potencial eléctrico y la distribución de corriente.

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 \quad (40)$$

Donde $\mathbf{n}$ corresponde a la coordenada normal a la superficie perpendicular al flujo de corriente.

5.3. Distribución de Corriente Secundaria

La distribución de corriente secundaria aborda tanto los efectos resistivos del electrolito como la cinética del electrodo, lo que implica en que se consideran la resistencia inherente del electrolito y las reacciones electroquímicas en la interfaz electrodo-electrolito [11]. Como resultando de tiene un sobrepotencial de activación significado en la interfaz electrodo-electrolito, necesario para iniciar y mantener las reacciones electroquímicas en los electrodos. El sobrepotencial se puede calcular mediante la siguiente expresión [25]:

$$\eta_a = E - \phi - \nabla E_{eq} \quad (41)$$

El termino E corresponde al potencial aplicado al electrodo, mientras que ∇E_{eq} es la diferencia entre los potenciales de equilibrio del electrodo y la referencia.

La derivada normal del potencial en la superficie del electrodo, donde ocurre la reacción electroquímica, se relaciona con la densidad de corriente de acuerdo con la ley de ohm [3] [25]:

$$i = -k \frac{\partial \phi}{\partial n} \quad (42)$$

Donde i , puede modelarse de acuerdo con la expresión (32) de Butler-Volmer, usar las aproximaciones para altos y bajos sobrepotenciales ayuda a disminuir la dificultad de modelar la distribución de corriente secundaria [25].

5.4. Distribución de Corriente Terciaria

La distribución de corriente terciaria abarca no solo los efectos resistivos del electrolito y la cinética de los electrodos, sino que también incluye la transferencia de masa de iones y especies participantes, junto con la composición del electrolito. Este enfoque considera una gama más amplia de factores que influyen en la distribución de corriente en un sistema electroquímico, lo que permite una comprensión más completa y detallada de los procesos con lugar electrodo-electrolito [3].

Para encontrar una solución a la distribución de corriente terciaria es necesario resolver la ecuación de Nerns-Planck para cada una de las especies presentes en el sistema electroquímico. Esta ecuación tiene en consideración los flujos de las especies a través de la difusión, migración y convección, lo que permite comprender como se distribuyen la corriente en la interfaz electrodo-electrolito [3] [25].

$$N_i = -D_i \nabla C_i - z_i F u_i C_i \nabla \phi + C_i v \quad (43)$$

Donde el primer término corresponde al flujo por difusión, el segundo a migraciones iónica y el tercero por convección [3].

La densidad de corriente en el electrolito se puede calcular a partir de la siguiente ecuación:

$$i = F \sum_i z_i N_i \quad (44)$$

Reemplazando la ecuación (43) en (44), se obtiene una ecuación que relaciona la densidad de corriente total con los gradientes de concentración y potencial.

$$i = -F \sum_i z_i D_i \nabla C_i - F^2 \sum_i z_i^2 u_i C_i \nabla \phi + v F \sum_i z_i C_i \quad (45)$$

La conductividad del electrolito está definida por la siguiente ecuación:

$$k = F^2 \sum_i^{\square} z_i^2 u_i C_i \quad (46)$$

En ciertos casos, se utiliza la ecuación (46) para determinar la distribución de corriente terciaria. No obstante, en la práctica es común utilizar una aproximación basada en la electroneutralidad o conservación de cargas en el electrolito. Esta aproximación permite simplificar el análisis al considerar que la carga total del electrolito permanece constante, lo que permite tener relaciones más manejables para comprender y llegar a una solución [3] [25].

$$\nabla^2 \phi = -\frac{F}{\epsilon} \sum_i^{\square} z_i C_i \quad (47)$$

En caso de utilizar las aproximaciones mencionadas,

$$\sum_i^{\square} z_i C_i = 0 \quad (48)$$

Capítulo 6. Método de Elementos Finitos

La mayor parte de los fenómenos físicos pueden ser descritos o modelados mediante un conjunto de ecuaciones diferenciales con sus correspondientes condiciones iniciales y de contorno. En la mayoría de los problemas ingenieriles no es posible obtener una solución exacta al sistema de ecuaciones. Por tanto, es necesario el uso de métodos que permitan obtener soluciones numéricas aproximadas a la real.

El método de elementos finitos es un método de aproximación de problemas continuos de forma que:

- Se aproxima la geometría (discretización física). El medio continuo se divide en un número finito de partes, o elementos, cuyo comportamiento se define mediante un número finito de parámetros asociados a ciertos puntos característicos, denominados nodos. Los nodos son los puntos de unión entre elementos adyacentes.
- La solución del sistema completo sigue las reglas de los problemas discretos. El conjunto se forma por el ensamblaje de los elementos.
- Las incógnitas del problema dejan de ser funciones matemáticas y se aproximan por el valor de la función en los nodos (discretización matemática).
- El comportamiento dentro de cada elemento queda definido a partir del comportamiento de los nodos mediante las llamadas funciones de forma (o de interpolación).

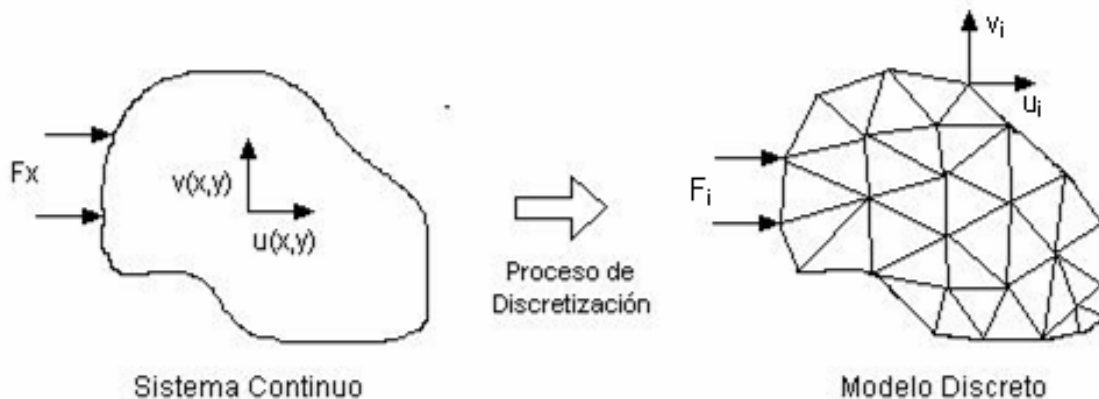


Fig 10:Discretizacion Dominio a través de Elementos Finitos

Generalmente, los softwares que utilizan el método de elementos finitos para dar solución a un problema físico/químico, trabajan de la siguiente manera:

1. Pre-procesado: Es donde se construye el modelo para el cálculo. En dicho módulo se realizan las siguientes operaciones:
 - Definición de la geometría, bien dibujándola directamente o importándola de un modelo CAD.
 - Selección del tipo de elemento o elementos a emplear. Se realiza en función del tipo de cálculo a realizar.
 - Definición de los materiales a emplear, pueden obtenerse de librerías o ser definidos por el usuario. Lo segundo es lo común cuando se emplean materiales de propiedades no lineales o anisótropos.
 - Asignación de elementos y propiedades de material a los diferentes componentes del modelo.
 - Generación de malla.
 - Aplicación de las cargas y condiciones de contorno del modelo.
2. Calculador. Es la parte del programa que realiza todo el cálculo del MEF y genera las soluciones. Sigue los siguientes pasos:
 - Selección del tipo de cálculo: transitorio, armónico, estático
 - Configuración de los parámetros de cálculo: incrementos de tiempo, numero de intentos, memoria y procesadores disponibles
 - Cálculo propiamente dicho. En función del software comienza con una comprobación previa del modelo.

3. Post-procesador: Con esta herramienta se representan visualmente los resultados y permite de una forma sencilla la interpretación de los resultados. Es posible aplicar operaciones de suavizado, interpolación e incluso determinación de errores de aproximación.

6.1. Mallado

El método de elementos finitos consta en dividir un problema en elementos infinitesimales que representen en su conjunto al problema en su estructura general. Para lograr esto en geometría 3D se pueden aplicar 4 tipos de cortes [3].

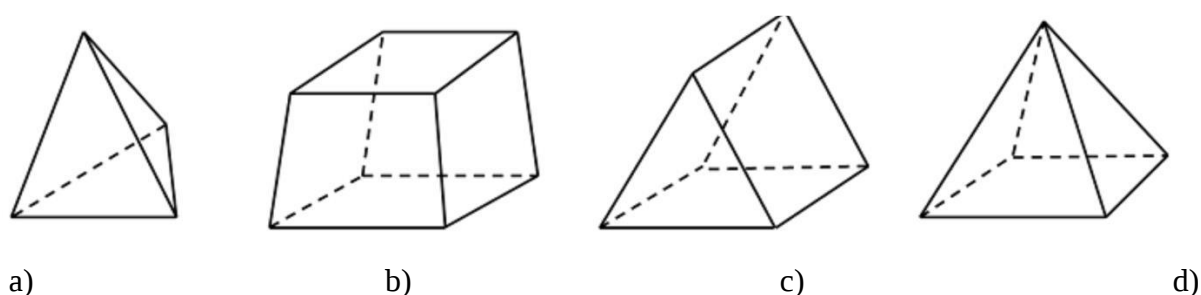


Fig 11: Cortes Geométricos Disponibles para el Mallado del Modelo

En la Fig. (11), se muestra los 4 tipos de cortes que se pueden aplicar, en (a) se observa un tetraedro, en (b) un hexaedro, en (c) un prisma triangular y en (d) una pirámide.

Cada elemento puede estar en 9 tamaños diferentes que van desde extremadamente grueso a extremadamente fino

Comsol entrega 2 formas de definir la geometría la primera es que el software en función de las físicas que están interactuando realice una malla predefinida o que el usuario defina todos los parámetros. En este caso el usuario define el mallado ya que se busca una mejor resolución en ciertas áreas de interés en la celda de EW.

6.2. Desarrollo Geometría Celda Electroquímica

La celda electroquímica es una herramienta fundamental en el proceso de electroobtención, donde se busca depositar cobre en los electrodos a partir de soluciones acuosas. El correcto diseño de los electrodos, tanto del cátodo como del ánodo son esenciales, para garantizar la eficiencia y la durabilidad del proceso

6.2.1 Diseño Cátodo

Considerando que la deposición de cobre se produce en el cátodo es importante que tenga una estructura donde pueda ser extraído por el puente grúa, de igual forma deben tener una barra superior para ser suspendidos en las barras de distribución de corriente de la celda electroquímica. Los cátodos son de acero inoxidable con unas dimensiones de $1[m^2]$ y un espesor entre $3 - 3[mm]$ [7][14].

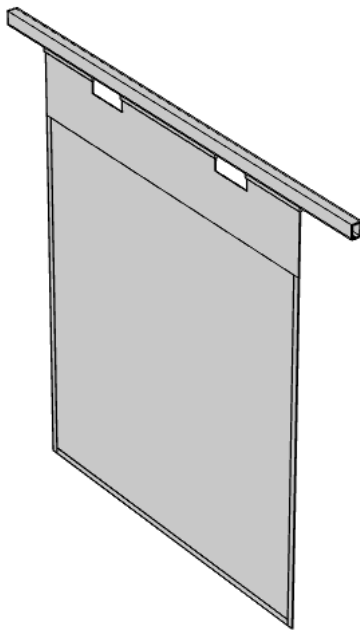


Fig 12:Diseño cátodo en Comsol Multiphysics

6.2.2 Diseño Ánodo

Los ánodos son fabricados con una aleación de plomo o plomo-estaño, estas aleaciones son seleccionadas por varias razones.

En primer lugar, el plomo y plomo-estaño son materiales altamente resistentes a la corrosión. Esto es esencial en el proceso de EW ya que los ánodos están constantemente expuestos a un ambiente agresivo. La resistencia a la corrosión asegura que los ánodos puedan soportar este ambiente durante un tiempo prolongado sin degradarse.

En segundo lugar, estas aleaciones tienen la capacidad de liberar iones de cobre y otras impurezas en el electrolito durante el proceso de electroobtención. Esto es crucial para la eficiencia del proceso ya que la liberación de iones de cobre es lo que permite la deposición de cobre en los cátodos. Los ánodos poseen unas dimensiones de $0,95[m^2]$ con un espesor de $6[mm]$ [7][14].

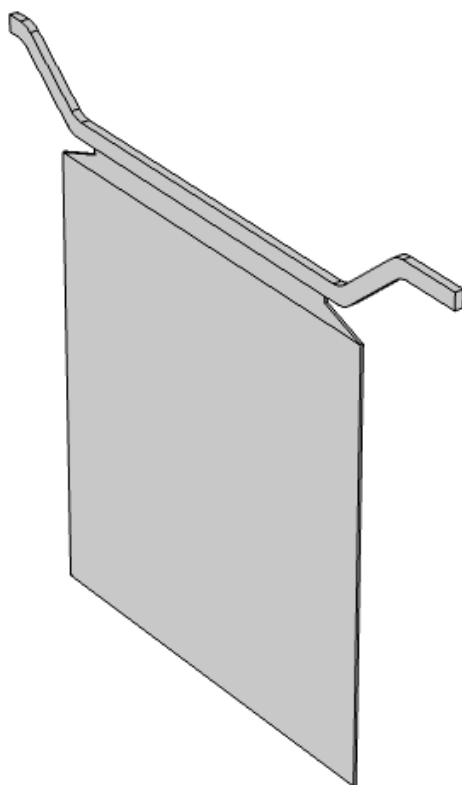


Fig 13:Diseño ánodo en Comsol Multiphysics

6.2.3 Diseño Celda

El diseño de la celda fue diseñado en Comsol Multiphysic basada en la Fig. (14). Donde se presenta una disposición alternada de ánodos y cátodos, elementos esenciales en el proceso de electroobtención [14].

El sistema está diseñado para permitir un flujo de entrada y salida del electrolito (compuesto por cobre y ácido sulfúrico). Además, tiene una distribución manifold, el cual es un conducto presente en todo el contorno de la celda con múltiples perforaciones permitiendo mantener una concentración controlada del electrolito, asegurando un proceso más estable y eficiente [14].

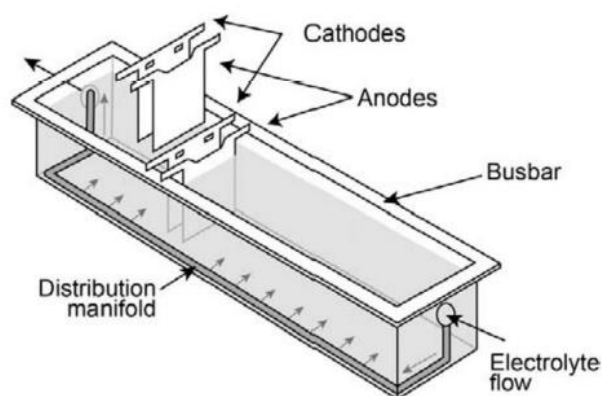


Fig 14:Distribucion Celda Electroobtención

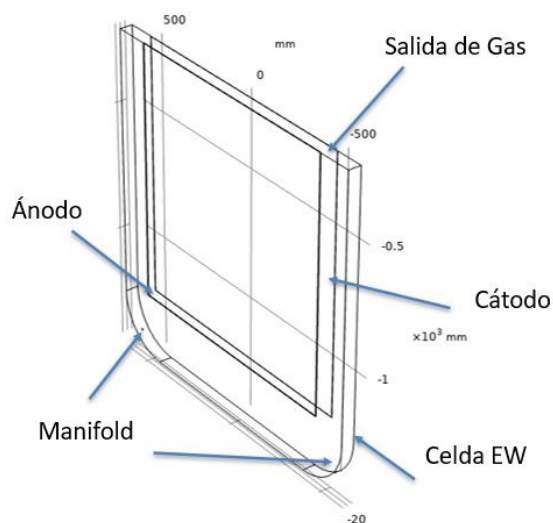


Fig 15:: Diseño Celda Electroobtención en Comsol Multiphysics

Para optimizar el modelo, la celda se separó en dos geometrías, en donde cada modelo está compuesto de medio ánodo y medio cátodo, de esta forma se logra reducir la complejidad alcanzando convergencia y un menor tiempo de simulación.

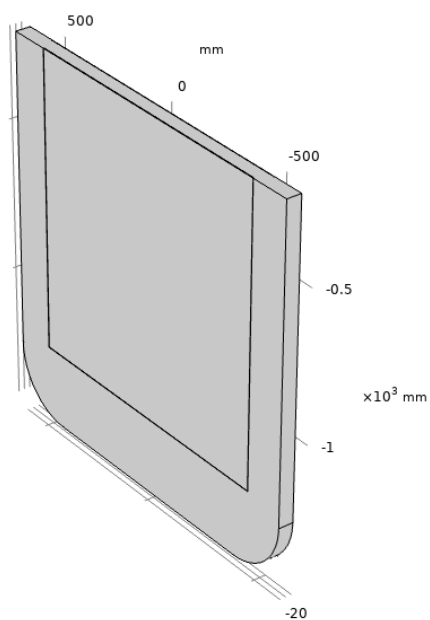


Fig 16: Diseño Celda Modelo 1; 1/2 ánodo - 1/2 cátodo

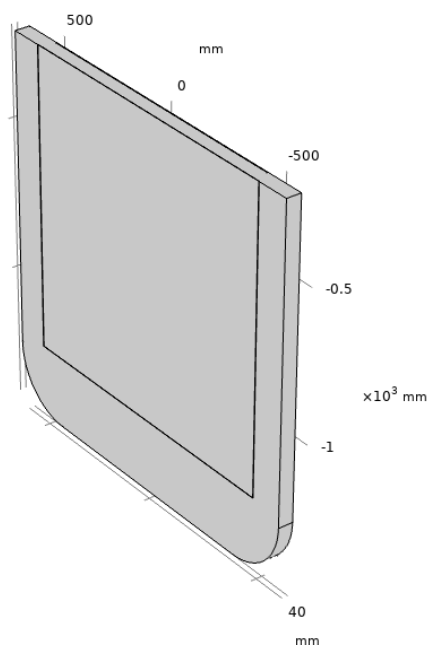


Fig 17: Diseño Celda Modelo 2; 1/2 cátodo - 1/2 ánodo

Para lograr una continuidad en la simulación se exportan las variables de interés (concentración de salida para cobre y ácido sulfúrico, velocidad flujo de salida y concentración en el cátodo) del modelo 1. Las variables exportadas son consideradas valores de entrada para el modelo 2.

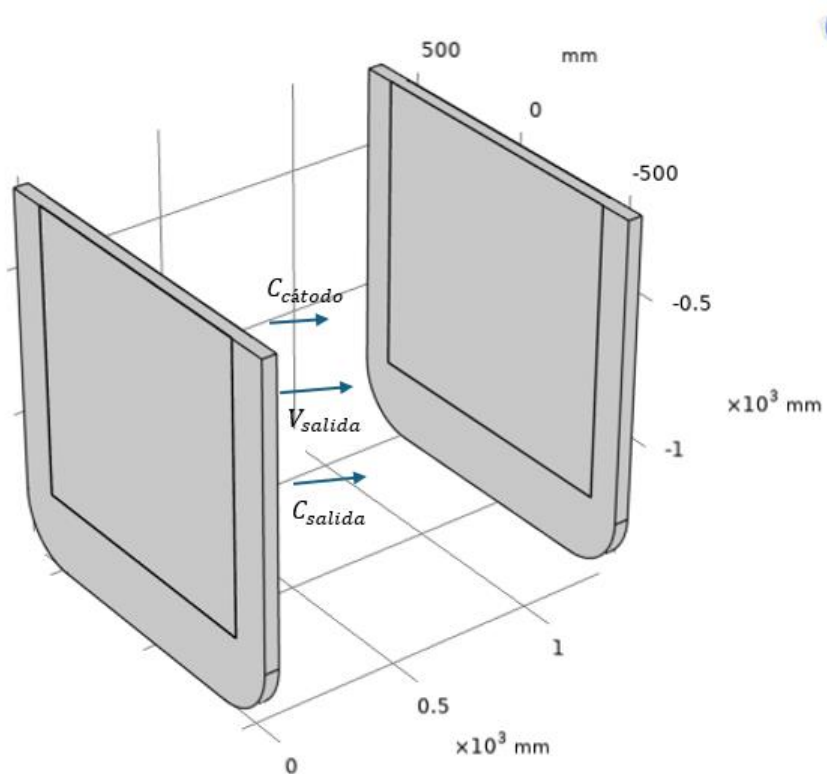


Fig 18: Continuidad de Parámetros de Interés

6.3. Refinamiento

Un mallado bien calibrado implica un proceso de refinamiento y ajuste de la discretización del dominio para garantizar que los resultados numéricos obtenidos sean confiables y se aproximen lo más posible a las soluciones exactas o teóricas del problema. Una malla bien calibrada debe cumplir con ciertos criterios y características, tales como [2] [3] [8].

- Resolución adecuada: La malla debe tener una densidad suficiente de elementos para capturar los detalles importantes del fenómeno físico que se está simulando. En zonas de alta variación o gradiente, la malla debe ser más refinada para obtener una representación precisa.
- Convergencia: La malla debe ser lo suficientemente fina para que los resultados de la simulación converjan hacia una solución estable y numéricamente precisa. Esto implica verificar la independencia de la solución con respecto al tamaño de la malla.
- Eficiencia computacional: La malla debe equilibrar la resolución adecuada con la eficiencia computacional, evitando un exceso de elementos innecesarios que aumenten el tiempo de cálculo.
- Adaptabilidad: En algunos casos, es útil tener una malla que pueda adaptarse y refinar automáticamente en áreas críticas de acuerdo con los cambios en el flujo o la física del problema.

