

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DE VALPARAÍSO
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL QUÍMICO

**INCIDENCIA DE SOLUCIONES DE
ELECTROWINNING SOBRE EL
COMPORTAMIENTO DEL PAR DE IMPUREZAS
As-Sb EN EL PROCESO DE ELECTRO
REFINACIÓN CODELCO DIVISIÓN VENTANAS**

Melissa Martínez Guerrero

Profesores Guías:
Robinson Constanzo Rojas
Horacio Aros Meneses

2015

*“A veces sentimos que lo que hacemos es tan solo una gota en el mar,
pero el mar sería menos si le faltara una gota”.*

Teresa de Calcuta

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Agradezco la confianza y el apoyo incondicional brindado por toda mi familia, mis papas David y Verónica, mi hermano Hernán, mis tíos Raquel y Orlando, mi primo Luis y mis abuelos que sin duda alguna en el trayecto de mi vida me han demostrado su amor, corrigiendo mis faltas y celebrando mis triunfos y alegrías.

De forma paralela, agradecer a las personas que colaboraron conmigo en División Ventanas en forma directa un cordial saludo y agradecimiento a Nelson Cornejo, Cristian Cortés, Miguel Vega, Marcelo García, David Ruiz y todos aquellos que de una u otra forma participaron de este proyecto.

Por último un beso al cielo a los que ya no están físicamente con nosotros, “tata Tito” y “abuelita Irma” que desde el cielo guían mis pasos y estoy segura de que están orgullosos de este logro.



Me gustaría agradecer sinceramente a mis docentes guías los señores Horacio Aros y Robinson Constanzo, sus conocimientos, sus orientaciones, su manera de trabajar, su paciencia y motivación han sido fundamentales, han sido capaces de ganarse mi lealtad y admiración, así como sentirme en deuda con ellos por todo lo recibido durante este periodo.

Un verdadero amigo es alguien que te conoce tal como eres, comprende dónde has estado, te acompaña en tus logros y tus fracasos, celebra tus alegrías, comparte tu dolor y jamás te juzga por tus errores, estos años no hubiesen sido lo mismos sin ustedes Elio y Natalia, tantas noches sin dormir, tanta zumba nocturna y comida rica hicieron de este proceso uno inolvidable y a ti Daniela que llegaste a alegrar mi vida con tu energía y power eres la amiga ideal, a ti te queda un largo camino por recorrer, pero confié en tí y sé que llegarás muy lejos si te lo propones.

RESUMEN

El presente escrito pretende plasmar el estudio teórico, técnico y termodinámico de la influencia que puede llegar a tener el retornar electrolito de electrowinning sobre el electrolito comercial en el comportamiento de las principales impurezas presentes en el proceso de electro refinación como lo son el par arsénico-antimonio.

En el estudio del comportamiento de estos elementos de refinería se realizó una recopilación bibliográfica que permitió establecer las especies estables y predominantes para este par de impurezas en el electrolito, barro anódico, sólidos en suspensión y acreciones formadas. Luego a partir de esta información se contrastó con las condiciones de operación de la refinería. Proponiendo para ello la construcción de diagramas de Eh-pH para cada elemento presente en el electrolito comercial con la finalidad de visualizar la o las especies predominantes en el electrolito y ver sus posibles interacciones con otras. Según resultados de especiación a electrolito, el arsénico y el antimonio pueden coexistir en sus especies trivalente y pentavalentes en el electrolito, donde el estado predominante para Refinería Ventanas sería el As^{+5} y el Sb^{+5} especies que se encontrarían sobre el 85% por sobre el total.

Por otra parte y de manera experimental se realizaron combinaciones de electrolito, tanto en el circuito comercial como en el circuito de láminas iniciales con electrolito de electrowinning. En ambos casos el porcentaje de mezclado real no supera el 10% por lo que los diagramas de Pourbaix no se vieron modificados, ya que no hubo un aumento del potencial rédox. Para que predominaran otras especies debiese existir un 30-35% de electrolito de electrowinning mezclado. Por lo que el electrolito de electrowinning sólo debiese ser considerado como un ente que permite equilibrar el contenido de cobre.

Además, se analizaron tendencias de concentración de este par de impurezas tanto en cátodos, ánodos y nodulación, para los 3 grupos comerciales que tuvieron 2 a 3 celdas de electrowinning. Dando a conocer que la nodulación dispersa tanto en el lado parcial como en el total no sufrió ninguna modificación significativa desde el momento que estas celdas fueron transformadas nuevamente en comerciales. De igual forma de las 45 muestras de cátodos las concentraciones siguen una tendencia uniforme y lineal. Por último se realizaron seguimientos en el valor del Potencial Rédox para electrolito destacando la relación de 2,5 veces más oxidante el electrolito de electrowinning que el comercial.

INDICE DE CONTENIDOS

CAPITULO I.....	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1- INTRODUCCIÓN	2
1.2- PROBLEMÁTICA.....	3
1.3- HIPÓTESIS.....	3
1.4- OBJETIVOS	4
1.4.1- Objetivo General.....	4
1.4.2- Objetivos Específicos.....	4
CAPITULO II	5
DESCRIPCIÓN DE LAS ÁREAS DE REFINERÍA DIVISIÓN VENTANAS	5
2.1- Antecedentes de la división.....	6
2.1.1- Ubicación geográfica	6
2.1.2- Evolución histórica de Refinería División Ventanas	6
2.2- Secciones del proceso de electro refinación de Cu	7
2.2.1- Área de procesos de Refinería Ventanas.....	8
2.2.1.1- Zona de despegue de láminas iniciales	8
2.2.1.2- Máquina fabricadora de cátodos iniciales (MFCI).....	9
2.2.2- Nave electrolítica y planta de tratamiento de barro anódico (PTBA)	10
2.2.2.1- Celdas electrolíticas	11
2.2.2.2- Estanques de circulación, estanques elevados y estanques de almacenamiento	12
2.2.2.3- Estanques de decantación y filtros de sólidos	12
2.2.2.4- Circuito eléctrico.....	13
2.2.2.5- Características del circuito hidráulico	13
2.2.3- Productos Intermedios.....	15
2.2.4- Productos finales	16
2.3- Índices operacionales	17
CAPITULO III.....	18
DESCRIPCIÓN DE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS EN REFINERÍA ELECTROLÍTICA DE VENTANAS	18
3.1- Proceso de electro refinación de Cu.....	19
3.1.1- Láminas y cátodos iniciales	20
3.1.2- Características de ánodos de cobre utilizados en ER	22
3.1.3- Características del electrolito de ER de Refinería Ventanas.....	25

3.1.3.1-	Composición química del electrolito.....	25
3.1.3.2-	Temperatura del electrolito	26
3.1.3.3-	Circulación del electrolito dentro de la celda.....	27
3.1.3.4-	Aditivos utilizados en el proceso de ER de Cu	28
3.1.4-	Características del cátodo comercial de Refinería Ventanas.....	30
3.1.4.1-	Calidad catódica de cátodos de ER de Refinería Ventanas.....	32
3.1.5-	Características del barro anódico de Refinería Ventanas	35
3.2-	Proceso de electrowinning de Cu.....	38
3.2.1-	Reacciones en los electrodos.....	38
3.2.2-	Ánodos de Pb-Ca-Sn	39
3.2.3-	Características del electrolito de electrowinning.....	40
3.2.4-	Características de cátodos de EW	42
3.2.5-	Distribución de corriente.....	43
CAPITULO IV.....		44
COMPORTAMIENTO DEL PAR As-Sb EN EL PROCESO DE ELECTRO REFINACIÓN		44
4.1-	Generalidades y clasificación de impurezas en ER.....	45
4.2-	Especies relevantes de As-Sb en ánodos de cobre	47
4.3-	Especies relevantes de As-Sb en cátodos electro refinados	48
4.3.1-	Codepositación de impurezas.....	48
4.3.2-	Atrapamiento de electrolito.....	48
4.3.3-	Atrapamiento de sólidos.....	49
4.4-	Especies relevantes de As-Sb en electrolito de ER.....	51
4.5-	Especies relevantes de As-Sb en barro anódico	54
4.6-	Especies relevantes de As-Sb en sólidos en suspensión	55
4.7-	Especies relevantes de As-Sb en acreciones	55
CAPITULO V		58
ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE.....		58
IMPUREZAS EN REFINERÍA ELECTROLÍTICA VENTANAS		58
5.1-	Potencial Rédox de electrolito de ER de Refinería Ventanas	59
5.2-	Análisis termodinámico del comportamiento de algunas impurezas presentes en electrolito de ER	61
5.2.1-	Diagrama Eh-pH para el sistema As-Sb-Bi en medio acidificado	71
5.2.2-	Especiación de arsénico-antimonio.....	72
5.2.3-	Diagrama de estabilidad Sb (III) v/s As (V)	73
5.2.4-	Diagrama de estabilidad As-Sb.....	75

5.3-	Mediciones de potencial de electrodos utilizados en Refinería Ventanas.....	77
5.3.1-	Potencial de electrodo en celdas de electro refinación.....	78
5.3.2-	Potencial de electrodo en celdas de electrowinning.....	82
5.4-	Determinación de especies presentes en barro anódico de Ventanas.....	85
5.5-	Identificación de especies presentes en acreciones formadas en Refinería Ventanas.....	88
CAPITULO VI.....		90
INFLUENCIA DE ELECTROLITO DE ELECTROWINNING EN EL PROCESO DE ELECTRO REFINACIÓN		90
6.1-	Mezcla de electrolito de electrowinning en circuito comercial.....	91
6.2-	Mezcla de electrolito de electrowinning en circuito de hoja madre.....	94
6.3-	Influencia de electrolito de electrowinning en nodulación de cátodos comerciales y láminas iniciales	96
6.3.1-	Concentración de impurezas y nodulación catódica del G-25	96
6.3.2-	Concentración de impurezas y nodulación catódica del G-33	98
6.3.3-	Concentración de impurezas y nodulación catódica del G-41	99
6.3.4-	Láminas iniciales rechazadas por nódulación	101
6.4-	Influencia de la oxidación en Refinería.....	103
6.4.1-	Medición de Potencial Rédox en celdas de electrowinning	103
6.4.2-	Medición de Potencial Rédox en celdas comerciales.....	106
6.4.3-	Medición de Potencial Rédox en celdas de Hoja Madre.....	106
6.5-	Medición de conductividad de electrolito de ER de Ventanas.....	107
CAPITULO VII		110
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		110
7.1-	CONCLUSIONES	111
6.2-	RECOMENDACIONES	114
REFERENCIAS.....		117
ANEXOS		118

INDICE DE FIGURAS

Figura 1: Vista panorámica de División Ventanas	6
Figura 2: Diagrama de procesos refinería	7
Figura 3: Secciones operacionales de Refinería Ventanas	8
Figura 4: Máquina fabricadora de cátodos iniciales (MFCI)	9
Figura 5: Diagrama de fabricación de cátodo inicial	10
Figura 6: Disposición de circuitos de Refinería División Ventanas	11
Figura 7: Recorrido del electrolito en un circuito comercial	14
Figura 8: Especificaciones del ánodo utilizado en Refinería Ventanas.....	15
Figura 9: Diagrama de productos finales	16
Figura 10: Celda de electro refinación	19
Figura 11: Resultados del proceso electrolítico de Cu	19
Figura 12: Circuito de lámina y cátodo inicial	22
Figura 13: % de ánodos por proveedor, periodo 2014.....	24
Figura 14: Circulación del electrolito dentro de la celda.....	27
Figura 15: Circuito de preparación y alimentación de aditivos	29
Figura 16: Descripción de aditivos utilizados en ER.....	30
Figura 17: Aditivos utilizados en Refinería División Ventanas	30
Figura 18: Circuito de cátodos comerciales de Ventanas	32
Figura 19: Distribución por defecto físico del rechazo catódico.....	35
Figura 20: Diagrama de flujo proceso inspección y clasificación física de cátodos.....	35
Figura 21: Producción de barro anódico descobrizado - PTBA	36
Figura 22: Remanente de ánodo procesado, scrap.....	37
Figura 23: Celda de electrowinning.....	39
Figura 24: Circulación de electrolito en Grupo 49	41
Figura 25: Distribución de corriente eléctrica Grupo 49.....	43
Figura 26: Variabilidad de Fe en análisis químico cátodos comerciales, periodo 2014	51
Figura 27: Variabilidad de Te en análisis químico cátodos comerciales, periodo 2014.....	51
Figura 28: Caracterización del Sb, mediante análisis SEM-EDS y DRX	56
Figura 29: Medidor de sobremesa HI 4521, Hanna Instruments	60
Figura 30: Identificación de puntos de toma de muestra de electrolito.....	60
Figura 31: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-S a 60[°C]	63
Figura 32: Diagrama Eh-pH para el sistema As-S a 60[°C].....	63
Figura 33: Diagrama de fracción de especies del As(V) en función del pH.....	64
Figura 34: Diagrama Eh-pH para el sistema Sb-S a 60[°C].....	65
Figura 35: Diagrama Eh-pH para 0,01 [M] de Sb	66
Figura 36: Diagrama Eh-pH para el sistema Bi-S a 60[°C]	67
Figura 37: Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S a 60[°C].....	67
Figura 38: Diagrama Eh-pH para el sistema Ni-S a 60[°C].....	68
Figura 39: Diagrama Eh-pH para el sistema Mg-S a 60[°C]	68
Figura 40: Diagrama Eh-pH para el sistema Ca-S a 60[°C]	69
Figura 41: Diagrama Eh-pH para el sistema Cl-S a 60[°C].....	69
Figura 42: Escala de potencial de reducción con potencial de electrodos.....	70
Figura 43: Diagrama Eh-pH para el sistema As-Sb-Bi a 60[°C].....	71
Figura 44: Diagrama termodinámico de la relación Sb (III) v/s As (V), en escala logarítmica a 25[°C]	73

Figura 45: Diagrama termodinámico de la relación Sb (III) v/s As (V), en escala logarítmica a 25[°C], con puntos operacionales	74
Figura 46: Diagrama de estabilidad As-Sb para puntos operacionales de Refinería Ventanas	75
Figura 47: Diagrama de estabilidad As-Bi para puntos operacionales de Refinería Ventanas.....	76
Figura 48: Voltímetro y electrodo de Mercurio/Sulfato Mercurioso utilizados para mediciones de potencial.....	77
Figura 49: Indicaciones para medir tensión de electrodos de ER.....	78
Figura 50: Potencial de electrodos de ER, rectificador conectado.	79
Figura 51: Potencial de electrodos de ER, rectificador desconectado.....	81
Figura 52: Indicaciones para medir tensión de electrodos de EW.....	82
Figura 53: Potencial de electrodos de EW, rectificador conectado	83
Figura 54: Potencial de electrodos de EW, rectificador desconectado	84
Figura 55: Compuestos presentes en BAC Ventanas, Muestra 1	86
Figura 56: Compuestos presentes en BAC Ventanas, muestra 3	86
Figura 57: Compuestos presentes en BAC Teniente, muestra 2	87
Figura 58: Compuestos presentes en BAC Teniente, muestra 4	87
Figura 59: Acreción formada en tubería de alimentación del grupo 8.....	88
Figura 60: Potencial Rédox v/s % de electrolito EW.....	92
Figura 61: Diagrama de predominancia sistema As-Sb-S, para mezcla de electrolitos.....	93
Figura 62: Potencial Rédox v/s % de electrolito EW.....	95
Figura 63: Diagrama Eh-pH para el sistema As-S-Sb para electrolito de circuito de HM.....	95
Figura 64: Concentración impurezas electrolito, circuito 4, periodo 2014.....	96
Figura 65: Concentración cátodos comerciales G-25, periodo 2014.....	97
Figura 66: Nodulación dispersa cátodos G-25, periodo 2014.....	97
Figura 67: Concentración impurezas electrolito, circuito 5, periodo 2014.....	98
Figura 68: Concentración cátodos comerciales G-33, periodo 2014.....	98
Figura 69: Nodulación dispersa cátodos G-33, periodo 2014.....	99
Figura 70: Concentración impurezas electrolito, circuito 6, periodo 2014.....	99
Figura 71: Concentración cátodos comerciales G-41, periodo 2014.....	100
Figura 72: Nodulación dispersa cátodos G-41, periodo 2014.....	100
Figura 73: Concentración electrolito circuito de HM, periodo 2014.....	101
Figura 74: Láminas granuladas - % rechazo, periodo 2014	101
Figura 75: Tendencia As, periodo agosto-septiembre-octubre.....	102
Figura 76: Tendencia Sb, periodo agosto-septiembre-octubre.....	102
Figura 77: Potencial Rédox de electrolito de alimentación v/s rebose de electrowinning	104
Figura 78: Celda de electrowinning con 3 y 4 mangueras de alimentación de electolito	104
Figura 79: Potencial Rédox de electrolito de alimentación de electrowinning	105
Figura 80: Potencial Rédox versus la influencia de corriente.....	105
Figura 81: Potencial Rédox del circuito de Hojas Madre	106
Figura 82: Conductividad versus concentración de cobre del electrolito de Ventanas.....	108
Figura 83: Conductividad versus temperatura de electrolito de Ventanas.....	108
Figura 84: Conductividad versus concentración de ácido sulfúrico del electrolito	109

INDICE DE TABLAS

Tabla 1: Especificaciones circuito cátodos y láminas.....	10
Tabla 2: Especificaciones celdas electrolíticas.....	11
Tabla 3: Estanques de circulación, elevados y almacenamiento	12
Tabla 4: Intensidad y densidad de corriente- distribución de corriente del circuito comercial	13
Tabla 5: Tolerancia de espesores de ánodo utilizado en División Ventanas	15
Tabla 6: Índices operacionales de obtención de cátodos iniciales, periodo 2014	17
Tabla 7: Índices operacionales de obtención de cátodos comerciales, periodo 2014	17
Tabla 8: Dimensiones de la placa de titanio y lámina inicial utilizada en División Ventanas	21
Tabla 9: Concentración promedio de impurezas en ppm, periodo 2014.....	22
Tabla 10: Composición química promedio del electrolito, periodo 2014.....	26
Tabla 11: Cantidad de aditivo agregado en [g].....	29
Tabla 12: Dimensiones ideales de cátodo comercial	30
Tabla 13: Concentración promedio de elementos en cátodo comercial en ppm.....	31
Tabla 14: Limite de concentraciones para cátodos comerciales, en [ppm].....	33
Tabla 15: Calidad final de cátodos de ER.....	34
Tabla 16: Concentración de barro anódico descubrizado, periodo 2014.....	37
Tabla 17: Composición química y tolerancia del ánodo de plomo	40
Tabla 18: Concentración de especies en electrolito de electrowinning	41
Tabla 19: Clasificación cátodos de EW.....	42
Tabla 20: Clasificación química de cátodos de EW.....	43
Tabla 21: Potencial estándar de reducción [4].....	46
Tabla 22: Resumen del comportamiento de elementos en electro refinación	47
Tabla 23: Concentración de algunas impurezas en cátodo y electrolito.....	49
Tabla 24: Análisis comportamiento de las impurezas en cátodos de Refinería Ventanas	50
Tabla 25: Gravedad específica de precipitados de antimonio	54
Tabla 26: Resultados de medición de temperatura de electrolito de circuitos comerciales	61
Tabla 27: Resultados de medición de Potencial Rédox de electrolito de circuitos comerciales.....	62
Tabla 28: Resultados especiación de electrolito.	72
Tabla 29: Comportamiento de impurezas presentes en ánodo, considerando potencial de electrodo anódico.....	80
Tabla 30: Concentración de elementos presentes en BAC	85
Tabla 31: Resultados de análisis químico de acreción.....	88
Tabla 32: Compuestos presentes en acreción. Muestra 1	89
Tabla 33: Compuestos presentes en acreción. Muestra 2	89
Tabla 34: Concentración de electrolitos puros - mezcla de electrolitos EW-ER	91
Tabla 35: Concentración de electrolitos puros - mezcla de electrolitos EW-HM.....	94
Tabla 36: Potencial Rédox de electrolito de celdas comerciales	106
Tabla 37: Potencial Rédox promedio de electrolito de Refinería Ventanas.....	107

NOMENCLATURA

- MPA** : Máquina preparadora de ánodos
- MFCI** : Máquina fabricadora de cátodos iniciales
- CC** : Cátodo comercial
- HM** : Hoja madre
- PTBA** : Planta tratamiento de barro anódico
- MCO** : Máquina cortadora de orejas
- MDB** : Máquina dimensionadora de bordes
- CI** : Cátodo inicial
- LI** : Lámina inicial
- TK** : Estanque
- RAF** : Refino a fuego
- BAC** : Barro anódico crudo
- BAD** : Barro anódico descubrizado
- DRX** : Difracción de rayos x
- EW** : Electrowinning
- ER** : Electro refinación
- ORP** : Potencial óxido reducción
- SS** : Sólidos en suspensión
- ENH** : Electrodo normal de hidrógeno
- MSE** : Electrodo de mercurio/sulfato mercurioso

CAPITULO I
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1- INTRODUCCIÓN

Codelco Chile, es una empresa del estado que agrupa yacimientos mineros existentes en una sola corporación minera, industrial y comercial con personalidad jurídica y patrimonio propio. Se ubica en la ciudad de Santiago y se relaciona al estado a través del Ministerio de Minería. Esta corporación cuenta con ocho divisiones a lo largo de todo el país.

La Refinería Electrolítica de Codelco División Ventanas es de refinación tradicional por lo que utiliza láminas iniciales para la producción de cátodos de cobre electrolítico, consta de un circuito de láminas y seis circuitos para la producción de cátodos comerciales. Además, para realizar el control de la concentración de cobre en el electrolito dispone de celdas de electrowinning.

Los cátodos producidos deben cumplir estándares internacionales tanto en su calidad química como física y uno de los factores determinantes en esto es el control y el balance de impurezas en el proceso. La Refinería Electrolítica División Ventanas no dispone de procesos específicos para el control de ellas, solamente se realiza mediante descarte de electrolito; cabe señalar que esto sólo es efectivo para las impurezas de mayor solubilidad.

De acuerdo al contenido de impurezas en los ánodos procesados en Ventanas, destaca el par arsénico – antimonio como uno de los focos de mayor complejidad al formar sólidos livianos los cuales se mantienen suspendidos en el electrolito, lo que aumenta considerablemente la probabilidad de adhesión al cátodo generando nodulación y por lo tanto deteriorando la calidad catódica. Por lo anterior, es necesario determinar el comportamiento químico de las impurezas en el electrolito, específicamente del arsénico y el antimonio, conocer su equilibrio, identificar y determinar las especies estables, sus estados de oxidación, sólidos formados y rangos de solubilidad.

El método tradicional de controlar estas impurezas es disponer de procesos específicos para su extracción, tales como resinas de intercambio iónico, extracción por solvente, entre otros. Sin embargo, existen señales empíricas que indicarían que es posible modificar el comportamiento de tales impurezas mediante la utilización de soluciones provenientes del proceso de electrowinning y lograr así una mejora en los parámetros de calidad.

Por lo tanto, el proyecto a desarrollar contemplará un estudio teórico, técnico y práctico del comportamiento de las impurezas indicadas en función de un análisis

multivariable del proceso, estableciendo la factibilidad real de las observaciones previas a objeto de definir una estrategia operacional de refinería.

1.2- PROBLEMÁTICA

Más que una problemática, Refinería División Ventanas requiere de un estudio técnico termodinámico del comportamiento de impurezas presentes en electrolito en el proceso de electro refinación, considerando para ello la influencia de la adición de electrolito de rebose proveniente de celdas de electrowinning.

Dentro de los antecedentes es posible mencionar:

- La modificación en la ubicación de las celdas, durante un periodo las celdas de electrowinning estuvieron ubicadas en circuitos comerciales, el circuito 4,5 y 6 contó con 2 a 3 celdas de electrowinning en los grupos 25, 33 y 41 respectivamente. Posteriormente, las celdas fueron removidas y agrupadas todas en lo que luego se denominó G 49 B.
- La constante variabilidad en las concentraciones del electrolito comercial.
- Los repentinos cambios en el número de celdas de electrowinning en el G 49 A.

1.3- HIPÓTESIS

El electrolito de rebose de electrowinning está altamente oxidado favoreciendo la formación de algún complejo, que dado a su gravedad específica y a su granulometría sedimenta mejor, influyendo directamente en la calidad catódica obtenida.

1.4- OBJETIVOS

1.4.1- Objetivo General

- Determinar la incidencia que tiene la adición de electrolito de rebose proveniente del proceso de electrowinning sobre el comportamiento del par de impurezas As-Sb presentes en el electrolito de electro refinación de Cu.

1.4.2- Objetivos Específicos

- Conocer, describir y analizar los procesos de electro refinación y electrowinning desarrollados en Refinería División Ventanas.
- Conocer el estado del arte del comportamiento de impurezas presentes en el proceso de electro refinación, específicamente el par As-Sb y la incorporación de soluciones oxidantes al proceso de electro refinación.
- Realizar un análisis termodinámico del comportamiento de las impurezas más relevantes en el electrolito de electro refinación utilizando para ello diagramas de Pourbaix Eh-pH, describiendo el comportamiento físico – químico del par As-Sb, conocer su equilibrio, especies estables, sólidos formados y límites de solubilidad.
- Realizar mediciones de Potencial Rédox en electrolito del circuito comercial, descubrizado y circuito de hojas madre dejando un precedente de las condiciones actuales operacionales de Refinería División Ventanas.
- Caracterizar barro anódico crudo proveniente de distintos tipos de ánodos, acreciones formadas en cañerías y electrodos utilizados por Refinería Ventanas.

CAPITULO II

DESCRIPCIÓN DE LAS ÁREAS DE REFINERÍA DIVISIÓN VENTANAS

El segundo capítulo expone antecedentes técnicos de la división tales como ubicación geográfica y evolución histórica operacional, además se describe detalladamente las secciones operativas de Refinería División Ventanas, destacando el objetivo de cada una de ellas, la maquinaria y condiciones de operación.

2.1- Antecedentes de la división

2.1.1- Ubicación geográfica

Codelco División Ventanas se encuentra ubicada geográficamente en la localidad de Las Ventanas, comuna de Puchuncaví, a unos 164 [km] de Santiago y unos 50 [km] de Viña del Mar, en el sector norte de la provincia de Valparaíso. Las construcciones se iniciaron a fines de 1950 y fue inaugurado en 1964. Se eligió ese emplazamiento debido a la disponibilidad de agua y cercanía con los puertos de Quintero y Valparaíso para el embarque de sus productos, y dada su relativa equidistancia con los centros y proyectos mineros de esa época [1]. La Figura 1 muestra la vista panorámica de la división.



Figura 1: Vista panorámica de División Ventanas

2.1.2- Evolución histórica de Refinería División Ventanas

División Ventanas inicio sus operaciones el 30 de septiembre de 1964 como principal activo de ENAMI, en el año 1966 se dió inicio a las operaciones con 3 circuitos (I-II-III), posteriormente en el año 1978 se incorporó el circuito IV, en el año 1992 se hizo uso de corriente directa manteniendo alta densidad de corriente en todos los circuitos I, II, III y IV. En el año 1996 se instaló y puso en marcha los circuitos V y VI. Pasado el año 2002 se

optimizó el espaciamento de electrodos en circuitos II y III (de 115 [mm] a 105 [mm]). En el año 2004 se instaló la maquina preparadora de ánodos (MPA) seguido de una optimización del espaciamento de electrodos en circuitos I y IV. A contar del primero de mayo del 2005 la empresa se integró a CODELCO, entre el año 2008 y 2009 se realizó la segunda fase de optimización de espaciamento de electrodos a 100 [mm] y se operó con alta densidad de corriente en circuito de hojas madres, $330 [A/m^2]$. Este año 2015 se encuentra en instalación la tecnología de robotización para el despegue de láminas iniciales. [2]

2.2- Secciones del proceso de electro refinación de Cu

Codelco División Ventanas distribuye el proceso de obtención de cátodos de 99,99% de pureza en cuatro áreas operativas, enumeradas a continuación:

- Área de procesos
- Nave electrolítica y planta de tratamiento de barro anódico (PTBA)
- Productos Intermedios
- Productos Finales

La Figura 2 muestra de manera resumida los procesos llevados a cabo en Refinería Ventanas, desde la fabricación de láminas iniciales y recepción y preparación de ánodos hasta el manejo y embarque de cátodos comerciales a los distintos puntos de recepción del producto.

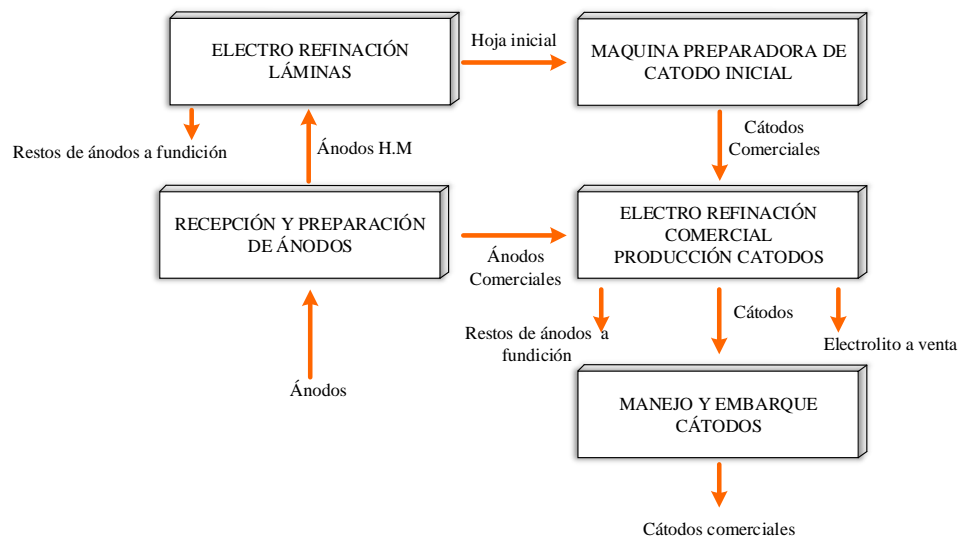


Figura 2: Diagrama de procesos refinería

Como objetivo principal, Refinería Ventanas debe obtener cátodos de alta pureza a partir de ánodos de cobre impuros provenientes de la Fundición. La capacidad anual de producción de la división es de 400.000 toneladas de cátodos. La Figura 3 detalla cómo se relacionan las secciones operativas de refinería.

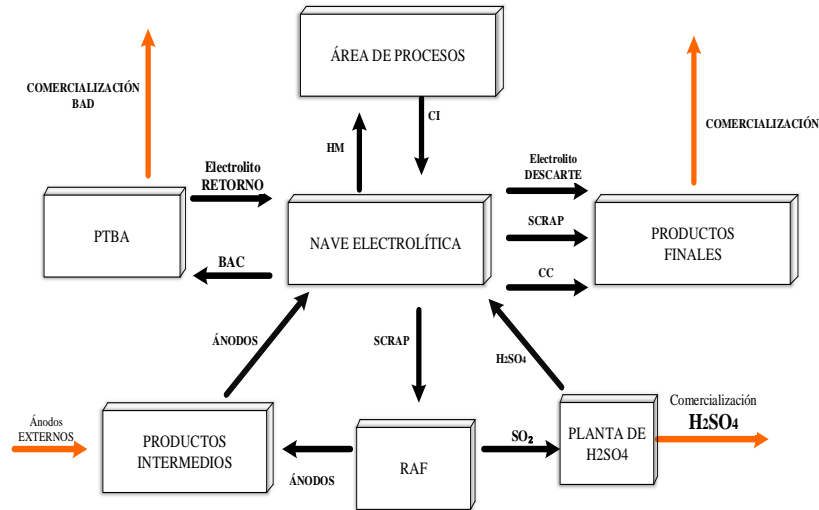


Figura 3: Secciones operacionales de Refinería Ventanas

2.2.1- Área de procesos de Refinería Ventanas

Esta sección es la primera dentro del proceso de refinería, contempla la zona de despegue de láminas iniciales, el envío a la máquina preparadora de cátodos iniciales (MFCI) y la posterior distribución a la nave electrolítica.

2.2.1.1- Zona de despegue de láminas iniciales

Esta zona está ubicada actualmente en la calle 1 de la nave electrolítica, en esta sección se realiza el despegue manual de láminas realizado por una empresa externa, luego de cada ciclo que contempla un periodo de 16 horas en las celdas de hojas madre. El rechazo de láminas es realizado únicamente por inspección y control visual, contemplando para ello cinco tipos de láminas rechazadas; láminas gruesas - láminas delgadas - láminas manchadas-láminas rotas- láminas dobladas.