6.3.1 Mallado 1

Para el primer mallado realizado, se calibro el módulo “MESH” para física general, la cual está diseñada para proporcionar una representación precisa y eficiente del dominio físico en el que se está llevando a cabo una simulación. La "física general" en este contexto se refiere al conjunto de ecuaciones y fenómenos físicos que se están modelando.

Malla completa	
Vértices de malla:	83004
Tipo de elemento:	Todos los elementos
Tetraedro:	121990
Pirámides:	1229
Prismas:	88377
Hexahedra:	8603
Triangulos:	27524
Quads:	10216
Elementos de arista:	2757
Elementos de vértice:	36
— Estadísticas del elemento de dominio	
Número de elementos:	220199
Calidad mínima de elemento:	0.01333
Calidad media de elemento:	0.6065
Ratio de volumen de elemento:	1.679E-9
Volumen de malla:	7.495E7 mm ³

Fig 19:Estadísticas Mallado 1

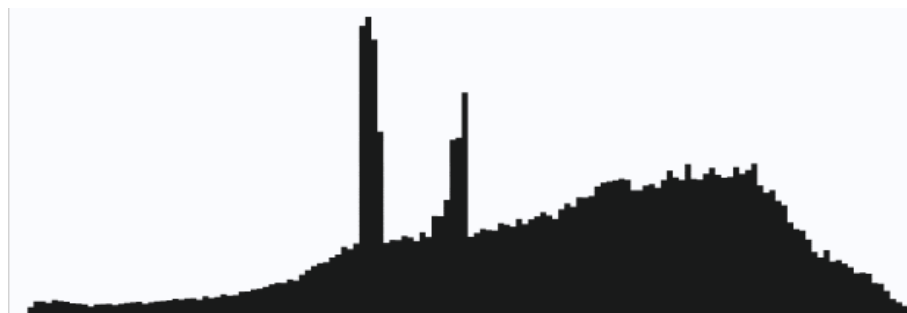


Fig 20:Histograma elementos Mallado 1

6.3.2 Mallado 2

Para el segundo mallado o refinamiento, el módulo se calibro para dinámica de fluidos, la cual está enfocada a entregar una malla numérica generada específicamente para simulación que involucran flujos de fluidos. La utilidad de esta malla radica en la capacidad para proporcionar simulaciones CFD precisas y representativas de los fenómenos físicos en cuestión. Una malla bien calibrada mejora la precisión y la confiabilidad de los resultados, permitiendo que los usuarios obtengan una comprensión más profunda del flujo.

Malla completa	
Vértices de malla:	65194
Tipo de elemento:	Todos los elementos
Tetraedro:	75089
Pirámides:	1026
Prismas:	74358
Hexahedra:	7182
Triangulos:	23181
Quads:	8560
Elementos de arista:	2344
Elementos de vértice:	36
— Estadísticas del elemento de dominio	
Número de elementos:	157655
Calidad mínima de elemento:	0.007347
Calidad media de elemento:	0.5806
Ratio de volumen de elemento:	2.323E-8
Volumen de malla:	7.495E7 mm ³

Fig 21:Estadísticas Mallado 2

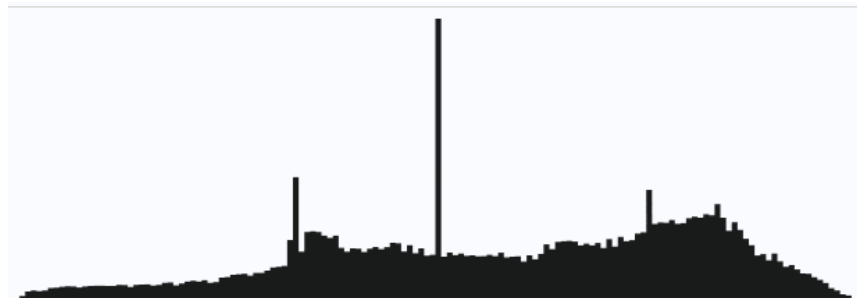


Fig 22: Histograma elementos Mallado 2

6.3.3 Mallado 3

En este caso, se calibro el módulo para física general, escalando la malla 1 ajustando la densidad o tamaño de la malla existente. De esta forma "escalar" significa cambiar la resolución espacial de los elementos en el dominio de simulación.

Malla completa	
Vértices de malla:	48477
Tipo de elemento:	Todos los elementos
Tetraedro:	61934
Pirámides:	912
Prismas:	52106
Hexahedra:	5472
Triangulos:	18956
Quads:	6642
Elementos de arista:	2058
Elementos de vértice:	36
— Estadísticas del elemento de dominio	
Número de elementos:	120424
Calidad mínima de elemento:	0.01325
Calidad media de elemento:	0.5526
Ratio de volumen de elemento:	2.461E-9
Volumen de malla:	7.494E7 mm ³

Fig 23:Estadísticas Mallado 3

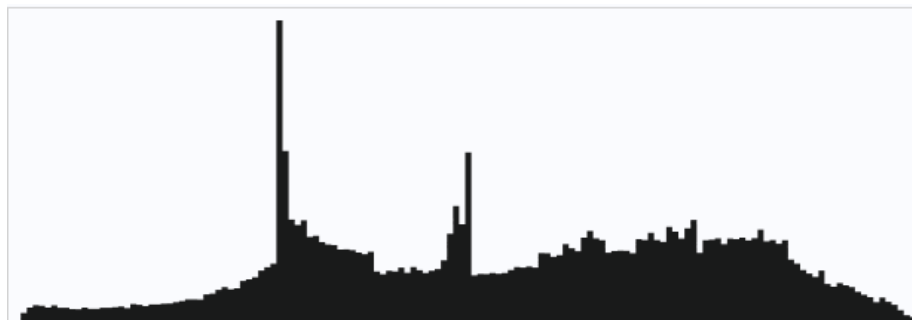


Fig 24:Histograma elementos Mallado 3

6.4. Resultado Mallado Final

Es importante realizar un análisis de las estadísticas presentadas en las Fig. (19), (21) y (23), en este caso nos enfocaremos en el número de elementos.

Refinamiento	Número de Elementos
Mallado 1	220.199
Mallado 2	157.655
Mallado 3	120.424

Tabla 1: Número de Elementos Presentes en Cada Refinamiento

Se evidencia que a medida que se fue refinando más la malla se logró una disminución en el número de elementos presentes, si bien un número mayor de elementos define un resultado más preciso en representación del fenómeno fisicoquímico, en términos de requerimiento de hardware es mucho más demandante, alcanzando días para que termine la simulación. De esta forma se logró encontrar un equilibrio entre precisión y eficiencia computacional, lo cual es un desafío común en simulaciones numéricas.

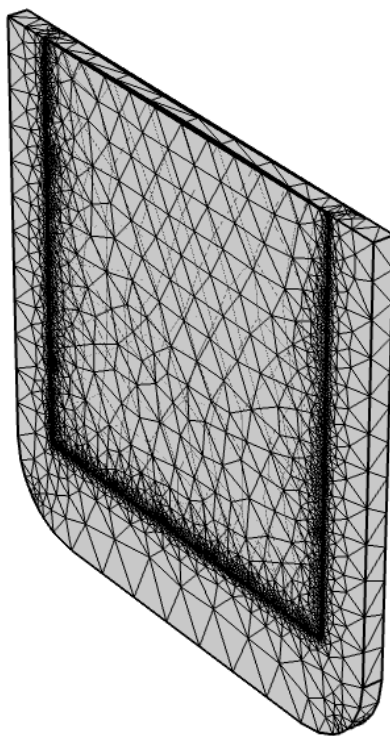


Fig 25:Mallado Celda EW

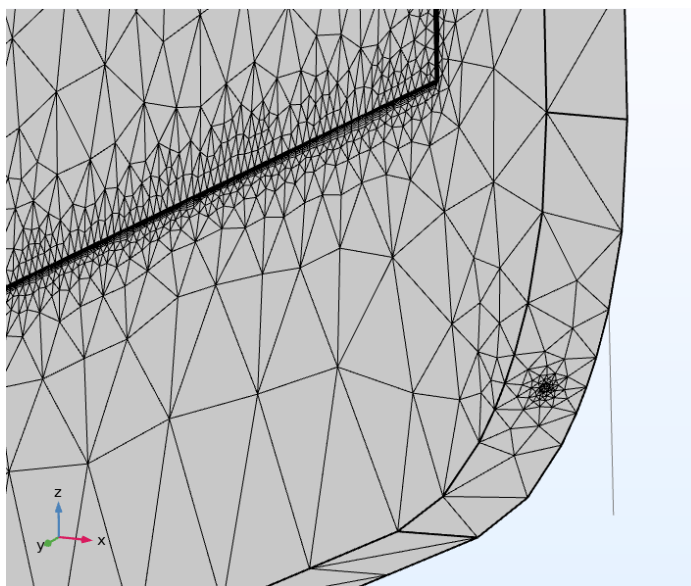


Fig 26:Mallado Manifold

Se observa que se tiene una mayor cantidad de particiones en los contornos de los electrodos pues es de interés evaluar cómo se comporta el flujo en las placas, en específico en el cátodo. A su vez es importante considerar el comportamiento de los remolinos causados por la liberación de oxígeno en la reacción del ánodo descrita en la ecuación (6).

Capítulo 7. Solucionador en Comsol MULTIPHYSIC

En este capítulo, se presentan los tipos de modelos disponibles en Comsol para dar solución a un flujo turbulento con burbujas, como sus; ecuaciones características, ventajas y limitaciones. Se abordarán específicamente los modelos RANS (Reynolds-Averaged Navier-Stokes), DES (Detached Eddy Simulation) y LES (Large Eddy Simulation) [9].

7.1. Modelos de Turbulencia

Los modelos de turbulencia son enfoques matemáticos que permiten aproximar y resolver las ecuaciones de Navier-Stokes, que describen el flujo de un fluido. Estos modelos se basan en la descomposición de la velocidad en componentes de "flujo medio" y "fluctuaciones turbulentas", lo que permite representar los efectos turbulentos de manera más manejable [9].

En este caso analizaremos 3 modelos de turbulencia, los cuales son [9][21]:

1. RANS (Reynolds- Averaged Navier – Stokes)

El modelo RANS es el más simple y computacionalmente económico de los modelos de turbulencia.

En RANS, las ecuaciones de Navier-Stokes se promedian temporalmente, eliminando las fluctuaciones turbulentas y dejando solo los términos de flujo medio. El resultado es un sistema de ecuaciones en el que las viscosidades turbulentas se modelan mediante modelos de cierre, como el modelo $k-\epsilon$ o el modelo $k-\omega$.

RANS es adecuado para flujos estables y de alta Re (número de Reynolds) donde la turbulencia está completamente desarrollada. Sin embargo, no puede capturar adecuadamente los efectos de las escalas de turbulencia más grandes y no es apropiado para flujos fuertemente inestables o con separación. En síntesis, el modelo de RANS consiste en descomponer las variables de interés (velocidad, presión, etc), en un valor medio y otro fluctuante.

2. DES (Detached Eddy Simulation)

El modelo DES es una combinación de RANS y LES. En zonas donde el flujo es laminar o estable, se emplea RANS, mientras que en áreas de fuerte turbulencia se utiliza LES. El DES permite resolver de manera más precisa los flujos con separación y regiones de transición, al tiempo que sigue siendo computacionalmente más eficiente que la LES pura.

El modelo DES es especialmente útil para flujos con separación o recirculación, como alrededor de cuerpos aerodinámicos o en geometrías complejas.

3. LES (Large Eddy Simulation)

El modelo LES es el más preciso de los modelos de turbulencia, ya que resuelve directamente las grandes estructuras turbulentas, mientras modela las escalas más pequeñas. Esto permite capturar detalles más finos del flujo turbulento, lo que lo convierte en una opción ideal para flujos altamente inestables, transitorios o en situaciones con interacción fluido-estructura.

La LES es computacionalmente más costosa que RANS y DES, ya que requiere una resolución espacial más fina para capturar las escalas más grandes de turbulencia. Se utiliza en aplicaciones donde la precisión y la resolución de detalles turbulentos son críticas, como en la aerodinámica de vehículos o el análisis de la dispersión de contaminantes.

Resumiendo, para este proyecto se utilizará el modelo de RANS, pues ofrece una solución aceptable para flujos estables y alto número de Reynolds (flujo turbulento), además de ser un método de solución con menos exigencia computacional (hardware).

7.2. Ecuaciones de RANS

El modelo de RANS consiste en descomponer las variables de interés (velocidad, presión, etc), en un valor medio y otro fluctuante [9] [21].

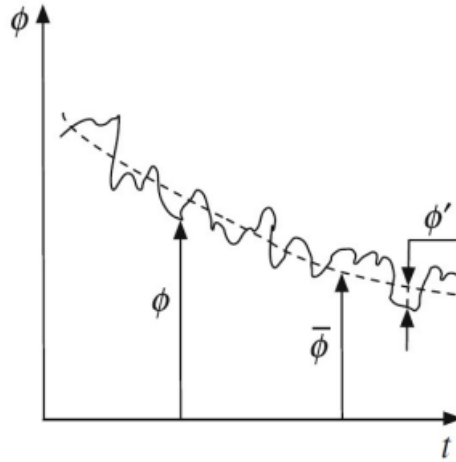


Fig 27:Comportamiento Variables Método de RANS

$$\phi(x, t) = \bar{\phi}(x, t) + \phi'(x, t) \quad (50)$$

Donde ϕ representa cualquier variable.

Aplicando lo anterior, a las variables de interés, se tiene:

$$u_i = \bar{u}_i + u'_i \quad (51)$$

$$p = \bar{p} + p' \quad (52)$$

La variable de la parte fluctuante por su naturaleza debe ser cero.

Rigiéndonos por las ecuaciones de Navier-Stokes, se tiene que:

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0 \quad (53)$$

$$\rho \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} \right) = \frac{\partial \bar{\rho}}{\partial x_i} + \mu \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \bar{u}_j}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{\rho u'_i u'_j}) \quad (54)$$

En el caso de Comsol, la ecuación (53) se expresa matricialmente como:

$$\rho \nabla * u = 0 \quad (55)$$

Finalmente, la ecuación (55) en Comsol, en la misma notación matricial y con termino de fuerza externa F, es:

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u * \nabla)u = \nabla[-\rho I + \mu(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F \quad (56)$$

Dentro del modelo de RANS, existen dos modelos para solucionar el problema de flujo turbulento [23] [24].

a. $k-\epsilon$

Es el modelo de turbulencia más común y es usado con frecuencia en aplicaciones industriales por su robustez y por su bajo costo computacional

Consiste en resolver dos ecuaciones adicionales: para el transporte de energía cinética turbulenta k (que determina la energía en la turbulencia) y para la tasa de disipación de la energía cinética turbulenta ϵ (que determina la escala de la turbulencia). Esto le permite considerar efectos en la historia del flujo como convección y difusión de la energía turbulenta

Se usa para flujos a alto número de Reynolds, sea en régimen incompresible o compresible con $Ma < 0.3$. El flujo cerca de las paredes es modelado usando funciones de pared, por tanto, no es simulado. Puede ser aplicado en estudios estacionarios o dependientes del tiempo.

b. $k-\omega$:

Es un modelo similar al $k-\epsilon$, pero en este caso se resuelve para ω , la tasa específica de disipación de energía cinética. Es un modelo de bajo número de Reynolds y se puede usar combinado con funciones de pared.

De acuerdo con la documentación de COMSOL, es un modelo para flujos con alto número de Reynolds, pero también es conocido como un modelo de bajo número de Reynolds pues puede resolver todo el flujo hasta las paredes, sin usar funciones de pared.

Este modelo es más no-lineal y por tanto su convergencia es más desafiante que en el modelo $k-\epsilon$. Además, es más sensible al valor inicial supuesto para la solución. Por tanto, es menos robusto. Usualmente da mejores resultados y es más adecuado que el $k-\epsilon$ en regiones con recirculación, cerca de paredes sólidas, para flujos internos, flujos con mucha curvatura, separación de flujo y chorros.

En este caso, se optó por el modelo $k-\epsilon$ por su robustez con un alto número de Reynolds y por su bajo costo computacional.

7.3. Modelo k-ε

En este modelo se incluyen dos variables dependientes, la energía cinética de turbulencia k y la tasa de disipación de turbulencia ε [9] [21].

La viscosidad turbulenta se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\mu_t = C_\mu * \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (57)$$

Donde,

C_μ : Constante

La ecuación de transporte para la energía cinética turbulenta es:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} + \rho(u * \nabla)k = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right] + P_k - \rho \varepsilon \quad (58)$$

La tasa de disipación de turbulencia está dada por la siguiente expresión:

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \rho(u * \nabla)\varepsilon = \nabla \left[\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} P_k - C_{\varepsilon 2} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (59)$$

En este modelo las constantes son, $C_\mu = 0,09$, $C_{\varepsilon 1} = 1,44$, $C_{\varepsilon 2} = 1,92$, $\sigma_k = 1$, $\sigma_\varepsilon = 1,3$, Mencionar que las ecuaciones (58) y (59) no se pueden implementar directamente por razones que no existe garantía de no tener en algunos casos división entre cero, por lo que es necesario aplicar consideraciones especiales [9].

Retomando la ecuación (54), que detalla la ecuación de Navier-Stokes en Comsol, se sustituye la viscosidad por la suma de la viscosidad más la viscosidad turbulenta.

Quedando la ecuación de la siguiente manera;

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \rho(u * \nabla)u = \nabla * [-pI + (\mu + \mu_T)(\nabla u + (\nabla u)^T)] + F \quad (60)$$

7.4. Condiciones Iniciales y de Contorno

Las condiciones iniciales determinan el estado de las variables fluidas en el instante $t=0$, o en la primera iteración de las ecuaciones. Mientras más cercana este la condición inicial de la solución final del problema, menor será el tiempo requerido para la convergencia de la solución. Además, se logra reducir la posibilidad que el problema se vuelva inestable, evitando una mala convergencia [3] [2].

En toda solución numérica, se considera una parte del dominio del fluido para la resolución de las ecuaciones, dando origen a un contorno artificial donde el valor de las variables tiene que ser especificados a través de lo que se conoce como condiciones de contorno [2].

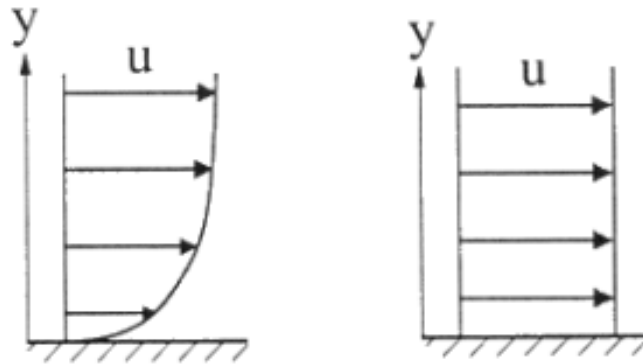


Fig 28: Condiciones de contorno de no deslizamiento y tangencial

La principal diferencial de estas condiciones de contorno radica en el comportamiento que tiene el fluido con la pared de la geometría. Principalmente nos enfocaremos en la condición de contorno de no deslizamiento, en donde se supone que el borde es sólido, y el fluido tendrá una velocidad nula respecto al borde.

7.4.1 Clasificación de Condiciones de Contorno

En general, las condiciones de contorno se pueden clasificar en 2 grupos:

- Condiciones de contorno de flujo libre:

Pueden ser de entrada, de salida o entrada/salida. Las condiciones de contorno de entrada de flujo se especifican mediante las condiciones en el infinito $(\rho_{\infty}, \mu_{\infty}, u_{\infty}, w_{\infty}, p_{\infty}, T_{\infty})$

- Condiciones de contorno de pared:

Modelan el comportamiento del flujo en las proximidades de la superficie. Se puede imponer una condición de contorno de no deslizamiento (velocidad nula en el punto de contacto con la pared) o tangencial (velocidad normal a la superficie).

Capítulo 8. Sensores de Conductividad

Los sensores de conductividad son herramientas fundamentales para el monitoreo y control de calidad de diferentes soluciones acuosas. Estos sensores permiten medir la conductividad eléctrica de una solución, la cual está estrechamente relacionada con la concentración de iones disueltos. Esta relación se basa en los principios fundamentales de la electroquímica y la teoría de la conductividad, donde la presencia y la movilidad de los iones en una solución determinan su capacidad de transportar corriente eléctrica.

8.1. Principio de Medición

En el mercado existen sensores por contactos e inductivos, cada uno destinado para distintos ambientes. Los sensores por contacto son diseñados para medir la conductividad eléctrica de una solución con un contacto directo con los electrodos, estos tipos de sensores no están diseñados para uso donde el fluido sea corrosivo.

Los sensores inductivos, utilizan dos bobinas electromagnéticas, generalmente resguardadas dentro de un anillo de polímero. La bobina primaria se utiliza para inducir un voltaje CA en la solución y la secundaria para medir la fuerza de la corriente resultante a través de la solución. Es decir, la bobina primaria genera un campo magnético alterno lo que induce un caudal de corriente, la corriente inducida genera un campo magnético en la bobina secundaria. La corriente inducida generada la mide “Sense Current” para determinar la conductividad [4].