Luego de cosechar las láminas iniciales, éstas son empaquetadas, cargadas en la grúa horquilla y enviadas a la MFCI donde continúa el proceso.

2.2.1.2- Máquina fabricadora de cátodos iniciales (MFCI)

La máquina fabricadora de cátodos iniciales (MFCI), es de tipo neumática, hidráulica y eléctrica, éste equipo es el encargado de recepcionar las láminas y convertirlas en cátodos iniciales, actualmente División Ventanas cuenta con 2 de estas maquinarias. La hoja inicial debe pasar por las siguientes etapas para convertirse en un cátodo inicial:

- Succionado y alimentación de hojas
- Prensado de la hoja con un diseño de círculos concéntricos (estampa)
- Colocación de orejas, remaches y tubo soporte de aproximadamente 1265 [mm]

La máquina mostrada en la Figura 4 operando en su máxima eficiencia entrega 9 cátodos por minuto. El cátodo inicial ideal obtenido posee un cuerpo de 950 [mm] por 965 [mm] y un peso de 5,2[kg].



Figura 4: Máquina fabricadora de cátodos iniciales (MFCI)

Equipos anexos a la MFCI

La máquina cortadora de orejas (MCO) es la encargada de obtener orejas desde láminas iniciales que luego son ingresadas a la MFCI en los capachos, obteniendo 16 orejas por lámina inicial. La capacidad es de 120 hojas por hora, o sea 960 pares de orejas por hora.

La máquina dimensionadora de borde (MDB) es la máquina encargada de emparejar la hoja a dimensiones de aproximadamente 95 [cm] por lado, la capacidad es de 750 hojas por hora. La Figura 5 muestra la secuencia desde que ingresa la lámina inicial a la MFCI hasta que termina convertida en un cátodo inicial.

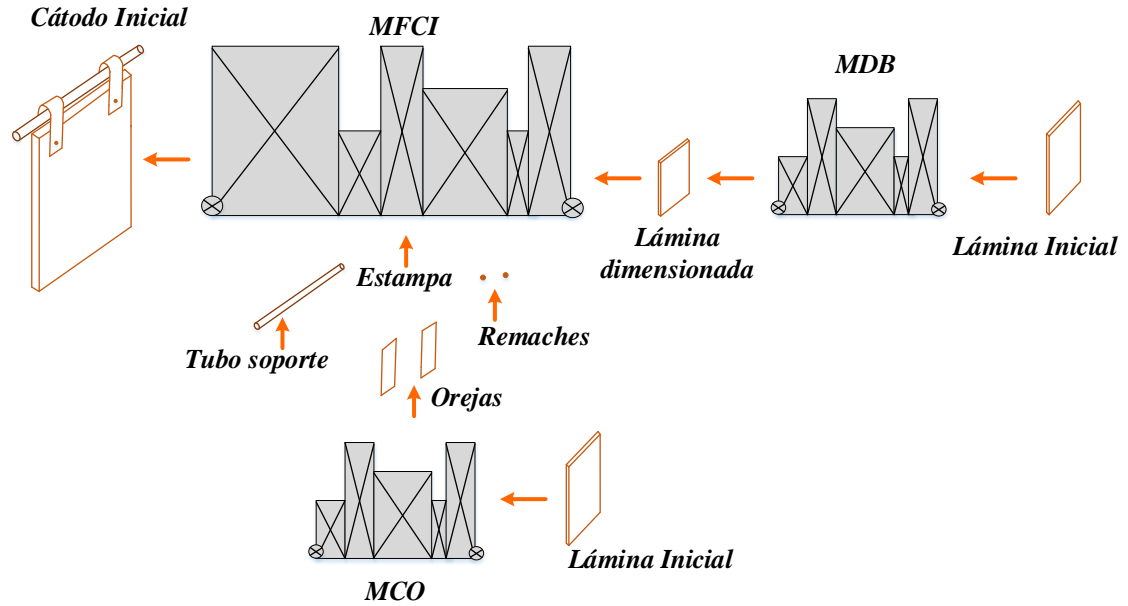


Figura 5: Diagrama de fabricación de cátodo inicial

2.2.2- Nave electrolítica y planta de tratamiento de barro anódico (PTBA)

Refinería Electrolítica Codelco División Ventanas cuenta con 6 circuitos comerciales, cada uno de ellos con 8 grupos que contienen 42 celdas cada uno, alineadas de forma paralela, además de un circuito de láminas que consta de 3 grupos, por otra parte la nave electrolítica cuenta con un grupo denominado G-49, en el cual coexisten celdas de electrowinning y celdas comerciales. Existen 4 calles donde se pueden desplazar los 8 puentes grúa existentes, cada uno de ellos puede ser trasladado a su calle de operación mediante un transportador de grúas, que permite mover las grúas transversalmente entre cada calle. La Tabla 1 detalla las especificaciones del circuito de cátodos y láminas.

Tabla 1: Especificaciones circuito cátodos y láminas

	Cátodos ER	Cátodos EW	Circuito láminas
Ánodos por celda	40	35	35
Cátodos por celda	39	34	34
Espaciamiento [mm]	100	115	114
Ciclo catódico	8 [días]	4[días]	16 [h]
Ciclo anódico [días]	16	-	14

La Figura 6 es un esquema de la ubicación de los circuitos comerciales dentro de la nave electrolítica de la división.

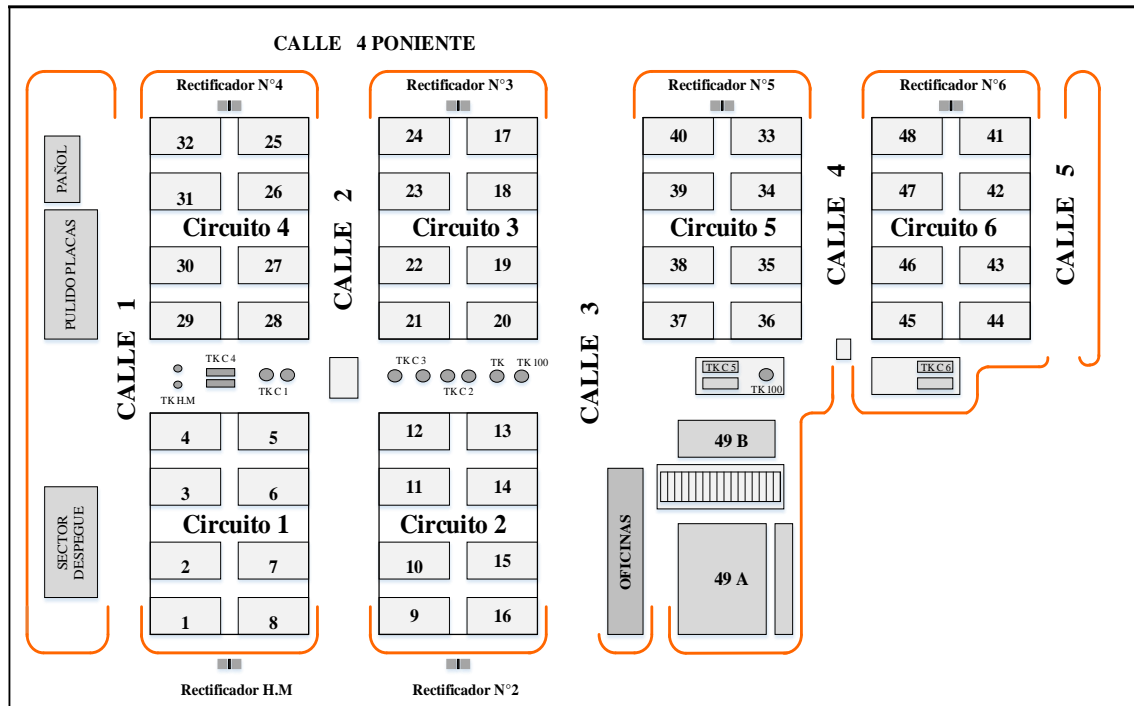


Figura 6: Disposición de circuitos de Refinería División Ventanas

2.2.2.1- Celdas electrolíticas

El proceso de electro refinación y electrowinning tiene lugar en unidades llamadas celdas de electrólisis, las cuales se agrupan de tal forma que constituyen la nave electrolítica, cada una de estas contiene los siguientes elementos; la celda misma, el electrolito, el ánodo y el cátodo [3]. La Tabla 2 muestra las especificaciones de las celdas electrolíticas de la nave.

Tabla 2: Especificaciones celdas electrolíticas

Dimensiones externas [mm]					
Largo	4100	Ancho	1330	Alto	1430
Tipos existentes					
Concreto con revestimiento plomo	Concreto con revestimiento Paraliner	Concreto armado revestido en fibra	Concreto polimérico INACOSA	Concreto polimérico ANCOR	
1908 celdas en circuito de cátodos	126 celdas en circuito de láminas	21 celdas de electrowinning			

2.2.2.2- Estanques de circulación, estanques elevados y estanques de almacenamiento

La Tabla 3 detalla el número y capacidad de estanques de circulación, elevados y de almacenamiento que posee cada circuito en la nave electrolítica, el circuito 4 destina uno de sus estanques de circulación como estanque de almacenamiento.

Tabla 3: Estanques de circulación, elevados y almacenamiento

Circuito	Estanques de circulación		Estanques elevados	
	Número	Capacidad [m ³]	Número	Capacidad [m ³]
HM	2	15	1	7
1	2	50	2	7
2	2	50	2	7
3	2	50	2	7
4	2	70	2	7
5	2	70	2	7
6	2	70	2	7
G49 A	2	20	-	-
G49 B	1	20	-	-

En cuanto a los estanques de almacenamiento, cabe destacar que existen 2 en la nave electrolítica denominados TK 100 debido a su capacidad de 100[m³], ubicados entre los circuitos 2 y 3, uno de ellos abastece los circuitos 1-2-3-4 y el otro los circuitos 5 y 6.

2.2.2.3- Estanques de decantación y filtros de sólidos

Existen cuatro estanques de decantación, todos ellos de 68[m³] ubicados en refinería, al norte de la Máquina fabricadora de cátodos iniciales. Estos estanques son los encargados de recepcionar el electrolito retornado de la PTBA, en estos estanques el electrolito permanece aproximadamente por 45[*min*] antes de ser retornado directamente a la nave electrolítica. Por otra parte, los filtros procesan actualmente 12% del electrolito, el circuito uno y el de hojas madre no cuentan con filtro de sólidos, el circuito 3 tiene un filtro automático y el circuito 5 y

6 tienen filtros unidos, en el momento que uno falla el otro compensa la detención. Los circuitos restantes cuentan con filtros manuales.

2.2.2.4- Circuito eléctrico

En Refinería Ventanas cada circuito cuenta con un rectificador propio que entrega la energía necesaria para el óptimo desarrollo del proceso, el circuito 4 abastece sus 8 grupos y los grupos 3-4-5-6 del circuito 1, ya que el circuito 1 tiene rectificador necesario para las celdas de HM. El rectificador del circuito 4 tiene un mayor voltaje ya que requiere entregar más potencia. El rectificador 2 y 4 entrega 250 [V], el del circuito 3-5 y 6 entrega 200 [V] y el de HM 130 [V]. La Tabla 4 muestra la intensidad y densidad de corriente en el circuito de cátodos y láminas iniciales, además muestra la distribución de la corriente desde el rectificador a cada grupo, a modo de ejemplo se muestra el circuito 5.

Tabla 4: Intensidad y densidad de corriente- distribución de corriente del circuito comercial

Parámetros	Circuito cátodos	Circuito láminas
Intensidad de corriente [kA]	22,5	21,0
Densidad de corriente $\left[\frac{A}{m^2} \right]$	314	340

2.2.2.5- Características del circuito hidráulico

Se requiere de la mantención de electrolito circulante en todo el sistema hidráulico instalado. Este electrolito es alimentado a las celdas por gravedad desde los estanques elevados tanto el estanque norte como el sur, los cuales a su vez son alimentados desde estanques de almacenamiento a través de bombas, previo paso por intercambiadores de calor, el rebose de cada celda desciende nuevamente al estanque de circulación siguiendo el mismo recorrido.

Cuando se realiza una cosecha del segundo ciclo catódico, se retira el tapón desde el fondo de la celda y el electrolito es enviado al pozo de barro llegando a la ex planta de metales, donde tienen un sistema de decantación luego, el electrolito es retornado desde la ex planta de metales actual PTBA, llegando a los TK de decantación que están ubicados a un costado de la nave electrolítica, ahí permanecen por 45 minutos y son enviados al TK 100 y luego siguen el recorrido de abastecimiento a cada celda.

El Grupo 49 es alimentado por los reboses de los estanques elevados de los circuitos comerciales, el circuito 1 y 4 envía electrolito desde TK elevado Norte, el circuito 2 y 3 desde ambos TK, el circuito 5 y 6 desde el sistema de circulación del electrolito, específicamente entre la bomba y el intercambiador de calor, se encuentra una válvula dirigida hacia el Grupo 49. La Figura 7 muestra el recorrido que sigue el electrolito dentro de un circuito comercial en División Ventanas, destacando los equipos involucrados en el proceso.

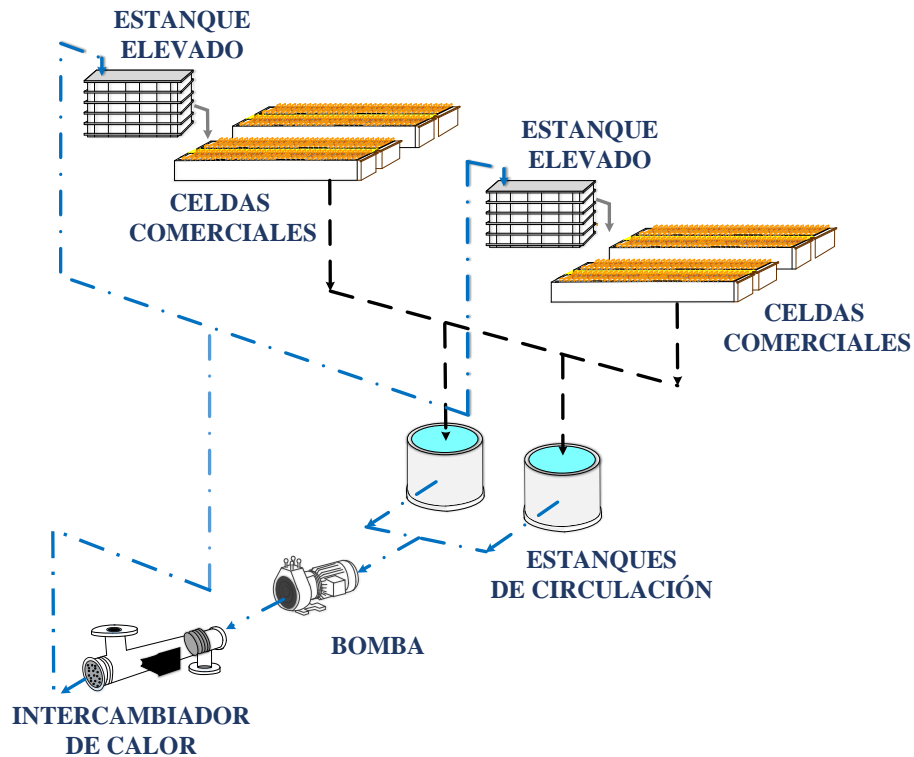


Figura 7: Recorrido del electrolito en un circuito comercial

2.2.3- Productos Intermedios

En esta área operativa se reciben ánodos tanto internos como externos y se almacenan en el patio de recepción de ánodos, desde hace más de 10 años División Ventanas cuenta con una máquina preparadora de ánodos (MPA), la cual procesa 15 a 16 ánodos por giro, demorando entre 5 a 7 [min] por lingada de 40 ánodos. La MPA inspecciona el ánodo desde 3 parámetros antes de ser aprobado. La Tabla 5 y Figura 8 muestran la tolerancia de espesores de un ánodo adecuado para ser enviado a la nave electrolítica.

Tabla 5: Tolerancia de espesores de ánodo utilizado en División Ventanas

Tolerancia	
Peso	± 5 [kg]
Espesor cuerpo	± 3 [mm]
Espesor oreja	± 3 [mm]

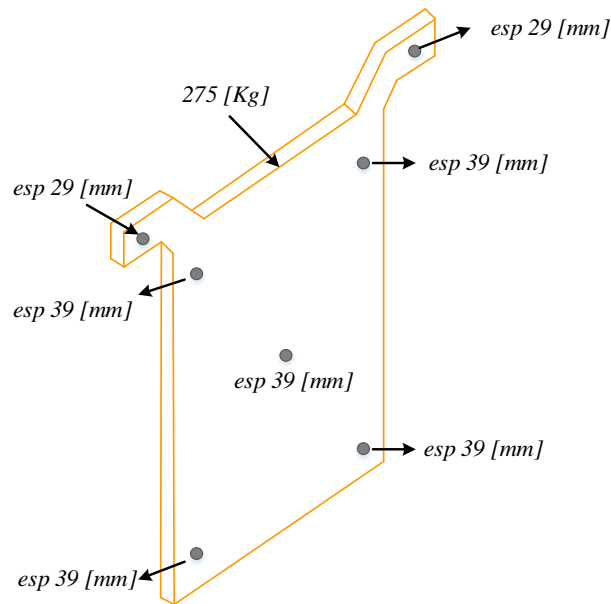


Figura 8: Especificaciones del ánodo utilizado en Refinería Ventanas

Si el ánodo no cumple con alguna de las dimensiones previamente mencionadas, es rechazado inmediatamente. Los ánodos rechazados son utilizados como abastecimiento para las celdas del grupo 49 A - comercial. Los ánodos que cumplen con las especificaciones son

aprobados y enviados a refinación. Además productos intermedio contempla la recepción de scrap y el posterior envío de éste a productos finales.

2.2.4- Productos finales

En esta sección se reciben, empaquetan y despachan productos y sub productos obtenidos en la nave electrolítica y en la MFCl. La Figura 9 resume los productos y subproductos tratados en la sección de productos finales.

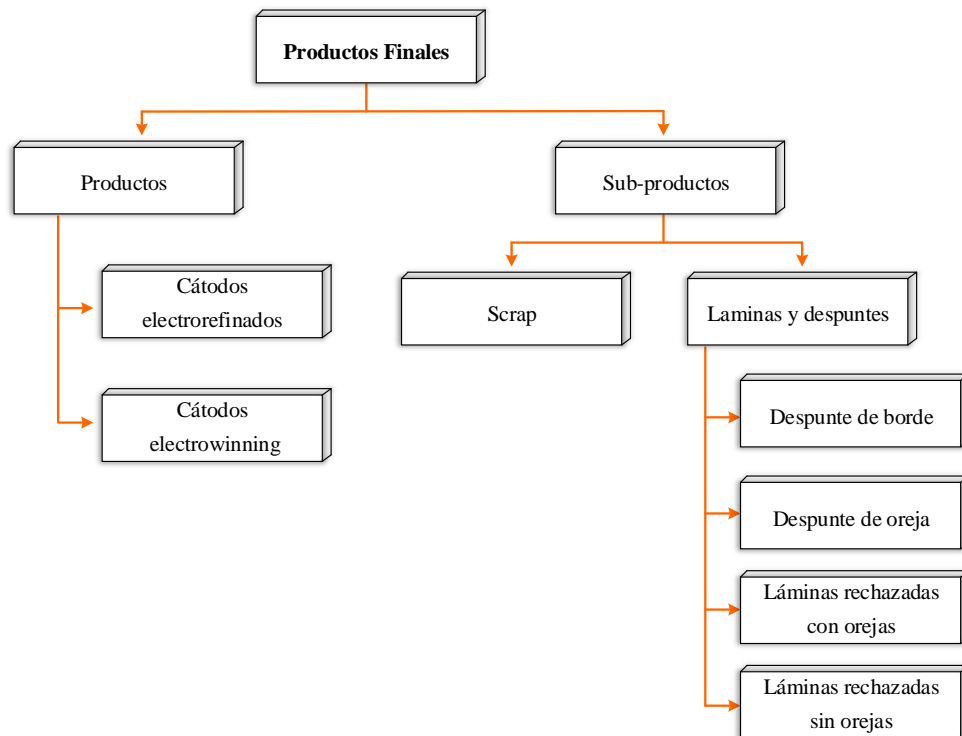


Figura 9: Diagrama de productos finales

En esta área se reciben cátodos electro refinados éstos son pesados por cuba en la romana número nueve, son cargados al patio, son parados y lavados por operadores de empresa externa. Luego son inspeccionados por personal de control de calidad, en esta etapa son clasificados y rechazados, cargados por la grúa horquilla para la posterior confección de paquetes, cada paquete consta de 20 cátodos, con un peso cercano a los 2000-2400 [kg]. Posterior a ello cada paquete es almacenado en el galpón, para pesaje. Los paquetes son despachados en el turno A y pesados en el turno C. El scrap es comercializado en lotes de 30

planchas independientemente del pesaje que arroje. Las láminas y despuntes son empaquetadas en cajas; las cajas de bordes pesan menos de 500[kg] y las cajas de orejas sobre 500[kg].

2.3- Índices operacionales

Los índices operacionales de División Ventanas se dividen en dos, obtención de cátodos iniciales y obtención de cátodos comerciales, a continuación la Tabla 6 y Tabla 7 muestran el promedio de cada parámetro para el periodo 2014.

Tabla 6: Índices operacionales de obtención de cátodos iniciales, periodo 2014

Obtención de cátodos iniciales	Unidad	Promedio
Restos de ánodos	%	32
Láminas rechazadas	%	8
Eficiencia de corriente	%	69
Densidad de corriente	$\left[\frac{A}{m^2} \right]$	340
Cátodos iniciales producidos	unidad/mes	286.341
Consumo energético celdas	[kWh/t]	881

Tabla 7: Índices operacionales de obtención de cátodos comerciales, periodo 2014

Obtención de cátodos comerciales	Unidad	Promedio
Cátodos	[tmf]	33.124
Eficiencia de corriente	%	93
Eficiencia de tiempo	%	95
Peso por grupo	[ton]	194
Corriente efectiva	[kA]	680.018
Densidad de corriente	$\left[\frac{A}{m^2} \right]$	313
Consumo energético celdas	[kWh]	9.915.941
Consumo de vapor	[t]	9.074
Consumo vapor/ cátodos	[t/t]	0,27

CAPITULO III

DESCRIPCIÓN DE PROCESOS ELECTROQUÍMICOS EN REFINERÍA ELECTROLÍTICA DE VENTANAS

3.1- Proceso de electro refinación de Cu

El proceso de electro refinación consiste en la disolución electroquímica de ánodos de cobre relativamente impuros (99,5%), en un electrolito constituido principalmente por ácido sulfúrico y sulfato de cobre y una electro deposición del cobre disuelto en un cátodo de cobre de alta pureza (99,99%). El ánodo y el cátodo se encuentran conectados por una solución conductora iónica, lugar donde ocurre el transporte de cargas. Los aniones van hacia el electrodo de carga positiva y los cationes hacia el electrodo de carga negativa. La Figura 10 muestra de manera ejemplificada una celda de electro refinación.

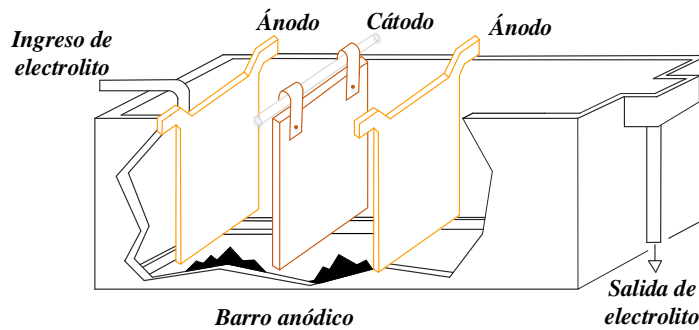


Figura 10: Celda de electro refinación

Las celdas de electro refinación en División Ventanas poseen una leve inclinación de aproximadamente un centímetro, el cátodo queda a 29 [cm] desde el fondo de la celda y el ánodo a 34 [cm] desde el fondo. El espaciamiento entre electrodos es de 100 [mm]. La Figura 11 resume el resultado del proceso.

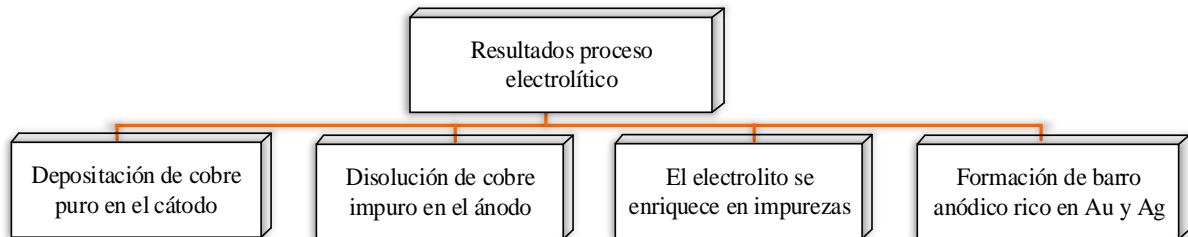


Figura 11: Resultados del proceso electrolítico de Cu

En el caso de Refinería Ventanas, los ánodos procesados contienen entre 99,5 y 99,8% de cobre se disuelven en un medio rico en ácido sulfúrico y sulfato de cobre a una temperatura

aproximada de 65 [°C], para luego ser depositado selectivamente sobre cátodos iniciales de cobre de 5,2 [kg], produciendo finalmente cátodos de 99,99% de pureza y 120 [kg]. En el proceso de electro refinación se producen principalmente dos tipos de reacciones, una anódica y otra catódica. En el ánodo se desarrolla la reacción de oxidación que involucra la disolución del cobre permitiendo que el ion Cu^{+2} ingrese a la solución y en el cátodo se produce la reducción del catión con la consiguiente formación de Cu en el cátodo. El potencial estándar es 0,34[V] medido con respecto al electrodo normal de hidrógeno.

- Reacción anódica



- Reacción catódica



De forma paralela, ocurre otra reacción en este proceso, debido a que el oxígeno que contienen los ánodos se asocia al cobre en forma de óxido cuproso (Cu_2O) y en presencia de H_2SO_4 ocurre la siguiente reacción de dismutación [3].



Por lo que existe una fracción de cobre que no se deposita en el cátodo y precipita al barro anódico. Se consume ácido sulfúrico y como ésta dilución es química en lugar de electroquímica, el cobre asociado al oxígeno se disuelve y se acumula en el electrolito. A continuación se detallan los elementos presentes en el proceso de electro refinación de Cu en División Ventanas.

3.1.1- Láminas y cátodos iniciales

El proceso de electro refinación en Ventanas es llevado a cabo con tecnología convencional, utilizando para ello hojas iniciales para la producción de cátodos de cobre y en la fabricación de dichas hojas se utilizan placas de titanio con bordes de polipropileno. Actualmente, se dispone de 3 grupos destinados a la fabricación de láminas iniciales, estos

grupos son llamados Hojas Madre y son el grupo 1, 2 y 8 de la nave electrolítica mostrados en la Figura 6.

Las dimensiones de las placas de titanio y de las láminas iniciales de alimentación de la MFCI, MCO y MDB son mostradas en la Tabla 8.

Tabla 8: Dimensiones de la placa de titanio y lámina inicial utilizada en División Ventanas

Placa de titanio			Lámina inicial		
Parámetro	Valor [mm]	Tolerancia [mm]	Parámetro	Valor [mm]	Tolerancia [mm]
Alto	1.113	± 1	Alto	970	± 10
Ancho	980	± 1	Ancho	960	± 10
Espesor	3	$\pm 0,1$	Espesor	0,9	$\pm 0,3$
Profundidad de los surcos		$\pm 0,025$			

Los cátodos iniciales obtenidos deben poseer una superficie lisa, libre de protuberancia e irregularidades. Poseer un grano que les otorgue alta resistencia y elasticidad, deben resistir la corrosión de la interface electrolito/aire y deben ser parejas en cuanto a espesor y peso en toda la superficie. La Figura 12 muestra el camino de la lámina inicial desde que es cosechada desde del circuito de Hojas Madre (HM) hasta que es convertido en un cátodo inicial.

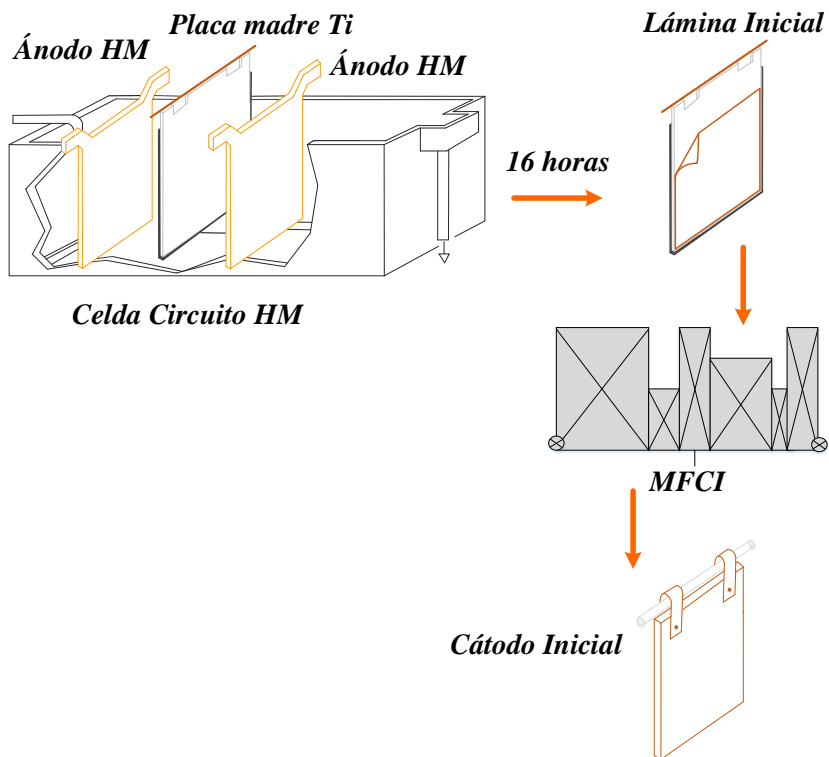


Figura 12: Circuito de lámina y cátodo inicial.

3.1.2- Características de ánodos de cobre utilizados en ER

El ánodo de cobre es la materia prima del proceso de electro refinación es por ello que debe cumplir estrictas normas de calidad tanto química como física para satisfacer los requerimientos de la refinería, desde el punto de vista químico es necesario controlar el contenido de impurezas tales como arsénico, antimonio, níquel, bismuto, etc. teniendo en vista evitar la generación de barras anódicas muy livianos, lamas flotantes o una excesiva concentración en el electrolito, por otra parte el oxígeno debe ser controlado ya que tiene directa relación en la pasivación de los ánodos. Las relaciones usadas por refinería son: $As < 2000 \text{ ppm}$ – $Sb < 500 \text{ ppm}$ – $Relación \text{ As/Sb} > 2$. La Tabla 9 muestra la composición química promedio de los ánodos recepcionados por la división durante el año 2014 en ppm.

Tabla 9: Concentración promedio de impurezas en ppm, periodo 2014

Elementos	Ventanas			
	HM	Corriente	Teniente	HVL
Cu [%]	99,54	99,54	99,69	99,57

Ag	418	420	203	515
Au	11,2	11,2	1,9	18,5
Zn	13	13	10	92
As	1465	1475	743	697
Sb	237	240	142	256
Bi	8	8	6	7
Te	7	7	8	5
O	1.913	1.884	1.573	1.837
Ni	88	89	87	237
Sn	2	2	1	17
Pb	135	138	19	297
Se	150	151	209	182
S	23	23	10	35
Fe	14	14	29	23

Dependiendo del contenido de impurezas del concentrado de cobre y de las características de los equipos de la fundición, es la concentración resultante de las impurezas en los ánodos, por lo que su composición es variable, donde típicamente la concentración de cobre varía entre 99,5 y 99,8%. Durante el año 2014 División Ventanas recibió ánodos desde 4 proveedores;

- Teniente
- HVL
- Anglo American
- Ventanas : Comercial - H.M

Sin embargo, desde el mes de junio, Anglo American dejó de abastecer a la división. El desempeño de los ánodos es uno de los factores esenciales en la maximización de la eficiencia de los procesos electrometalúrgicos, además de ser la principal fuente de impurezas que ingresan al proceso. En el periodo 2014 se recibieron 1.222.766 unidades de ánodos, el

peso promedio de cada ánodo es de 275 [kg]. La Figura 13 muestra el porcentaje de cada tipo de ánodo abastecido.