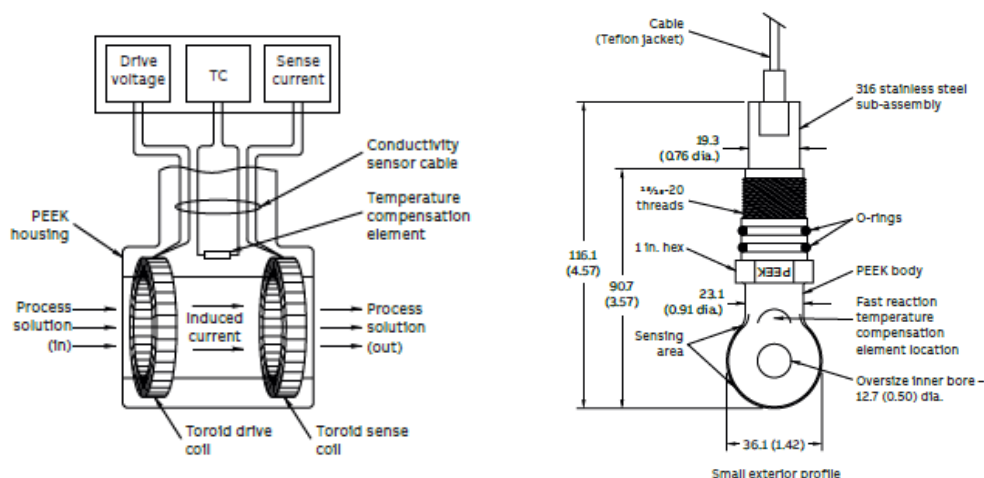


Fig 29: Sensor Toroidal TB404 ABB

8.2. Variación de Conductividad con la Concentración

Se les llama electrolito fuerte a aquellos que se disuelven en su totalidad en la solución, por otro lado, los electrolitos débiles están parcialmente asociados a contraiones en solución. En una solución ideal de un electrolito fuerte, la conductancia molar es independiente de la concentración, es decir que la conductividad es directamente proporcional y lineal con la concentración. Sin embargo, en soluciones reales la conductancia molar varía con la concentración del electrolito debido a que existen interacciones entre iones. El comportamiento es general para todos los electrolitos, el cual existe un aumento en la conductividad a medida que aumenta la concentración hasta un valor máximo, a partir de ese valor máximo la conductividad comienza a disminuir debido a que las interacciones asociativas entre iones dificultan la conducción de la corriente.

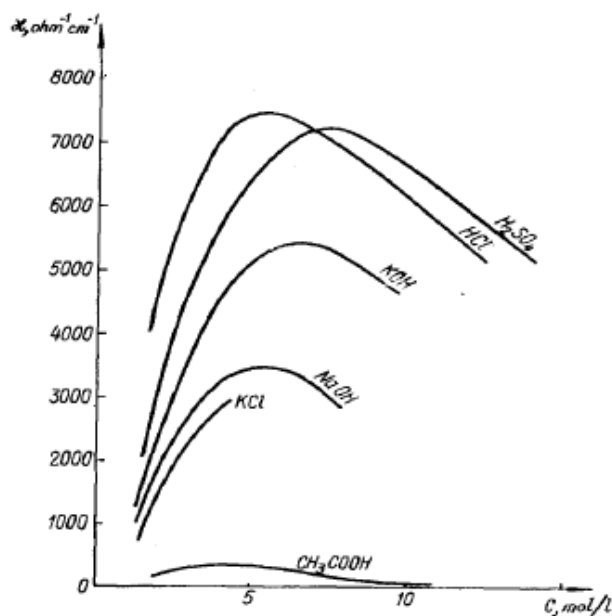


Fig 30: Variación de la Conductividad Especifica k , con la concentración para distintos electrolitos.

8.3. Conductividad vs Concentración

En el contexto de la metalurgia de cobre, la conductividad del electrolito puede ser un indicador crucial de su composición y calidad. La conductividad del electrolito está estrechamente relacionada con la concentración de iones de cobre en la solución, la eficiencia de corriente en gran medida depende de la conductividad del electrolito ya que a una mayor conductividad se facilita la transferencia de carga eléctrica y por lo tanto la deposición eficiente de cobre en los cátodos.

A continuación, se presentan gráficos de conductividad vs concentración de ácido sulfúrico y cobre provenientes del electrolito de la refinera división ventanas Codelco [13].

Se tuvieron las siguientes consideraciones que plantea la literatura [13] [14]:

- La concentración de H_2SO_4 es directamente proporcional con la conductividad.
- La concentración de Cu es inversamente proporcional con la conductividad.
- La temperatura es función directa de la conductividad.

El electrolito proveniente de la división ventanas utilizado para las mediciones de conductividad tiene la siguiente composición química [13]:

Elemento	Electrolito EW	Electrolito ER
Cu [g/l]	51	53
As [g/l]	11,17	11,31
Bi [mg/l]	12,7	0,52
Sb [g/l]	0,54	12,7
H ₂ SO ₄ [g/l]	174	175



Fig 31: Composición Química Electrolito División Ventanas Codelco.

Realizando pruebas en laboratorios, se llegaron a los siguientes resultados de conductividad de cobre y ácido sulfúrico, se identificaron estos dos parámetros como los más relevantes y significativos para la conductividad de la solución [13].

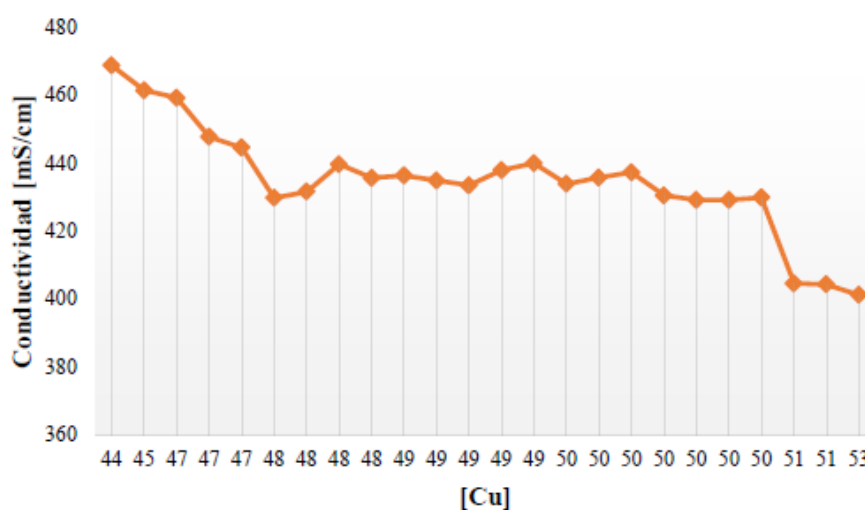


Fig 32: Conductividad vs Concentración Cu

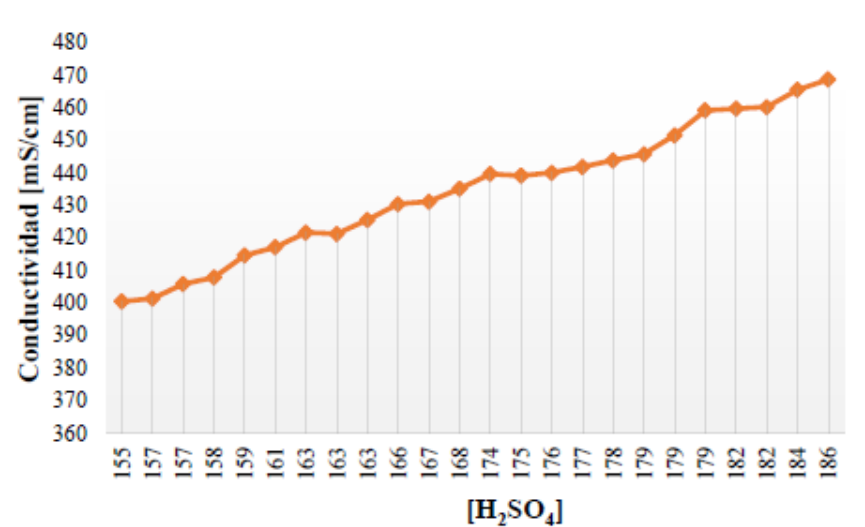


Fig 33: Conductividad vs Concentración H₂SO₄

Capítulo 9. Classification Learner

La aplicación de Matlab “Classification Learner” entrena modelos para clasificar datos, con esta aplicación es posible explorar el aprendizaje automático supervisado utilizando varios clasificadores disponibles en la librería.

Se destacan las siguientes ventajas al usar esta herramienta disponible en Matlab;

- Facilidad de uso: La aplicación proporciona una interfaz gráfica intuitiva que facilita la carga de datos, selección de algoritmos, entrenamiento y evaluación del modelo de clasificación.
- Variedad de algoritmos: Ofrece una amplia gama de algoritmos de clasificación, entre los cuales se destacan, Naïve Bayes, SVM, K-Nearest Neighbors(KNN), árboles de decisión.
- Validación cruzada: Facilita la validación y comparación de diferentes modelos utilizando técnicas como la validación cruzada.
- Gráficos: Proporciona una variedad de gráficos para visualizar y evaluar el rendimiento del modelo.

A continuación, se presenta un diagrama de flujo, donde se detalla el trabajo que se realiza para entrenar los modelos de clasificación de la app Classification Learner.

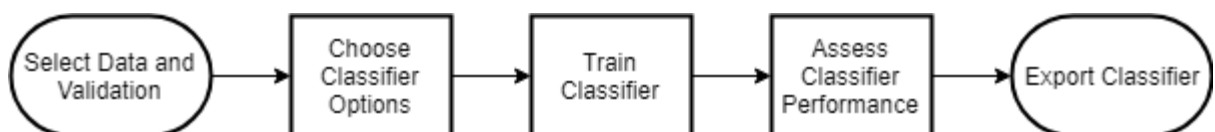


Fig 34: Diagrama de Flujo Entrenamiento Modelo de Clasificación

9.1. Algoritmo Naïve Bayes

Naïve Bayes es un algoritmo de aprendizaje simple que utiliza la regla de Bayes junto con la fuerte suposición de que los atributos son condicionalmente independientes dada una clase. Aunque este supuesto de independencia no se viola en la práctica, Naïve Bayes proporciona una precisión competitiva clásica. Junto con su eficiencia computacional y muchas otras propiedades deseables, esto hace que este algoritmo se utilice ampliamente en la práctica [15].

Entre las ventajas de utilizar el algoritmo de Naïve Bayes, se destacan [15] [19];

- Eficiencia computacional: El tiempo de entrenamiento está relacionado linealmente con la cantidad de muestras y atributos de entrenamiento, el tiempo de clasificación está relacionado linealmente con la cantidad de atributos y no se ve afectado por la cantidad de muestras de entrenamiento.
- Robustez frente al ruido: Naïve Bayes utiliza todos los atributos para todas las predicciones por lo que es relativamente insensible al ruido en los ejemplos que se clasifican. Dado que utiliza probabilidades, también es relativamente insensible al ruido en los datos de entrenamiento.

Naïve Bayes está basado en la regla de bayes, donde se desprende la siguiente ecuación característica;

$$P(z|w) = \frac{P(z)P(w|z)}{P(w)} \quad (63)$$

Donde:

$P(w)$ se llama probabilidad a priori, $P(w|z)$ se llama probabilidad posterior y $P(z|w)$ se llama probabilidad

Capítulo 10. Simulaciones

10.1. Consideraciones Generales

En la sección 6.2 se desarrollaron los modelos geométricos de celda electroquímica utilizadas para el modelamiento del proceso de electroobtención de cobre. Al realizar los mallados correspondientes para las distintas físicas involucradas y usadas en Comsol fue posible encontrar un equilibrio entre precisión y eficiencia computacional.

Como primera instancia se realiza la calibración del modelo para reflejar el comportamiento de la concentración de cobre y ácido sulfúrico frente a condiciones operativas normales.

En las simulaciones se consideró una concentración inicial de $45 \left[\frac{gr}{L} \right]$ para cobre y $160 \left[\frac{gr}{L} \right]$ para ácido sulfúrico, ambas concentraciones con un flujo inicial de entrada de $12 \left[\frac{m^3}{h} \right]$. La temperatura del electrolito fue mantenida fija en $50^\circ C$. Los valores de los parámetros se derivan de una serie de investigaciones documentadas en el libro “Extractive Metallurgy”

Para obtener la masa que se deposita en el cátodo, se debe considerar el tiempo en que se mantiene sumergido el cátodo en el electrolito, la densidad de corriente aplicada y la masa molar del cobre. Como primer paso se debe calcular la tasa de reacción $\left(\frac{mol}{m^2 * s} \right)$.

$$Tasa\ de\ reaccion = \frac{Densidad\ de\ Corriente}{2 * F} * A_c \quad (70)$$

Donde; F: Constante de Faraday y A_c : Área Cátodo

Realizando los siguientes ajustes se tiene:

$$masa\ depositada = \frac{tasa\ reaccion * M * t}{1000} \quad (71)$$

De esta forma se logra obtener la masa teórica depositada en el cátodo en $\left(\frac{kg}{m^2}\right)$. Considerando que M: masa molar del cobre, t: tiempo en que transcurre el proceso electroquímico en segundos.

A continuación, se presentan una comparativa de la masa depositada frente a condiciones normales, CortoCircuito y Circuito Abierto.

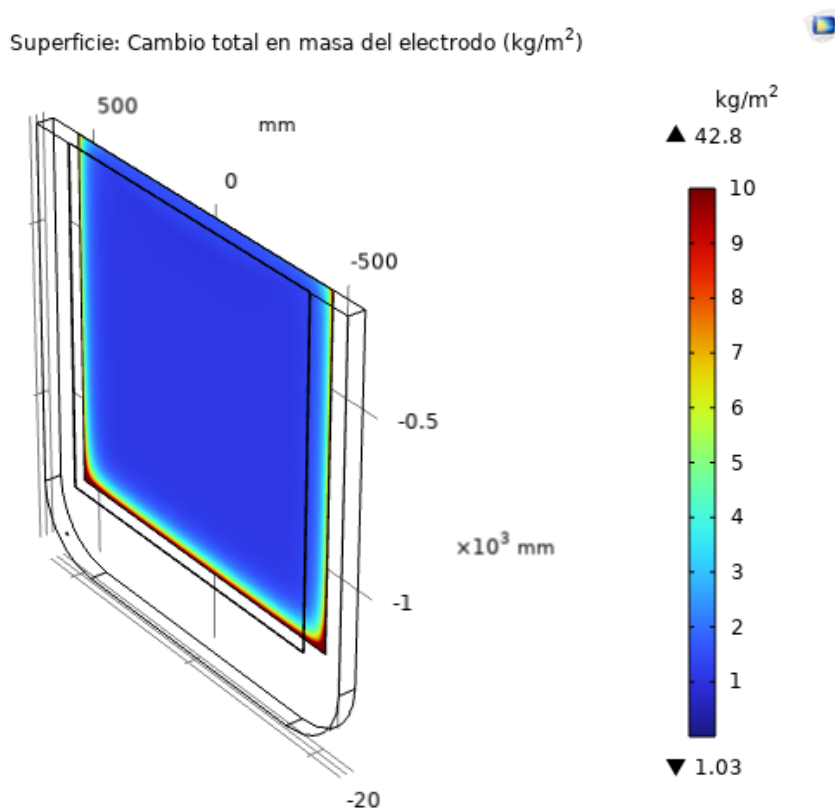


Fig 35: Masa Depositada en Cátodo en Condición Normal

Superficie: Cambio total en masa del electrodo (kg/m^2)

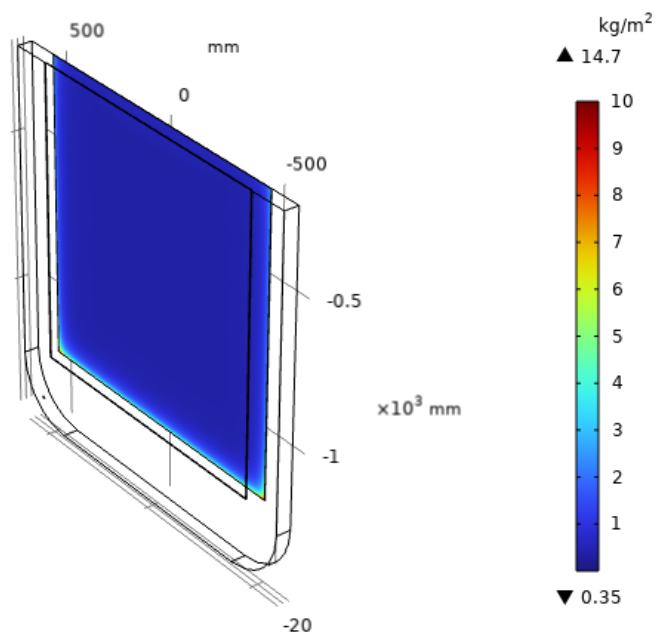


Fig 36: Masa Depositada en Cátodo en Condición de Circuito Abierto

Superficie: Cambio total en masa del electrodo (kg/m^2)

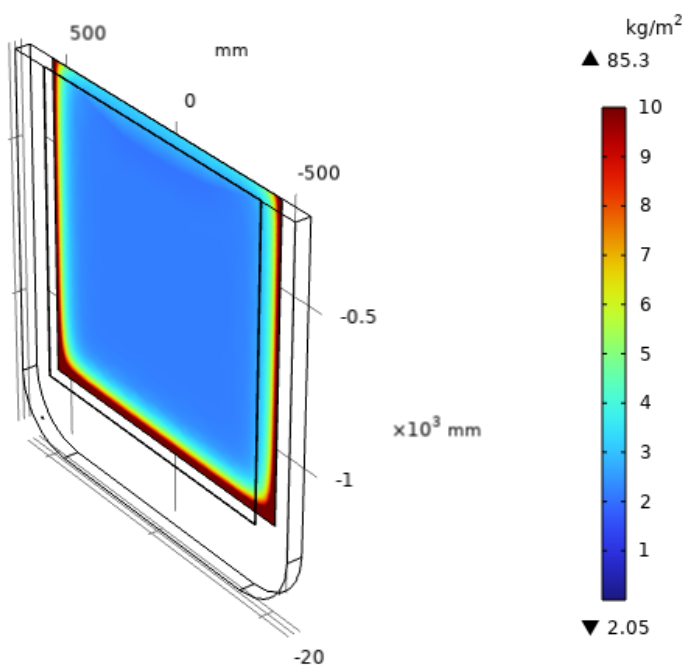


Fig 37: Masa Depositada en Cátodo en Condición de CortoCircuito

Comparando los resultados simulados con los teóricos, se tiene:

$$tasa\ reacci\acute{o}n_{normal} = \frac{300 \left[\frac{A}{m^2} \right]}{2 * 96485,33 \left[\frac{C}{mol} \right]} * 1[m^2] = 0,001554 \left[\frac{mol}{m^2 * s} \right] \quad (72)$$

$$masa\ depositada_{normal} = \frac{0,001554 \left[\frac{mol}{m^2 * s} \right] * 63,55 \left[\frac{gr}{mol} \right] * 432000[s]}{1000} = 42,662 \left[\frac{kg}{m^2} \right] \quad (73)$$

$$tasa\ reacci\acute{o}n_{coci} = \frac{600 \left[\frac{A}{m^2} \right]}{2 * 96485,33 \left[\frac{C}{mol} \right]} * 1[m^2] = 0,003109 \left[\frac{mol}{m^2 * s} \right] \quad (74)$$

$$masa\ depositada_{coci} = \frac{0,003109 \left[\frac{mol}{m^2 * s} \right] * 63,55 \left[\frac{gr}{mol} \right] * 432000[s]}{1000} = 85,3532 \left[\frac{kg}{m^2} \right] \quad (75)$$

$$tasa\ reacci\acute{o}n_{circuito\ abierto} = \frac{100 \left[\frac{A}{m^2} \right]}{2 * 96485,33 \left[\frac{C}{mol} \right]} * 1[m^2] = 5,1821 * 10^{-4} \left[\frac{mol}{m^2 * s} \right] \quad (76)$$

$$masa\ depositada_{circuitoabierto} = \frac{5,1821 * 10^{-4} \left[\frac{mol}{m^2 * s} \right] * 63,55 \left[\frac{gr}{mol} \right] * 432000[s]}{1000} = 14,226 \left[\frac{kg}{m^2} \right] \quad (77)$$

	Condición Normal	Condición de CortoCircuito	Condición de Circuito Abierto
Masa Teórica Depositada en Cátodo	42,662 [kg]	85,3532 [kg]	14,226 [kg]
Masa Simulada Depositada en Cátodo	42,8 [kg]	85,3[kg]	14,7 [kg]

Tabla 2: Resumen Masa Teórica y Simulada en Cátodo en Distintas Condiciones Operativas

Además de comprobar la efectividad del modelo frente a la deposición de cobre en el cátodo, se demuestra la importancia de mantener un control adecuado sobre la densidad de corriente que circula en la celda, debido a que tiene relación directa con la masa depositada en el cátodo. Una mayor densidad de corriente provoca un aumento en la masa depositada en el cátodo, lo que a su vez incrementa la probabilidad de sufrir cortocircuitos metalúrgicos, sin mencionar que afecta al proceso en temas de eficiencia de corriente y consumo específico de energía.