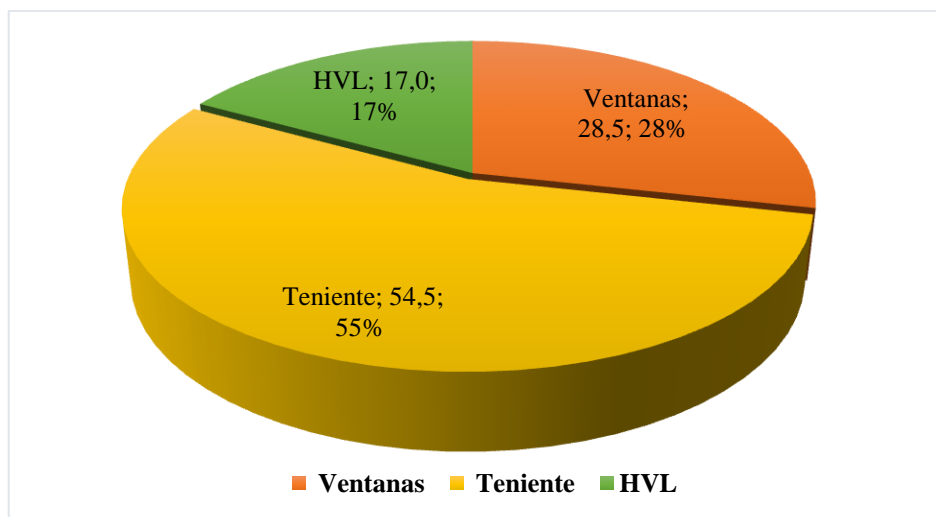


Figura 13: % de ánodos por proveedor, periodo 2014

División Ventanas tiene una forma particular para identificar los distintos tipos de ánodos:

- HVL : Cuatro marcas de color en una oreja
- Teniente : Una marca de color en una oreja y un estampado en la otra
- Ventanas : Tres marcas de color en una oreja y en su borde

Para asegurar la calidad física de los ánodos tanto internos como externos, se procesan en la MPA controlando peso, espesor de oreja y cuerpo tal como se mostró en la Figura 8, dentro de las características de los ánodos destaca que el cuerpo debe ser plano, sin curvaturas longitudinales ni transversales, libre de protuberancias, debe estar libre de cemento, desmoldante o ceniza impregnada.

Los proveedores de ánodos utilizan moldes para dar la forma requerida al ánodo y en esta tarea se usan materiales químicos llamados desmoldantes, los cuales permiten que el cobre no se adhiera al molde. Es importante el tipo de desmoldante utilizado por cada fundición en la etapa de moldeo de ánodos, debido a que parte de este material se adhiere al ánodo y durante el proceso de electro refinación se disuelve y concentra en el electrolito pudiendo afectar la calidad catódica.

El desmoldante es un polvo fino de material inorgánico, insoluble en agua, que al ser aplicado en el molde de los ánodos forma una capa o recubrimiento protector que impide que el cobre líquido entre en contacto con la superficie del molde, facilitando de esta forma la liberación del ánodo una vez que éste se ha solidificado [4].

Las fundiciones chilenas de cobre emplean dos tipos de desmoldante:

- Ceniza de hueso : $\text{Ca}_3(\text{PO})_4$
- Baritina : BaSO_4

El $\text{Ca}_3(\text{PO})_4$ proporciona mejores terminaciones de los ánodos siendo mayor la duración de los moldes. Sin embargo, la baritina es utilizada en muchas fundiciones por su bajo precio y no por sus beneficios globales [4] (baritina: 1,16 [USD/kg] – ceniza de hueso: 5,49 [USD/kg]). SUINCO S.A es la empresa encargada de abastecer estos desmoldantes. Teniente y HVL utilizan $\text{Ca}_3(\text{PO})_4$ que contiene alrededor de un 39% en peso de calcio, Ventanas utiliza BaSO_4 que contiene alrededor de un 56% en peso de bario.

3.1.3- Características del electrolito de ER de Refinería Ventanas

El electrolito utilizado en División Ventanas como medio conductor iónico consiste en una solución que contiene principalmente sulfato de cobre (CuSO_4) y ácido sulfúrico (H_2SO_4). Dentro de las funciones básicas del electrolito destaca el servir como medio de transporte del cobre entre los electrodos, mantener el cobre de forma iónica en solución y asegurar su estabilidad química durante el proceso, permitir que la mayor parte de las impurezas poco solubles presentes en los ánodos decanten hacia el fondo de la celda.

3.1.3.1- Composición química del electrolito

El electrolito es analizado químicamente por personal del laboratorio de control de calidad de la división, son analizadas solo muestras de alimentación a las celdas electrolíticas,

la densidad promedio del electrolito en los circuitos comerciales es de $1,22 \text{ [g/ml]}$. La Tabla 10 muestra la composición química del electrolito, medida durante el periodo 2014.

Tabla 10: Composición química promedio del electrolito, periodo 2014

Elementos [g/l]	Circuito 1	Circuito 2	Circuito 3	Circuito 4	Circuito 5	Circuito 6
Cu	49	49	48	49	50	49
H ₂ SO ₄	174	172	165	167	165	168
As	10,33	10,61	10,17	10,38	10,40	10,40
Sb	0,49	0,51	0,49	0,50	0,49	0,48
Zn	0,36	0,37	0,38	0,36	0,36	0,36
Fe	0,77	0,78	0,76	0,76	0,78	0,78
Ni	1,63	1,66	1,64	1,62	1,64	1,66
Se	1,16	1,10	1,10	1,08	1,07	1,08
Ca	0,6	0,6	0,6	0,59	0,61	0,62
Mg	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Elementos [mg/l]	Circuito 1	Circuito 2	Circuito 3	Circuito 4	Circuito 5	Circuito 6
Cl ⁻	57,04	57,55	57,76	56,15	57,48	57,21
Te	1,06	1,03	1,04	1,04	1,04	1,03
Bi	16,07	15,87	15,00	15,96	14,93	15,24
SS	3,44	3,46	3,47	3,41	3,50	3,52

- *SS: Sólidos en suspensión*

El cobre y el ácido sulfúrico tienen un efecto importante sobre la conductividad del electrolito y sobre la calidad del depósito electroquímico, el control de la concentración de cobre en el electrolito es llevado a cabo mediante las celdas de descobrización o con la venta de electrolito mediante el descarte.

Un aumento de la concentración de cobre puede provocar; en el cátodo: una disminución de su sobretensión y un grano más grueso y en el ánodo: una disolución desuniforme, por otra parte el ácido provoca una mayor conductividad en la solución, la resistencia del electrolito aumenta con el incremento de la acidificación.

3.1.3.2- Temperatura del electrolito

La temperatura del electrolito es un parámetro importante para el proceso de refinación debido a que un aumento de la temperatura genera un incremento de la conductividad del electrolito y una mayor solubilidad del sulfato de cobre. La temperatura promedio de operación del electrolito de Refinería Ventanas es de $65[^\circ\text{C}]$, no obstante, en la superficie se alcanza el mínimo valor por el contacto directo con el ambiente. Para mejorar el perfil de temperaturas en las celdas electrolíticas y lograr por lo tanto una mayor homogeneidad, se utilizan lonas de telas anti evaporantes para tapar las celdas, las que además reducen los consumos de vapor. La temperatura del electrolito no debe exceder los $70[^\circ\text{C}]$, debido a que empieza la degradación de algunos aditivos que se utilizan para mejorar el depósito catódico.

3.1.3.3- Circulación del electrolito dentro de la celda

El movimiento del electrolito es un parámetro crítico para cada refinería debido a que el aumento del flujo por sobre los límites establecidos, causa la suspensión del barro anódico en el electrolito, dificultando su sedimentación y por lo tanto incrementando la probabilidad de oclusión de impurezas por arrastre mecánico. Refinería Ventanas tiene un flujo de alimentación constante de $18[\text{l}/\text{min}]$, ya que el operar por sobre éste flujo puede levantar barros y por ende contaminar los cátodos. Para igualar la concentración de iones cúpricos en las celdas, es necesario mezclar el electrolito continuamente, el electrolito es mezclado por una circulación continua, introduciendo el líquido en un extremo de la celda y retirándolo por el otro extremo de ésta tal como lo muestra la Figura 14 .

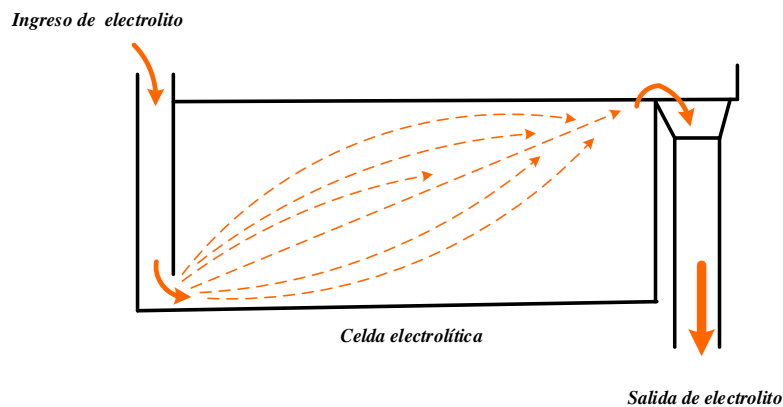


Figura 14: Circulación del electrolito dentro de la celda

La principal desventaja de la circulación a lo largo del baño es la pobre agitación del electrolito puesto que pasa principalmente junto a las paredes de las celdas y circula poco entre los electrodos. Se trata de mantener el mayor flujo posible sin que los barros anódicos sean arrastrados.

3.1.3.4- Aditivos utilizados en el proceso de ER de Cu

Al electrolito se le agregan sustancias que retardan o impiden el proceso catódico y que se llaman inhibidores y/o aditivos. Estos compuestos no cubren toda la superficie sino que actúan sobre sitios activos, regulando el depósito y generando cristales finos, compactos y una superficie homogénea de baja rugosidad. Los aditivos utilizados por Refinería Ventanas son; tiourea, avitone, cola animal y sal. La Figura 15 muestra la disposición de los estanques de aditivos de cada circuito.

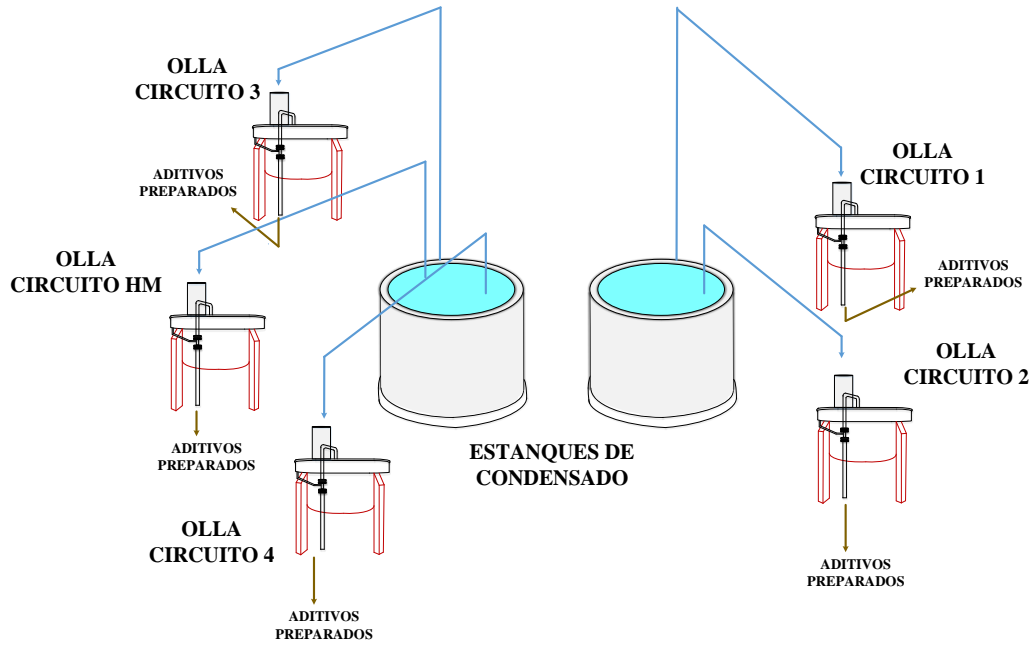


Figura 15: Circuito de preparación y alimentación de aditivos

Los aditivos son preparados en la planta superior de la nave electrolítica, siendo diluidos con condensado. Para el circuito 5 y 6 los inhibidores son preparados en esta zona pero agregados directamente en el estanque de circulación de cada circuito. Cabe destacar que el aditivo es preparado en el comienzo del turno A por el encargado de procesos, la concentración exacta de cada tipo de aditivo es entregada por el ingeniero jefe de refinería, son adicionados a cada estanque de circulación manteniendo un flujo de alimentación constante que dure 24 [h]. La Tabla 11 muestra la dosis de aditivo agregado durante el mes de enero del 2015 a modo de ejemplo, ya que van variando de acuerdo a la calidad del depósito obtenido.

Tabla 11: Cantidad de aditivo agregado en [g]

Circuito	Cola	Tiourea	Avitone	Sal
1	5.000	7.500	3.500	6.000
2	8.000	12.000	5.500	10.000
3	8.000	12.000	5.500	10.000
4	8.000	12.000	5.500	10.000
5	8.000	12.000	5.500	10.000
6	8.000	12.000	5.500	10.000
HM	6.500	600	2.000	4.500
49	1.000	1.000	1.000	500
[kg/t Cu producido]	46	64	32	55

De forma paralela la Figura 16 resume las características más relevantes de cada aditivo utilizado en la nave electrolítica. [5]

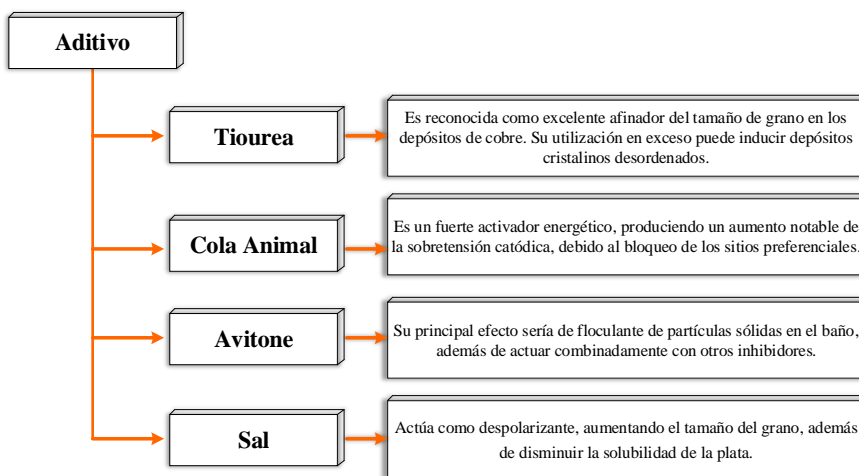


Figura 16: Descripción de aditivos utilizados en ER

La Figura 17 muestra los aditivos utilizados por División Ventanas para la producción de cátodos comerciales, cabe destacar que el ion cloruro presente en la sal es el elemento relevante.

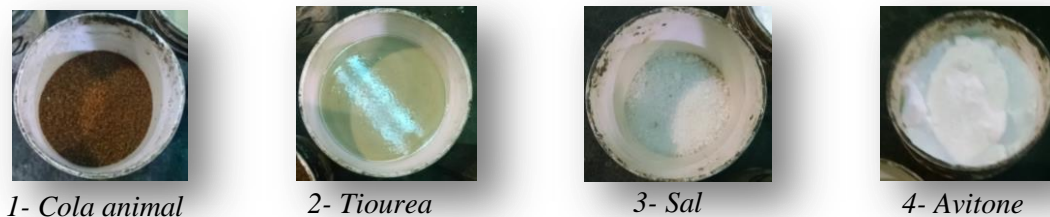


Figura 17: Aditivos utilizados en Refinería División Ventanas

3.1.4- Características del cátodo comercial de Refinería Ventanas

Luego de terminado el ciclo catódico de 8 días, los cátodos obtenidos deben cumplir con las dimensiones óptimas expuestas en la Tabla 12.

Tabla 12: Dimensiones ideales de cátodo comercial

Dimensiones cátodo			
Largo 960 [mm]	Ancho 980 [mm]	Espesor 14 [mm]	Peso 120 [kg]

Para asegurar una óptima comercialización del producto se debe cumplir con una alta calidad tanto física como química. Es por ello, que desde el carguío de las láminas iniciales hasta la renovación destacan las siguientes acciones por parte de los operadores de procesos:

- Cuadratura de ánodos y cátodos de manera que los electrodos se encuentren siempre a una misma distancia, ya que de lo contrario la distribución de la corriente no será homogénea y se producirán cátodos con depósitos no uniformes.
- Inspección de corto circuitos diariamente, con gaussmeter y cámara termográfica. Engrosamiento de orejas durante las primeras 12 [h] del ciclo, mediante la subida de nivel de electrolito en la celda.
- Subida de nivel de electrolito en la celda, 12 [h] antes de la cosecha para la eliminación del sulfato depositado.

La Tabla 13 muestra la concentración promedio de los cátodos comerciales para el periodo 2014, el peso promedio del grupo 11 a modo de ejemplo, fue de 199.929 [kg], considerando las 42 celdas y 39 cátodos por celda, se obtienen 1.638 cátodos, por lo que un peso estimado promedio por cátodo sería de 122 [kg].

Tabla 13: Concentración promedio de elementos en cátodo comercial en ppm

Elementos [ppm]									
Ag	11,9	O	27,8	As	0,5	Sb	0,4	Zn	0,5
Si	1,0	Cr	0,4	S	3,4	Fe	1,1	Se	0,5
Te	0,5	Bi	0,1	Co	0,3	Sn	0,2	Mn	0,2
Ni	0,5	Pb	0,5	Cd	0,1	P	0,5		

La Figura 18 muestra el circuito comercial, desde la carga de lingadas de cátodos iniciales hasta su posterior cosecha luego de 8 días, además de la obtención de sub productos como lo son el BAC y el scrap luego de 16 días de proceso.

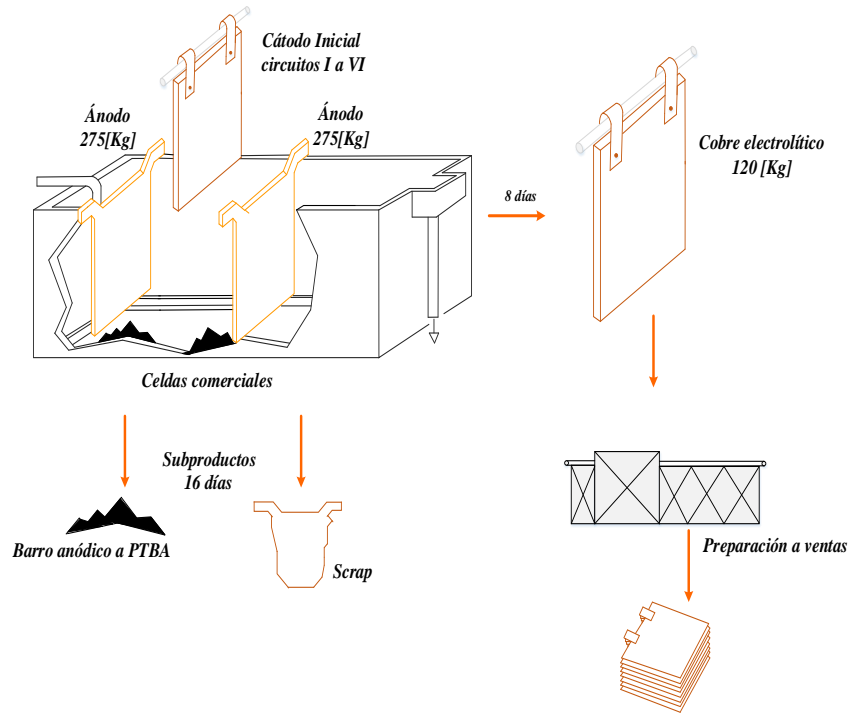


Figura 18: Circuito de cátodos comerciales de Ventanas

3.1.4.1- Calidad catódica de cátodos de ER de Refinería Ventanas

Los cátodos se transan en las bolsas de metales y deben cumplir con las normas comerciales de calidad establecidas, LME y Comex; además, la marca debe estar inscrita, siendo marca ENM los cátodos de cobre electro refinados por Codelco. La calidad requerida es la especificada en la LME, según Norma BS en 1978:1998 que establece que los cátodos deben presentar un depósito continuo y regular, libre de nodulación y no presentar contaminante alguno sobre la superficie (aceite, grasa, sulfataciones, barro, etc) [5] Dentro de la calidad catódica, existe un parámetro físico y otro químico para poder clasificar al cátodo comercial.

Calidad química de cátodos: Conforme a la concentración de impurezas, los cátodos se clasifican químicamente en categorías: Grado A, Estándar y Rechazo. La categoría Grado A Codelco es la pauta de aprobación de los cátodos Grado A de Refinería Ventanas, mientras que los cátodos clasificados como rechazo corresponden a placas que poseen altos niveles de impurezas, por sobre las especificaciones internas de calidad química de Codelco. Según lo informado por encargados de inspección física se toman 7 muestras por grupo a los circuitos

comerciales, el turno previo a la renovación, la muestra es de 0,42% representativa, en cambio al grupo 49 se toman 3 muestras lo que equivale a un 0,55%. Las muestras son pesadas, y perforadas, luego es eliminada la viruta y ésta es analizada químicamente. En la Tabla 14 se muestran los contenidos máximos permitidos para cada elemento en [ppm], para cada una de las categorías.

Tabla 14: Limite de concentraciones para cátodos comerciales, en [ppm]

Elemento	Grado A Codelco	Grado A Enami	Rechazo	Estándar
Se	1,0	1,5	2,0	10,0
Te	1,0	1,5	2,0	2,0
Bi	1,0	1,5	2,0	3,0
As	2,0	3,0	5,0	15,0
Sb	1,0	3,0	4,0	15,0
Pb	3,0	4,0	5,0	25,0
S	9,0	12,0	15,0	30,0
Fe	5,0	5,5	10,0	25,0
Ag	17,0	15,0	25,0	25,0

Calidad física de cátodos: Con el fin de prevenir problemas de uso o proceso, explosiones en hornos, contaminación ambiental, bajo desempeño de calidad, etc, la calidad física de los cátodos se encuentra regida por normas internacionales BS/EN 1978:1998 y ASTM B115 de London Metals Exchange, señalando que todos los tipos de cátodos deben estar libres de sulfataciones, grasa, aceite, polvo y suciedad, además de presentar un depósito continuo y regular, libre de nodulación. Según la calidad física de los cátodos, éstos pueden ser clasificados en 2 categorías:

- **Aprobado físicamente:** Cátodo que presenta un depósito continuo y regular, libre de nodulación y de contaminantes.
- **Rechazado físicamente:** Este cátodo no aprueba la inspección física, pues presenta una malformación mayor al 25% en su cuerpo, considerando tamaño, concentración y distribución de la nodulación.

Aquellos cátodos que presentan una malformación menor o igual a un 10%, considerando tamaño, concentración y distribución de la nodulación van a recuperación

menor. Por otra parte los cátodos que presentan una malformación superior al 10% pero menor a un 25% considerando los mismos parámetros previamente expuestos van a recuperación mayor. La calidad final de los cátodos siempre queda determinada por la calidad física tal como se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15: Calidad final de cátodos de ER

Calidad física	Calidad química	Calidad final
Grado A	Grado A	Grado A
Estándar 1	Grado A	Estándar 1
Estándar 2	Grado A	Estándar 2
Estándar 3	Grado A	Estándar 3
Grado A	Estándar 1	Estándar 1
Estándar 1	Estándar 1	Estándar 1
Estándar 2	Estándar 1	Estándar 2
Estándar 3	Estándar 1	Estándar 3

Los principales defectos físicos que se presentan en los cátodos de la división son: presencia de cordón superior (CS), cordón inferior (CI), cordón lateral (CL), nodulación en la zona del estampado del cátodo (NE), nodulación dispersa (ND), nodulación en oreja (NO), depósito rayado (RA), falta de depósito, existencia de aire (AI), cátodos quemados (QU) y cátodos redondos (RE).

La Figura 19 muestra la distribución por defecto físico del rechazo catódico obtenido para las cosechas comerciales del año, en la gráfica se observa que el 89% del rechazo es producto de nodulación dispersa, la que es causada por la oclusión de sólidos en suspensión y por el carguío de láminas iniciales curvadas que por proximidad entre electrodos producen una acumulación de líneas de fuerza, aumentando puntualmente la densidad de corriente, con la consecuente formación de nódulos; cerca del 5% del rechazo se debe a cátodos con nódulos en la estampa y el otro 5% a cátodos redondos, éstos últimos son cátodos quemados debido a desconexiones del electrodo lo que genera que en vez de que se deposite cobre, se empiece a disolver y por eso se redondean.

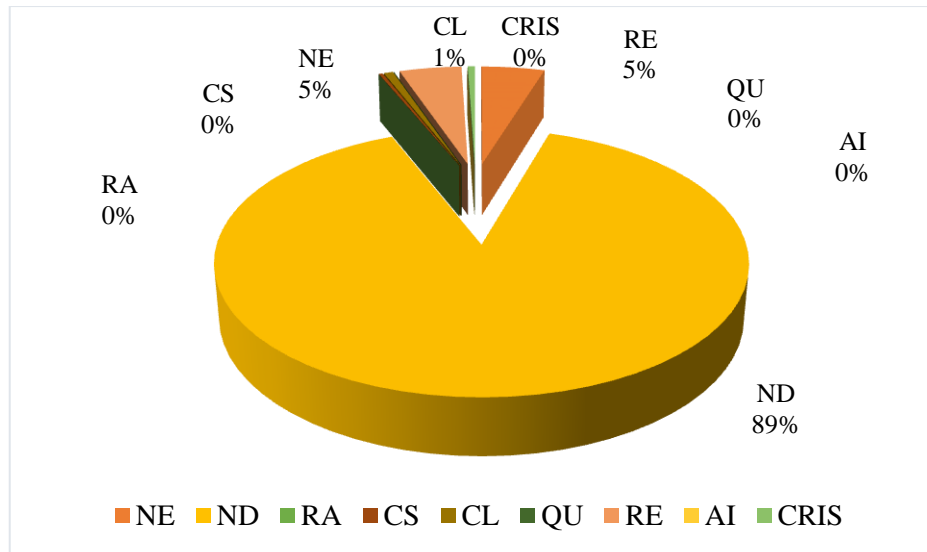


Figura 19: Distribución por defecto físico del rechazo catódico

La Figura 20 muestra el proceso realizado desde la inspección visual realizada por personal de control de calidad hasta la confección de los paquetes.

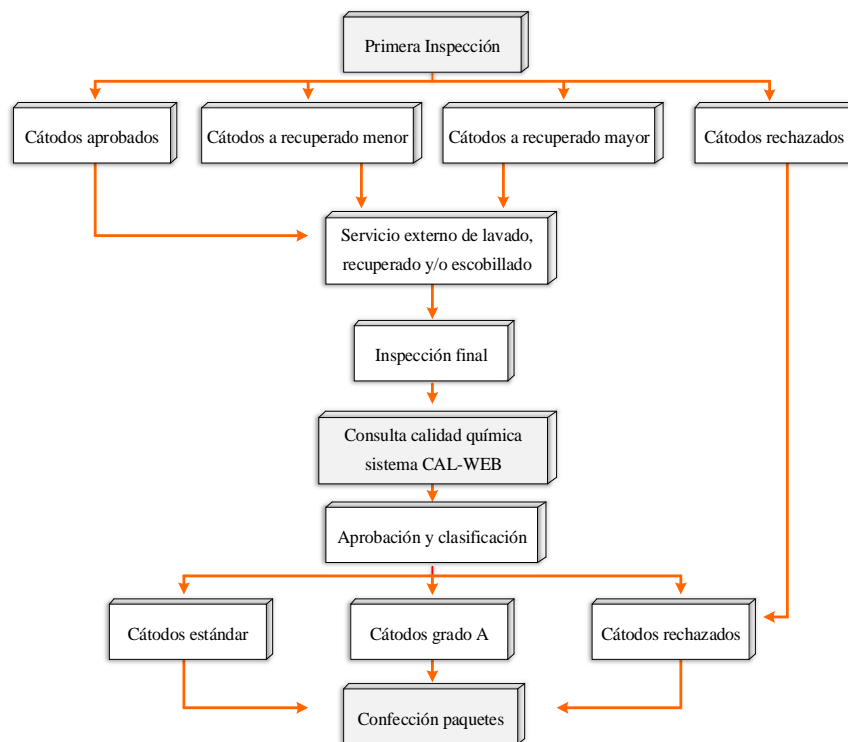


Figura 20: Diagrama de flujo proceso inspección y clasificación física de cátodos

3.1.5- Características del barro anódico de Refinería Ventanas

Durante la segunda cosecha de cátodos la pulpa de barro anódico es retirada junto a las aguas de lavado de los restos de ánodos a través de la descarga que tiene la cuba electrolítica en el fondo dirección a la PTBA. El barro crudo ingresa al proceso junto con el electrolito, sedimenta en 4 estanques decantadores mientras que el electrolito sobrenadante es filtrado y retornado a refinería. El barro espeso retirado desde el fondo de los estanques se envía hacia los reactores de lixiviación de 5 [m³] de capacidad, donde es tratado con H₂SO₄, oxígeno y vapor para solubilizar el cobre contenido en él, durante 8 horas a 120[°C]. A través de este proceso, el cobre pasa a la solución obteniéndose un barro anódico descobrizado, el barro ingresa al filtro hidráulico quedando con un 20% de humedad, desde allí es ingresado en bandejas al horno de secado que opera a 100[°C] aproximadamente, desde donde queda con un porcentaje de humedad entre un 7 a 10%, posteriormente es enviado al molino martillo donde queda con un aspecto de polvo el cual es envasado en tambores de 150 [kg], la Figura 21 muestra el proceso descrito.

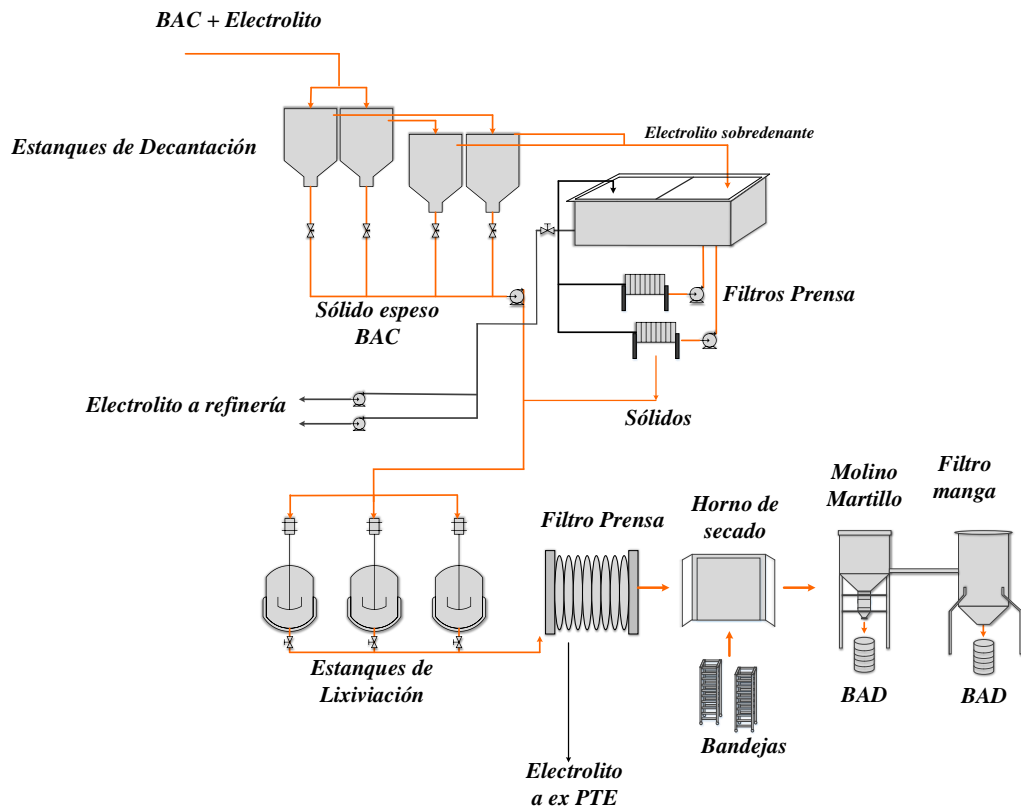


Figura 21: Producción de barro anódico descobrizado - PTBA

La Tabla 16 muestra las concentraciones de los elementos presentes en el barro anódico descubrizado.