Realizando el mismo análisis para la velocidad del flujo, se tiene:

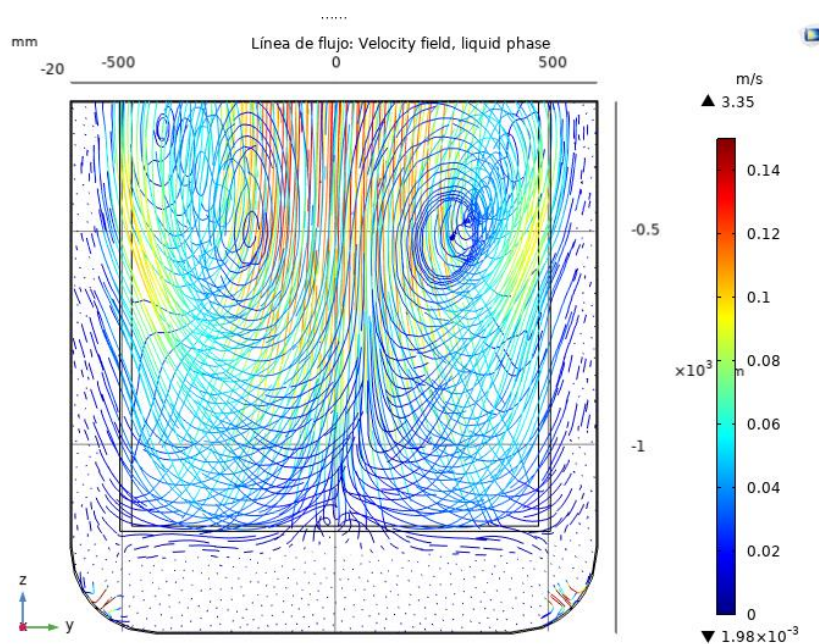


Fig 38: Velocidad del Flujo, Condiciones Normales

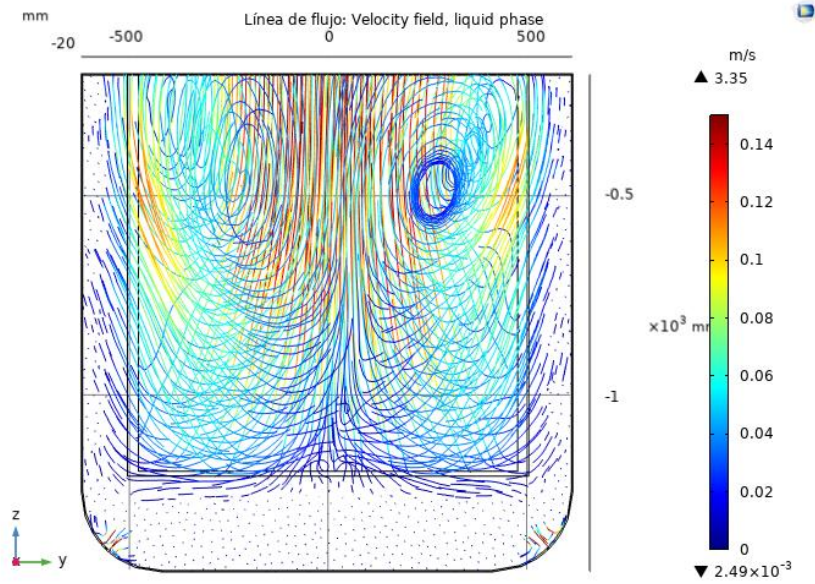


Fig 39: Velocidad del Flujo, Condiciones de CortoCircuito

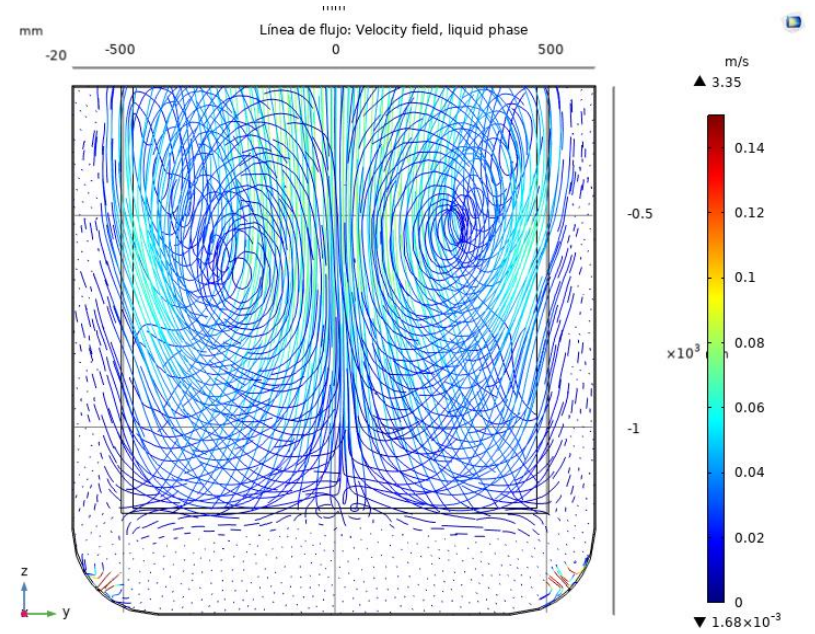


Fig 40: Velocidad del Flujo, Condiciones de Circuito Abierto

De las Fig. (38), (39) y (40), se observa cómo se ve afectada la velocidad del flujo del electrolito frente a distintas condiciones operativas. En el caso de condiciones en corto circuito se presenta una mayor velocidad de flujo justo en el centro de las placas de ánodo y cátodo, lo cual se ve reflejado en el aumento de las tonalidades de los colores presentes la figura (39). La agitación del electrolito (turbulencia) tiene relación directa con la densidad de corriente aplicada en el proceso, debido a los fenómenos de convección generados por la liberación de gas en el ánodo.

Como consecuencia de una elevada densidad de corriente se tiene un aumento en las reacciones electroquímicas que ocurren en el proceso, en específico las reacciones en el cátodo (deposición de cobre) y ánodo (liberación de oxígeno -producción de burbujas). Si bien un aumento en la agitación en el electrolito puede ayudar a un mejor transporte de iones y en la deposición de cobre, demasiadas burbujas o remolinos pueden interferir con el flujo de iones y reducir la eficiencia del proceso.

10.2. Diferentes Condiciones Operacionales

Como bien se mencionó en el capítulo 2, existen dos fenómenos que pueden afectar significativamente al proceso electroquímico y al producto final, el cortocircuito y el circuito abierto.

En este estudio, se consideró mediciones de densidad de corriente en cinco celdas para cada condición operativa (cortocircuito, circuito abierto y operación normal). Estas mediciones revelan la presencia tanto de cortocircuito y circuito abierto en distintas ubicaciones de la celda., con el fin de comprender como afecta la presencia de estos fenómenos al consumo de cobre y ácido sulfúrico al final de la celda.

Las mediciones de densidad de corriente fueron realizadas previamente en grupos de celdas de electroobtención de cobre de Compañía Minera Zaldivar, AMSA. Las mediciones fueron realizadas en barras intercelda de tecnología Walker.

10.2.1 Condiciones Operativas Normales

A continuación, se presentan las mediciones de densidad de corriente correspondientes a celdas en condiciones operativas normales utilizadas como inputs al modelo.

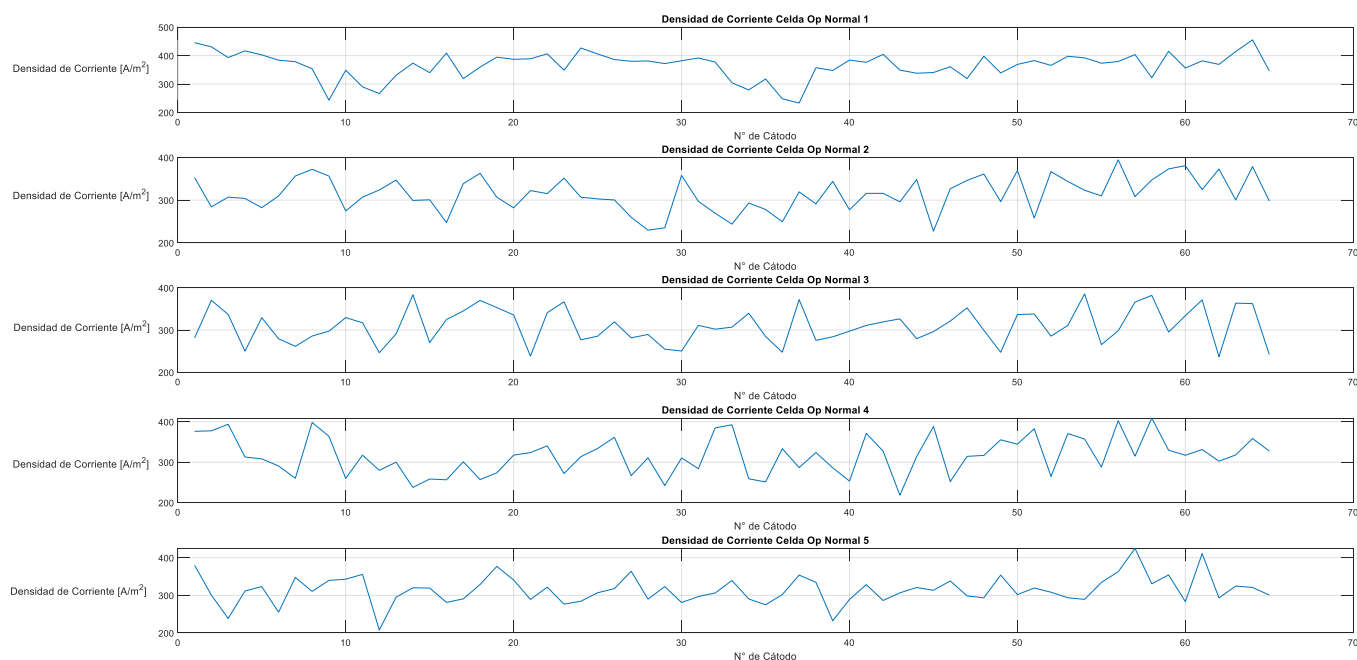


Fig 41: Distribución de Densidad de Corriente Celdas en Condiciones Normales

Como la concentración de salida es una de las variables que se exportan del modelo 1 y se utilizan como dato de entrada del modelo 2, es posible obtener el comportamiento del consumo de cobre y ácido sulfúrico de cada celda.

Como resultado se tiene los siguientes comportamientos de consumo de cobre y ácido sulfúrico.

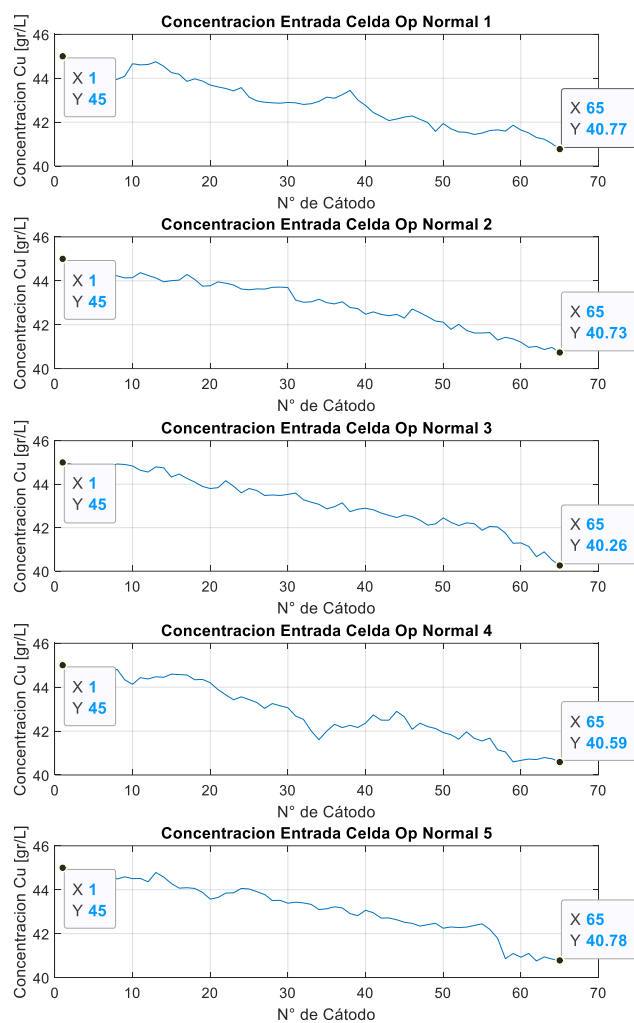


Fig 42: Concentración de Cobre de Entrada Celdas en Condiciones Normales

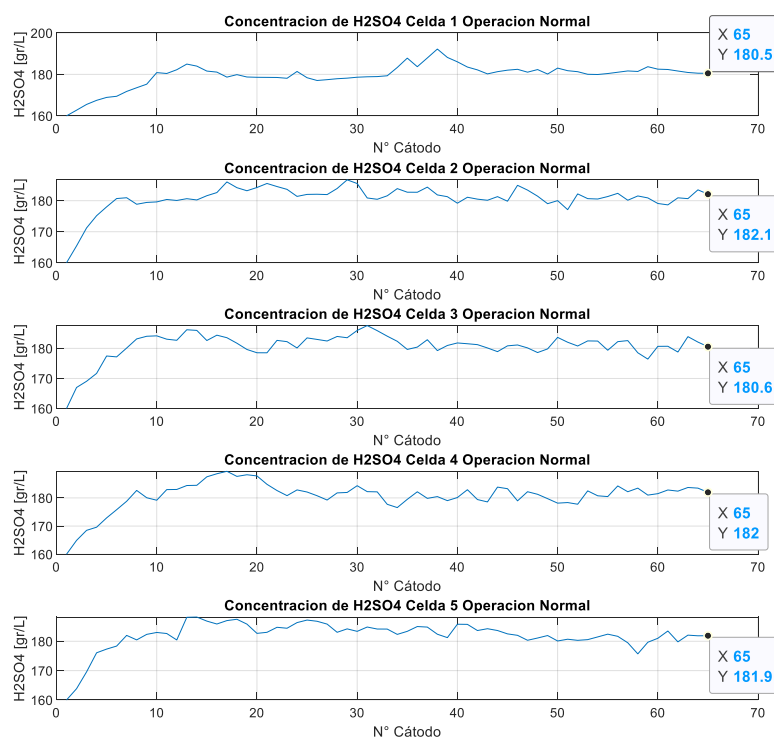


Fig 43: Concentración de H_2SO_4 de entrada para Celdas en Condiciones Normales

En las Fig. (42) y (43) se refleja lo expuesto teóricamente en el capítulo 2, donde se indica que el consumo teórico del cobre es alrededor de 5 [gr/L] validando la calibración del modelo. Esto se debe al flujo inyectado a través de los manifolds, que mantienen controlado las concentraciones, garantizando los suficientes iones en la solución para que las reacciones electroquímicas ocurran de manera eficiente y evitando problemas operativos como corrosión en los electrodos o en la celda.

Para el caso del ácido sulfúrico, la concentración se mantuvo controlada alrededor de 180[gr/L], por lo que se tuvo un aumento de aproximadamente 20[gr/L] desde el inicio al final de la celda.

10.2.2 Condiciones Operativas CortoCircuito

Para este caso, se consideraron las siguientes distribuciones de densidad de corrientes.

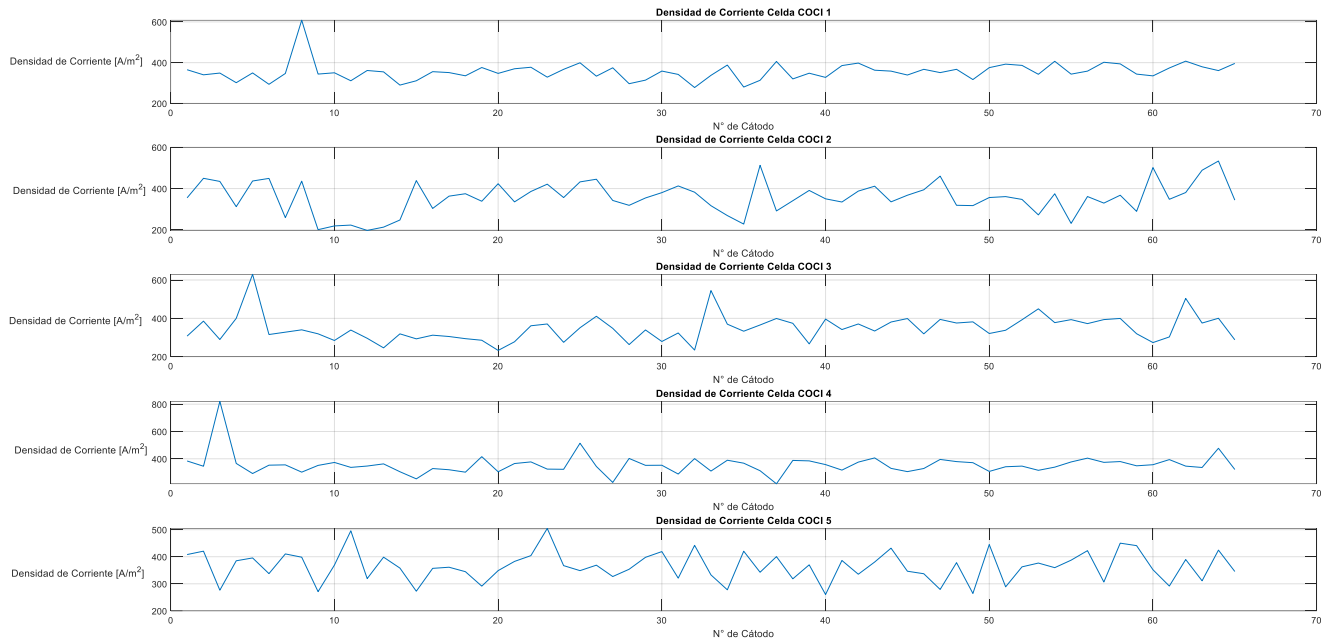


Fig 44: Distribución de Densidad de Corriente Celdas en Condiciones de COCI

Se seleccionaron cinco celdas en las cuales se detectó cortocircuitos. Como parte del análisis se seleccionaron celdas donde se presentan uno o más cortocircuitos, en distintas posiciones de la celda. Con el fin de analizar como influyen en la concentración de cobre y ácido sulfúrico. Los valores de cortocircuitos se encuentran entre $504 \left[\frac{A}{m^2} \right]$ a $820 \left[\frac{A}{m^2} \right]$.

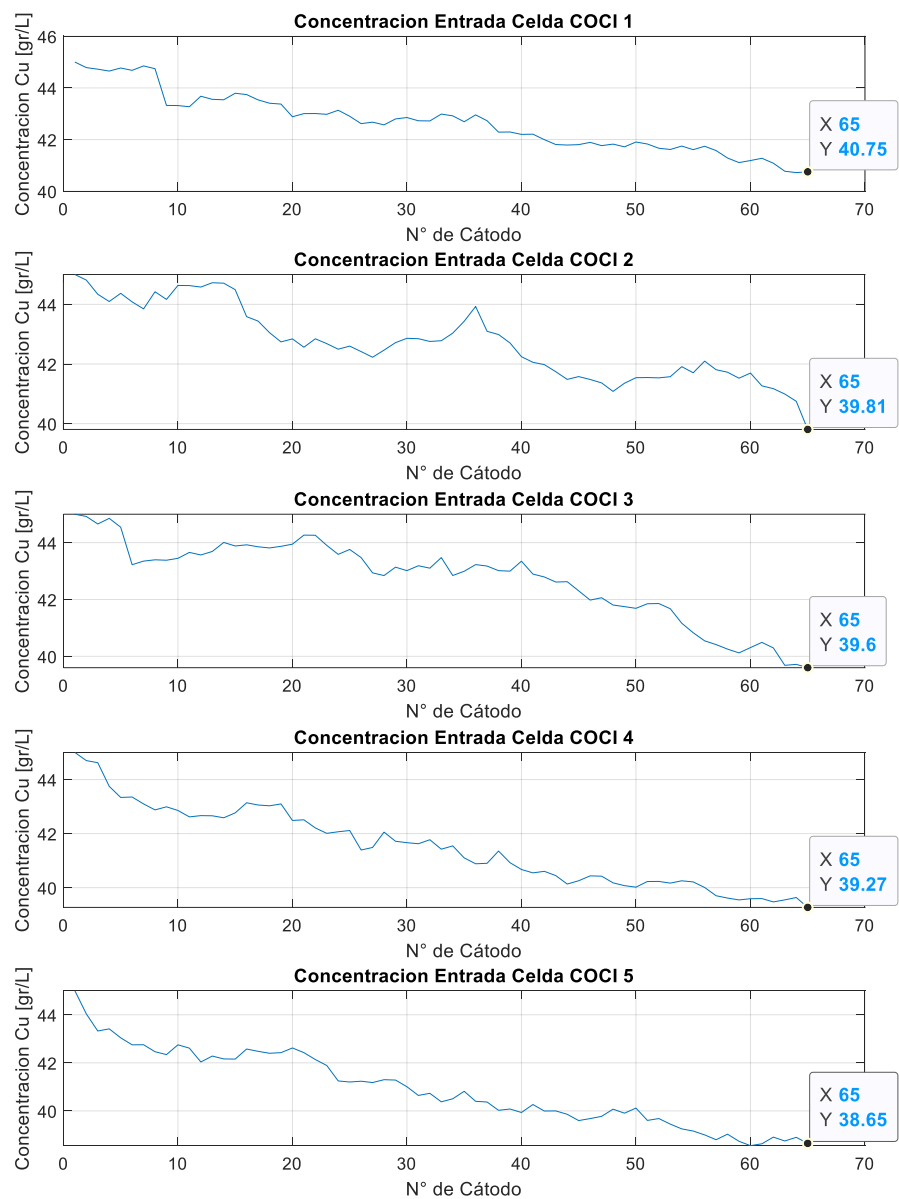


Fig 45: Concentracion de Cobre de Entrada Celdas en Condiciones de COCI

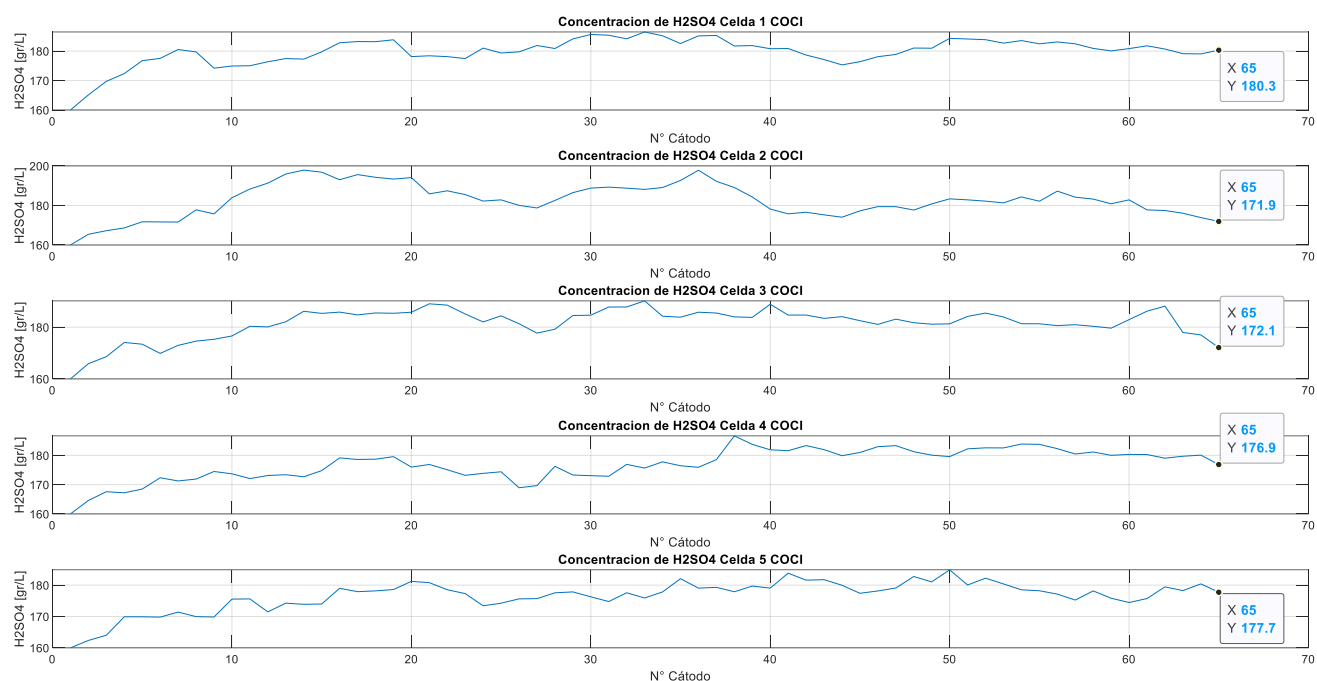


Fig 46: Concentración de H_2SO_4 de entrada para Celdas en Condiciones de COCI

De las Fig. (45) y (46) se observa cómo afectan los cortocircuitos a la concentración final en la celda electroquímica.

Para la concentración de cobre, si bien se refleja un mayor consumo, es importante considerar la ubicación del cortocircuito, si se produce en el comienzo de la celda la concentración final no se ve muy afectada debido a que la densidad de corriente tiende a mantener un equilibrio entre los cátodos vecinos. En el caso del ácido sulfúrico también se refleja un mayor consumo, esto puede perjudicar a la conductividad del electrolito posterior al evento de cortocircuito, provocando una disminución de la movilidad de los iones de la solución.

10.2.3 Condiciones Operativas Circuito Abierto

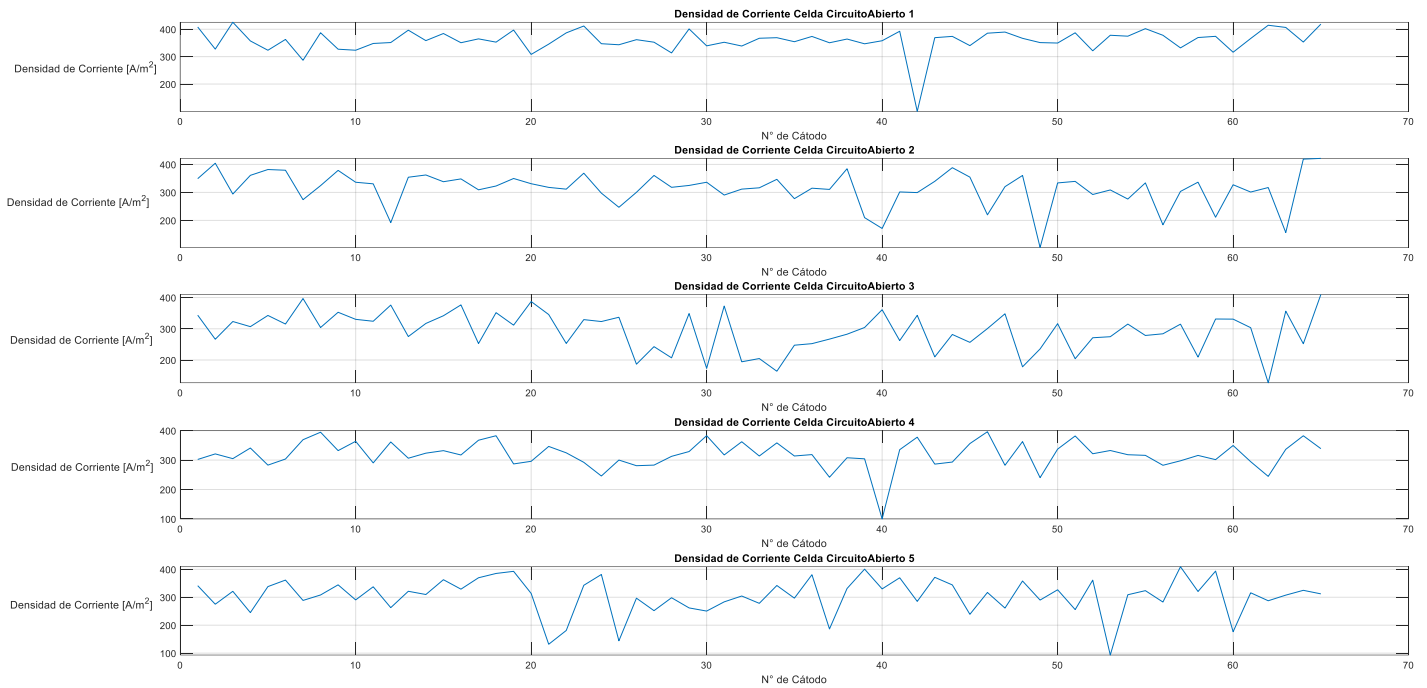


Fig 47: Distribución de Densidad de Corriente Celdas en Condiciones de Circuito Abierto

Se seleccionaron cinco celdas en las cuales se detectó circuitos abiertos. Como parte del análisis se seleccionaron celdas donde se presentan uno o más circuitos abiertos, en distintas posiciones de la celda. Con el fin de analizar como influyen estos fenómenos en la concentración de cobre y ácido sulfúrico. Los valores de densidad de corriente se encuentran desde $93 \left[\frac{A}{m^2} \right]$ a $127 \left[\frac{A}{m^2} \right]$.

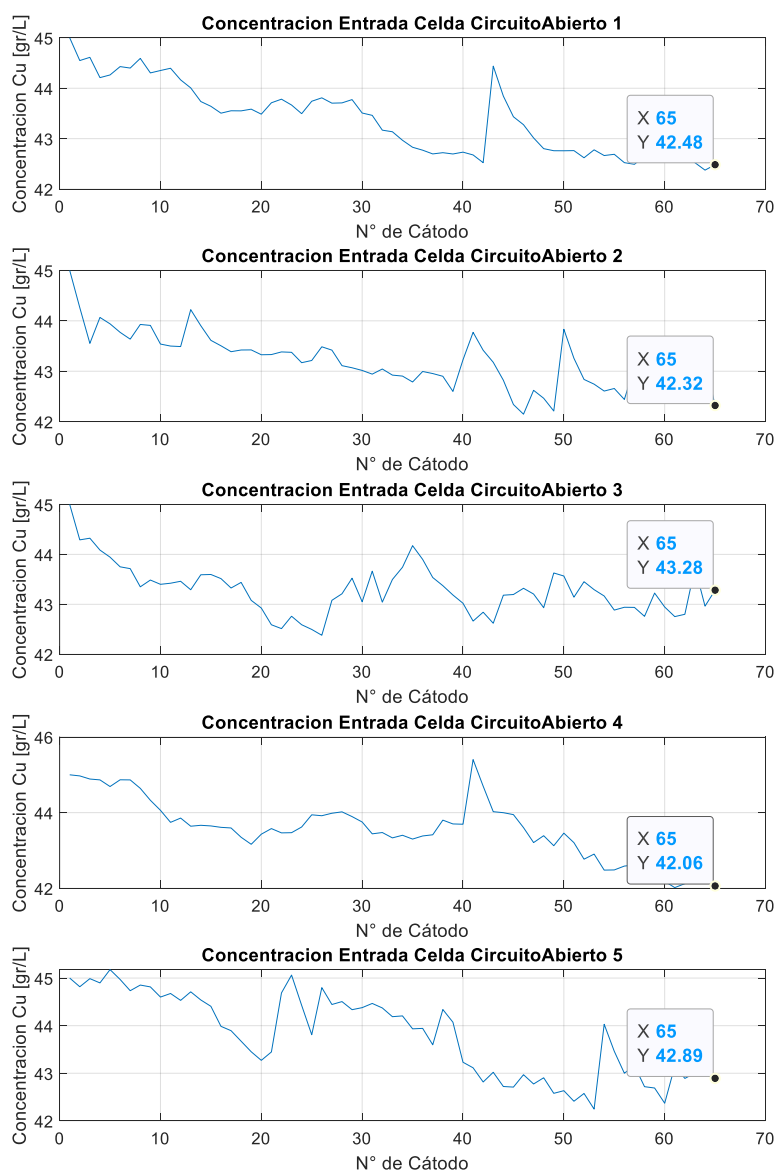


Fig 48: Concentración de Cobre de Entrada Celdas en Condiciones de Circuito Abierto

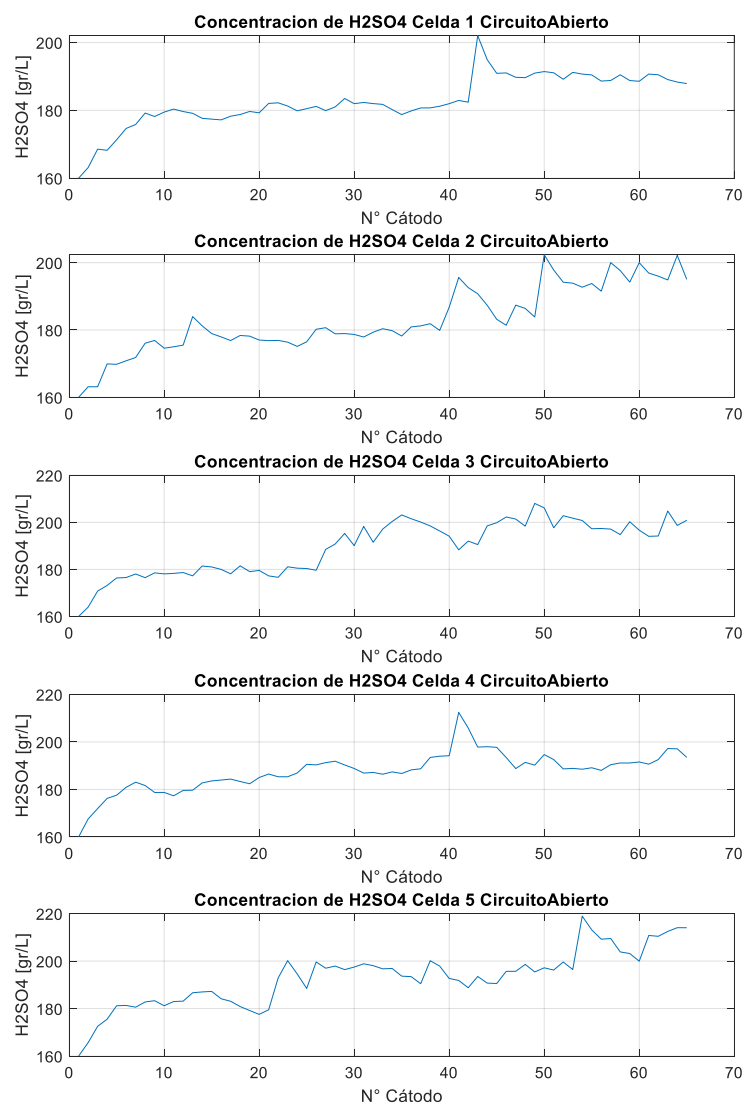


Fig 49: Concentración de H_2SO_4 de entrada para Celdas en Condiciones de Circuito Abierto

De las Fig. (48) y (49), se observa un aumento en las concentraciones de cobre y ácido sulfúrico, en ambos casos se representa un menor consumo provocando un aumento considerable en las concentraciones. Sin embargo, además de tener una mala deposición de cobre en el cátodo el aumento más perjudicial es la concentración de ácido sulfúrico, lo que provoca una alta acidez en el electrolito, generando una serie de complicaciones operacionales como, aumento la acidez de la neblina acida, elevados costos de mantención, disminución de vida útil de componentes (celda, ánodos...) e incrementar la dificultad de medir conductividad del electrolito.

10.3. Estimación de KPI'S

A continuación, se presentan gráficos donde se relaciona la dispersión de corriente como variable fija y como variables cambiantes consumo específico de energía, eficiencia de corriente y voltaje de celda [22].

La dispersión de corriente es el factor que genera más intercambio de energía, por lo que es la que más afecta a los indicadores de desempeño. Se detalla la diferencia entre la tecnología Walker y Optibar para barras interceldas, donde se observa que la tecnología Walker presenta un mayor consumo específico de energía y una menor eficiencia de corriente [22].

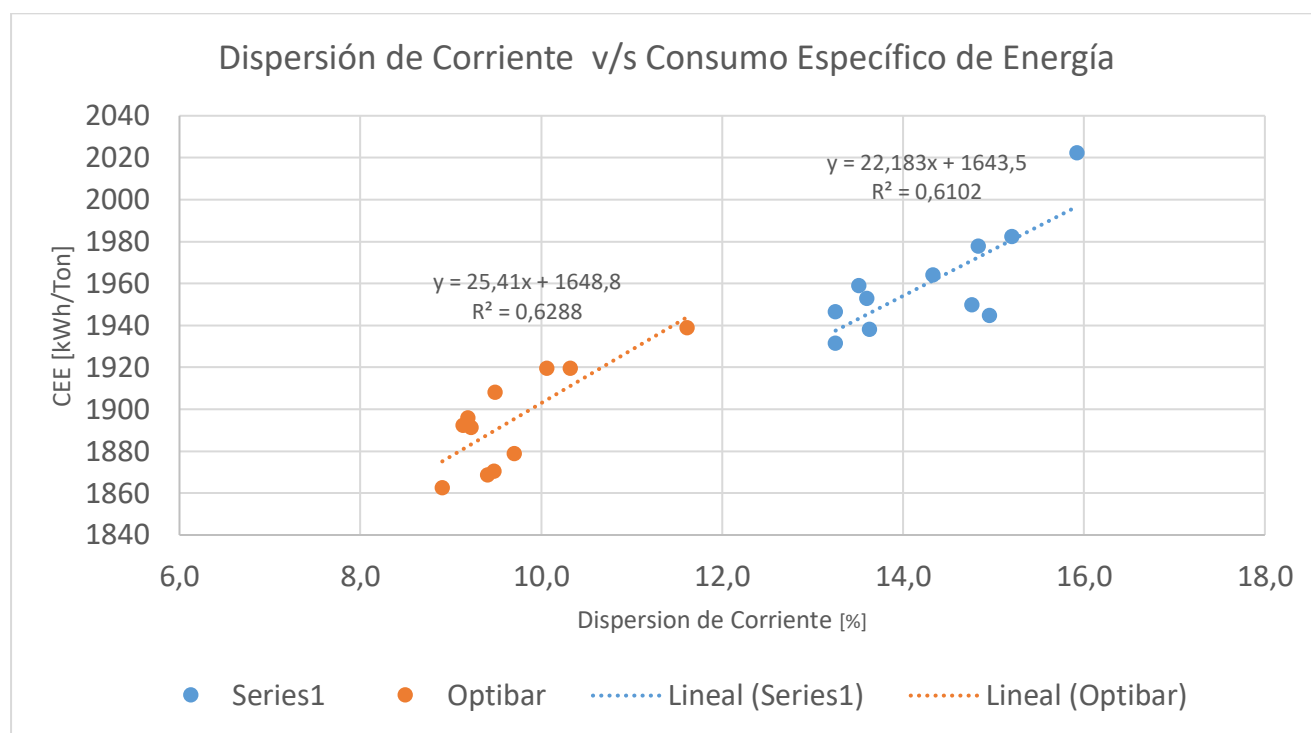


Fig 50: Correlación Dispersión de Corriente y Consumo Específico de Energía

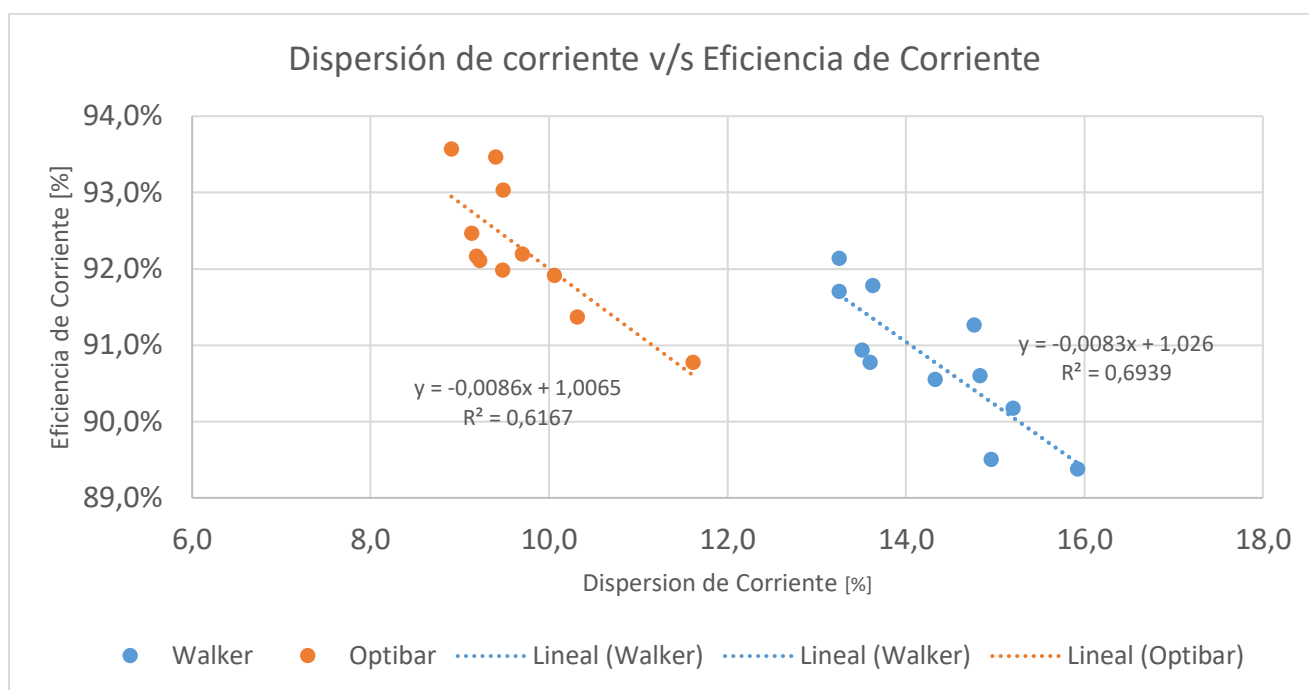


Fig 51: Correlación Dispersión de Corriente y Eficiencia de Corriente

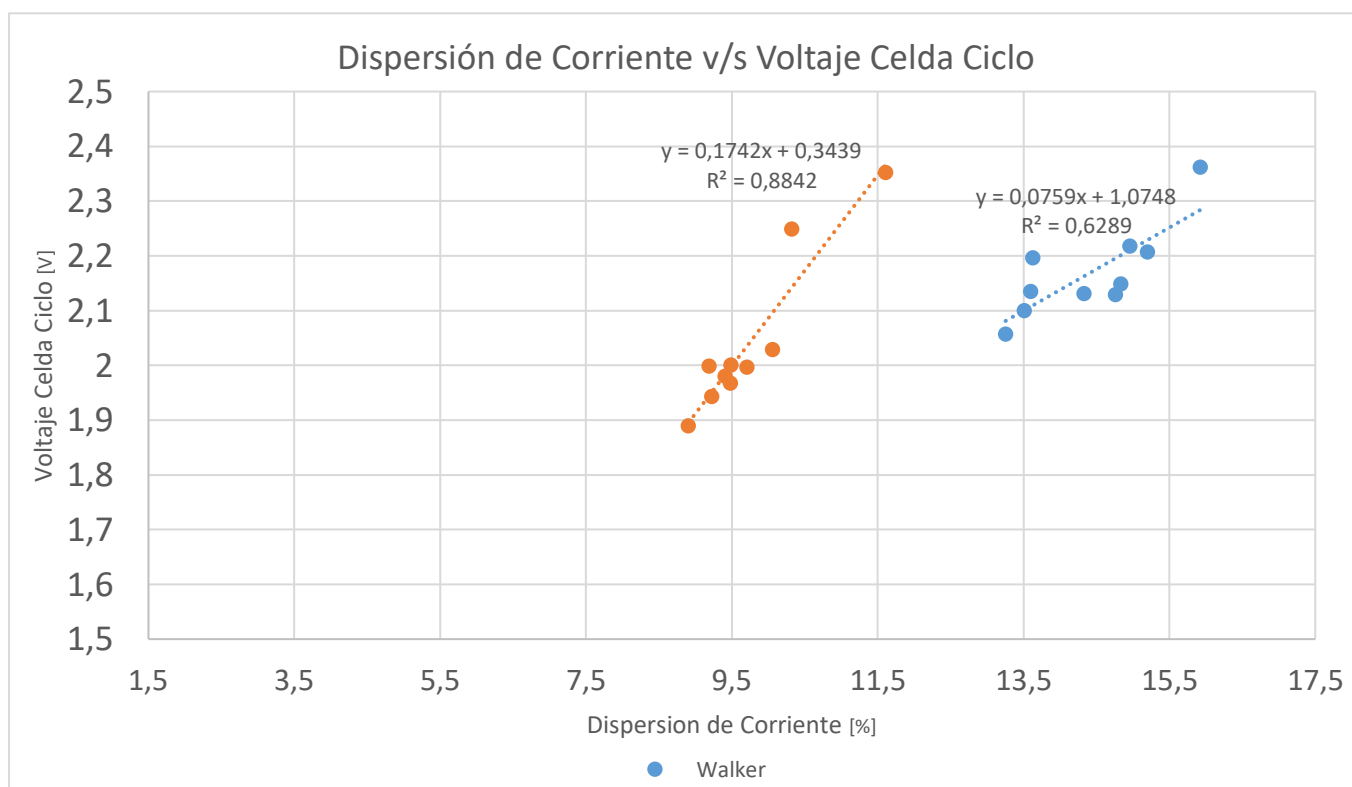


Fig 52: Correlación Dispersión de Corriente y Voltaje Celda Ciclo

De las Fig. (50), (51) y (52) se presentan las ecuaciones que representan la relación entre la dispersión de corriente y los indicadores claves de desempeño, se tiene un promedio de 60% de ajuste a los datos reales utilizados en el estudio.