Tabla 16: Concentración de barro anódico descubrizado, periodo 2014

Elemento	%	Elemento	%
H ₂ O	7,5	As	3,0
Cu	1,6	Sb	8,1
Pb	7,9	S	7,3
Se	15	Bi	0,5
Te	0,6		
Elemento	[g/T]	Elemento	ppm
Ag	252.188	Pt	15 ppm
Au	5.876	Pd	89 ppm

Por último, en la renovación de ánodos luego de 16 días, queda un remanente de ánodo sin disolver, este resto es llamado scrap y corresponde ser aproximadamente un 20% del peso del ánodo inicial de 275[kg] tal como lo muestra la Figura 22. El scrap se vende por paquetes de 30 planchas independiente del pesaje que arroje,



Figura 22: Remanente de ánodo procesado, scrap

3.2- Proceso de electrowinning de Cu

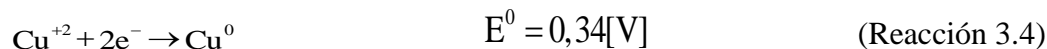
El proceso de electrowinning de cobre consiste básicamente en la transformación electroquímica del cobre disuelto en un electrolito, en cobre metálico depositado en un cátodo, mediante la utilización de energía eléctrica proveniente de una fuente externa. El cobre iónico del electrolito es depositado selectivamente sobre la superficie del cátodo y a la vez se descompone agua en oxígeno y ácido sulfúrico en la superficie de ánodos insolubles de plomo.

Resultados del proceso electrolítico: [3]

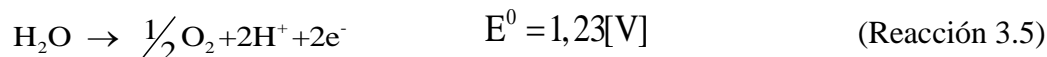
- Deposición de cobre en el cátodo
- Evolución de oxígeno en el ánodo
- Electrolito enriquecido en ácido y empobrecido en cobre.

3.2.1- Reacciones en los electrodos

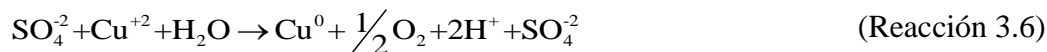
En el cátodo, el ión cúprico es reducido a cobre por los electrones suplidos por la corriente y que vuelven dicho electrodo de polaridad negativa.



En el ánodo, hay un déficit de electrones y se descompone agua generándose oxígeno gaseoso que burbujea en la superficie del ánodo.



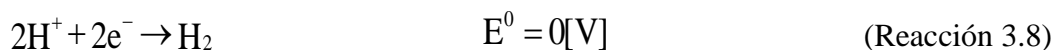
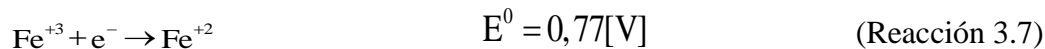
La reacción neta de electro obtención (incluyendo los iones sulfato es):



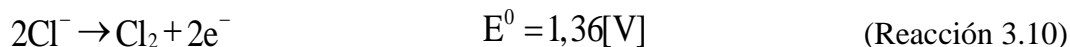
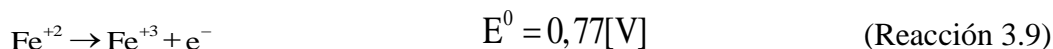
Para la cual el potencial estándar es -0.89 [V]. El efecto de la electro obtención sobre el electrolito consiste en disminuir su concentración de cobre, al depositarse éste sobre el cátodo y aumentar su concentración de ácido, debido a la liberación de protones generada por la reacción en el ánodo. Además de las reacciones fundamentales del proceso, ocurren otras reacciones indeseadas que consumen parte de la corriente impuesta sobre el sistema y

disminuyen la eficiencia del proceso, debido a que ésta se mide respecto de la corriente utilizada para reducir cobre solamente. Dependen de las impurezas presentes en la solución.

- Posibles reacciones en el cátodo:



- Posibles reacciones en el ánodo:



El espaciamiento entre electrodos es de 115 [mm], con un potencial de celda de 2[V]. La Figura 23 muestra la disposición de los electrodos y la cantidad de mangueras de alimentación utilizadas.

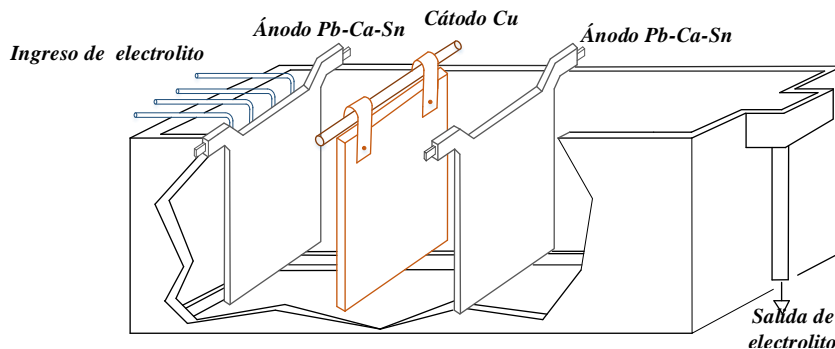


Figura 23: Celda de electrowinning

A continuación se detallan los elementos presentes en el proceso de electrowinning de Refinería División Ventanas.

3.2.2- Ánodos de Pb-Ca-Sn

Los ánodos utilizados por División Ventanas, son ánodos permanentes de aleaciones de Pb-Ca-Sn, estos tienen una duración de aproximadamente 2 a 2 años y medio. Empresas Sorena S.A es la encargada de fabricar ánodos de electrowinning certificando que la calidad

del ánodo además de su placa, está dada por el especial sistema de armado y unión entre barra y placa.

Utiliza una barra sólida de cobre electrolítico de alta conductividad, la que luego de ser estañada es recubierta con una capa de 5 a 6 [mm] de espesor de aleación de plomo al 6% de antimonio. La placa laminada es soldada a esta barra recubierta con soldadura Pb-Sb 6%. La barra de sección rectangular sólida tiene una sección de cobre mayor que la barra ranurada, lo que permite una mejor distribución del flujo eléctrico a lo largo de la barra. Las medidas son 1100[cm] por 960[cm] por 6 [mm], el peso del ánodo se encuentra en el rango de 60 a 90[kg]. La barra soporte está construida con cobre de alta conductividad, plomo antimoniado con 5-6% de antimonio. La Tabla 17 muestra la composición química de la aleación de la placa y la tolerancia permitida.

Tabla 17: Composición química y tolerancia del ánodo de plomo

Elemento	Porcentaje	Parámetro	Tolerancia
Ca	0,05-0,1 %	Ancho	± 3 [mm]
Al	0,02 % máx		
Sn	1,3-1,5 %		
Ag	0,004 % máx	Alto	± 3 [mm]
Bi	0,02 % máx		
Zn	0,02 % máx		
Sb	0,001 % máx	Espesor	± 5%
As	0,001 % máx		
Fe	0,001 % máx		
Ni	0,001 % máx	Planitud	± 4 [mm]
Cu	0,001 % máx		

3.2.3- Características del electrolito de electrowinning

El número, ubicación de celdas de electrowinning y el flujo de alimentación a éstas ha sido modificado constantemente, en un comienzo eran 2 a 3 celdas dentro de cada circuito de celdas comerciales luego, éstas fueron retiradas paulatinamente y en la actualidad el proceso de electrowinning es realizado en el grupo 49. Se contaba con 8 celdas en el grupo 49 A y 16 celdas en la sección B, pero se redujo la cantidad en la sección A a 5, pero con un aumento de

mangueras de alimentación por ende un aumento en el flujo, se pasó de 2,3 a 4 mangueras con un caudal de 18 [l/min] cada una de éstas.

La Tabla 18 muestra las concentraciones promedio de electrolito de alimentación a la celda periodo 2014.

Tabla 18: Concentración de especies en electrolito de electrowinning

Concentración de elementos en [g/l]					
Cu	47,2	Sb	0,495	Ni	1,689
Zn	0,383	Fe	0,805	As	10,467
Ca	0,635	H ₂ SO ₄	169,3	Mg	0,099
Concentración de elementos en [mg/l]					
Se	1,092	Cl ⁻	57,8	Te	1,045
Bi	15,022	Sólidos en Suspensión	2,99		

La Figura 24 muestra el recorrido del electrolito de electrowinning en la nave electrolítica.

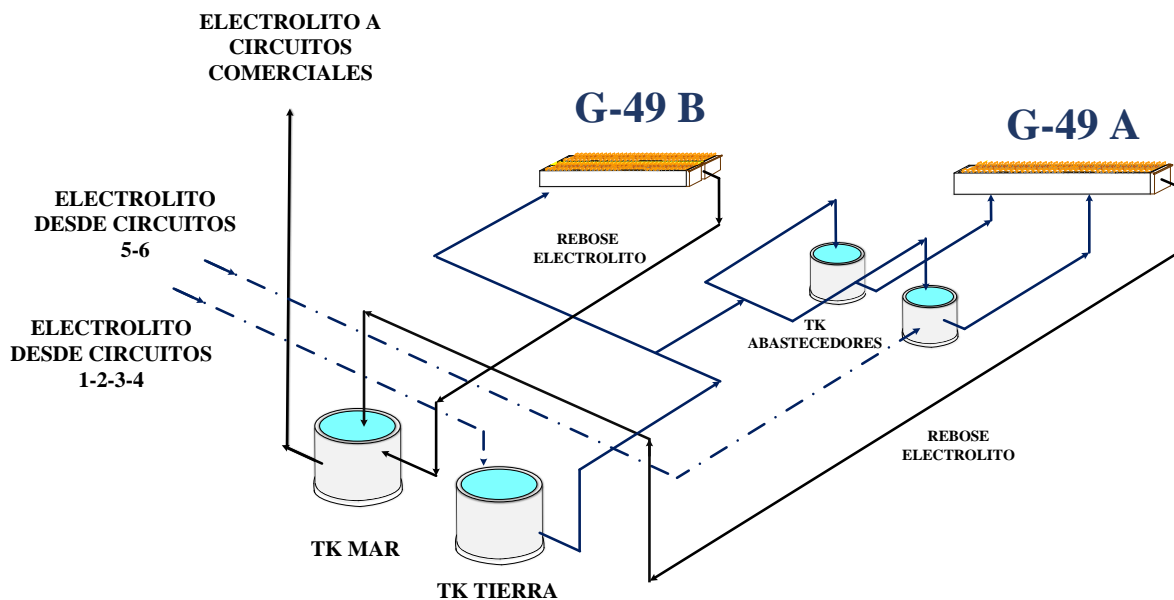


Figura 24: Circulación de electrolito en Grupo 49

Las esferas antinebulizantes (bolas plásticas huecas de polipropileno) flotan en la superficie del electrolito y actúan como una "frazada", que cubre y detiene la pérdida de líquido que se produce por medio de la evaporación y la contaminación de los gases al llegar a

la atmósfera. La frazada de esferas conserva efectivamente la energía calórica al actuar como aislante térmico y se mantiene así la estabilidad del líquido.

3.2.4- Características de cátodos de EW

Los cátodos obtenidos en el proceso de electrowinning son clasificados física y químicamente, para luego contrastar los análisis químicos y categorizar a cada cátodo, para ello existe un color asignado, el cual se muestra a continuación en la Tabla 19.

Tabla 19: Clasificación cátodos de EW

Clasificación	Color Asignado
STD 01	Azul
STD 02	Amarillo
STD 03	Rojo
Off Grade	Celeste
Reproceso	Naranja



Características físicas: Dentro de los puntos a tomar en cuenta en la clasificación de cátodos destacan: grado de nodulación, manchas, suciedad, cavidades contaminadas o separación de capas del cátodo, quemaduras, cátodos con esferas antiniebla serán considerados rechazados para reproceso, a menos que se retiren. Se observa que hay tres grandes niveles de caracterización física:

- Cátodos EW aprobados físicamente:** son los que tienen buena apariencia física con poca nodulación (superficie y profundidad) y nula o poca contaminación.
- Cátodos EW rechazados físicamente:** presentan un mayor grado de nodulación (superficie y profundidad) y contaminación física baja.
- Cátodos EW rechazados físicos para reproceso:** son los que físicamente deberían ser reprocesados, ya que presentan un alto grado de contaminación, mucha nodulación y/o poca uniformidad física.

Se estima que para los puntos a) y b) se debería realizar análisis químicos independientes, los primeros pueden ser seleccionados directamente de la cuba y los segundos (b) como sub-lote, similar a lo realizado con los cátodos ER.

Características químicas: El laboratorio de control de calidad, se encarga de analizar las muestras de cátodos tomadas el día anterior a la cosecha, para ello se toma un cátodo por cuba lo que equivale a 2,94% de representatividad, a continuación se detallan las concentraciones máximas por elemento para clasificar el cátodo en un estándar. Cabe destacar que al aumentar el estándar aumenta el valor de venta del cátodo. La Tabla 20 resume las concentraciones que debe cumplir cada elemento para pertenecer a una categoría de cátodos, ya sea estándar 1,2 y/o 3.

Tabla 20: Clasificación química de cátodos de EW

Elemento [ppm]	Cátodos		
	Estándar 1	Estándar 2	Estándar 3
Sb	3,9	15	15
As	3,9	15	35
S	15	30	50
Bi	2	3	3
Fe	4,9	25	30
Ag	25	70	150
Pb	3,9	25	70
Se	2	10	10
Te	2	2	2

3.2.5- Distribución de corriente

Actualmente el Grupo 49, cuenta con un rectificador que abastece a tres conjuntos de celdas, 49 B y 49 A (comercial y descubrizado). La Figura 25 muestra el recorrido de la corriente.

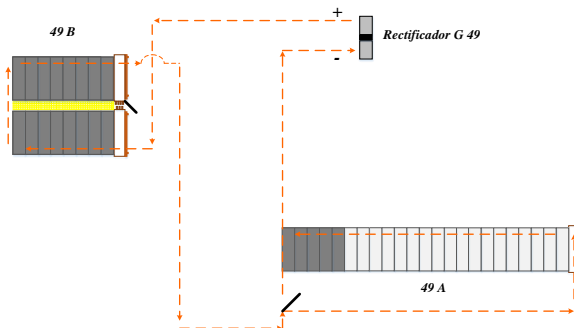


Figura 25: Distribución de corriente eléctrica Grupo 49

CAPITULO IV

COMPORTAMIENTO DEL PAR As-Sb EN EL PROCESO DE ELECTRO REFINACIÓN

El cuarto capítulo contiene una descripción detallada de las generalidades y clasificación de impurezas del proceso de electro refinación, considerando para ello el comportamiento del par de impurezas arsénico – antimonio tanto en ánodos, cátodos, electrolito, barro anódico, sólidos en suspensión y acreciones formadas en tuberías. Además se explicaran los posibles mecanismos de contaminación catódica.

4.1- Generalidades y clasificación de impurezas en ER

Las principales impurezas en ánodos de cobre son Ag, As, Au, Bi, Co, Fe, Ni, Pb, S, Sb, Se y Te. Se debe impedir el ingreso de estas impurezas en los cátodos de cobre, su comportamiento durante el proceso de electro refinación es resumido a continuación. [6]

- **Comportamiento de Au y grupo de metales de Pt**

El oro y grupo de metales de platino no se disuelven en el electrolito de sulfato de cobre, sino que forman lodos sólidos que se adhieren a la superficie del ánodo o caen al fondo de la celda de electrolito. Estos lodos son retirados periódicamente y se envían a una planta de recuperación de metales de Cu y subproductos.

- **Comportamiento del Se y Te**

Selenio y telurio están presentes en los ánodos principalmente como compuestos con cobre y plata. También ingresan al barro anódico en formas unidas, por ejemplo Cu_2Se - Ag_2Se - Ag_2Te .

- **Comportamiento del Pb y Sn**

El plomo forma sólidos de PbSO_4 , el estaño forma SnO_2 , ambos se unen al barro.

- **Comportamiento del As, Bi, Co, Fe, Ni, S, Sb**

Estos elementos son disueltos ampliamente en el electrolito. La acumulación excesiva en el electrolito y la contaminación de los cátodos se evita mediante la eliminación de ellos continuamente a partir de una corriente de purga de electrolito. El potencial estándar es una herramienta útil para conocer el comportamiento de las impurezas durante el proceso de

electro refinación. Es por ello que a continuación la Tabla 21 se señala la diferencia de potencial que alcanza cada elemento cuando está conectado a un electrodo normal de hidrógeno a 25 [°C]. Tensión medida con respecto al electrodo normal hidrógeno.

Tabla 21: Potencial estándar de reducción [4]

Electrodo	Semi reacción producida en el electrodo	Potencial estándar de reducción E°_{ENH} [V] a 25[°C]
Au	$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}^0$	1,5
Ag	$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}$	0,8
Cu	$\text{Cu}^{+2}(\text{ac}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	0,34
Bi	$\text{Bi}^{+3} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Bi}$	0,32
As	$\text{As}^{+3} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{As}$	0,25
Sb	$\text{Sb}^{+3} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sb}$	0,20
Sn	$\text{Sn}^{+4}(\text{ac}) + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}^{+2}(\text{ac})$	0,13
H	$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0
Pb	$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^0$	-0,13
Sn	$\text{Sn}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0,163
Ni	$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0,26
Fe	$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^0$	-0,45
Zn	$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0,763

• Fuente: *Extractive Metallurgy of Copper*, 4^a Edición Pergamon

Otros autores han clasificado las impurezas de acuerdo a su comportamiento durante la electrólisis: se han publicado diversos estudios con respecto al comportamiento e influencia de impurezas en la calidad catódica: Los elementos menos nobles o más electronegativos que el cobre, como el zinc, níquel, hierro y plomo se disuelven fácilmente en el electrolito y permanecen en él hasta que son removidos mediante el descarte de electrolito, a excepción del Pb, que se incorpora rápidamente al barro anódico por su interacción con el ácido sulfúrico, formando PbSO_4 .



Los elementos más electropositivos que el cobre, como el selenio, telurio, plata, oro, platino y elementos que son insolubles en ácido sulfúrico, como el plomo, formarán compuestos sólidos insolubles que caerán del ánodo al fondo de las celdas formando el barro

anódico. Un tercer grupo de elementos comprende las impurezas que tienen un potencial de disolución comparable al cobre, como el arsénico, antimonio y bismuto, forman parte de los elementos que poseen potenciales electroquímicos similares al cobre. Estos elementos se comportan de diferentes maneras, dependiendo de la composición del ánodo y de otros parámetros operacionales, es posible encontrar estos elementos en el electrolito formando compuestos sólidos finos y/o densos. Pueden formar un amplio rango de compuestos insolubles, denominados “laminas flotantes”, que están formadas de arseniato de antimonio (SbAsO_4) y arseniato de bismuto (BiAsO_4) [7]. Es por ello que se puede resumir el comportamiento de algunos elementos presentes en el proceso, tal como lo detalla la Tabla 22.

Tabla 22: Resumen del comportamiento de elementos en electro refinación

Elemento	Comportamiento	
Fe	Fe^{+2}	Pasa al electrolito
Ni	Ni^{+2}	Pasa al electrolito
Pb	PbSO_4	Pasa al barro anódico
As	$\text{As}^{+3} - \text{As}^{+5}$	Pasa al electrolito
Sb	$\text{Sb}^{+3} - \text{Sb}^{+5}$	Pasa al electrolito
Bi	Bi^{+3}	Pasa al electrolito
S- Se- Te- Au- Ag	Pasan al barro anódico crudo	

A continuación se exponen las especies de As-Sb presentes en el proceso de electro refinación, incluyendo para ello las conclusiones del estudio realizado por Codelco Chuquicamata [8].

4.2- Especies relevantes de As-Sb en ánodos de cobre

Cuando se disuelve el ánodo, el Sb elemental lo hace preferencialmente al estado trivalente. El compuesto Cu-Ni-Sb-Ox es insoluble y se precipita directamente al BAC. Estudios realizados por Chen y Dutrizac han reportado los siguientes compuestos de antimonio en el ánodo de cobre; óxido complejo de Cu-Pb-As-Sb-Bi, óxido de Cu-Sb en solución sólida en la matriz de cobre. El óxido complejo de Cu-Pb-As-Sb-Bi es de composición variable, que depende de la composición química del ánodo en cuanto a contenidos de Sb-As-Pb y Bi. Incluso se han detectado pequeñas cantidades de telurio, el cual

ocurre como pequeñas partículas en los bordes de grano ya sea como inclusiones en bordes de grano complejos o como inclusiones aisladas de una sola fase en bordes de grano y en presencia de Ni, puede formar compuestos del tipo $6\text{Cu}_2\text{O} * 8\text{NiO} * 2\text{Sb}_2\text{O}_5$ [9].

4.3- Especies relevantes de As-Sb en cátodos electro refinados

Debido a que las condiciones electroquímicas no son las adecuadas para una depositación de estas especies en su forma metálica en forma conjunta con el cobre en el cátodo, la presencia de estas impurezas en el cátodo se da principalmente a causa de atrapamientos físicos de electrolito (oclusión) o por inclusión de sólidos suspendidos en solución. Se han estudiado distintas formas por las cuales los elementos distintos al cobre pueden contaminar el cátodo, estos son expuestos a continuación.

4.3.1- Codepositación de impurezas

La plata, el arsénico el antimonio y el bismuto son los elementos que pueden ser codepositados junto al cobre ya que poseen un potencial de óxido-reducción mayor o similar a éste. Según la Tabla 21, la plata posee un potencial de reducción mayor al del cobre por lo que debiese codepositarse pero éste elemento sólo se disuelve en pequeñas cantidades en el electrolito en forma de Ag^+ debido a que el potencial de oxidación es desfavorable respecto al del cobre, pudiendo disolverse sólo cuando el ánodo tiene un alto contenido de Ag. El remanente de plata en el electrolito se precipita al BAC en forma de AgCl , mediante la adición de sal. Por otra parte, el As-Sb-Bi sólo se codepositarían junto al cobre si la concentración de esta especie fuese menor a $20[\text{g/l}]$ lo que no ocurre en Refinería Ventanas donde la concentración promedio presente en el electrolito es de $49[\text{g/l}]$ [10].

4.3.2- Atrapamiento de electrolito

El atrapamiento de electrolito es uno de los posibles métodos de contaminación catódica, siendo favorecido por superficies irregulares en éste. Para que sea la principal causa

de contaminación catódica, la relación entre las impurezas debiese ser semejante tanto en el cátodo como en el electrolito. La Tabla 23 muestra las concentraciones promedio de algunas impurezas presentes en cátodo y electrolito de Refinería Ventanas además de mostrar las relaciones obtenidas.

Tabla 23: Concentración de algunas impurezas en cátodo y electrolito

Elemento	Cátodo[ppm]	Electrolito [g/l]	Razón	Cátodo	Electrolito
Sb	0,34	0,49			
As	0,49	10,41	As/Sb	1,44	21,24
Fe	1,1	0,77	S/Sb	9,73	343,28
S	3,31	168,21	Fe/Sb	3,23	1,57
Ni	0,5	1,63	Ni/Sb	1,47	3,32

- **Fuente:** Sistema de información Codelco Ventanas, año 2014

Por inspección visual experimentalmente parece poco probable el atrapamiento de electrolito tenga una influencia considerable en los cátodos de Refinería Ventanas ya que la relación entre las impurezas en el cátodo no correlaciona con la que corresponde en el electrolito, se muestra que la razón entre la concentración de arsénico - antimonio en el cátodo es de 1,44 mientras que en el electrolito es de 21,24 es decir, el As se encuentra 14,75 veces más concentrado en el electrolito que en el cátodo respecto a la relación de concentración con el antimonio. Estos resultados conllevan a concluir que el atrapamiento de electrolito no es la causa primordial de la contaminación catódica en Refinería Ventanas, para que lo fuese la relación entre las concentraciones en cátodo y electrolito debiese ser similar y no lo es. Pero si no hay un buen lavado final o bien existiesen superficies rugosas sí sería influyente este tipo de contaminación.

4.3.3- Atrapamiento de sólidos

La incorporación o atrapamiento de sólidos es la principal causa de la contaminación catódica, ya que es el origen de crecimientos nodulares irregulares de cobre. Las partículas sólidas son incorporadas al cátodo por arrastre mecánico. Los sólidos generados por los ánodos están constituidos por compuestos que están precipitando al fondo de la celda como $PbSO_4$, PbO y óxidos mixtos de Pb-As-Cu; las partículas procedentes del barro anódico corresponden a una fracción de éstos que se mantienen en suspensión en el electrolito

$SbAsO_4$ y $BiAsO_4$, además de sólidos livianos formados fundamentalmente por Sb(V) y las partículas sólidas generadas por los desmoldantes, calcio o bario según el tipo de desmoldante utilizado por cada Refinería.

Dependiendo de la cantidad y tamaño de los sólidos se provocan dos fenómenos:

- **Baja concentración:** en la superficie del cátodo se producirá un incremento en la rugosidad de los granos de cobre electro-cristalizados
- **Alta concentración:** se observará una rugosidad más intensa y adicionalmente aparecerán y crecerán dendritas de cobre en dirección del campo eléctrico

Poniéndose en ambos casos en riesgo la calidad catódica.

La Tabla 24 muestra el comportamiento de las impurezas más relevantes, señalando la variabilidad con la que se añaden al cátodo y su grado de importancia según la cercanía al límite máximo permitido para su clasificación como cátodo Grado A. Teniendo en consideración que cada impureza presente en el ánodo se comporta de manera diferente en el proceso de electro refinación y en consecuencia también, en la forma en que contaminan el cátodo.

Tabla 24: Análisis comportamiento de las impurezas en cátodos de Refinería Ventanas

Elemento	Límite grado A [ppm]	Contaminación Promedio [ppm]	Grado de contaminación %	Desviación estándar de concentraciones
Se	1	0,49	49	0,008
Te	1	0,49	49	0,008
Bi	1	0,11	11	0,01
As	2	0,49	24,5	0,03
Sb	1	0,34	34	0,05
Pb	3	0,49	16,3	0,01
S	9	3,31	36,8	0,3
Fe	5	1,18	23,6	0,25
Ag	17	11,24	66,1	0,23

Mientras mayor sea la desviación estándar, menor es la estabilidad operacional del elemento en cuanto a la contaminación catódica se refiere. Este parámetro junto al grado de contaminación permite diferenciar aquellos elementos críticos en el proceso de electro

refinación, ya que tienden a contaminar el cátodo con mayor frecuencia y por tanto deben controlarse con especial atención en el proceso. De estos elementos el azufre, el fierro y la plata presentan las mayores desviaciones estándar reflejando con esto una alta inestabilidad operacional por el contrario del Se y el Te, a continuación la Figura 26 y la Figura 27 muestran el comportamiento de estos elementos.

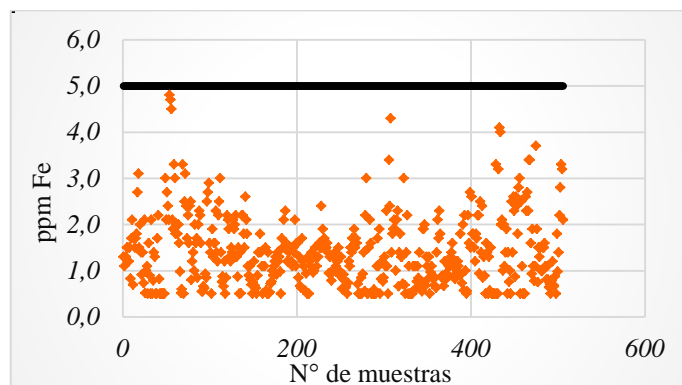


Figura 26: Variabilidad de Fe en análisis químico cátodos comerciales, periodo 2014

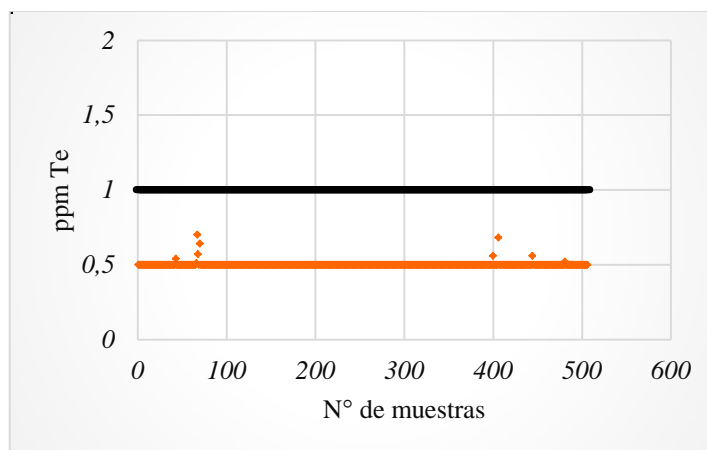


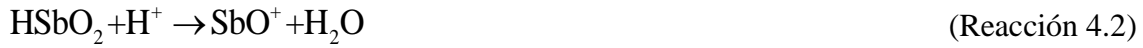
Figura 27: Variabilidad de Te en análisis químico cátodos comerciales, periodo 2014

En base a la información presentada, el mecanismo de contaminación catódica que podría ser la responsable de la mayoría de los casos de incorporación de elementos distintos al cobre en el cátodo sería la oclusión de sólidos presentes en el electrolito.

4.4- Especies relevantes de As-Sb en electrolito de ER

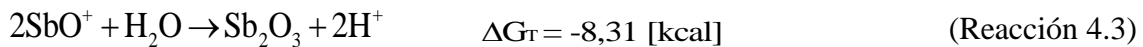
Durante el proceso de electrolisis el antimonio y el arsénico se disuelven preferentemente en sus estados trivalentes en el electrolito. Es por ello que las estructuras

iónicas estables en medio ácido serían el oxición (SbO^+) y la antimonita (HSbO_2). La estabilidad relativa de estas especies queda dada por: [8]

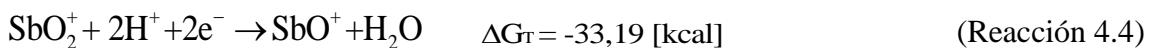


$$\log \frac{[\text{HSbO}_2]}{[\text{SbO}^+]} = \text{pH} - 0,87 \quad (\text{Ecuación 4.1})$$

A una concentración de 200 [g/l] de H_2SO_4 y un $\text{pH} = -0,61$ termodinámicamente la concentración de SbO^+ es 30 veces mayor que la de HSbO_2 y por tanto, es la especie estable del Sb^{+3} en fase acuosa. Este oxición puede formar en medio ácido compuestos hidrolizados del tipo Sb_2O_3 , de naturaleza coloidal y que se encuentran presentes en los sólidos suspendidos.



Si el antimonio trivalente no es oxidado al estado pentavalente, la concentración termodinámica de SbO^+ máxima sería del orden de las 450 [ppm], por sobre este valor la formación de compuestos tipo Sb_2O_3 sería inevitable a 25[°C]. Investigadores evaluaron la solubilidad del trióxido de antimonio en medio sulfúrico y lograron obtener una concentración de equilibrio cercana a 0,5 [g/l], la estructura del compuesto formado correspondería a especies del tipo $2\text{Sb}_2\text{O}_3\text{SO}_3$ en el rango de 30 a 360 [g/l] de H_2SO_4 a 25°C, pudiendo generarse una variedad de especies del tipo $x\text{Sb}_2\text{O}_3y\text{SO}_3$ en función de la acidez del medio y tiempo de reacción. Para que todo el Sb^+ permanezca como SbO^+ , debe existir una mayor concentración de As en el sistema, por cuanto el oxígeno disuelto se consume preferencialmente en oxidar el As(III) a As(V), más que en el Sb(III) a Sb(V). Con una baja concentración de As, es factible la ocurrencia de la Reacción 4.4.