Utilizando las ecuaciones mencionadas, se obtienen las Fig. (53), (54) y (55) donde se detalla el comportamiento de los KPI en las distintas condiciones operativas de las celdas.

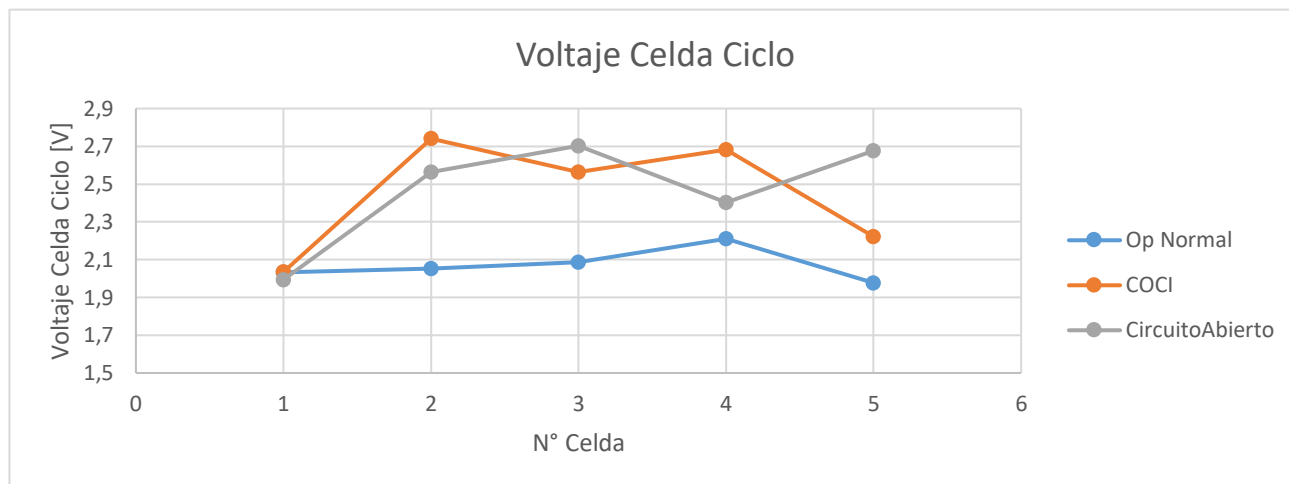


Fig 53: Comparativa de Voltaje Celda Ciclo en Distintas Condiciones Operativas

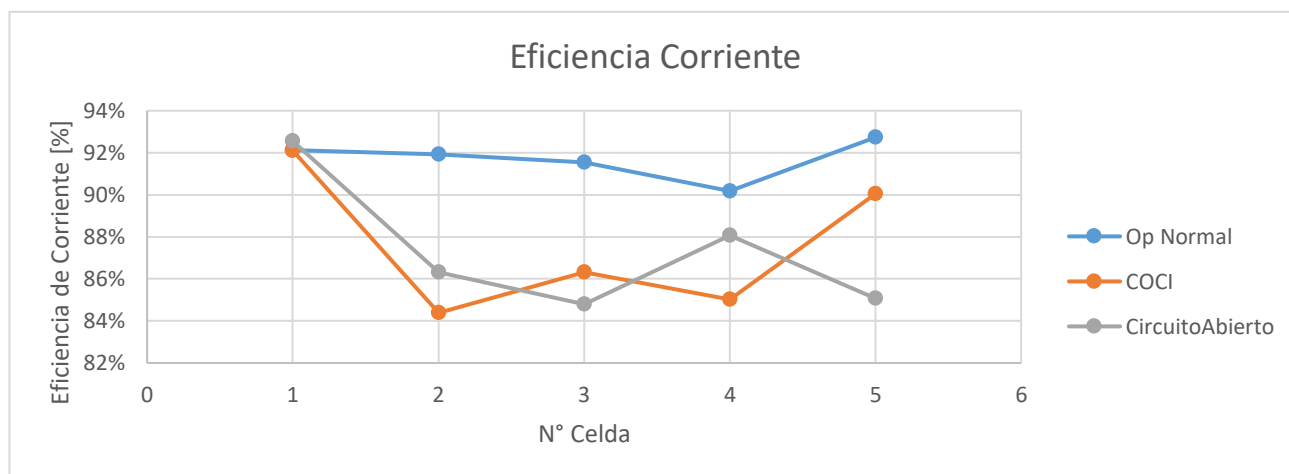


Fig 54: Comparativa de Eficiencia de Corriente en Distintas Condiciones Operativas

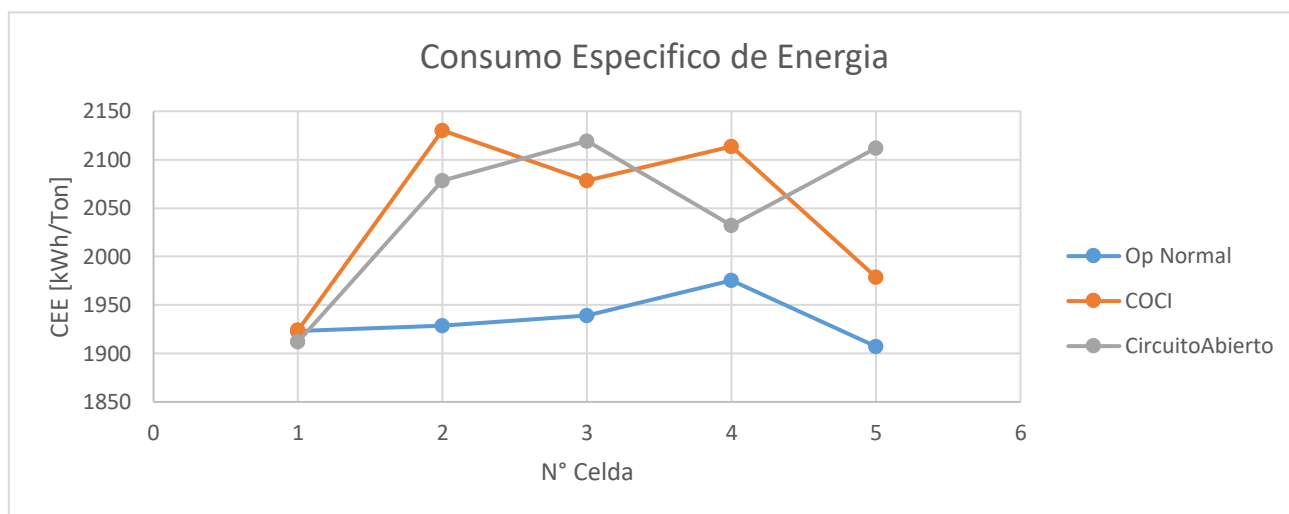


Fig 55:Comparativa de Consumo Especifico de Energia en Distintas Condiciones Operativas

De las Fig. (53), (54) y (55) se observa que el consumo especifico de energía es un parámetro que se relaciona directamente con la eficiencia del proceso. Un valor típico de CEE se sitúa alrededor de $2000 \left[\frac{kWh}{Ton} \right]$ [30].

Sin embargo, el valor de CEE varia significativamente dependiendo de las condiciones operativas en la que se encuentre la celda, cuando se tiene CortoCircuitos o Circuitos Abiertos se observa un aumento notable en el consumo especifico de energía. Estos escenarios generan una dispersión de corriente incontrolada lo que conlleva a un mayor gasto energético para mantener la estabilidad del proceso electroquímico.

Además, se demuestra que un menor voltaje de celda se relaciona con una mayor eficiencia y menor CEE, reduciendo el crecimiento de dendritas y la probabilidad de cortocircuitos. En las celdas con condiciones operativas anormales se obtienen los peores resultados tanto de eficiencia de corriente como de consumo especifico de energía.

10.4. Ajuste de Curvas

Las Fig. (32) y (33), corresponden a mediciones realizadas con sensores de conductividad con el electrolito proveniente de División Ventanas Codelco. Realizando ajustes de curvas para cada gráfico, se obtiene dos ecuaciones que describen el comportamiento de conductividad tanto para cobre y ácido sulfúrico.

Con los datos obtenidos de concentración para distintas condiciones operativas en la sección 10.2 se estimará el valor de conductividad para cada situación en estudio con el propósito de establecer como varia la conductividad al final de la celda en las distintas condiciones operativas.

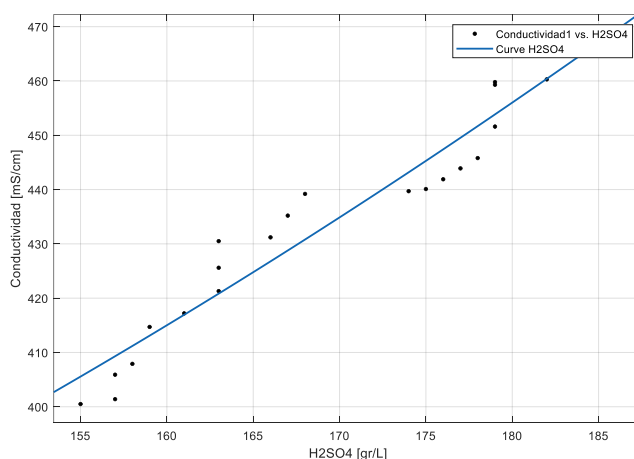


Fig 56: Ajuste de Curva para Conductividad vs Concentración H_2SO_4

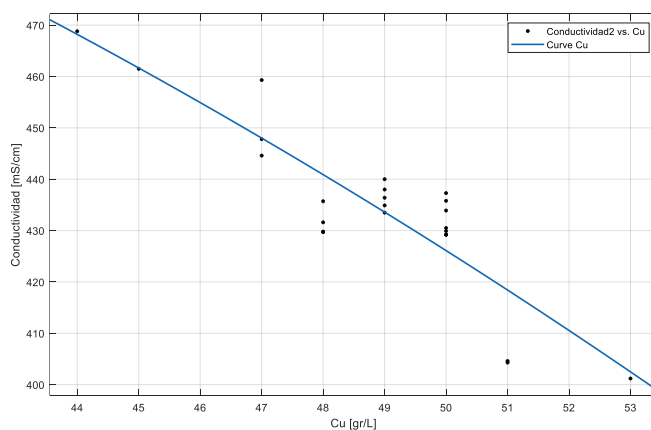


Fig 57: Ajuste de Curva para Conductividad vs Concentración de Cobre

Fit name	Data	SSE	R-square	Adj R-sq	RMSE
Curve Cu	Conductividad2 vs. Cu	1.2967e+03	0.7810	0.7710	7.6774
Curve H2SO4	Conductividad1 vs. H2SO4	567.6844	0.9399	0.9371	5.1993

Fig 58: Medidas Estadísticas Regresión

10.5. Conductividad en distintas celdas operativas

Con las ecuaciones obtenidas de la sección anterior, se obtienen estimaciones de conductividad en base a la concentración de cobre y ácido sulfúrico en cada celda. Esto con el fin de estudiar el comportamiento y como afecta la concentración a la conductividad en las distintas condiciones operativas.

- Condiciones Operacionales Normales

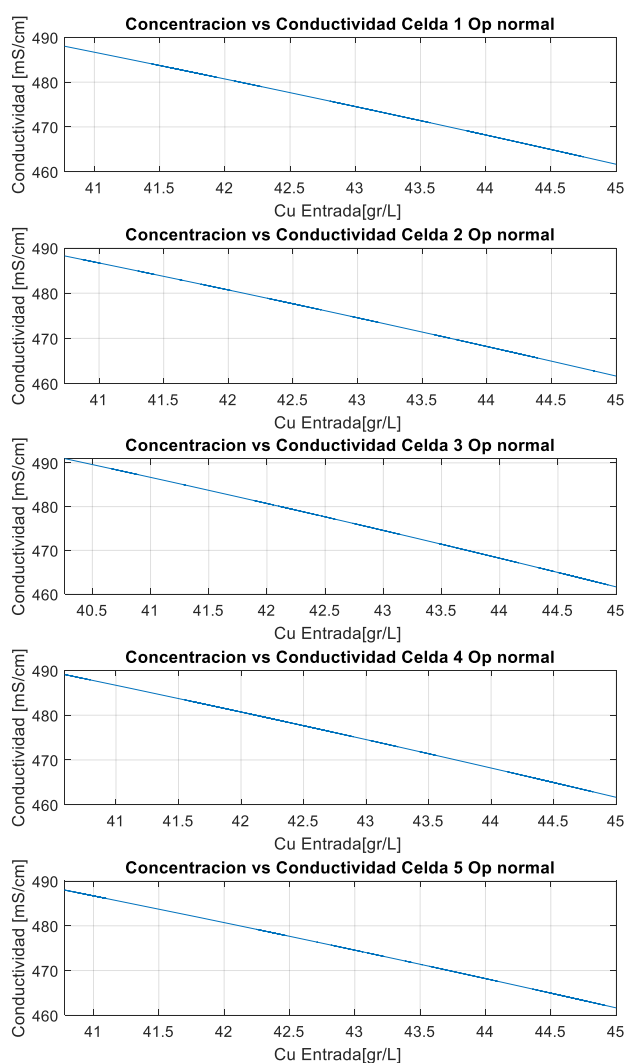


Fig 59: Comportamiento Concentración Cu vs Conductividad Celdas en Condiciones Normales

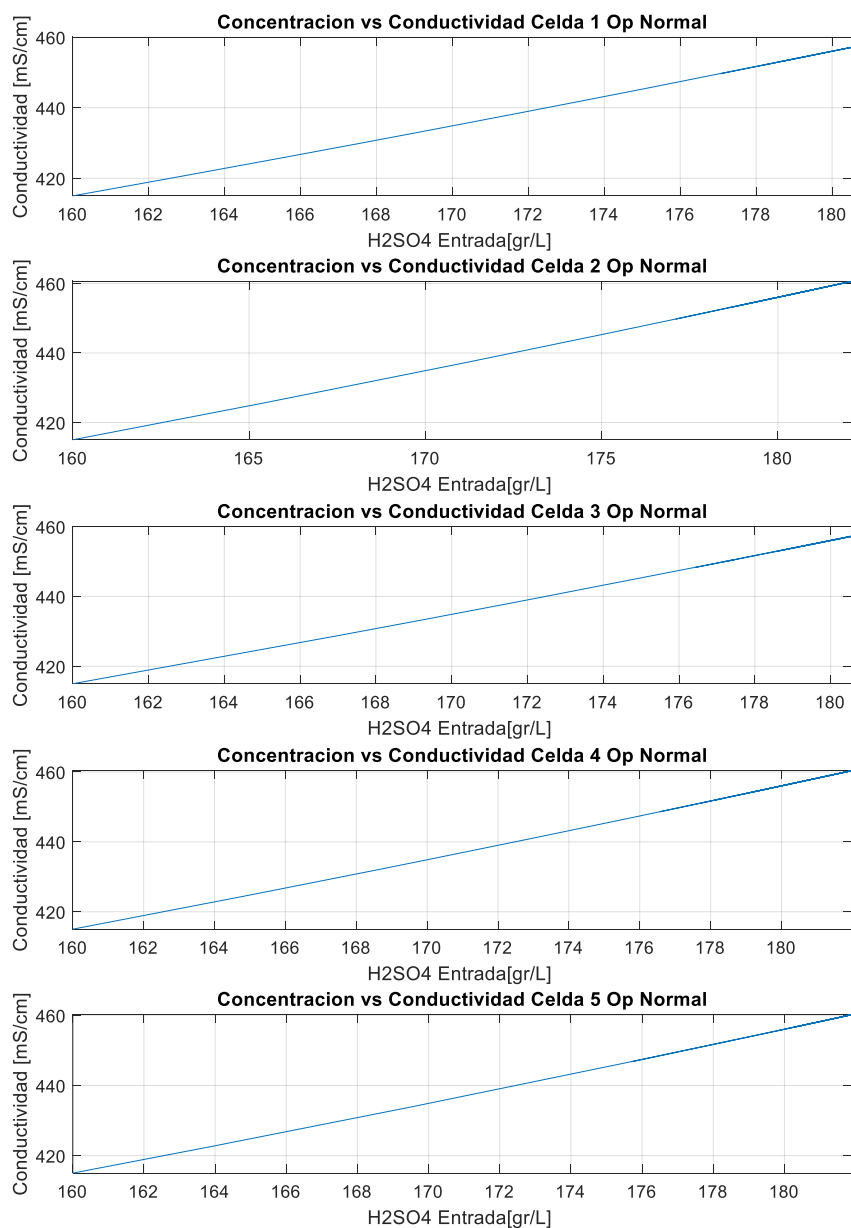


Fig 60: Comportamiento Concentración H_2SO_4 vs Conductividad Celdas en Condiciones Normales

- Condiciones Operaciones en CortoCircuito

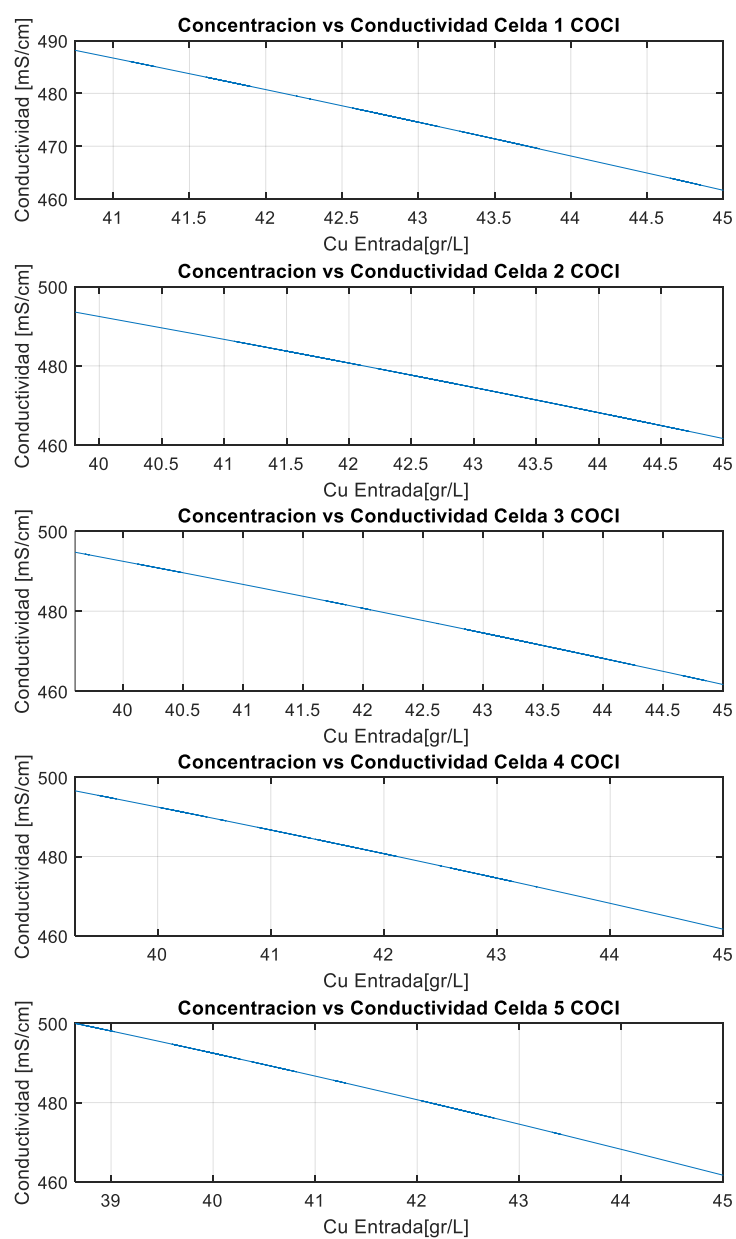


Fig 61: Comportamiento Concentración Cu vs Conductividad Celdas en Condiciones de CortoCircuito

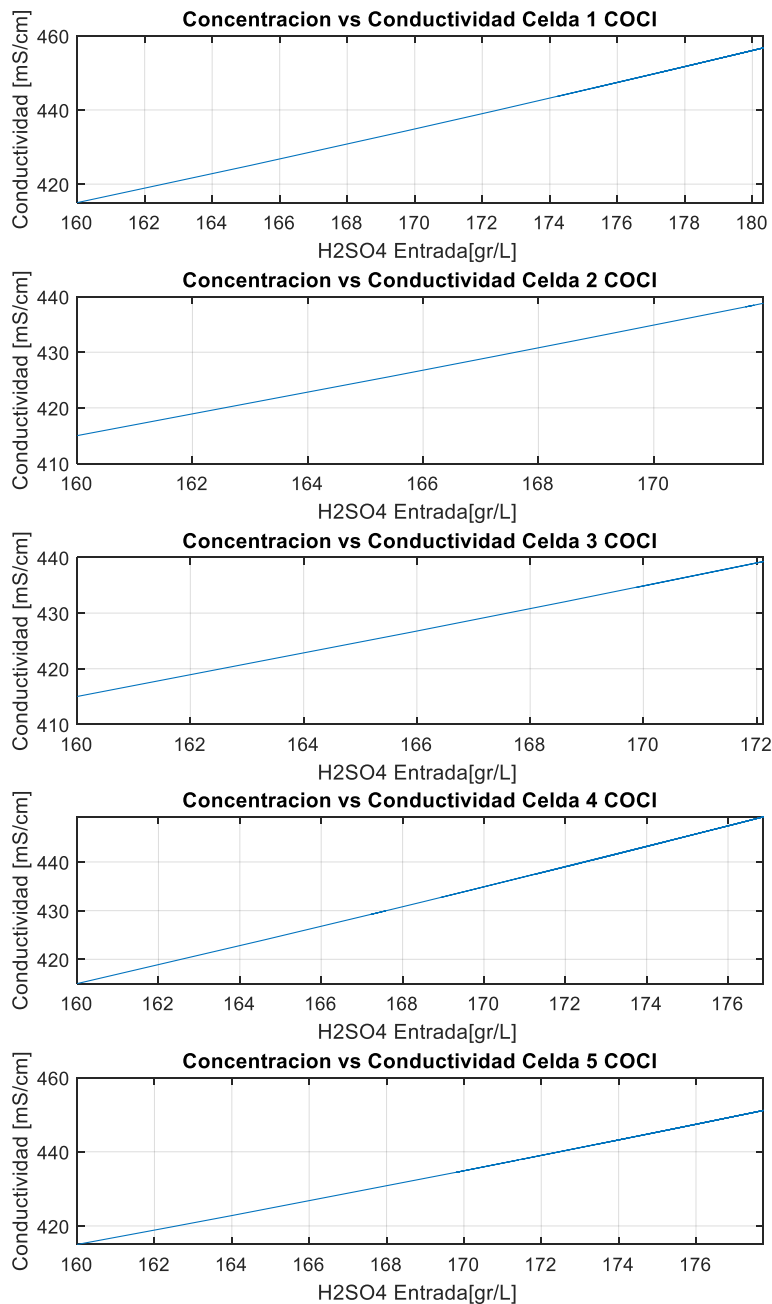


Fig 62: Comportamiento Concentración H_2SO_4 vs Conductividad Celdas en Condiciones de CortoCircuito

- Condiciones Operación en Circuito Abierto

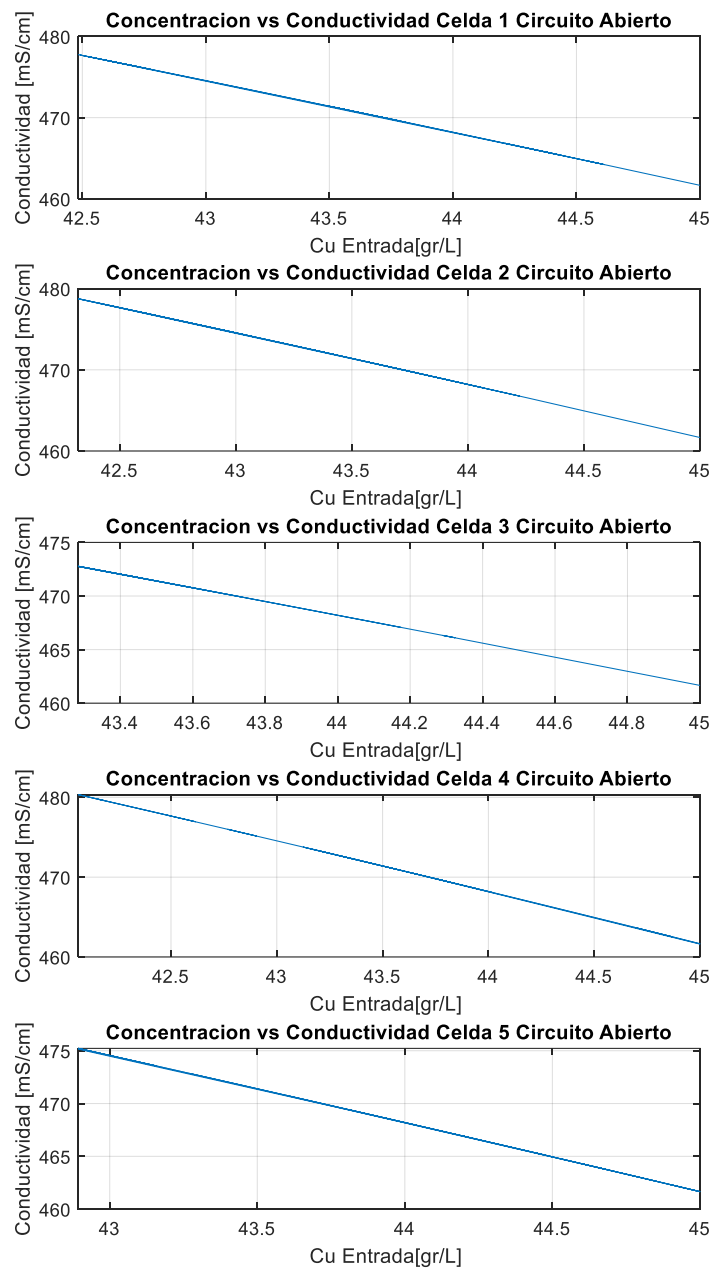


Fig 63: Comportamiento Concentración Cu vs Conductividad Celdas en Condiciones de Circuito Abierto

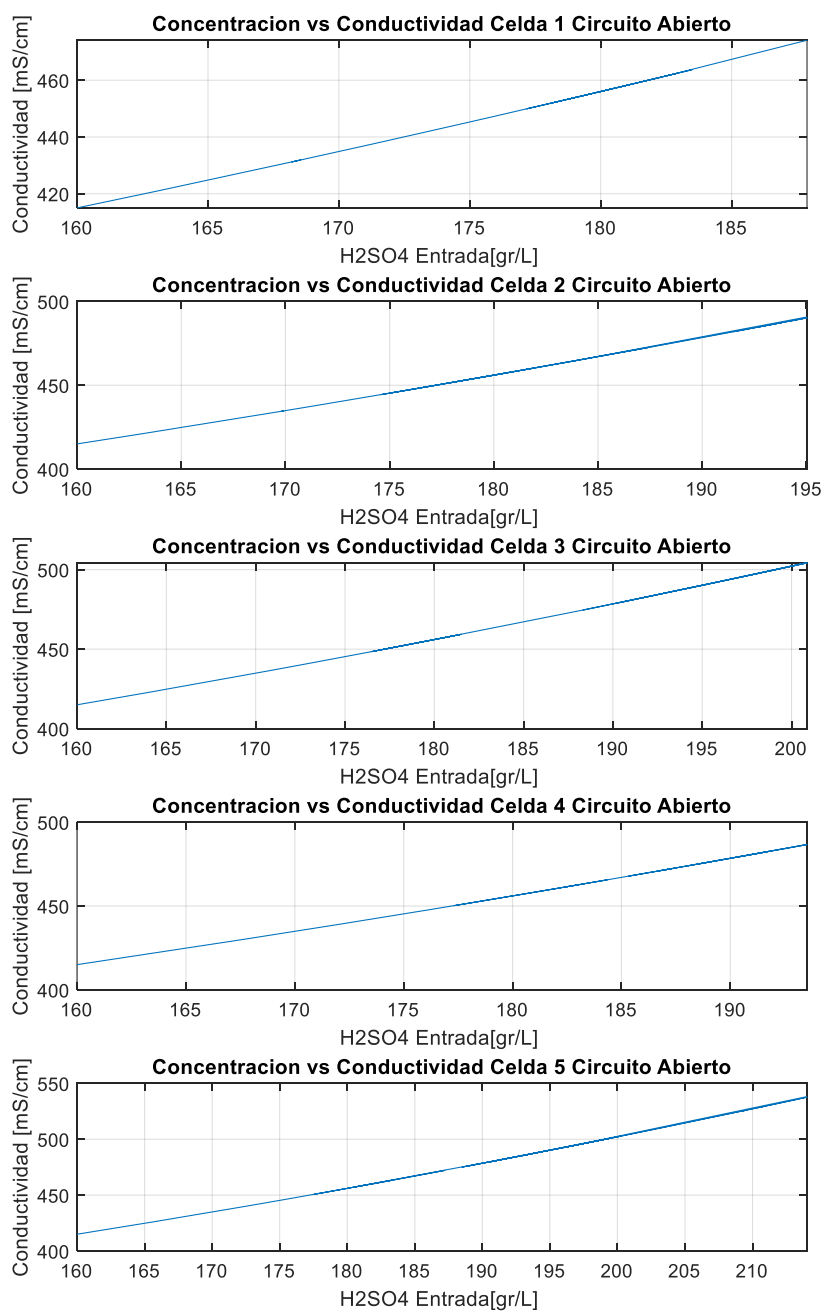


Fig 64: Comportamiento Concentración H_2SO_4 vs Conductividad Celdas en Condiciones de CortoCircuito

10.5.1 Análisis de Resultados

Para realizar un análisis sobre la conductividad en función de la concentración de cobre y ácido sulfúrico se elaboró la siguiente tabla resumen, donde se especifica los valores de concentración y conductividad al final de cada celda. Esta tabla permite examinar como las anomalías (cortocircuito y circuito abierto) afectan a las variables de estudio.

		Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5
Concentración de Entrada Cu [gr/L]	Concentración Inicial	45	45	45	45	45
	Concentración Final	40,772	40,734	40,262	40,589	40,779
Cu	Conductividad ultimo cátodo [mS/cm]	488,0259	488,2477	490,9770	489,0888	487,9829
Concentración de Entrada H ₂ SO ₄ [gr/L]	Concentración Inicial	160	160	160	160	160
	Concentración Final	180,5219	180,0992	180,561	181,9857	181,8954
H ₂ SO ₄	Conductividad ultimo cátodo [mS/cm]	457,1554	460,6181	457,2410	460,3679	460,1689

Tabla 3: Comparativa Concentración y Conductividad en Celdas con Condiciones Normales

		Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5
Concentración de Entrada Cu [gr/L]	Concentración Inicial	45	45	45	45	45
	Concentración Final	40,750	39,806	39,599	39,270	38,648
Cu	Conductividad ultimo cátodo [mS/cm]	488,1544	493,5760	494,7387	496,5753	499,9956
Concentración de Entrada H ₂ SO ₄ [gr/L]	Concentración Inicial	160	160	160	160	160
	Concentración Final	180,3281	171,9022	172,1201	176,8711	177,745
H ₂ SO ₄	Conductividad ultimo cátodo [mS/cm]	456,7322	438,7954	439,2478	449,2631	451,1367

Tabla 4: Comparativa Concentración y Conductividad en Celdas con Condiciones de CortoCircuito

		Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5
Concentración de Entrada Cu [gr/L]	Concentración Inicial	45	45	45	45	45
	Concentración Final	42,483	42,3205	43,283	42,061	42,8928
Cu	Conductividad ultimo cátodo [mS/cm]	477,7648	478,7629	472,7745	480,3464	475,2240
Concentración de Entrada H ₂ SO ₄ [gr/L]	Concentración Inicial	160	160	160	160	160
	Concentración Final	187,8787	195,0271	200,8671	193,5188	214,0348
H ₂ SO ₄	Conductividad ultimo cátodo [mS/cm]	473,5785	490,2008	504,2666	486,6390	537,5851

Tabla 5: Comparativa Concentración y Conductividad en Celdas con Condiciones de Circuito Abierto

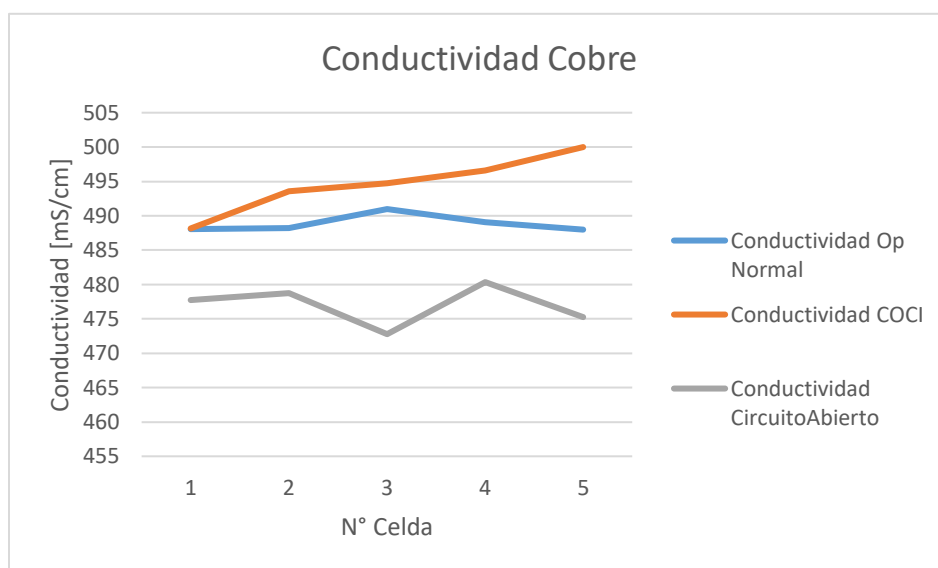


Fig 65: Comparativa Conductividad Cu en Distintas Condiciones Operativas

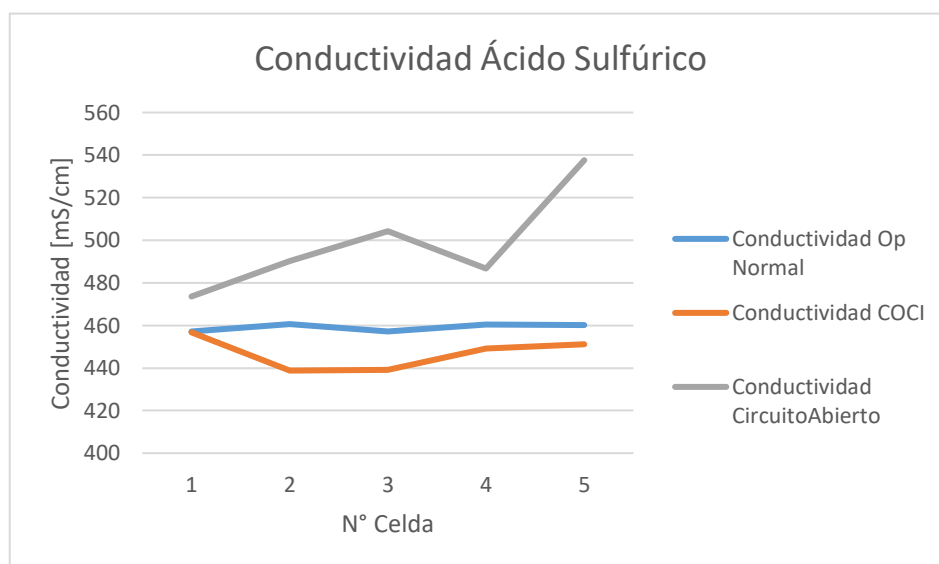


Fig 66: Comparativa Conductividad H_2SO_4 en Distintas Condiciones Operativas

Analizando el comportamiento de conductividad que se tiene al final de las celdas, se observa que la conductividad de cobre es mayor en condiciones de corto circuito y menor en condiciones de circuito abierto, esto debido a que una mayor concentración de cobre aumenta la viscosidad causando una disminución de las velocidades de las reacciones electroquímicas.

Por el contrario, al analizar el comportamiento de la conductividad del ácido sulfúrico, se tiene una mayor conductividad en condiciones de circuito abierto. Dado que el ácido sulfúrico es un ácido fuerte, una mayor concentración de este compuesto favorece la ionización y por consecuencia la conductividad, por lo que define el comportamiento de la conductividad del electrolito.

10.6. Clasificación de Condición Operativa

Se utilizará la aplicación disponible en Matlab “Classification Learner” para clasificar el comportamiento de la celda en función a la medición de conductividad al final de cada celda. Este enfoque nos permite anticipar y evaluar el comportamiento de la celda frente a distintas condiciones; normales, cortocircuito o circuito abierto.

Lograr obtener un modelo preliminar para predecir el comportamiento de la celda con solo medir la conductividad al final de ella, nos permite tomar decisiones para mantener la eficiencia y la estabilidad del proceso, asegurando un rendimiento optimo y una operación segura sin invadir en gran medida el proceso electroquímico.

Como se ha mencionado anteriormente, la concentración tiene gran relevancia en la conductividad, para el caso del cobre la conductividad aumenta al disminuir la concentración, y en caso del ácido sulfúrico la conductividad aumenta al aumentar la concentración. Considerando que los sensores de conductividad miden el parámetro de la solución en general, se utiliza la herramienta “media ponderada” para obtener una conductividad que represente el comportamiento de la solución, esta herramienta asigna un peso específico que refleja la importancia relativa de la concentración sobre la conductividad.

$$peso_{H_2SO_4} = \frac{Concentracion_{H_2SO_4}}{Concentracion_{H_2SO_4} + Concentracion_{Cu}} \quad (78)$$

$$peso_{Cu} = \frac{Concentracion_{Cu}}{Concentracion_{H_2SO_4} + Concentracion_{Cu}} \quad (79)$$

$$Conductividad\ Ponderada = (peso_{H_2SO_4} * Conductividad_{H_2SO_4}) + (peso_{Cu} * Conductividad_{Cu}) \quad (80)$$

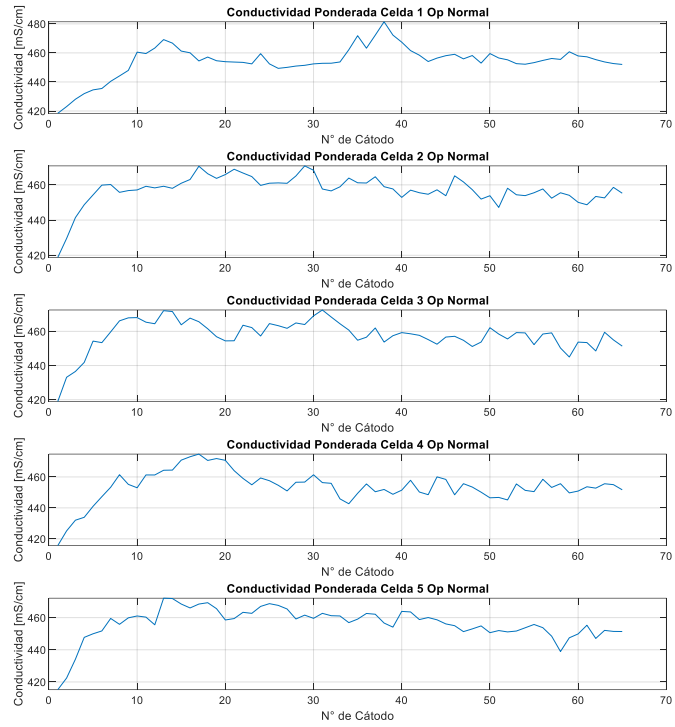


Fig 67: Conductividad Ponderada Celda en Condiciones Normales

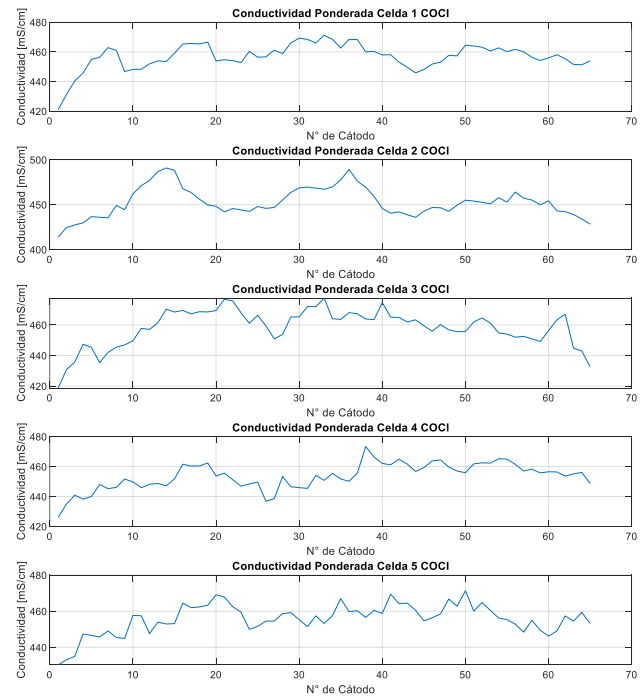


Fig 68: Conductividad Ponderada Celda en Condiciones de Corto Circuito

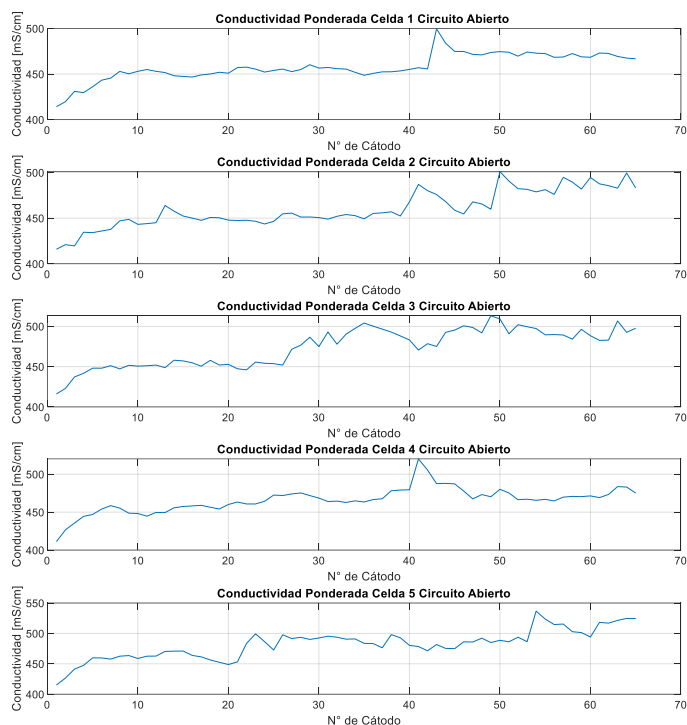


Fig 69: Conductividad Ponderada Celda en Condiciones de Circuito Abierto

De las Fig. (67), (68) y (69) se afirma que el ácido sulfúrico al ser un ácido fuerte desempeña un papel predominante en la determinación del comportamiento de la conductividad en la solución

El ácido sulfúrico debido a su naturaleza como ácido fuerte influye significativamente en la conductividad de la solución. De las Fig. (60), (62) y (64) se muestra que a medida que aumenta la concentración de ácido sulfúrico, se observa un aumento en la conductividad, lo que indica una relación directa entre estas dos variables. Esto se conecta con la definición de ácidos fuerte, ya que proporcionan una mayor cantidad de iones en la solución, lo que facilita la conducción de corriente eléctrica.