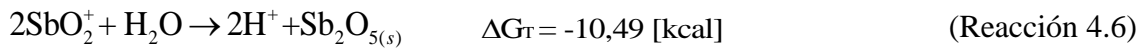
$$E = 0,72 - 0,06\text{pH} + 0,03 \log \frac{[\text{SbO}_2^+]}{[\text{SbO}^+]} \quad (\text{Ecuación 4.2})$$

El antimonio pentavalente puede existir en medio ácido como SbO_2^+ , SbO_3^- y como Sb_2O_5 sólido. El equilibrio de las especies disueltas está dada por:



$$\log \frac{[\text{SbO}_3^-]}{[\text{SbO}_2^+]} = 0,54 + 2\text{pH} \quad (\text{Ecuación 4.3})$$

A $\text{pH} = -0,61$, la razón molar $\text{SbO}_3^-/\text{SbO}_2^+$ es igual a 0,22 o bien la concentración de SbO_2^+ es 4 a 5 veces mayor que la de SbO_3^- , aumentando su presencia a mayor acidez del electrolito. El equilibrio $\text{SbO}_2^+/\text{Sb}_2\text{O}_{5(s)}$ queda definido como:



$$\log [\text{SbO}_2^+] = -4,7 - \text{pH} \quad (\text{Ecuación 4.4})$$

La solubilidad del $\text{Sb}_2\text{O}_{5(s)}$ a 200 [g/l] de H_2SO_4 a 25°C es del orden de 350 [ppm] , aunque este valor fue calculado desde soluciones sintéticas de $\text{H}_2\text{O}/\text{Sb}_2\text{O}_{5(s)}$. Un valor más confiable es el reportado por Abe [11] para soluciones y condiciones de refinera indica una solubilidad máxima de $0,13 \text{ [g/l]}$ el cual es mucho menor a los precipitados de Sb^{+3} . De acuerdo a lo explicado, una solución de electrolito que alcance el estado Sb^{+5} debido ya sea a una baja concentración de As y/o una relativa oxidación del electrolito, puede formar una mayor cantidad de precipitados del tipo $\text{Sb}_2\text{O}_{5(s)}$ y también de la forma $x\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot y\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ y por lo tanto, el Sb en solución disminuirá notablemente, a causa de su menor solubilidad. Este tipo de precipitados por tener menor densidad con respecto a los de antimonio trivalente, tienden a flotar por lo que se les conoce como lama flotante, los que se acumulan en la interfase electrolito/aire, con la consiguiente contaminación del depósito.

Tabla 25: Gravedad específica de precipitados de antimonio

Precipitado	Gravedad Específica
Sb ₂ O ₅	3,55
Sb ₂ O ₃	5,7

En el trabajo de Nishimura [12] Otros trabajos, evaluaron el sistema Sb₂O₅/As₂O₃/As₂O₅/SO₃/H₂O en una solución de 200[g/l] de H₂SO₄ a 25°C, demostrándose la no formación de compuestos de Sb₂O_{5(s)} ni con el As₂O₃ ni con el As₂O₅ en las condiciones experimentales. [8]

4.5- Especies relevantes de As-Sb en barro anódico

Sobre la base que el As y Sb se presentan mayoritariamente como H₃AsO₄ y SbO⁺, la formación de compuestos como arseniato de antimonio y la solubilidad para este compuesto se muestran en la Reacción 4.6 y Ecuación 4.5.

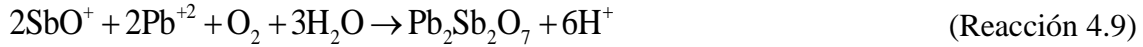


$$[\text{SbO}^+][\text{H}_3\text{AsO}_4] = 2,57 * 10^{-5} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (\text{Ecuación 4.5}) [8]$$

Chen y Dutrizac [9] han reportado que el Sb en los barros anódicos, se encuentra principalmente como SbAsO₄, además de la presencia de óxidos de Sb-Bi-As-Pb. Las cantidades de estas especies dependen de la composición original de los ánodos. Otro producto As-Sb que ha sido caracterizado en los barros anódicos es el arseniuro de antimonio (SbAs) cuya formación podría verse favorecida por la presencia de los iones cuprosos en el sistema tal como se muestra en la reacción:



Bajo condiciones que han sido estudiadas por Baltazar y Classens [13] se ha reportado la existencia de piroantimoniato de plomo (Pb₂Sb₂O₇). Una baja razón molar de As versus Sb más Bi menor a 0,24 y un alto contenido de Pb en el ánodo (sobre 0,15%), además de favorecer la pasivación anódica, contribuirían a la formación de este compuesto que precipita al barro anódico, según la reacción:



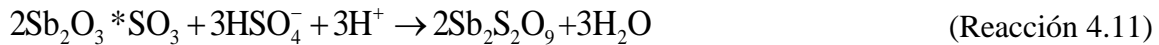
4.6- Especies relevantes de As-Sb en sólidos en suspensión

En los sólidos en suspensión presentes en el electrolito se ha detectado la presencia de compuestos del tipo $x\text{Sb}_2\text{O}_3 * y\text{SO}_3$ la formación de estas especies pueden ser representada por reacciones de hidrólisis del Sb(III) en medio fuertemente ácido, del tipo: [8]



Además se identifica el sulfato de antimonio $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}_9$ el cual puede ser representado como: $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}_9 = \text{Sb}_2\text{O}_3 * 2\text{SO}_3$ (Ecuación 4.6)

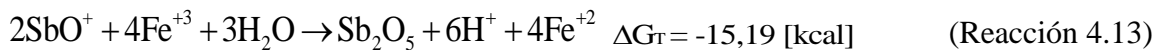
Y cuya formación estaría dada por la reacción:



La formación de precipitados de Sb(V) como lamas flotantes es posible y debería evitarse su formación en las celdas, debido a su menor solubilidad y menor gravedad específica con respecto a los precipitados de Sb(III), es decir, su formación en las celdas aumentaría la probabilidad de atrapamiento de estos en los depósitos y por lo tanto, su respectiva contaminación por inclusión de la lama consecuente.

4.7- Especies relevantes de As-Sb en acreciones

En este tipo de compuestos se revela la existencia de óxidos intermedio de Sb y en otros casos, óxidos superiores del elemento a la forma de antimoniatos complejos. Las reacciones globales que se plantean son: [8]

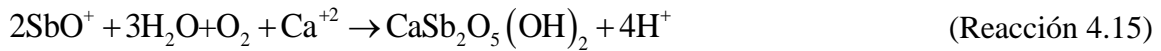


De esta forma, la presencia de compuestos del tipo oxohidróxido de antimonio define en su estructura la mezcla de compuestos de antimonio trivalente y pentavalente.



Otro compuesto reconocido es el óxido de antimonio Sb_6O_{13} mezcla de óxidos del tipo: $\text{Sb}_6\text{O}_{13} = \text{Sb}_2\text{O}_3 * 2\text{Sb}_2\text{O}_5$ (Ecuación 4.7)

El hidróxido de Ca-Sb ha sido también identificado y su formación estaría dado por:



Y que en el medio fuertemente ácido, podría corresponder a Sb impregnada en sales de sulfato de calcio, en base a: $\text{CaSO}_4 * 2\text{H}_2\text{O} * \text{Sb}_2\text{O}_5 = \text{CaSb}_2 * \text{SO}_9 * 2\text{H}_2\text{O}$ (Ecuación 4.8)

La existencia de otro tipo de compuestos, como el piroantimoniato de plomo y el compuesto polimetálico Cu-Ni-Sb-O, podrían estar presentes también en estas acreciones a niveles menores. De acuerdo a la caracterización del Sb realizada por División Chuquicamata, mediante análisis SEM-EDS y DRX es posible identificar en la Figura 28 las especies presentes. [8]

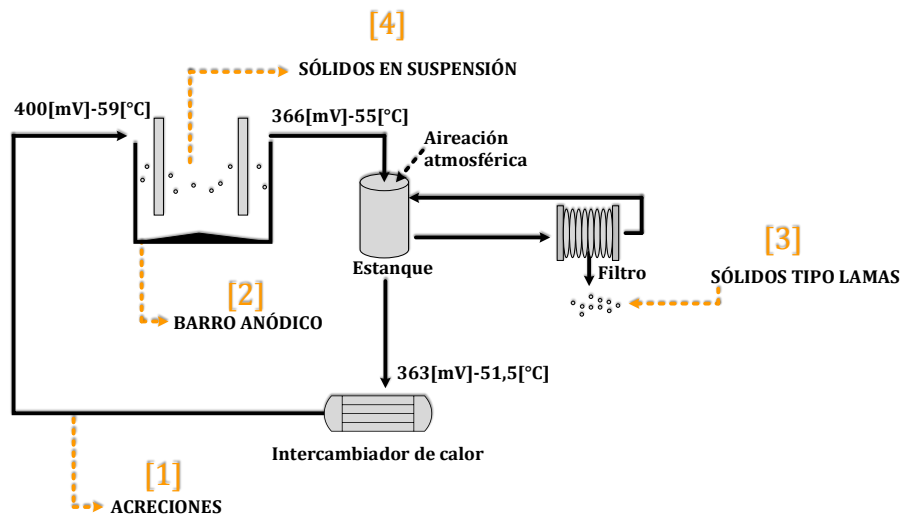


Figura 28: Caracterización del Sb, mediante análisis SEM-EDS y DRX

- [1] Acreciones $\text{CaSb}_2\text{O}_5(\text{OH})_2 - \text{Sb}_3\text{O}_6(\text{OH}) - 2\text{SbAsO}_4 - \text{Sb}_6\text{O}_{13} -$
 Sb_2MoO_6 [2] Barro anódico $\text{SbAsO}_4 - \text{SbAs} - \text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 - \text{Cu}_{12}\text{Ni}_8\text{Sb}_4\text{O}_{24}$
- [3] Sólidos tipo lamas $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}_9$
- [4] Sólidos en suspensión $x\text{Sb}_2\text{O}_3 * y\text{SO}_3 - 2\text{Sb}_2\text{O}_3 * \text{SO}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}_9 (\text{Sb}_2\text{O}_3 * 2\text{SO}_3)$

CAPITULO V

ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE

IMPUREZAS EN REFINERÍA ELECTROLÍTICA

VENTANAS

El quinto capítulo incluye un análisis técnico termodinámico de las principales impurezas presentes en el proceso de electro refinación, considerando que el electrolito puede estar alterado debido a la solución proveniente desde el circuito de electrowinning, es por ello que el capítulo contiene una caracterización termodinámica del electrolito comercial mediante diagramas de predominancia o también llamados diagramas Eh-pH, además de determinar la concentración de impurezas y los compuestos formados tanto en el barro anódico crudo proveniente de celdas cargadas con distintos tipos de ánodos como las especies formadas en acreciones de cañería, posteriormente se midió el potencial de los electrodos utilizados en el proceso de ER y EW para determinar el comportamiento de las especies en el ánodo.

5.1- Potencial Rédox de electrolito de ER de Refinería Ventanas

El potencial óxido-reducción es una manifestación del nivel energético de la solución, mientras mayor sea el valor de potencial mayor serán las condiciones oxidantes del medio, por lo que las celdas de electrowinning pueden ser la zona donde se favorezca la oxidación del par de impurezas As-Sb. La solución por sí sola tiene un nivel energético como para poder oxidar una especie y llevarla a otra, el poder oxidante se puede manejar agregando un elemento oxidante o bien uno que sea reductor.

- El potencial rédox es función de las especies, el tipo de especies si es oxidante o reductor y de la concentración. Para ver si es oxidante o reductor hay que ver la tabla de potenciales de reducción, mientras más ascendente en la tabla más oxidante es la especie.
- El potencial rédox puede ser medido con un electrodo inerte que puede ser de platino, completando el sistema con uno de referencia, de ésta forma se mediría la diferencia de potencial que existe entre la solución y el electrodo inerte.

El equipo utilizado en División Ventanas para medir el potencial rédox es un medidor de sobremesa con pantalla gráfica y teclado táctil, cuenta con ocho parámetros de mediciones, dos canales de entrada pH/ORP y EC/TDS/Resistividad/Salinidad, calibración de pH, cinco puntos de pH con buffers estándar y personalizados, completamente personalizable y posee una amplia memoria de registro con diferentes métodos de registro, la Figura 29 muestra a la

izquierda los electrodos utilizados para medir ORP y pH y a la derecha se muestra el equipo encendido.

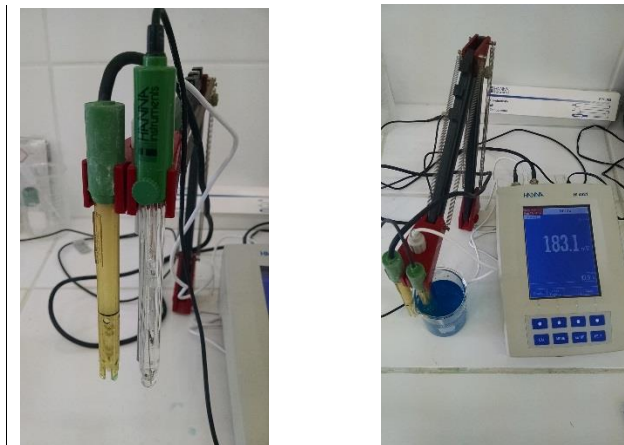


Figura 29: Medidor de sobremesa HI 4521, Hanna Instruments

El equipo utiliza Plata/Cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia en solución de $KCl(3,5[M])$, el que posee un potencial de $0,205[V]$ a $25[^\circ C]$, por lo que cada valor obtenido fue correctamente ajustado sumándole $205[mV]$. La reacción electroquímica que ocurre en el electrodo es: $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ (Reacción 5.1)

La Figura 30 muestra en colores los puntos desde donde son tomadas las muestras de electrolito para posterior análisis químico.

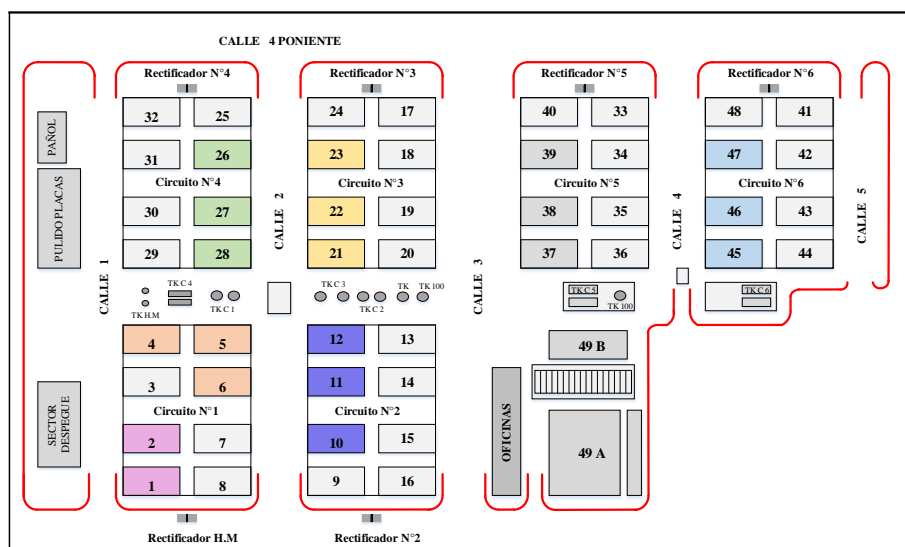


Figura 30: Identificación de puntos de toma de muestra de electrolito

5.2- Análisis termodinámico del comportamiento de algunas impurezas presentes en electrolito de ER

La forma más conveniente de representar el comportamiento termodinámico de sistemas acuosos en forma gráfica es mediante diagramas de Pourbaix o también llamados diagramas Eh-pH, estos diagramas permiten visualizar las posibilidades de reacciones sin tener que recurrir al cálculo termodinámico para los fenómenos que ocurren en medio acuoso.

Una importante restricción en la aplicación práctica de estos diagramas, es que predicen tendencias a que ocurran fenómenos, pero no la velocidad con que éstos puedan ocurrir. En la práctica las velocidades de reacción pueden variar desde valores tan altos que son controlados por limitaciones en la transferencia de masa, a valores tan bajos que se requieren períodos geológicos para observar en forma directa el fenómeno. La cinética extremadamente lenta en algunas reacciones conduce a que algunas fases sólidas existan en condiciones fuera de su rango de estabilidad termodinámica o que fases sólidas no se formen en condiciones termodinámicas favorables y lo hagan otras en su lugar (fases metaestables).

Los diagramas de predominancia asociados a la caracterización del comportamiento de impurezas presentes en el electrolito fueron construidos mediante el software de simulación de procesos HSC Chemistry, para la realización de éstos se midió durante un periodo de un mes temperatura y potencial rédox del electrolito. La Tabla 26 y Tabla 27 muestran los resultados de las mediciones realizadas.

Tabla 26: Resultados de medición de temperatura de electrolito de circuitos comerciales

	Temperatura [°C]					
	Circuito 1	Circuito 2	Circuito 3	Circuito 4	Circuito 5	Circuito 6
Semana 1	59,6	61	62,2	61,1	58	58,4
Semana 2	59,7	62	57,9	58,8	58,5	57,8
Semana 3	59,1	63	60	57,9	59	59
Semana 4	58,9	59,3	58,2	58,7	61	62
Promedio	59,3 ± 0,4	61,3 ± 1,6	59,6 ± 2,0	59,1 ± 1,4	59,1 ± 1,3	59,3 ± 1,9

Tabla 27: Resultados de medición de Potencial Rédox de electrolito de circuitos comerciales

Semana	Día	Potencial Rédox [mV] de electrolito de circuitos comerciales /					
		Circuito 1	Circuito 2	Circuito 3	Circuito 4	Circuito 5	Circuito 6
Semana 1	Día 1	183,5	201,4	209,1	215,5	175,7	246,2
	Día 2	157,7	215,8	262,5	236,3	208,9	227,5
	Día 3	169,2	183,3	357,7	239,1	191,9	238,7
Semana 2	Día 1	157,1	216,9	275,3	232,9	214,2	229,7
	Día 2	188,8	206,7	214,6	218,8	177,6	249,9
	Día 3	167,7	205,8	252,5	246,3	218,9	237,5
Semana 3	Día 1	169,2	183,3	357,7	239,1	191,9	238,7
	Día 2	157,1	216,9	275,3	232,9	214,2	229,7
	Día 3	188,8	206,7	214,6	218,8	177,6	249,9
Semana 4	Día 1	167,7	205,8	252,5	246,3	218,9	237,5
	Día 2	157,7	215,8	262,5	236,3	208,9	227,5
	Día 3	183,4	211,4	219,1	205,5	185,7	256,2
Promedio por circuito		170,7 ± 12,5	205,8 ± 11,7	262,8 ± 50,4	230,7 ± 13,0	198,7 ± 17,0	239,1 ± 9,7

Por lo tanto, la temperatura promedio de operación en celdas de electro refinación resultó ser de 60[°C], el potencial rédox promedio de la solución fue de 423[mV]/ENH y de acuerdo a la concentración promedio de H_2SO_4 de 169 [g/l] en el electrolito el pH de éste es de -0,54.

El primer diagrama construido fue para ver el comportamiento del cobre en el electrolito, considerando una concentración promedio de 49 [g/l], en la Figura 31 se muestra que la especie predominante para las condiciones de operación de Refinería Ventanas sería el cobre en forma iónica (Cu^{+2}).

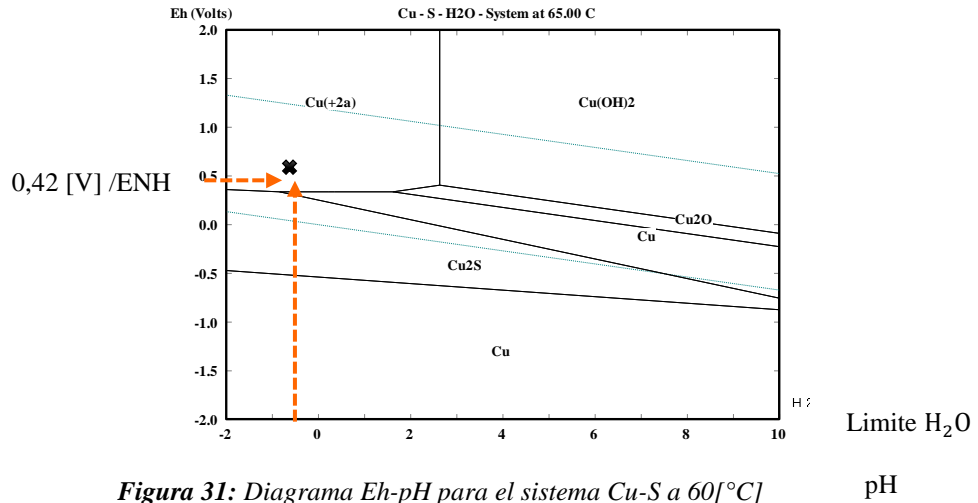


Figura 31: Diagrama Eh-pH para el sistema Cu-S a 60[°C]

El segundo diagrama construido fue para el arsénico, una de las impurezas más importantes para el proceso de electro refinación, con una concentración promedio en el electrolito de 10,38 [g/l], la Figura 32 muestra que para condiciones de Refinería Ventanas este elemento se encontraría próximo al límite entre dos fases, específicamente dos especies, el As_2O_3 [Anhídrido arsenioso o también denominado óxido de arsénico III] y el $HAsO_3^-$.

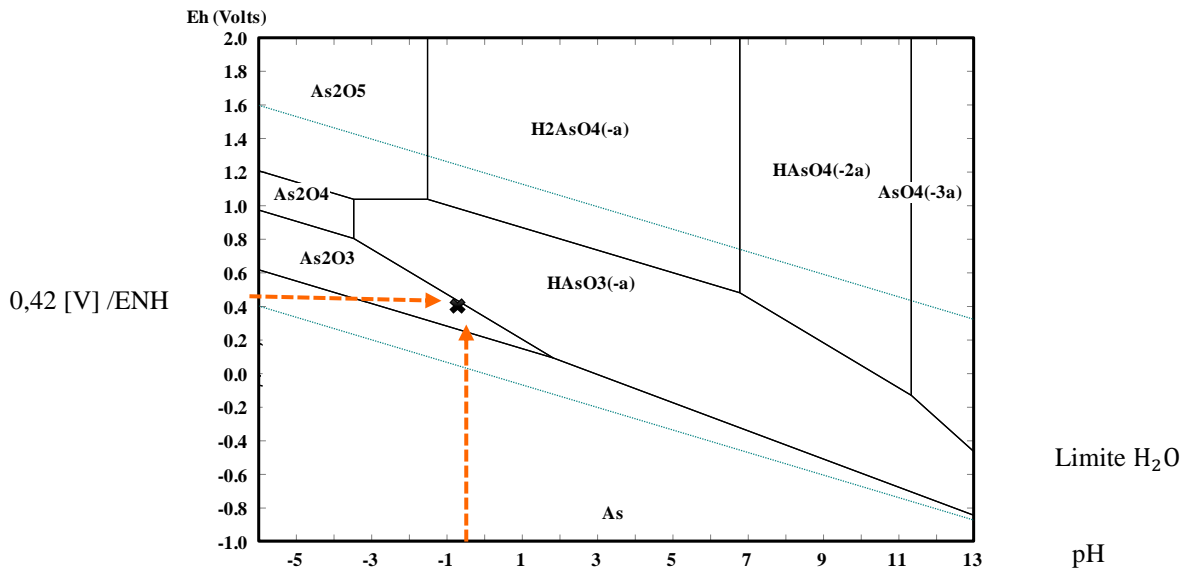


Figura 32: Diagrama Eh-pH para el sistema As-S a 60[°C]

El óxido de arsénico (V) o pentaóxido de arsénico es un compuesto químico inorgánico sólido, vítreo y de color blanco cuyos átomos de arsénico se encuentran en el raro estado de oxidación +5, puede ser obtenido a partir del calentamiento del óxido de arsénico (III) (As_2O_3) con oxígeno.

De hecho, el As_2O_5 se descompone en oxígeno y As_2O_3 bajo la acción del calor, el As_2O_5 es higroscópico, se disuelve fácilmente en agua para dar ácido arsénico (H_3AsO_4). Si el Potencial Rédox de la solución fuese incrementado la especie predominante sería el HAsO_3^- y si aumentase aún más el potencial rédox de la solución la especie predominante sería el H_2AsO_4^- tal como se muestra en la misma Figura 32.

Si consideramos el diagrama de especiación para el arsénico y nos centramos en el pH del electrolito que es aproximadamente -0,5, tal como lo muestra la Figura 33 las especies presentes para estas condiciones serían el H_3AsO_4 y H_2AsO_4^- , con aproximadamente 0,9[M] y 0,1 [M] respectivamente.

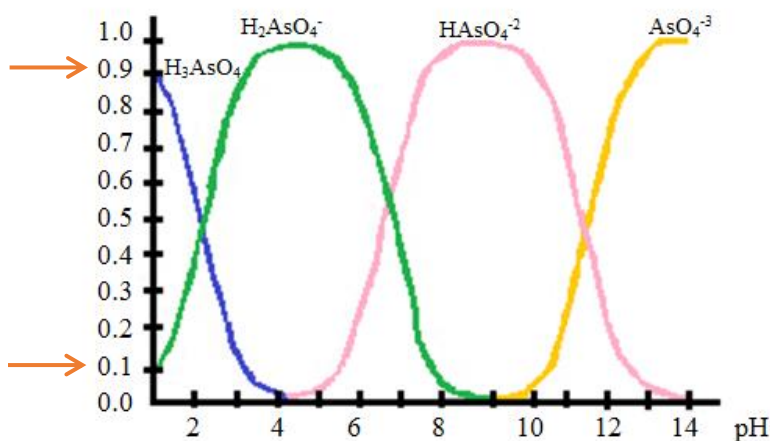


Figura 33: Diagrama de fracción de especies del As(V) en función del pH

El tercer elemento estudiado fue el antimonio con una concentración promedio de 0,49 [g/l] en el electrolito. De la Figura 34 se puede visualizar que la especie predominante sería el Sb_4O_6 .

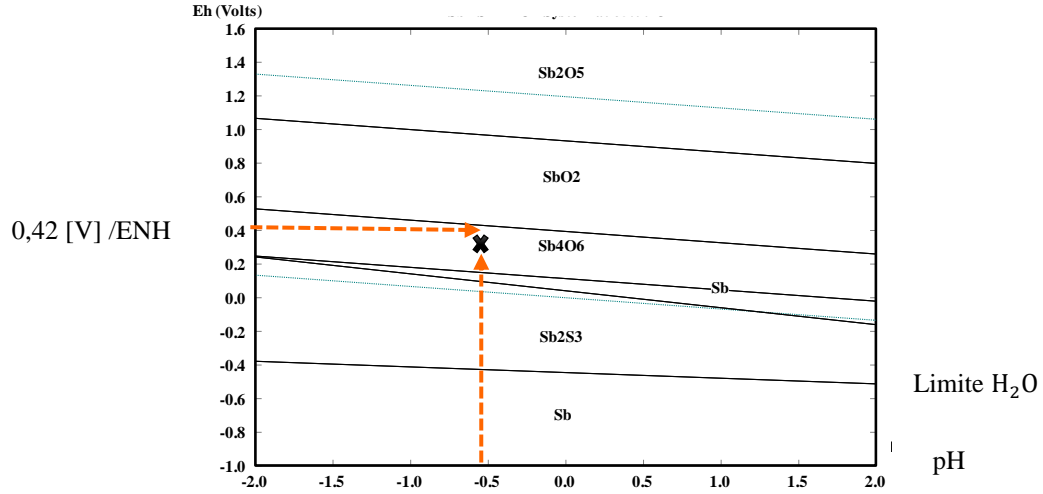


Figura 34: Diagrama Eh-pH para el sistema Sb-S a 60[°C]

El antimonio metálico es muy quebradizo, de color blanco-azuloso con un brillo metálico característico, de apariencia escamosa, cuando se calienta se quema desprendiendo humos blancos de Sb_2O_3 . La vaporización del metal forma moléculas de Sb_4O_6 , que se descomponen en Sb_2O_3 por arriba de la temperatura de transición.

De acuerdo al diagrama, en las celdas de electrowinning con un nivel energético de 650[mV] /ENH la especie predominante sería el SbO_2 y si existiese un aumento considerable de potencial predominaría el Sb_2O_5 . Desde el punto de vista químico analítico cualitativo el antimonio presenta diversos estados alotrópicos. La variedad más corriente es de color blanco brillante, estable al aire a veces cristalizada en romboedros: es muy quebradizo. Posee un carácter metálico mucho más acusado que éste, si bien sus hidróxidos (también denominados ácidos) tienen un marcado signo anfotérico.

El sistema Sb^{+3}/Sb , tiene un potencial superior al del H_2O/H_2 por lo que no es factible su disolución. El ácido sulfúrico concentrado y a elevadas temperaturas se disuelve lentamente originando catión antimonilo, mediante la Reacción 5.2.

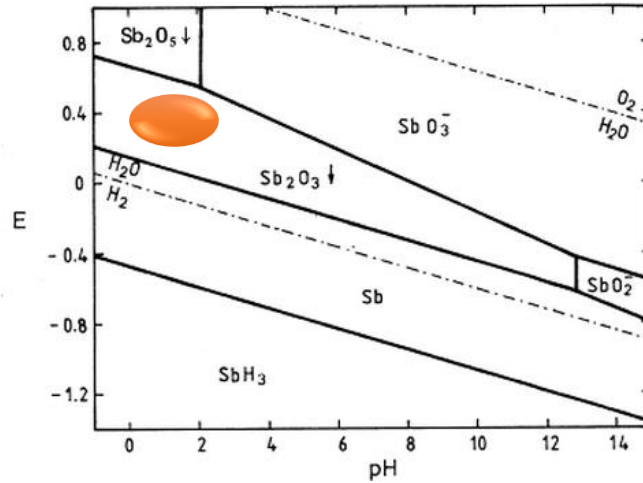
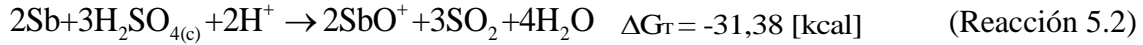


Figura 35: Diagrama Eh-pH para 0,01 [M] de Sb

En medio ácido, los compuestos de antimonio III y V se pueden reducir a antimonio elemental de color negro, por metales como el hierro, el cinc, el aluminio y el magnesio, metales que se utilizan para separar el antimonio en algunos procesos analíticos. El antimonio trivalente es tan ácido que ya a pH= 0 se encuentra precipitado como Sb_2O_3 (o formas hidratadas).

En medio muy ácido se pueden mantener en solución las especies SbO^+ (antimonilo) y SbOH^{+2} , en clorhídrico de elevada concentración es estable el Sb (III) por la alta acidez y sobre todo por la formación de complejos clorurados; más estables son los complejos que forma el catión antimonilo con el tartrato, por lo que se emplea este complejante para mantener en solución ácida el Sb (III). Junto con el precipitado de Sb_2O_3 coexiste una cierta cantidad del ácido ortoantimonioso, soluble, H_3SbO_3 . El hierro, así como otros metales más reductores que el antimonio (Sn,Al,Zn,Mg) en medio ácido, precipitan antimonio metálico, en forma de copos negros [14].



En la Figura 36 y Figura 37 se muestra el comportamiento del bismuto y el fierro en electrolito de ER para concentraciones tales como 15,51 [mg/l] de Bi y 0,77 [g/l] de Fe.