Además, las condiciones operativas de cada celda influyen notablemente en la conductividad. En un corto circuito donde existe un camino de baja resistencia, la conductividad del cobre es mayor, mientras que en un circuito abierto donde hay una disminución de flujo significativo de corriente la conductividad de ácido sulfúrico es mayor.

10.6.1 Desarrollo Modelo

En las secciones anteriores se comprobó que existe relación directa entre la concentración y conductividad, las cuales se ven afectada antes condiciones de corto circuito y circuito abierto. El objetivo de desarrollar este modelo de predicción es saber en qué condición operativa se encuentra la celda con solo medir la conductividad al final de ella.

Se considero un valor en la validación cruzada de $k = 5$, lo que implica que el conjunto de datos se divide en 5 subconjuntos. El modelo se entrena en $k - 1$ subconjuntos y se valida en el conjunto restante. Este proceso se repite k veces, con cada subconjunto utilizado exactamente una vez como datos de validación. Los resultados se promedian para obtener una estimación más robusta del rendimiento del modelo.

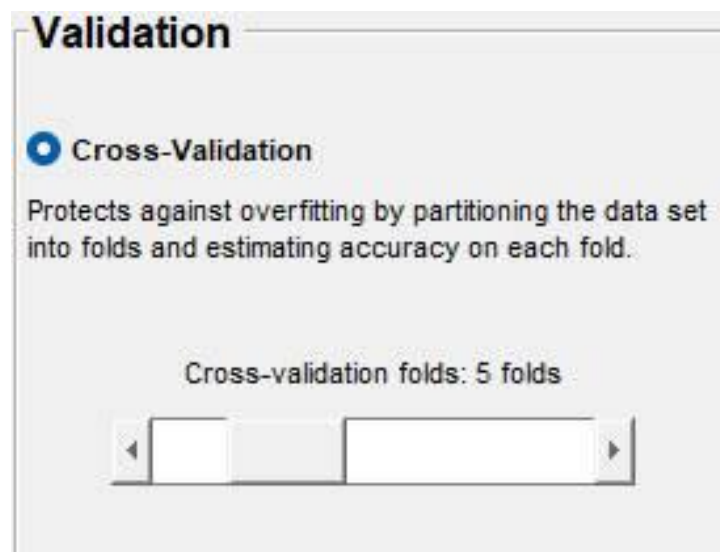


Fig 70: Validacion Cruzada

A continuación, se presenta, los datos utilizados para el modelo de clasificación, en total 15 mediciones de 5 celdas para cada condición operativa. Se detalla como la conductividad aumenta en condiciones de circuito abierto y como disminuye en condiciones de cortocircuito.

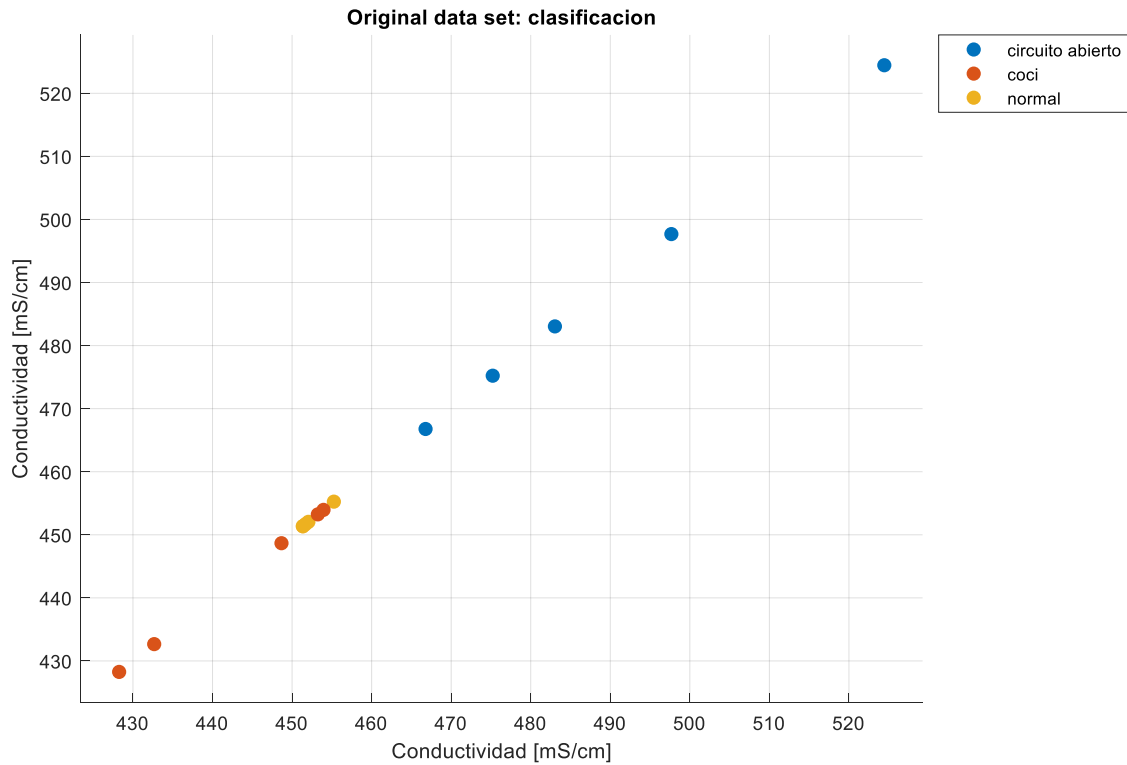


Fig 71: Set de Conductividades Medidas al Final de Cada Celda

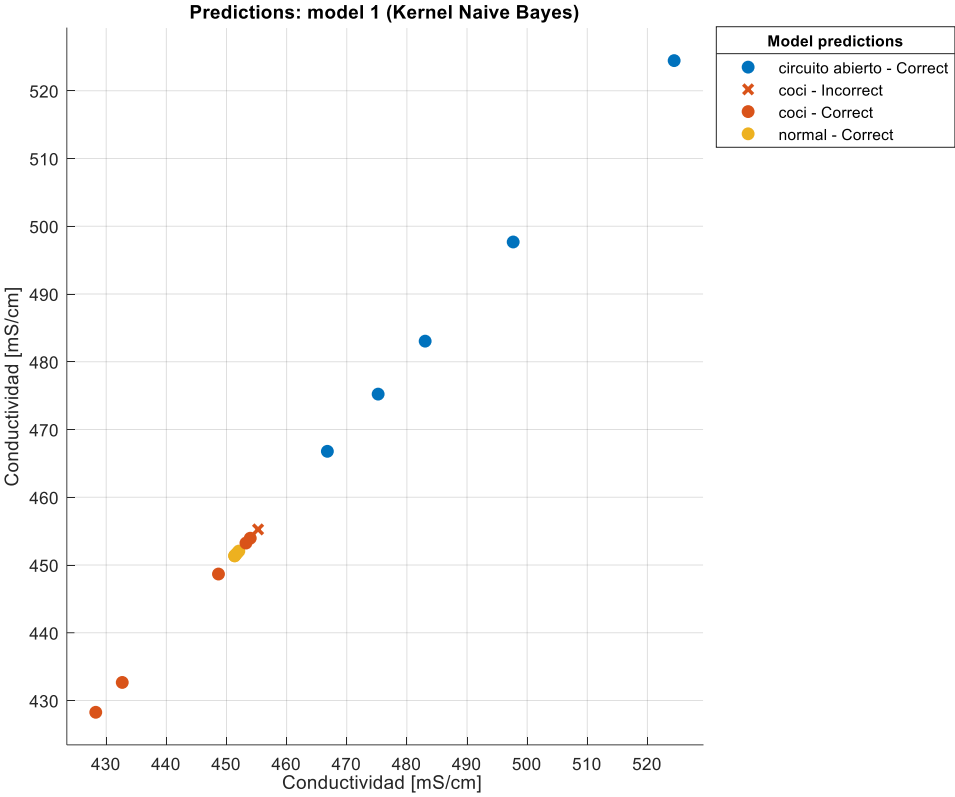


Fig 72: Predicción Modelo de Clasificación

Model 1: Trained

Results

Accuracy	93.3%
Total misclassification cost	1
Prediction speed	~110 obs/sec
Training time	8.2529 sec

Fig 73: Rendimiento Modelo de Clasificación

Model 1 (Kernel Naive Bayes)

True Class	circuito abierto	5		
	coci		5	
	normal		1	4
		circuito abierto	coci	normal
		Predicted Class		

Fig 74: Matriz de Confusión

De la Fig. (73), se presenta el rendimiento que tiene el modelo con el algoritmo escogido alcanzando un valor de 93,3% de exactitud en la clasificación de los datos de conductividad frente a las distintas clases (condiciones operativas).

De la Fig. (72) y (74) se desprende que el modelo es capaz de predecir en su totalidad las condiciones de circuito abierto y cortocircuito, en el caso de condiciones normales es capaz de predecir 4/5 celdas, siendo la celda n°1 la que no logra categorizar de forma correcta, debido a que tiene un valor conductividad muy semejante a la celda n°1 de cortocircuito. Esta semejanza se debe a la posición del cortocircuito, en las Fig. (42) y (45) se detalla que el valor de concentración al final de la celda es bastante similar en ambas condiciones, lo que se traduce en que al tener un cortocircuito al comienzo de la celda la concentración y por ende la conductividad al final de la celda no se ve muy afectada.

Capítulo 11. Conclusiones

11.1. Sumario

En el presente informe de habilitación profesional, se realizó una revisión detallada sobre el proceso de electroobtención de cátodos de cobre para posteriormente profundizar en las físicas involucradas en el proceso electroquímico.

Por otro lado, se desarrolló un modelo de dinámica de fluidos computacional (CFD) utilizando el método de elementos finitos (FEM) a través del software Comsol Multiphysics permitiendo abordar todos los fenómenos físicos presentes en el proceso de electroobtención. Uno de los limitadores enfrentados fueron los recursos de hardware disponibles, resultando ser cruciales para el tiempo de simulación y a la convergencia del modelo.

Además, se revisó la literatura sobre sensores de conductividad para ambientes corrosivos, esenciales para mediciones en terreno sin intervenir en gran medida al proceso electroquímico.

11.2. Conclusiones

La revisión de la literatura con respecto al comportamiento de la concentración de cobre y ácido sulfúrico se lograron validar en las simulaciones, en donde se apreció que en condiciones operativas normales se tuvo un consumo de cobre alrededor de 5[gr/L], manteniendo una concentración estable de ácido sulfúrico de 180[gr/L] evitando una elevada acidez del electrolito lo que provoca un aumento en gastos de mantenimiento, como también causar un mayor peligro para los operadores en terreno en temas de salud.

Evaluando condiciones operativas anormales, como cortocircuitos y circuitos abiertos, se evidenció como la fluctuación de densidad de corriente fuera de los parámetros normales afectan notablemente la deposición de cobre en el cátodo y a la liberación de oxígeno, como también a la concentración de salida y por ende a la conductividad presente en la celda. Estos problemas causados por la variación de los parámetros mencionados se ven reflejados en los indicadores claves de desempeño, presentando una eficiencia de corriente de 90-92% para condiciones normales, 84-86%

para condiciones de cortocircuito y 86-88% para condiciones de circuito abierto, estos parámetros se relacionan directamente con el consumo específico de energía del proceso, demostrando que una mayor eficiencia de corriente se relaciona con un bajo CEE (1900-1950 kWh/Ton).

Además de establecer como afecta las anomalías a la conductividad del electrolito, se desarrolló un modelo preliminar de clasificación, con el fin de predecir en que condición operativa se encuentra la celda electroquímica con solo medir la conductividad al final de esta. Este podría ser útil para la toma de decisiones antes que las condiciones de la celda lleguen a un punto crítico o fuera de parámetros óptimos, permitiendo una intervención oportuna para mantener la eficiencia y seguridad del proceso.

11.3. Trabajos Futuros

Entre los trabajos futuros presentes en este proyecto de habilitación profesional, se destacan:

- Optimizar la cantidad de modelos necesarios para llevar a cabo la simulación, consolidar los modelos en uno único que considere tanto el ánodo y cátodo como geometrías completas. Esto elimina la necesidad de exportar variables a otro archivo de simulación, mejorando la eficiencia al momento de simular las distintas condiciones operativas.
- Desarrollar un modelo dependiente del tiempo para lograr evaluar cómo se van depositando las partículas de cobre en el cátodo, como también ver la evolución de los remolinos causados por la liberación de oxígeno en la reacción química del ánodo. Para llevar a cabo lo expuesto es necesario tener mayores recursos en hardware.
- Implementar un modelo de predicción a través de redes neuronales que represente en mayor medida el comportamiento de la celda electroquímica, para esto es necesario aumentar la base de datos para tener una mayor cantidad de inputs al momento de entrenar el modelo.
- Evaluar las mediciones de densidad de corriente de las barras interceldas con tecnología Optibar, para su posterior comparación en temas de KPI con la tecnología Walker.

Referencias

- [1] (ETSEIB), E. T. (s.f.). *Memoria Simulacion Dinamica de Fluidos Computacionales Comsol Multiphysics*. Barcelona.
- [2] 5.4, C. (s.f.). *Referense Manual*.
- [3] 5.4, C. V. (s.f.). *Corrosion Module COMSOL*.
- [4] ABB. (s.f.). *TB404 Toroidal Conductivity Sensors - Data Sheet*.
- [5] Arancibia, O. A. (2018). *ANÁLISIS TÉCNICO Y ECONÓMICO DEL MEJORAMIENTO DE DESEMPEÑO Y MANTENIBILIDAD DEL SISTEMA HIDRAULICO DE PISCINAS DE LIXIVIACION AREA HUMEDA, COMPAÑIA MINERA ZALVIAR*. Valparaíso : Univeridad Tecnica Federico Santa Maria.
- [6] Azpitarte, O. (2003). *Analisis del Modelo de Dos Fluidos En Flujo Bifasico Totalmente Desarrollado*. Argentina: Instituto Balseiro.
- [7] Boitano, R. R. (2006). *Curso de Capacitacion Operacion de Plantas de Electro Obtencion*. Departamento de Ingenieria Quimica Universidad de Santiago de Chile.
- [8] Carbonell, E. N.-E.-R. (2017). *Una Introduccion al Analisis por Elementos Finitos: Aplicaciones y Ejemplos*.
- [9] COMSOL. (Version 6.2). *CFD Module User's Guide*.
- [10] Cuba, C. B. (2016). *Electroobtencion de Cobre Empleando el Metodo Electrodialitico Reactivo*. Huancayo - Perú.
- [11] D.Landolt, M. M.-C.-C. (1987). Secondary Current Distribution in a Hull Cell.
- [12] Flores, N. I. (2017). *Analisis Multivariable de Generacion de Cortocircuitos y Evaluacion Preliminar de Tecnologia MAT para su Deteccion Temprana, Codelco Division Chuquicamata*. Concepcion: Universidad de Concepcion.
- [13] Guerrero, M. M. (2015). *INCIDENCIA DE SOLUCIONES DE ELECTROWINNING SOBRE EL COMPORTAMIENTO DEL PAR DE IMPUREZAS As-Sb EN EL PROCESO DE ELECTRO REFINACIÓN CODELCO DIVISIÓN VENTANAS*. Valparaíso.
- [14] J., M. E.-M.-K.-W. (2011). *Extractive Metallurgy of Copper 5ta edition*. The Boulevard, Langford Lane, Kidlington, Oxford OX5 1GB, UK: Elsevier.
- [15] Jiangtao Ren, S. D. (2009). *Naive Bayes Classification of Uncertain Data*. Hong Kong: Department of Computer Science, The University of Hong Kong.

- [16] Lourakis, M. I. (2005). *Technical Report, Institute of Computer Science, Foundation for Research and Tecnolohy - Hellas*. Obtenido de <https://users.ics.forth.gr/~lourakis/levmar/levmar.pdf>
- [17] Melo, D. A. (2018). *Analisis de Estrategia para la Separacion y Caracterizacion de Flujos Multifase*. Boca del Río, Veracruz , México.
- [18] Muñoz, J. A. (2016). *Mitigación y Detección de Anomalías en Sistemas de Distribución de Corrientes en Hidrometalurgia de Cobre*. Concepción: Universidad de Concepcion .
- [19] Mussallum, A. B. (2017). *NAÏVE BAYES CLASSIFICATION USING KERNEL*. Kingdom of Saudi Arabia: University of Dammam, Dammam.
- [20] O.Tingleff, K. M.-H. (2004). *Technical Report. Informatics and Mathematical Modeling, Technical University*. Obtenido de <https://www2.imm.dtu.dk/pubdb/edoc/imm3215.pdf>
- [21] Richmond, G. (2019). *Modelos de Turbulencia Introductorio*. Costa Rica: Instituto Tecnologico de Costa Rica.
- [22] Santibañez, S. F. (2022). *Analisis de Datos Operacionales de Grupos de Celdas de EW & Desarrollo de Modelos de Prediccion de Perfomance*. Concepcion.
- [23] Sevilla, E. J. (2019). *Simulacion Avanzada de Flujo Turbulento en Turbomaquinas mediante el Metodo de Elementos Finitos*. Zaragoza: Escuela de Ingenier'ia y Arquitectura de la Universidad de Zaragoza (EINA).
- [24] Torres, M. C.-J. (s.f.). *Modelamiento Experimental y en CFD de la Velocidad de Deriva en Flujos Bifasicos aires/No-Newtoniano tipo tapon a travces de tuberias inclinadas y horizontales*.
- [25] Valenzuela, C. A. (2015). *Estudio y Caracterizacion de Anodos de Litio Metalico*. Santiago de Chile: Universdiad de Chile.
- [26] D.Landolt, M. M.-C.-C. (1987). *Secondary Current Distribution in a Hull Cell*.
- [27] Eduardo Wiechmann, A. M. (2015). *3D FEM Thermal and Electrical Analysis of Copper Electroqining Intercell Bars*. Concepción.
- [28] Pablo Aqueveque, E. W. (2013). *Measurable Variables in Copper Electrowinning and their Relevance to Predict Process Performance*. Concepción.
- [29] Eduardo Wiechmann, A. M.-N. (2011). *Reducing Specific Energy to Shrink the Carbon Footprint in a Copper Electrowinning Facility*. IEEE
- [30] Eduardo Wiechmann, A. M. (2010). *Improving Productivity and Energy Efficiency in Copper Electrowinning Plants*. IEEE.