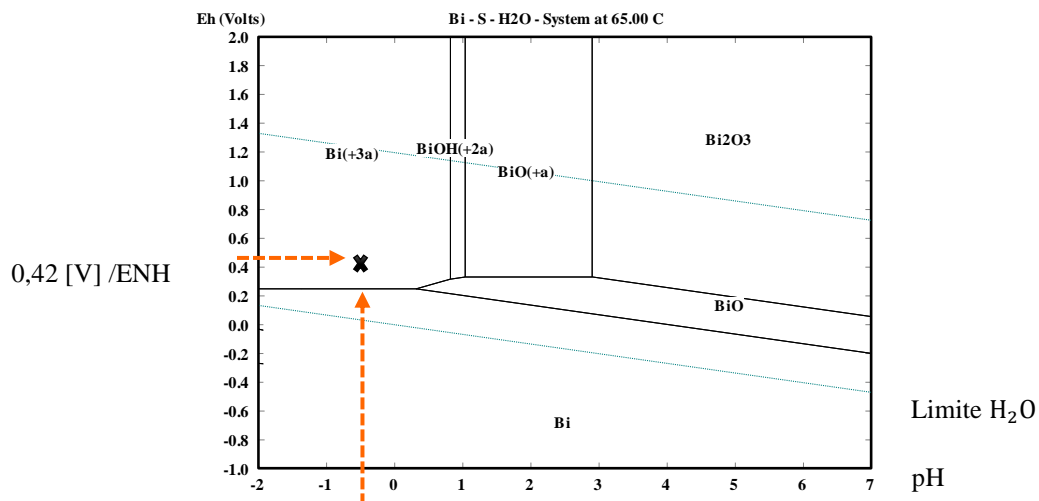


Figura 36: Diagrama Eh-pH para el sistema Bi-S a 60[°C]

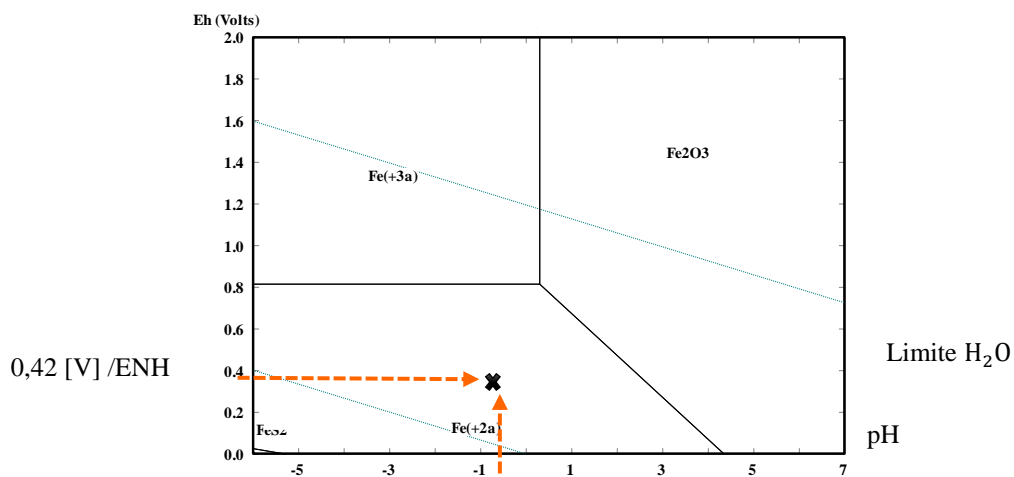


Figura 37: Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-S a 60[°C]

El sexto elemento estudiado fue el níquel, con una concentración promedio de 1,64 [g/l] en electrolito de ER, en la Figura 38 se muestra que la especie predominante para este elemento sería el Ni^{+2} .

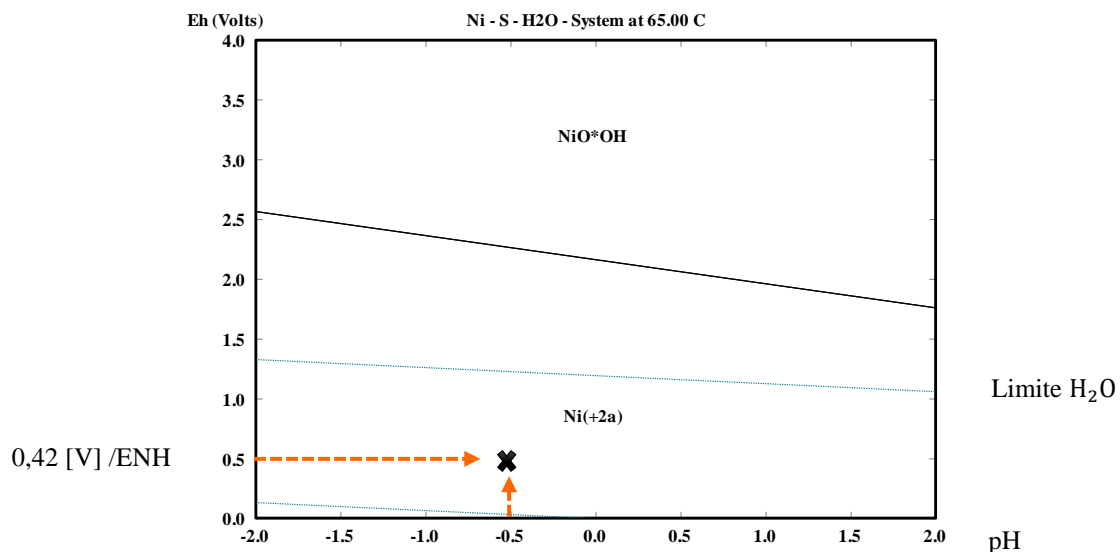


Figura 38: Diagrama Eh-pH para el sistema Ni-S a 60[°C]

El séptimo elemento estudiado fue el magnesio, con 0,1 [g/l] de la Figura 39 se visualiza que se encuentra como Mg^{+2} .

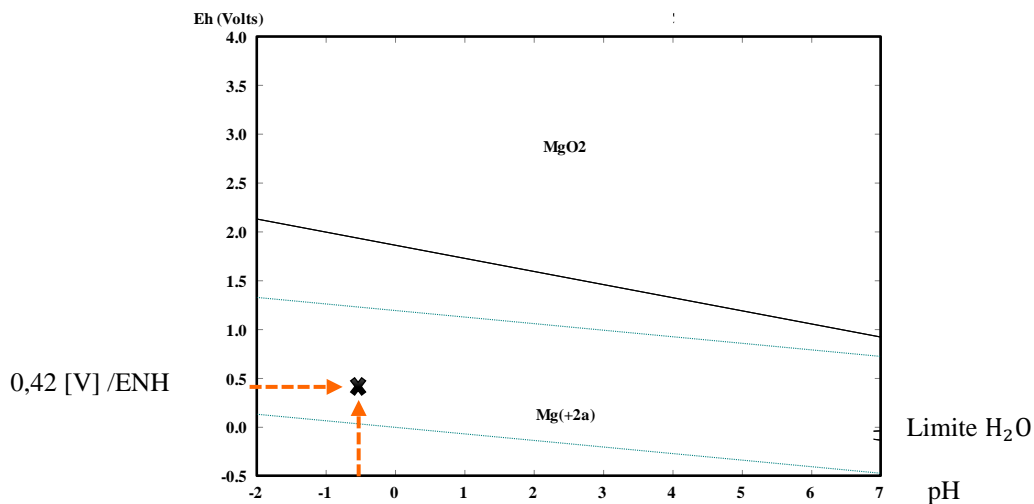


Figura 39: Diagrama Eh-pH para el sistema Mg-S a 60[°C]

La Figura 40 y Figura 41 muestran que a las condiciones de operación de Refinería Ventanas, y con un valor aproximado de Potencial Rédox de solución de 417[mV] en el electrolito estarían presentes especies tales como Ca^{+2} y Cl^- , para concentraciones de 0,61 [g/l] de calcio y 57,2 [mg/l] de cloro.

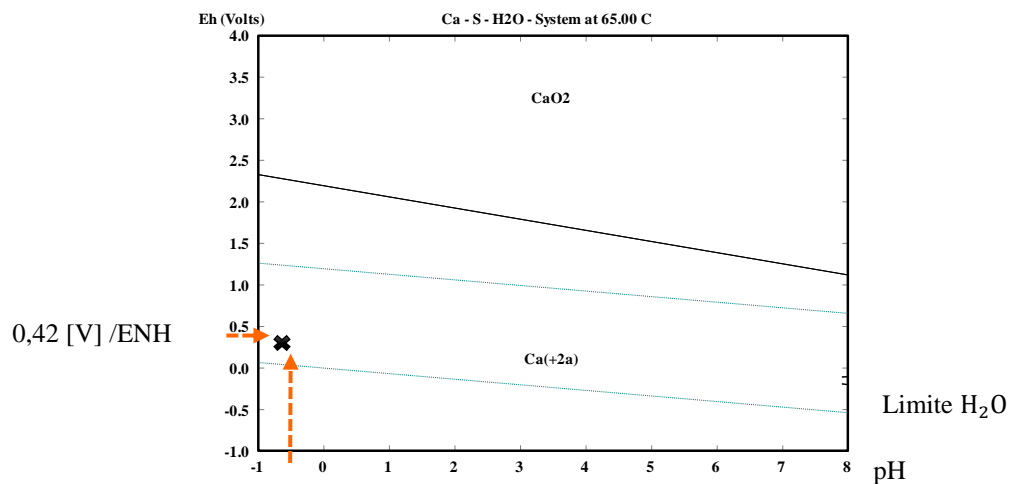


Figura 40: Diagrama Eh-pH para el sistema Ca-S a 60[°C]

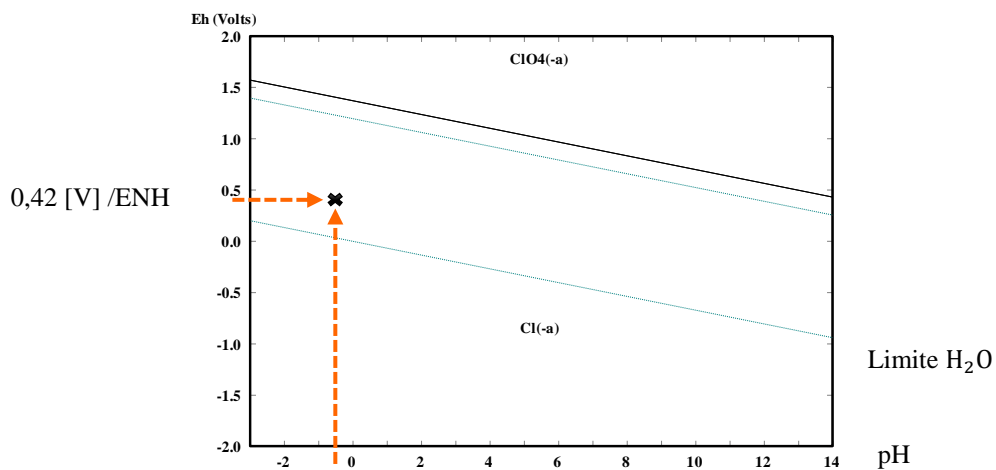
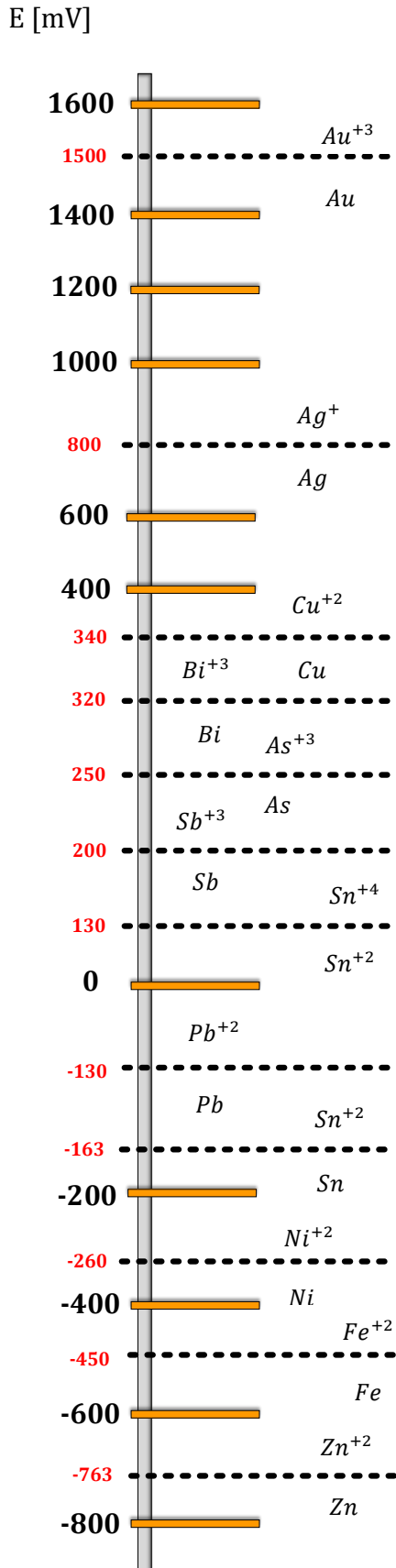


Figura 41: Diagrama Eh-pH para el sistema Cl-S a 60[°C]

La Figura 42 muestra la escala de potencial de reducción para las especies relevantes en el proceso de electro refinación de Cu.



Metales más nobles

Más difícil de pasar los iones a la solución
 Más fácil de depositar

Figura 42: Escala de potencial de reducción con potencial de electrodos

Una de las aplicaciones más interesantes de la serie de potenciales estándar de reducción es la posibilidad de predecir si una reacción puede ocurrir espontáneamente o no, con éste fin se utilizará la escala de potenciales estándar de reducción.

Cuanto más positivo es el potencial estándar de reducción, mayor tendencia hay a la reducción, es decir mayor es la fuerza oxidante de la especie oxidada. Por tanto, cada semi sistema provoca la oxidación de cualquier otro situado en la tabla por encima de él.

Por ejemplo, para un potencial anódico de 0,36 [V] el cobre estaría como Cu^{+2} , lo que es equivalente a la disolución del ánodo. La escala de potencial permite conocer las especies existentes.

Metales menos nobles

Más fácil de pasar los iones a la solución
 Más difícil de depositar

5.2.1- Diagrama Eh-pH para el sistema As-Sb-Bi en medio acidificado

En la Figura 43 se muestra el sistema formado por las impurezas As-Sb-Bi en medio acidificado para condiciones de refinería Ventanas, considerando para ello el promedio de concentraciones durante el año, incluyendo valores de Potencial Rédox del electrolito circulante a una temperatura de operación promedio de 60[°C].

Este diagrama reafirma lo expuesto para las especies predominantes de manera independiente. Del diagrama se observa que a un valor de Potencial Rédox sobre 0,8[V] la especie predominante sería el BiAsO_4 .

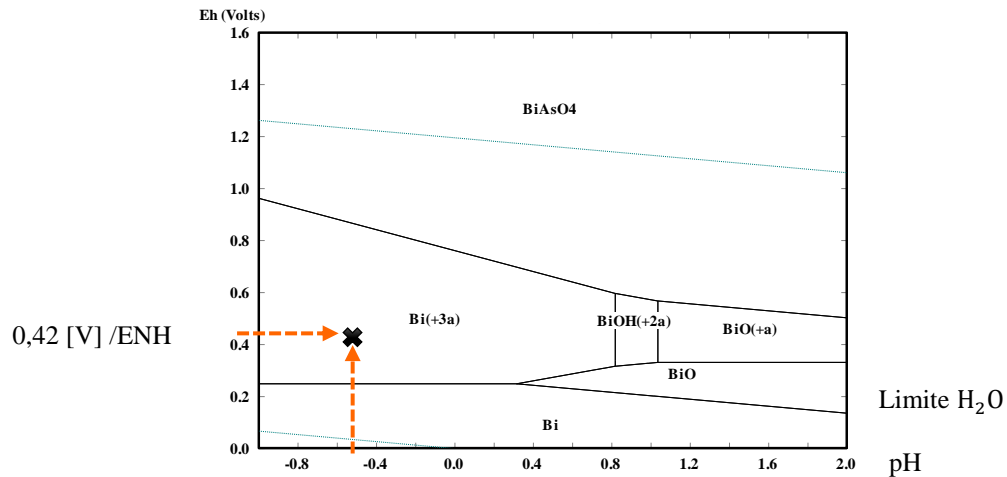


Figura 43: Diagrama Eh-pH para el sistema As-Sb-Bi a 60[°C]

La reacción 5.4 muestra la posible interacción que ocurre entre el arsénico y antimonio.



Wang Xue-Wen [15] señala que los precipitados de BiAsO_4 son inestables en el electrolito y que los de SbAsO_4 no se forman a temperaturas mayores a los 60[°C], añadiendo también que de enfriarse y formarse al volver a calentar se disolverían nuevamente.

5.2.2- Especiación de arsénico-antimonio

La Tabla 28 adjunta muestra los resultados de especiación realizada por el laboratorio de la Universidad Técnica Federico Santa María para muestras de electrolito que fueron tomadas el día 26 de agosto, los resultados se recibieron el día 3 de octubre del 2014.

Tabla 28: Resultados especiación de electrolito.

Muestra	Resultados en la muestra original (electrolito muestreado)[g/l]			
	Arsénico As ⁺³	Arsénico As ⁺⁵	Antimonio Sb ⁺³	Antimonio Sb ⁺⁵
C-1	2.5	10.6	0.08	0.48
H.M	1.8	9.3	0.06	0.57
C-2	1.3	11.15	0.06	0.49
C-3	1.9	10.2	0.06	0.47
C-4	1.2	10.0	0.06	0.39
C-5	1.3	11.4	0.08	0.45
C-6	1.3	11.1	0.07	0.43
Salida EW G33	1.4	11.0	0.08	0.46
Salida EW total	1.4	11.0	0.06	0.47

Según estos resultados se obtiene que; el arsénico trivalente y pentavalente están en 12,8% y 87,2% respectivamente, de forma simultánea el antimonio trivalente y pentavalente están en 13,2% y 86,8% respectivamente. Lo que se debe a que el arsénico y el antimonio están siendo oxidados con rapidez por su mayor capacidad de ceder electrones.

El comportamiento de estos elementos se encuentra relacionado con su concentración, por la capacidad que tienen de formar sólidos al alcanzar sus límites de solubilidad y por el hecho de que ambos elementos podrían reaccionar para formar compuestos como los arseniatos de antimonio.

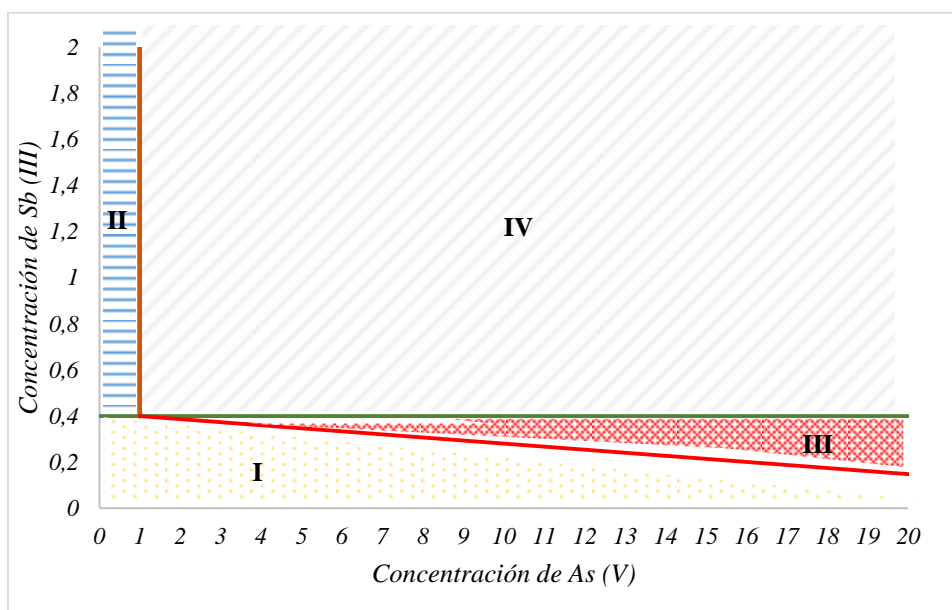
5.2.3- Diagrama de estabilidad Sb (III) v/s As (V)

Se construyó la gráfica termodinámica para el Sb(III) v/s As(V) a 25°C, debido al interés de determinar el comportamiento de estas especies en electrolito, en donde se observó que existen 4 zonas tal como las muestra la Figura 44: [8]

Figura 44: Diagrama termodinámico de la relación Sb (III) v/s As (V), en escala logarítmica a 25[°C]

- I: El As y Sb se encuentra en solución
- II: Existe el precipitado de $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_{3(s)}$
- III: Existe el precipitado de $\text{SbAsO}_{4(s)}$
- IV: Existen mezclas de $\text{SbAsO}_{4(s)}$ y $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_{3(s)}$

Cabe destacar que la Figura 44 representa el sistema sólo de forma cualitativa y sólo sirve para el sistema SbO^+ , $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_{3(s)}$, $\text{SbAsO}_{4(s)}$, H_3AsO_4 como es el caso que se tiene habitualmente en celdas de Refinería de Cu.



Los diferentes compuestos o estados en los que se puede encontrar el arsénico y el antimonio depende de la zona en que se encuentren sus respectivas concentraciones. Si la concentración de antimonio excede los 0,4 [g/l] estaríamos en la zona 2 y por ende la

formación de Sb_2O_3 . Para puntos operacionales de Refinería Chuquicamata existe una zona de mezclas del tipo $2\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_{3(s)} / \text{SbAsO}_{4(s)}$, es decir, se tiene presencia de sólidos en suspensión y barros en las celdas de operación.

Para tener una referencia del estado en el que se encuentra el par arsénico-antimonio en el electrolito de Refinería Ventanas, se presenta en la Figura 45 el diagrama de estabilidad incluyendo puntos operacionales de la especiación realizada y expuesta en la Tabla 28.

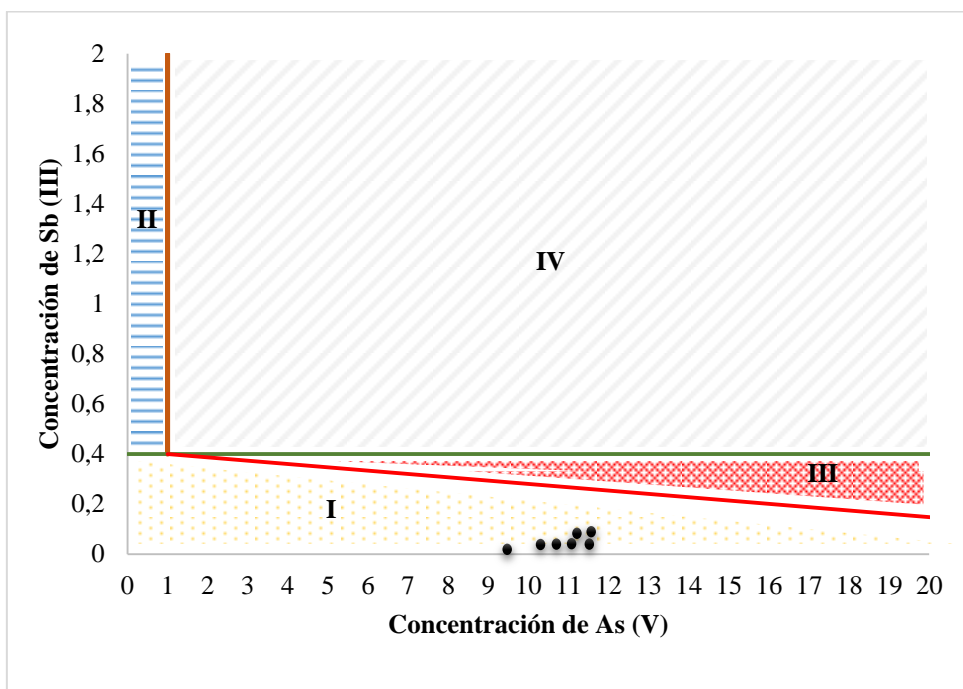


Figura 45: Diagrama termodinámico de la relación Sb (III) v/s As (V), en escala logarítmica a 25[°C], con puntos operacionales

De acuerdo a los puntos operacionales el electrolito de refinería Ventanas estaría en la zona I, por ende la presencia del arsénico y antimonio disueltos en solución. Cabe destacar que existe una selectividad de reacciones electroquímicas. Si un electrolito está constituido por varios cationes, la reacción de reducción que ocurrirá en forma preferencial será la de mayor potencial de reducción. El diagrama de equilibrio para el Sb(III) y el As(V) sólo presenta en forma cualitativa el comportamiento de estos elementos ya que los límites pueden variar en la operación normal y también por la existencia de interacciones entre compuestos de As(V), As(III), Sb(V) y Sb(III), que definirían otros límites y zonas en el diagrama.

5.2.4- Diagrama de estabilidad As-Sb

Se utilizaron los diagramas de saturación expuestos por Vera[16]; los cuales consideran que: la línea de saturación $SbAsO_{4(s)}$ separa dos áreas, la zona superior indica la sobresaturación del sistema, donde se forman precipitados de $SbAsO_{4(s)}$ que pasan a constituir el barro anódico y bajo la línea se establece la zona de no saturación, donde las impurezas tales como arsénico y antimonio se encuentran en solución, siendo la alternativa operacional más favorable para la calidad catódica. El área achurada de la gráfica representa la zona de estabilidad adecuada para operar. En el diagrama se representa una línea que delimita la formación de sólidos livianos compuestos principalmente por $Sb(V)$, los que se forman cuando la concentración de Sb en el electrolito supera los 0,5 [g/l]. Como es sabido una fracción de $SbAsO_4$ y $BiAsO_4$ permanece en suspensión en todo el volumen del electrolito, contribuyendo a la aparición de nódulos en la superficie catódica, la práctica conocida por refinerías para favorecer su decantación, resulta ser el mantener una relación $As/(Sb+Bi)$ mayor a 2 en los ánodos y mayor a 10 en el electrolito. La Figura 46 muestra los valores de concentración promedio en electrolito 10,38 [g/l] y 0,49 [g/l] para el arsénico y antimonio respectivamente periodo 2014, lo que indica que actualmente la operación se lleva a cabo en una zona de sobresaturación y muy cercana a la formación de sólidos livianos de $Sb(V)$.

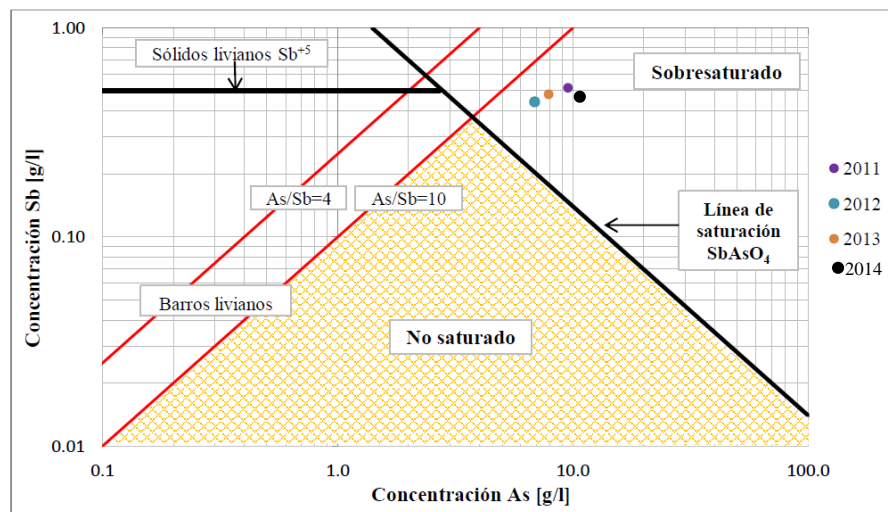


Figura 46: Diagrama de estabilidad As-Sb para puntos operacionales de Refinería Ventanas

De igual forma, la Figura 47 muestra el diagrama de estabilidad As-Bi, con una concentración promedio de 0,015 [g/l] para el bismuto y 10,38 [g/l] para el arsénico periodo 2014 por lo que se establece que Refinería Ventanas opera en la zona de no saturación, por lo que no existe peligro de contaminación por la presencia de bismuto en el electrolito.

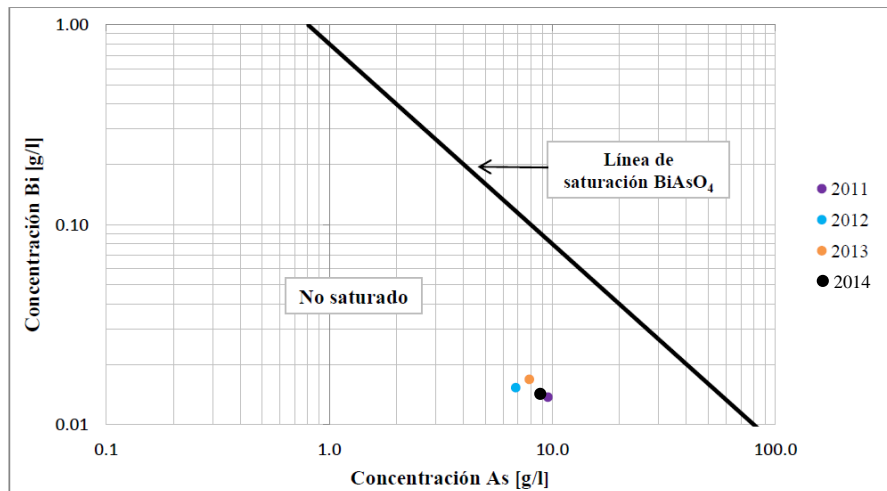


Figura 47: Diagrama de estabilidad As-Bi para puntos operacionales de Refinería Ventanas

5.3- Mediciones de potencial de electrodos utilizados en Refinería Ventanas

La diferencia de potencial existente entre un metal y la solución que lo contiene es lo que se conoce como potencial de electrodo. El valor obtenido va a depender tanto de la naturaleza de la solución como del mismo metal.

Para la correcta medición del potencial se utilizó un voltímetro y un electrodo de referencia afín con la solución a medir, mostrados en la Figura 48. Los electrodos de referencia son usados para medir el potencial del electrodo de trabajo, que es donde ocurre la reacción, de acuerdo a las características del electrolito el electrodo más adecuado es el de Mercurio/Sulfato Mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$), en solución saturada de sulfato de potasio (K_2SO_4), el que posee un potencial de 0,64 [V] a 25°C. La razón de usar electrodos de referencia, es que la diferencia de potencial entre el electrodo y el electrolito no puede medirse directamente. El uso de un electrodo de referencia es una manera conveniente para crear un contacto definido entre la solución y el dispositivo de medida. La reacción que ocurre en el electrodo mercurio/sulfato mercurioso es: $\text{Hg}_2\text{SO}_{4(s)} + 2e^- \Leftrightarrow 2\text{Hg}_{(l)} + \text{SO}_4^{2-}$ (Reacción 5.5)

Donde la solubilidad del SO_4^{2-} en la semicelda del electrodo de referencia es constante, fijado por la solubilidad del K_2SO_4 con el que se satura la solución en que está inmerso el electrodo de referencia.



Figura 48: Voltímetro y electrodo de Mercurio/Sulfato Mercurioso utilizados para mediciones de potencial

Es posible medir dos tipos de potencial de electrodo:

- **Potencial de abandono o de equilibrio** es cuando se coloca un electrodo en la solución y no existe suministro de corriente ($i = 0$).
- **Potencial energizado** es cuando empieza a circular corriente en el sistema, por lo que la distribución de cargas cambia ($i = i_{Trabajo}$).

5.3.1- Potencial de electrodo en celdas de electro refinación

El potencial de los electrodos utilizados en el proceso de electro refinación, específicamente el cátodo permite ver si existe codepositación de elementos distintos al cobre, la Figura 49 muestra la forma en que se midió la tensión del electrodo frente al electrolito de electro refinación.

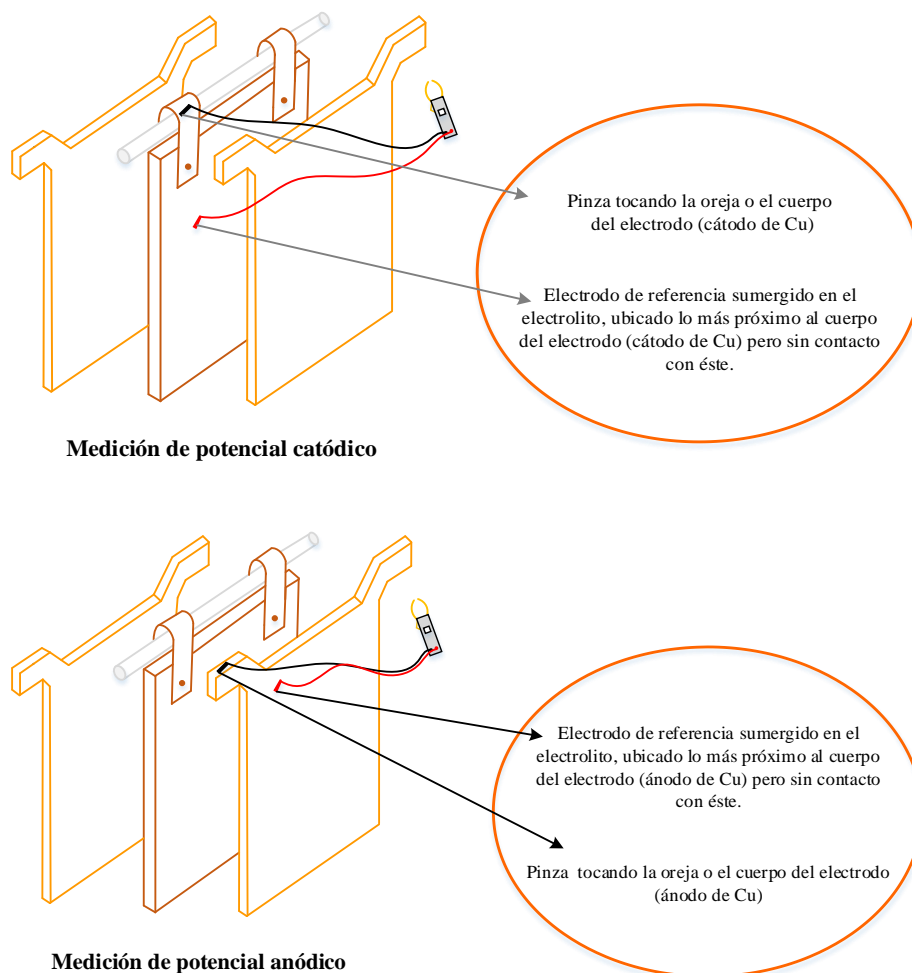


Figura 49: Indicaciones para medir tensión de electrodos de ER

Si para una misma solución se van instalando metales distintos va a haber una distribución de cargas distintas en el electrolito y dependiendo de esto será el valor del potencial. Por ejemplo, una placa de metal de Pb sumergida en una solución con ácido entrega un valor de potencial y la misma placa de metal de Pb sumergida en una solución de CuSO_4 entregará otro debido a que depende del medio que lo rodea.

La Figura 50 representa gráficamente los resultados de potencial energizado obtenido para electrodos de circuito comercial, durante el ciclo de mediciones la corriente entregada por el rectificador fue de 22,06 [kA].

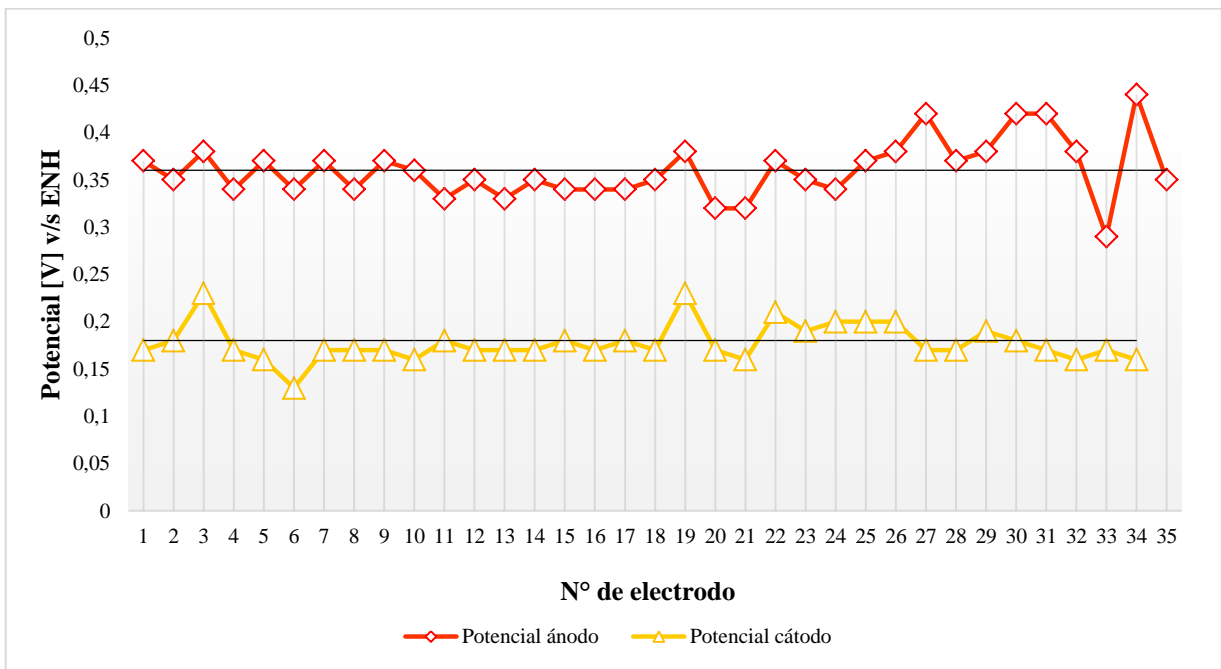


Figura 50: Potencial de electrodos de ER, rectificador conectado.

Los valores promedios del potencial energizado fueron:

- Potencial cátodo: $0,18 \pm 0,02$ [V]/ ENH
- Potencial ánodo: $0,36 \pm 0,03$ [V]/ ENH

De acuerdo al valor de potencial anódico obtenido (0,36[V]) y considerando las impurezas presentes en éste. Se determinó el comportamiento de estas especies en el sistema electrodo (ánodo)/interfase mostrada en la Tabla 29 analizando para ello la escala de potencial mostrada en la Figura 42.

Tabla 29: Comportamiento de impurezas presentes en ánodo, considerando potencial de electrodo anódico

Elemento	Potencial [V]	Semi reacción	Comportamiento
Ag	0,8	Ag^+/Ag	Metal más noble, no tiene energía o potencial suficiente para oxidarse, por lo que es más fácil su depositación como Ag y Au
Au	1,5	Au^{+2}/Au	
Cu	0,34	Cu^{+2}/Cu	Potencial suficiente para oxidarse, lo que involucra la disolución del elemento, permitiendo que el ión ingrese a la solución.
Bi	0,32	Bi^{+3}/Bi	
As	0,25	As^{+3}/As	
Sb	0,2	Sb^{+3}/Sb	
Ni	-0,26	Ni^{+2}/Ni	
Pb	-0,13	Pb^{+2}/Pb	
Zn	-0,763	Zn^{+2}/Zn	
Sn	1,3	$\text{Sn}^{+4}/\text{Sn}^{+2}$	No tiene energía o potencial suficiente para oxidarse
	-0,163	Sn^{+2}/Sn	Potencial suficiente para oxidarse, por lo que se disuelve.
Fe	-0,45	Fe^{+2}/Fe	Potencial suficiente para oxidarse, por lo que se disuelve.
	0,77	$\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$	No tiene energía o potencial suficiente para oxidarse, sobre éste valor está la oxidación de $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$.

Si se tuviese una placa de Pb al 99% y otra al 98% puede ser que la diferencia de potencial entre ambos electrodos versus la solución que los contiene sea mínimo debido a la similitud de sus propiedades. Por otra parte se realizaron mediciones de potencial de electrodo en el grupo 49 A en la sección de celdas comerciales, con el rectificador desconectado 0 [kA], lo relevante de estas mediciones es que las celdas comparten el rectificador que abastece tanto

a celdas de electro refinación como de electrowinning. Es por ello que se supone que las celdas actuarán como si fuesen una batería.

La Figura 51 muestra gráficamente los resultados del potencial de los electrodos.

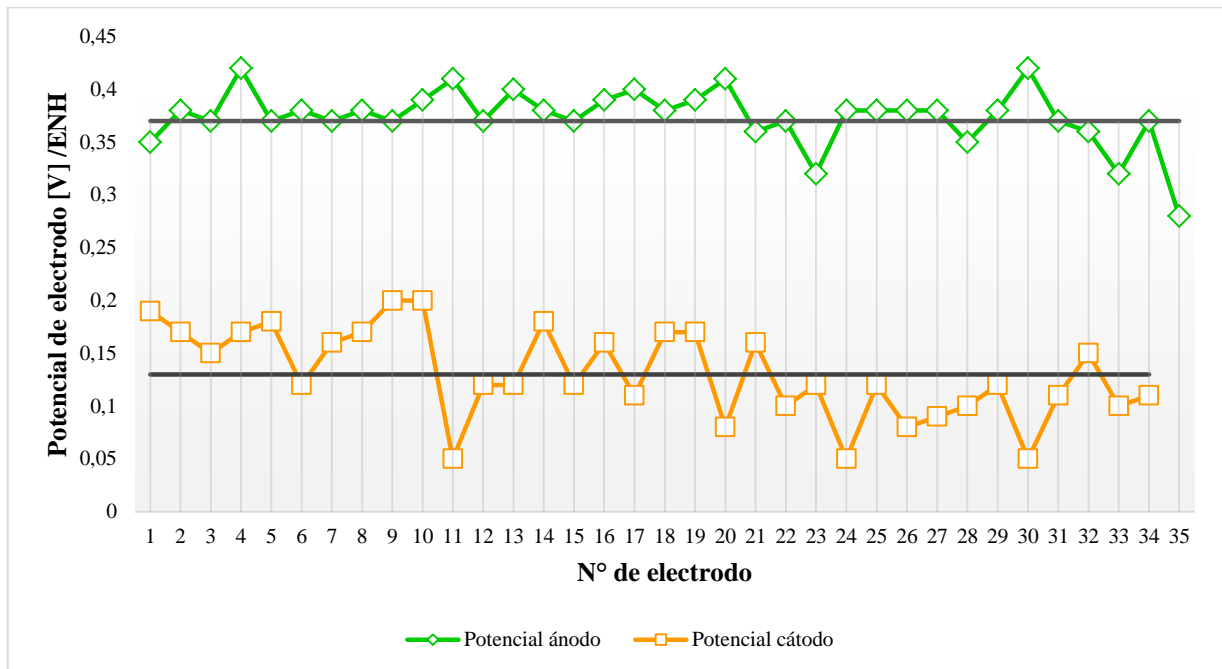


Figura 51: Potencial de electrodos de ER, rectificador desconectado

Los valores promedios obtenidos fueron:

- Potencial cátodo: $0,13 \pm 0,04$ [V] / ENH
- Potencial ánodo: $0,37 \pm 0,03$ [V] / ENH

5.3.2- Potencial de electrodo en celdas de electrowinning

La Figura 52 muestra la forma en que se midió la tensión del electrodo frente al electrolito de electrowinning.

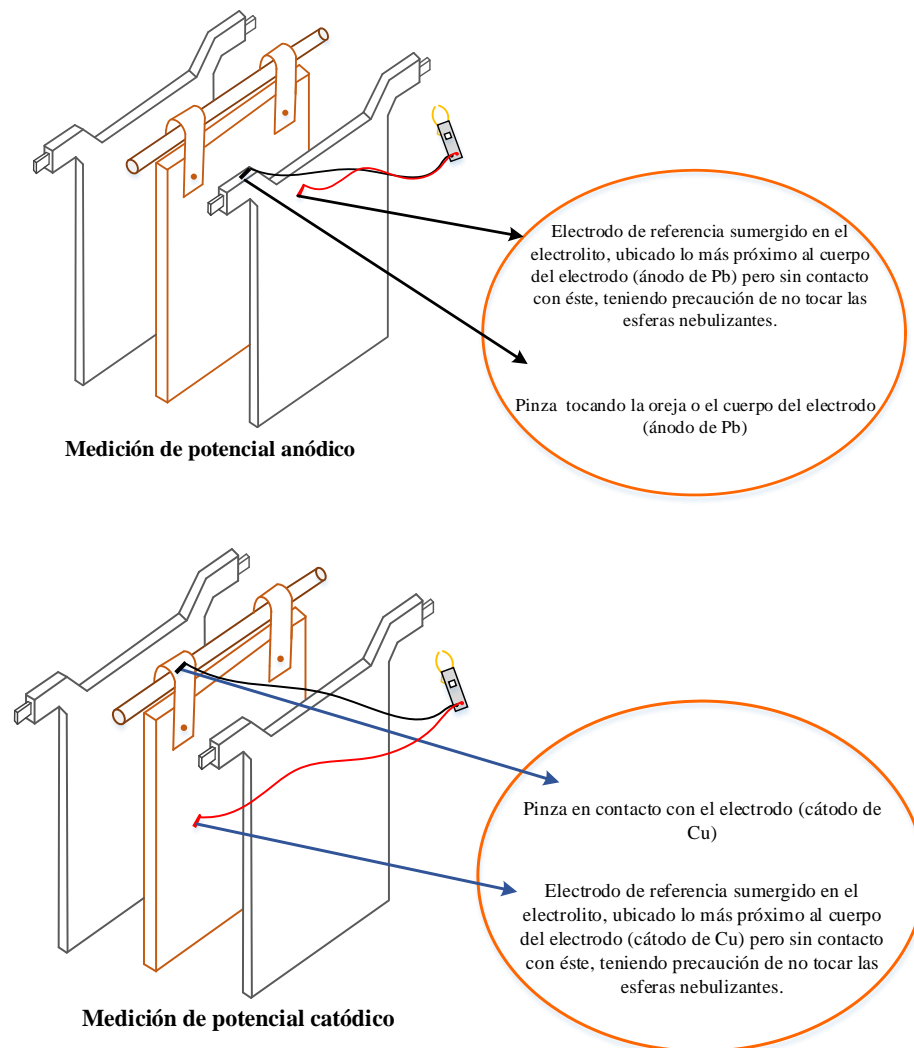


Figura 52: Indicaciones para medir tensión de electrodos de EW

La Figura 53 muestra los resultados de las mediciones realizadas para el G 49 B, operando con el rectificador en su máxima potencia de 21,06 [kA], por lo tanto se estaría midiendo potencial energizado del electrodo.

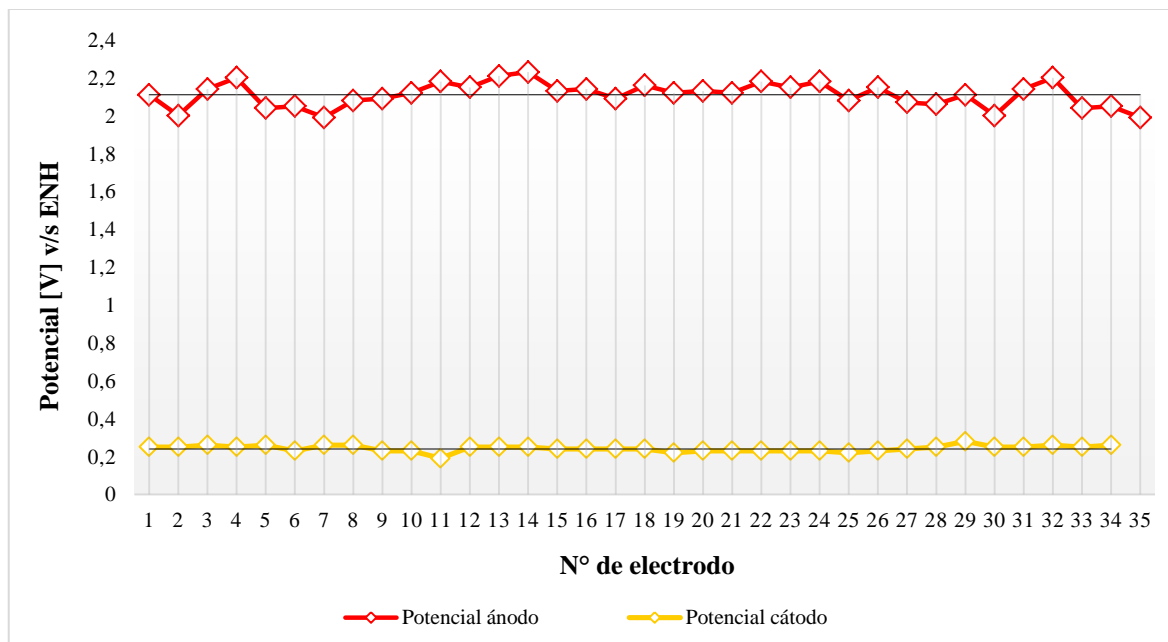


Figura 53: Potencial de electrodos de EW, rectificador conectado

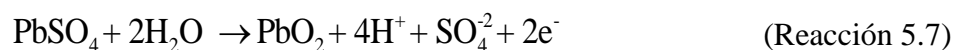
Los valores promedios de potencial energizado fueron:

- Potencial cátodo: $0,24 \pm 0,02$ [V]/ ENH
- Potencial ánodo: $2,11 \pm 0,06$ [V]/ ENH

Al polarizar positivamente el ánodo de plomo en un electrolito ácido, la superficie se recubre con una película de $PbSO_4$ y el electrodo es pasivado según la reacción:



En la medida que el potencial del ánodo se incrementa, el sulfato de plomo se transforma a PbO y a un potencial de alrededor de 1,65[V]/ENH se estabiliza finalmente como PbO_2 :



Éste óxido tiene la cualidad de ser semiconductor electrónico y permite la transferencia de electrones. Esta capa de PbO_2 no debe degradarse ni desprenderse. [17]

Por lo tanto, de acuerdo al valor del potencial anódico obtenido de 2,11[V] indicaría que se está favoreciendo la oxidación del agua y el paso de PbSO_4 a PbO_2 .

De forma simultánea se realizó seguimiento al mismo grupo, cuando el rectificador se encontraba desconectado 0 [kA]. La Figura 54 muestra gráficamente los valores de potencial de electrodos registrados.

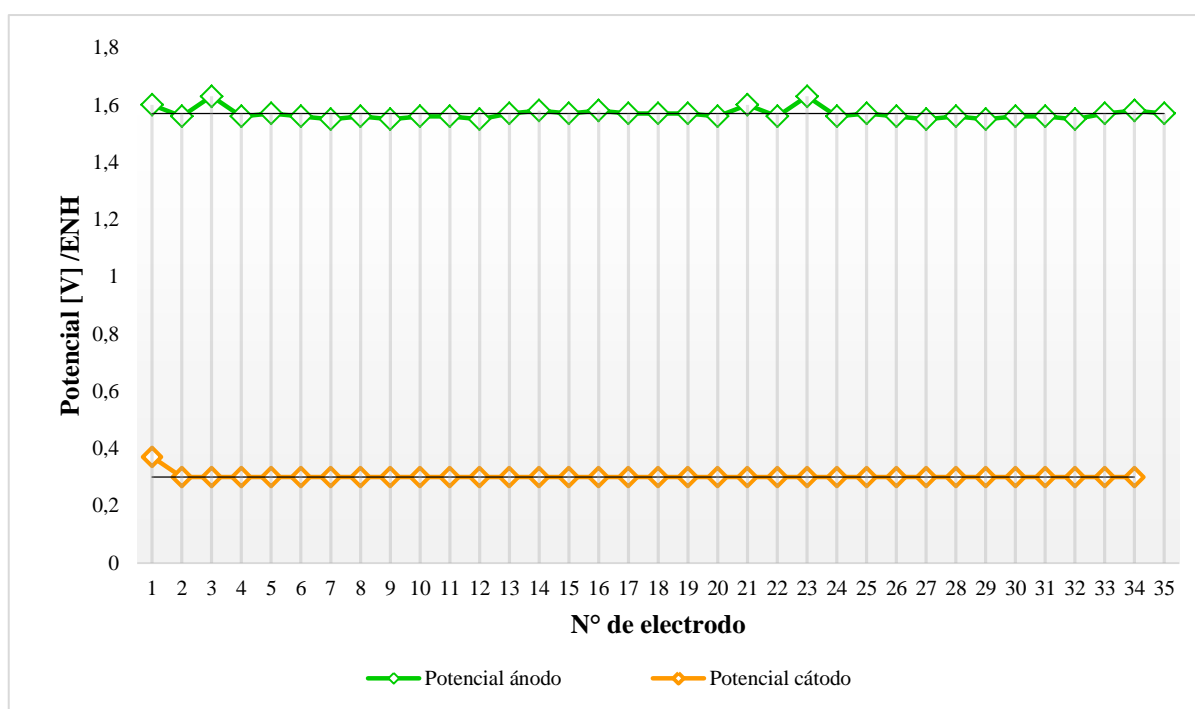


Figura 54: Potencial de electrodos de EW, rectificador desconectado

Los valores promedios obtenidos fueron:

- Potencial cátodo: $0,3 \pm 0,01$ [V]/ ENH
- Potencial ánodo: $1,57 \pm 0,02$ [V]/ ENH

Al potencial anódico registrado (1,57[V]/ENH) indicaría que no se está favoreciendo la oxidación del agua y el paso de PbSO_4 a PbO_2 ya que el potencial anódico es menor a 1,65[V].

5.4- Determinación de especies presentes en barro anódico de Ventanas

Para la caracterización de barro anódico crudo de Ventanas se tomaron muestras del Grupo 12 cargado con ánodos Ventanas y del Grupo 48 cargado con ánodos Teniente, éstas muestras fueron posteriormente filtradas, secadas en un horno a 80[°C] y pulverizadas. Luego fueron sometidas a análisis químico y análisis de DRX.

La Tabla 30 muestra los resultados de los análisis químicos realizados por el laboratorio de control de calidad de la división.

Tabla 30: Concentración de elementos presentes en BAC

Elemento %	Muestra			
	1 Ventanas	2 Teniente	3 Ventanas	4 Teniente
Cu %	5,2	36,8	31,9	38,8
Te %	0,059	0,49	0,69	0,486
Cl %	0,3	1,2	1,04	1,4
As %	1,52	9,53	6,88	8,48
Sb %	1,74	6,38	2,76	6,97
S %	11,8	2,5	3,8	2,45
Bi %	0,12	0,42	0,234	0,41
Ni %	0,005	0,005	0,009	0,013
Zn %	0,277	0,265	-	-
Ca %	0,451	1,15	-	-
Pb %	0,75	0,86	2,84	1,55
Se %	0,65	9,42	6,98	9,28
Elemento ppm	Muestra			
	1 Ventanas	2 Teniente	3 Ventanas	4 Teniente
Ag ppm	20.894	92.076	162.604	89.118
Au ppm	660	830	5.090	840
Pt ppm	<10	11	<20	<20
Pd ppm	< 10	46	61	50

De los análisis químicos realizados resulta curioso el contenido de Cu presente en la muestra 1, en comparación con el resto de las muestras, esta situación fue atribuida a una contaminación de la muestra en la instancia de pulverización. Además de análisis químicos las muestras fueron sometidas a análisis de DRX. La Figura 55 y Figura 56 representan las especies presentes en el barro anódico crudo obtenido en celdas cargadas con ánodos Teniente, por lo que el barro anódico crudo lleva el mismo nombre.

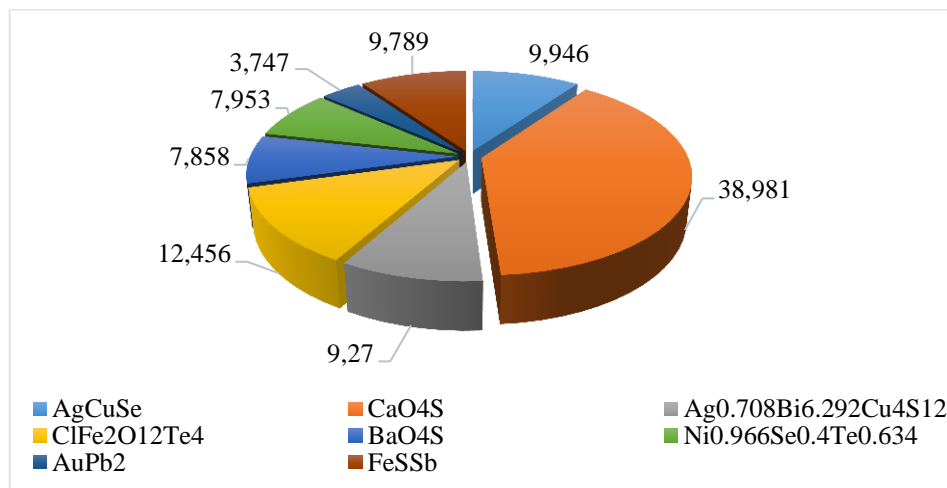


Figura 55: Compuestos presentes en BAC Ventanas, Muestra 1

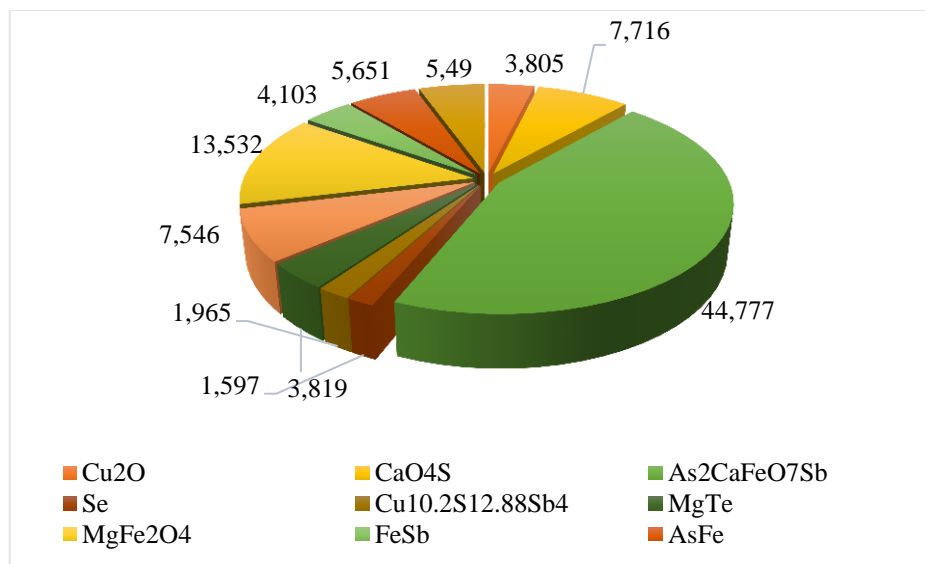


Figura 56: Compuestos presentes en BAC Ventanas, muestra 3

Por otra parte la Figura 57 y Figura 58 representan las especies presentes en la muestra 2 y muestra 4, que corresponden a celdas cargadas con ánodos Teniente, por lo que el barro anódico crudo lleva el mismo nombre.

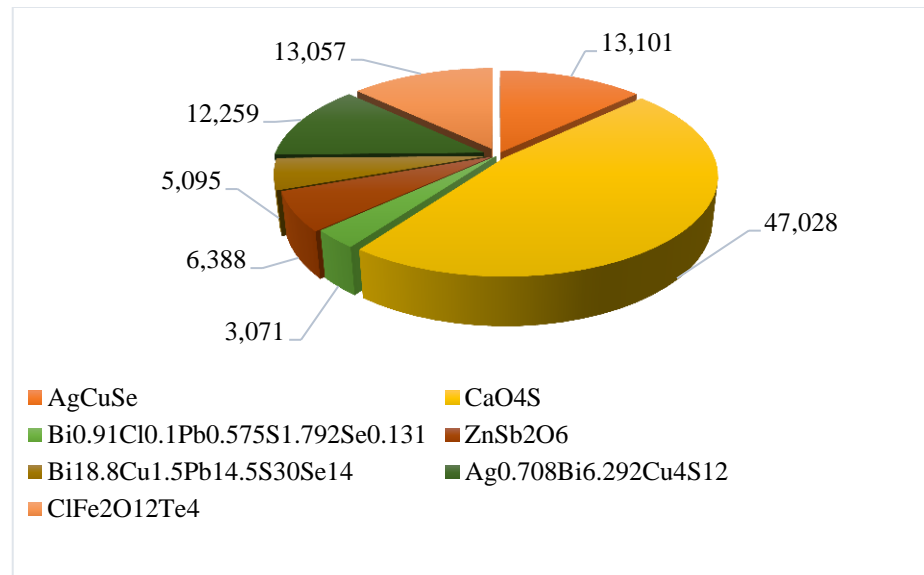


Figura 57: Compuestos presentes en BAC Teniente, muestra 2

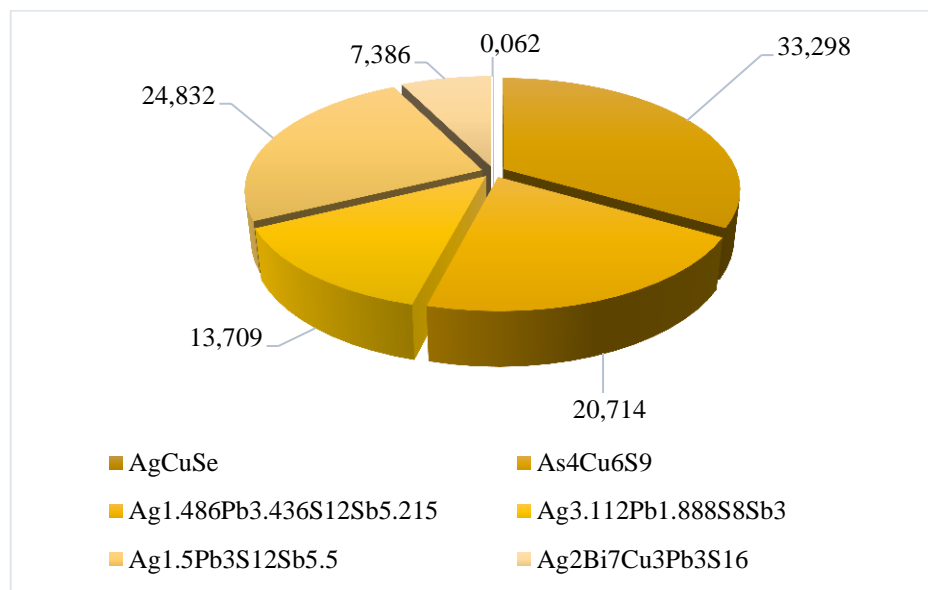


Figura 58: Compuestos presentes en BAC Teniente, muestra 4

5.5- Identificación de especies presentes en acreciones formadas en Refinería Ventanas

El último lugar de formación de impurezas resultan ser las acreciones formadas en las tuberías, es por ello que se tomaron muestras de éstas y se enviaron a analizar mediante Difracción de Rayos X, para lograr obtener que compuestos se forman en estos sólidos. La Figura 59 muestra la cañería desde donde fue tomada una de las muestras de acreción formada.



Figura 59: Acreción formada en tubería de alimentación del grupo 8

La Tabla 31 muestra los resultados de los análisis químicos realizados por laboratorio de control de calidad, valores entregados de manera porcentual.

Tabla 31: Resultados de análisis químico de acreción

Elementos %	Cu	As	Sb	Zn	Cl	S	Bi	Fe	Ni	Se	Te
Muestra 1	1,57	12,82	50,15	0,005	0,5	1,1	2,86	0,14	0,033	0,26	0,029
Muestra 2	1,73	12,66	47,81	0,007	1,9	1,5	3,23	0,32	0,04	0,13	0,019

De la Tabla 31, se observa que la acreción formada está compuesta en su mayoría por antimonio, el porcentaje asciende a 50%, de igual forma existe un 30% de ésta acreción que se desconoce su composición pero se supone que son precipitados de Ca, Ba y/o Mg

debido al desmoldante utilizado, el laboratorio de control de calidad no realiza análisis químicos de estos importantes elementos.

Las muestras una vez secadas y pulverizadas fueron enviadas para realizar análisis de difracción de Rayos X, la Tabla 32 y Tabla 33 muestra las fases minerales presentes con su respectiva fórmula química y composición porcentual para cada muestra de acreción formada.

Tabla 32: Compuestos presentes en acreción. Muestra 1

Fase Mineral	Fórmula Química	Composición %
Arseniato de antimonio	AsSbO ₄	9,143
Stenhuggarita	As ₂ CaFeO ₇ Sb	25,505
Romeita	Ca ₂ O ₇ Sb ₂	0,067
Calcocita	Cu ₂ S	46,078
Sinnerita	As ₄ Cu ₆ S ₉	15,391
Goldfieldita	As _{0.5} Cu _{10.998} S _{11.98} SbSe _{0.72} Te _{2.5}	3,816

Tabla 33: Compuestos presentes en acreción. Muestra 2

Fase Mineral	Fórmula Química	Composición %
Arseniato de antimonio	AsSbO ₄	4,541
Stenhuggarita	As ₂ CaFeO ₇ Sb	3,420
Romeita	Ca ₂ O ₇ Sb ₂	0,81
Calcocita	Cu ₂ S	33,368
Sinnerita	As ₄ Cu ₆ S ₉	32,576
Tetrahedrita	Cu _{11.4} S _{12.77} Sb ₄	1,492
Klockmannita	CuSe	22,501
Huntita	CaMg ₃ O ₁₂	1,288

CAPITULO VI

INFLUENCIA DE ELECTROLITO DE

ELECTROWINNING EN EL PROCESO DE ELECTRO

REFINACIÓN

El sexto capítulo muestra de manera experimental la influencia que tiene el retornar electrolito de celdas de electrowinning al circuito comercial, de manera simultánea determinar esta influencia en el circuito de hojas madre. Para ello en primer lugar se exponen los resultados obtenidos de las mezclas de los respectivos electrolitos, en segundo lugar se muestra la influencia de electrolito de electrowinning en la nodulación de cátodos comerciales y en la cantidad de láminas iniciales rechazadas debido a la nodulación presentada.


Por último se detallan los resultados obtenidos al registrar el valor de potencial rédox del electrolito bajo distintos parámetros operacionales como lo es el flujo de alimentación y la corriente.

6.1- Mezcla de electrolito de electrowinning en circuito comercial

Con el objetivo de ver la influencia de la adición de electrolito de electrowinning en el electrolito de electro refinación y por ende en el valor de Potencial Rédox de la solución, se tomaron muestras de electrolito de rebose de celdas comerciales y de electrowinning desde donde las soluciones pueden considerarse como “puras” y fueron mezcladas en distintas proporciones, en total se realizaron 21 mezclas, variando de 5% el volumen de electrolito mezclado. La Tabla 34 muestra las concentraciones de las especies relevantes presentes en cada electrolito.

Tabla 34: Concentración de electrolitos puros - mezcla de electrolitos EW-ER

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



Considerando un estado ideal estacionario sin acumulación de electrolito, el flujo de alimentación a un circuito comercial sería de 6048 [l/min], considerando para ello un flujo de alimentación de 18 [l/min], 42 cubas por los 8 grupos. El electrolito de alimentación al G-49A sección comercial sería de 252 [l/min], considerando 14 cubas con el mismo flujo que en circuito comercial y la sección de electrowinning sería de 648 [l/min] tomando en cuenta las 9 cubas y 4 mangueras de alimentación.

Por otra parte el G-49B tendría un flujo de ingreso de 864 [l/min] ya que son 16 cubas con 3 mangueras de alimentación cada una de ellas. Por ende el electrolito de celdas de electrowinning sería de 1.512 [l/min] y el total de electrolito retornado a circuitos comerciales de 1.764. Si el flujo es redistribuido en partes equitativas a cada circuito comercial debiesen retornar 252 [l/min] de electrolito de electrowinning lo que equivale aproximadamente a un 4% dentro del total de flujo de un circuito comercial, o sea este es el porcentaje de electrolito de electrowinning en electro refinación.

La Figura 60 muestra gráficamente los valores obtenidos para el Potencial Rédox de cada mezcla preparada, en anexo F se muestran los resultados con mayor detalle y el procedimiento realizado.

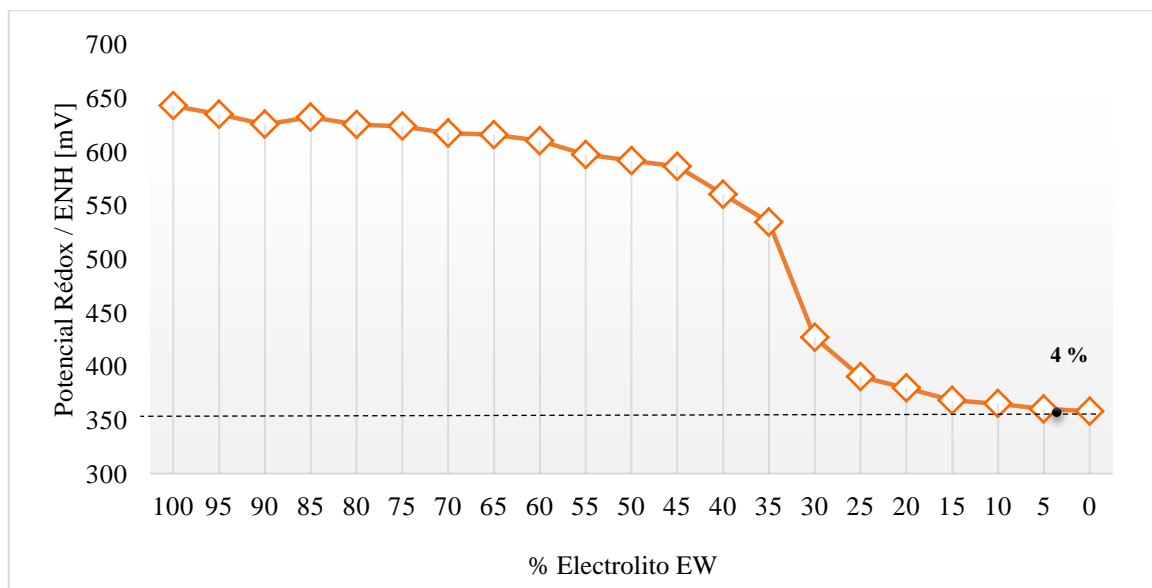


Figura 60: Potencial Rédox v/s % de electrolito EW

Con este 4% de electrolito, el potencial rédox es cercano a los 350[mV], con estos valores de Potencial Rédox, pH y concentración de impurezas se construyó el diagrama mostrado en Figura 61 de predominancia del sistema As-Sb-S para ver en qué estado se encuentran estas impurezas.

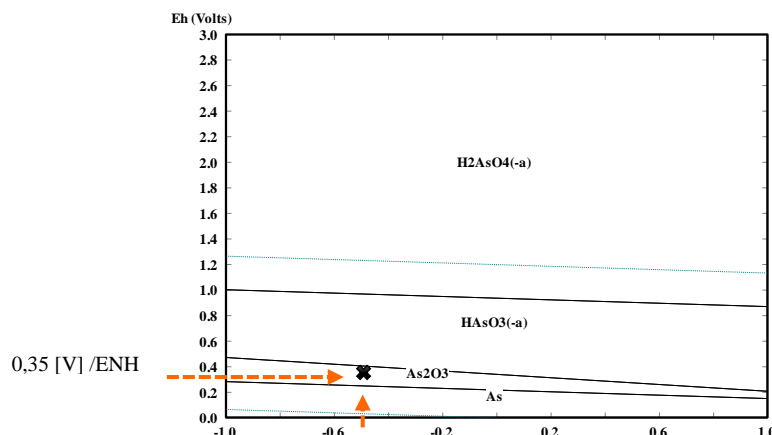


Figura 61: Diagrama de predominancia sistema As-Sb-S, para mezcla de electrolitos

En la zona de operación de la división (4% de electrolito de EW), las concentraciones de impurezas presentes en el electrolito no se ven modificadas por la influencia de electrolito de EW corroborando lo expuesto en el análisis del comportamiento de impurezas del electrolito, debido a que el potencial no se ve alterado.


Con todas las combinaciones realizadas, no existió una alteración en las concentraciones de impurezas ni un aumento en el valor del potencial de la solución. Por último, de la Figura 60 se observa que recién al mezclar entre un 30-35% de EW se produciría un cambio considerable en el potencial rédox, pero no así un cambio en las especies predominantes formadas.

6.2- Mezcla de electrolito de electrowinning en circuito de hoja madre

Se tomaron muestras de electrolito de rebose de celdas comerciales y de electrowinning lugar donde las soluciones pueden considerarse como “puras” y fueron mezcladas en distintas proporciones, para ver la influencia en el potencial rédox que posee la adición de electrolito oxidado en electrolito de circuito de HM. En total se realizaron 10 combinaciones, variando de 10% el volumen de electrolito mezclado. La Tabla 35 expone las concentraciones obtenidas para las soluciones puras.

Tabla 35: Concentración de electrolitos puros - mezcla de electrolitos EW-HM

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



Considerando un estado ideal estacionario sin acumulación de electrolito, la alimentación al circuito de Hojas Madre sería de $2.250 [l/min]$, contemplando los 3 grupos que poseen láminas iniciales (G1-2-8) por lo tanto las 125 celdas de electro refinación, por otra parte cabe destacar que la celda restante (cuba 20) es de electrowinning y el flujo de alimentación a ésta es de $72 [l/min]$.

Por lo tanto el porcentaje de electrolito de electrowinning en el G-8 equivale a 8,9% y el porcentaje de electrolito de electrowinning en el circuito de Hojas Madre es de 3,1%. La Figura 62 muestra gráficamente los valores obtenidos de Potencial Rédox de cada solución, de ésta se visualiza que entre un 20-30% de EW mezclado se produce un cambio considerable en el potencial rédox de $100 [mV]$.

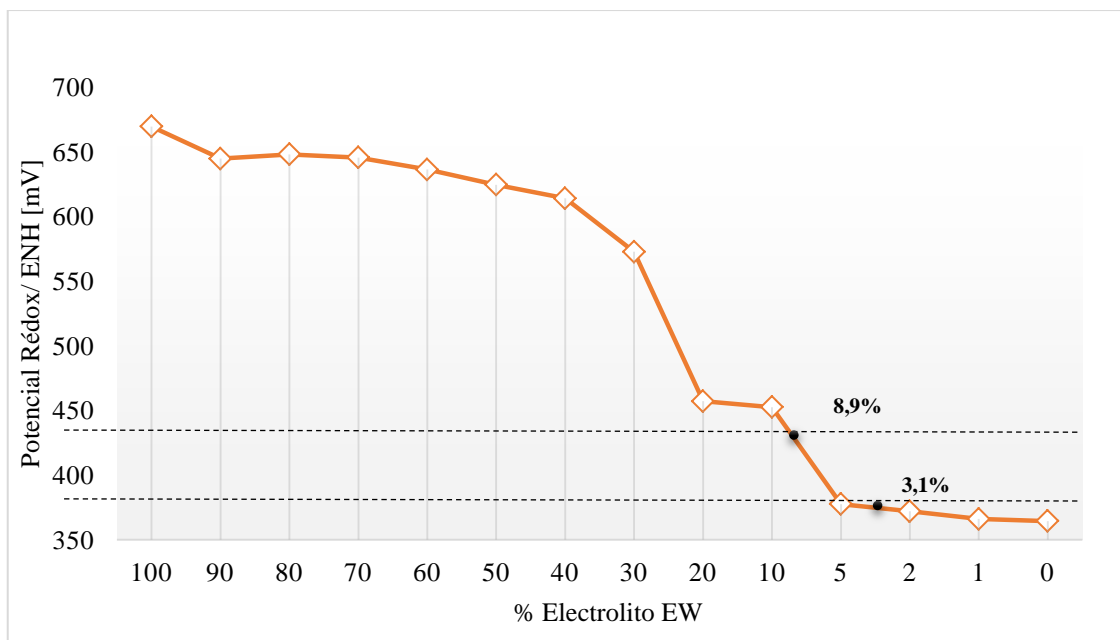


Figura 62: Potencial Rédox v/s % de electrolito EW

Según los puntos de operación de la división, dentro del G-8 o dentro del circuito de Hojas Madre, el valor del Potencial Rédox bordea los 400-450[mV]. El diagrama de predominancia mostrado en la Figura 63 los cuales corroboran las especies formadas y expuestas en la caracterización del electrolito de refinería división Ventanas.

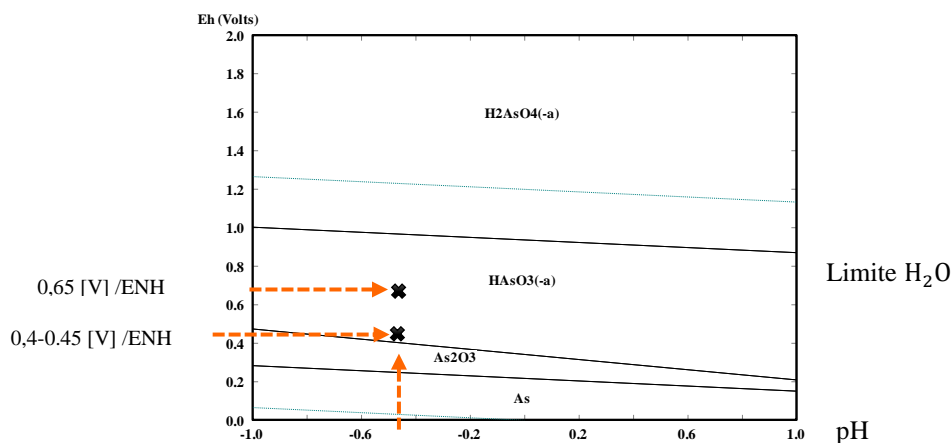


Figura 63: Diagrama Eh-pH para el sistema As-S-Sb para electrolito de circuito de HM

Con todas las combinaciones realizadas, no se visualizó una alteración en las concentraciones de impurezas y las especies predominantes siguen siendo las mismas para estas impurezas. Aún con casi el 100% de electrolito de electrowinning presente en la mezcla la especie predominante sigue siendo la misma.

6.3- Influencia de electrolito de electrowinning en nodulación de cátodos comerciales y láminas iniciales

Comportamiento de grupos que poseen celdas de electrowinning dentro de los circuitos comerciales para mantener en equilibrio la concentración de cobre. De acuerdo a lo propuesto en la hipótesis de trabajo el volumen retornado de electrolito de electrowinning debiese tener un efecto en la calidad catódica reflejada en una variación en la nodulación dispersa de cátodos comerciales obtenidos. Dentro de las tendencias estudiadas destaca:

- Concentración de impurezas en electrolito
- Concentración de impurezas en cátodos comerciales
- Nodulación dispersa en cátodos comerciales

6.3.1- Concentración de impurezas y nodulación catódica del G-25

El 16 de septiembre del 2014, las cubas 25 y 26 del grupo 25 fueron transformadas en cubas comerciales. La Figura 64 muestra la tendencia en las concentraciones de As-Sb del circuito 3 durante el periodo 2014.

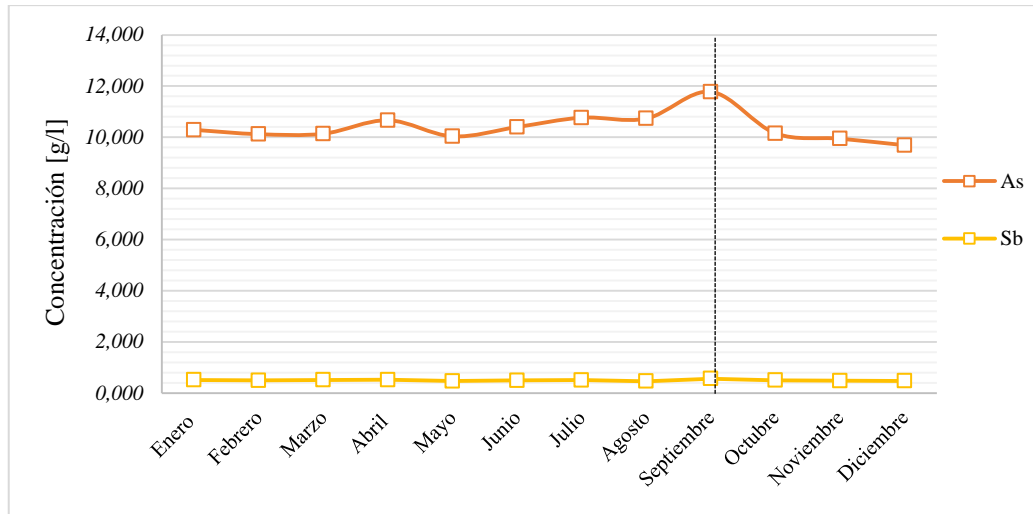


Figura 64: Concentración impurezas electrolito, circuito 4, periodo 2014

Otro factor de estudio es la concentración de As-Sb en los cátodos comerciales obtenidos, para ello se registraron las 45 muestras tomadas durante el periodo 2014. Como se muestra en la Figura 65.

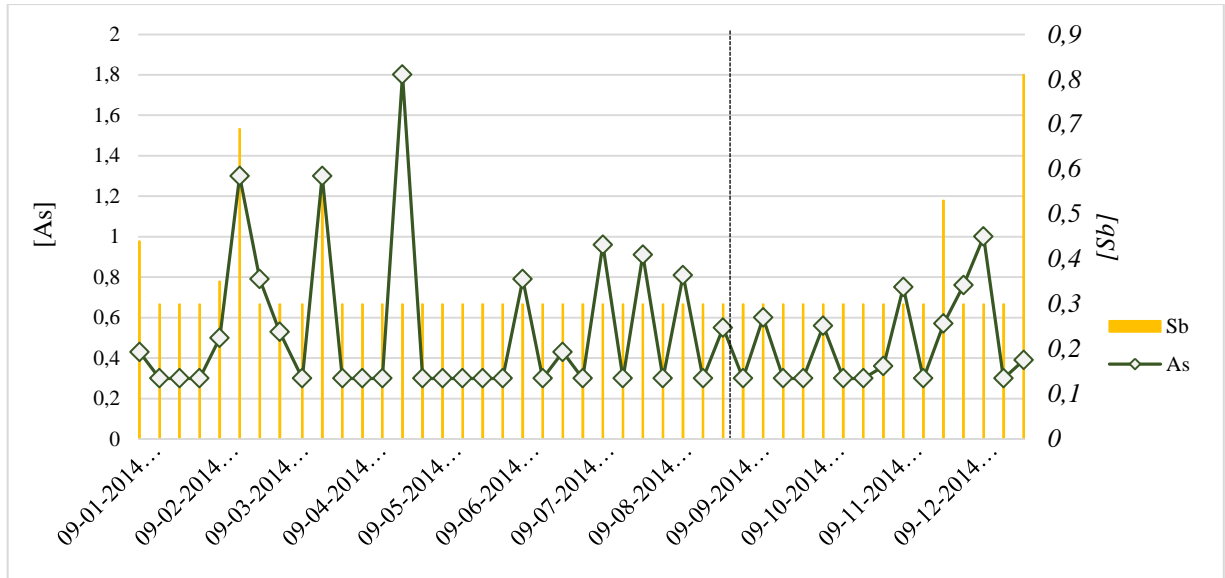


Figura 65: Concentración cátodos comerciales G-25, periodo 2014

El tercer factor es la nodulación dispersa, la Figura 66 muestra los cátodos rechazados, tanto en el lado parcial como total del grupo 25 para el periodo 2013-2014.

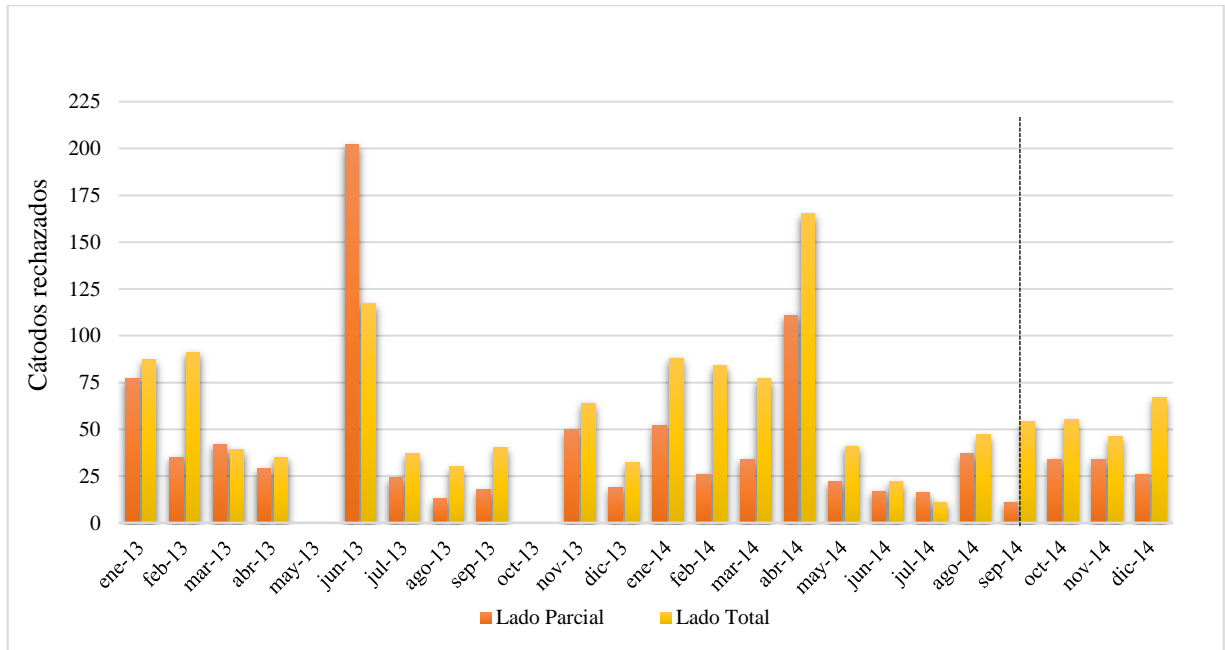


Figura 66: Nodulación dispersa cátodos G-25, periodo 2014

6.3.2- Concentración de impurezas y nodulación catódica del G-33

El 30 de septiembre del 2014 las cubas 25 y 26 del grupo 33 se transformaron en cubas comerciales. La Figura 67 muestra la tendencia en las concentraciones de As-Sb-Bi del circuito 5 en electrolito durante el periodo 2014.

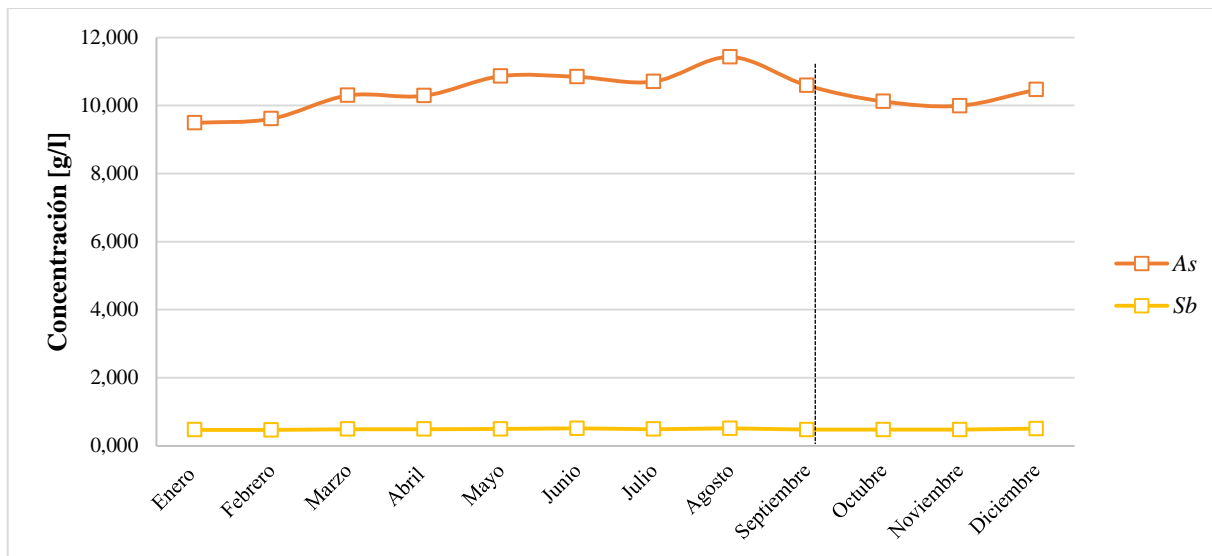


Figura 67: Concentración impurezas electrolito, circuito 5, periodo 2014

Otro factor de estudio es la concentración de As-Sb en los cátodos comerciales obtenidos, para ello se registraron las 45 muestras tomadas durante el periodo 2014 tal como muestra la Figura 68.

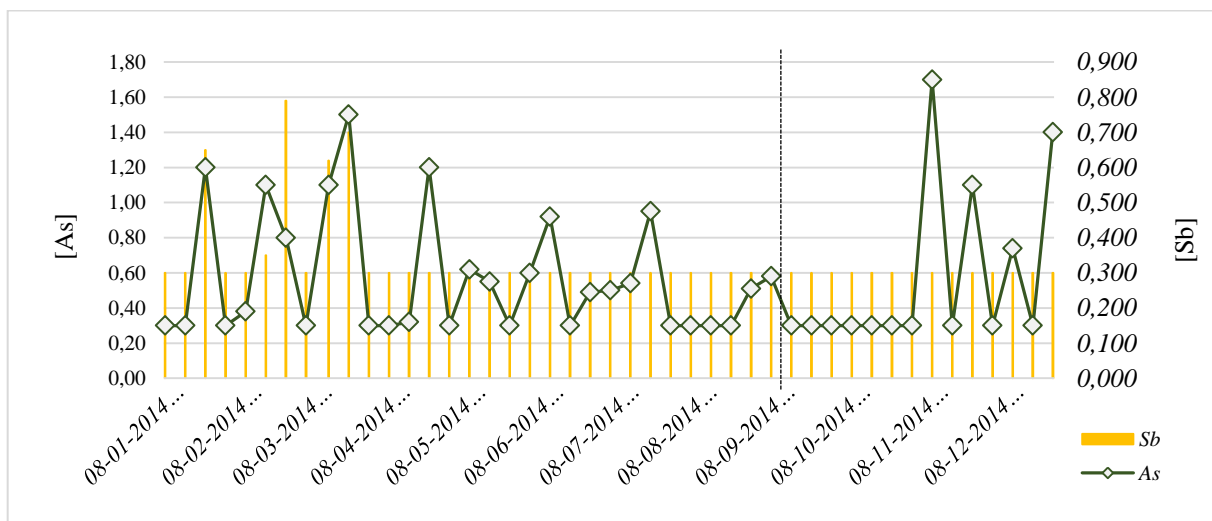


Figura 68: Concentración cátodos comerciales G-33, periodo 2014

El tercer factor es la nodulación dispersa, la Figura 69 muestra los cátodos rechazados, tanto en el lado parcial como total del grupo 25 para el periodo 2013-2014.

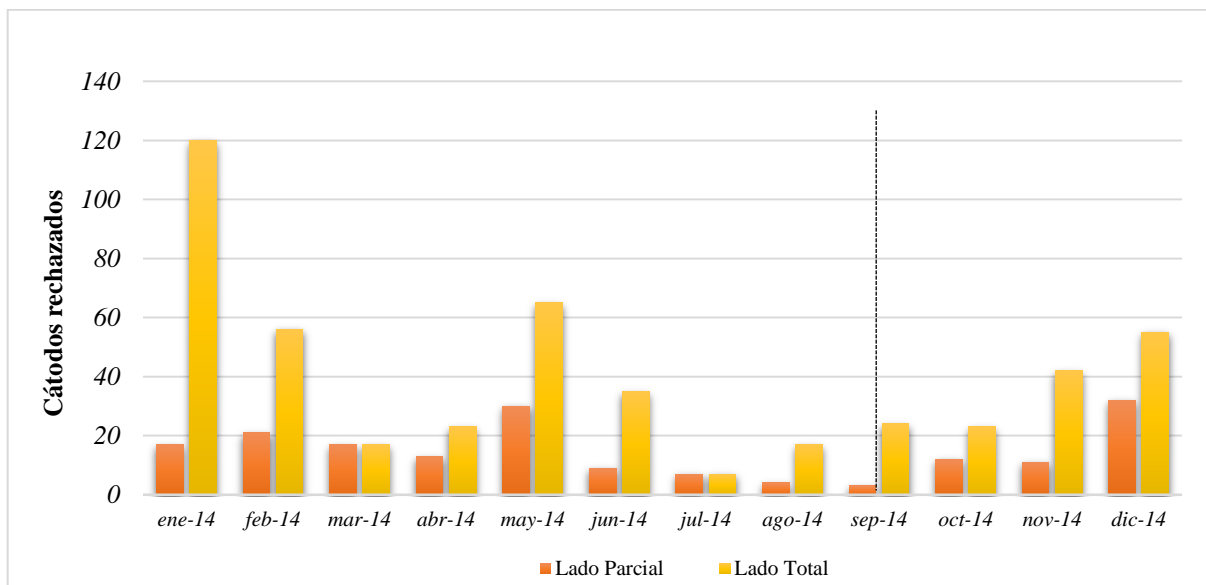


Figura 69: Nodulación dispersa cátodos G-33, periodo 2014

6.3.3- Concentración de impurezas y nodulación catódica del G-41

El 28 de septiembre del 2014 las cubas 25 y 26 del grupo 41 se transformaron en cubas comerciales. La Figura 70 muestra las concentraciones de As-Sb presentes en el electrolito durante el periodo 2014.

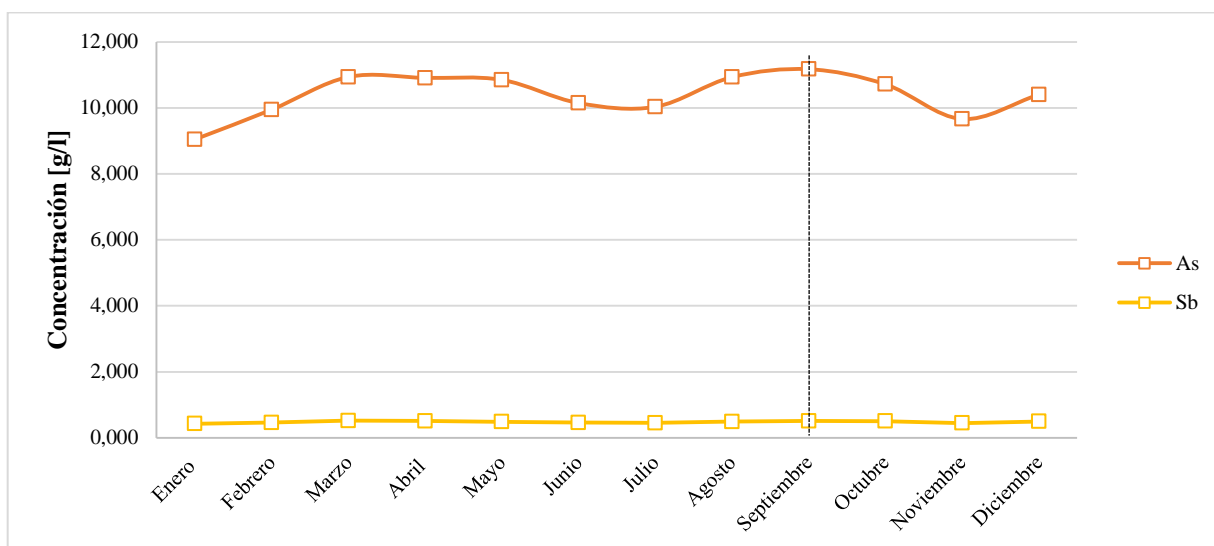


Figura 70: Concentración impurezas electrolito, circuito 6, periodo 2014

6.3.4- Láminas iniciales rechazadas por nódulación

Tomando en consideración que el día 9 de septiembre del 2014 se transformó la celda de HM número 20 del grupo 8 en una cuba de electrowinning. La Figura 73 muestra la tendencia de las impurezas As-Sb, durante el periodo en que se instaló la celda.

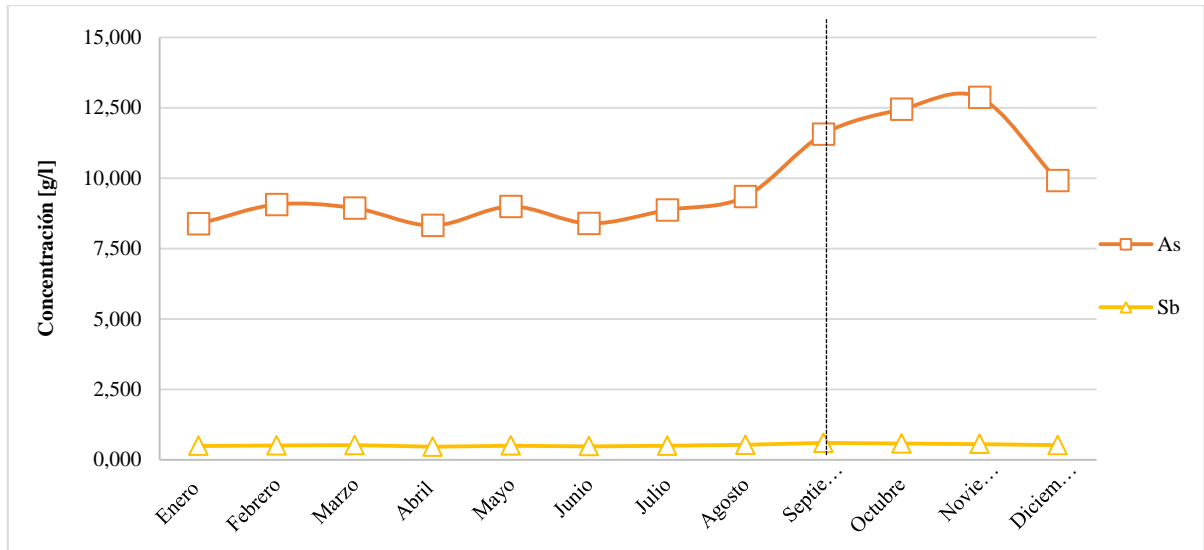


Figura 73: Concentración electrolito circuito de HM, periodo 2014

Además, en la Figura 74 se muestra la cantidad de láminas rechazadas por nodulación en este circuito y el porcentaje al que corresponde dentro del rechazo total de láminas.

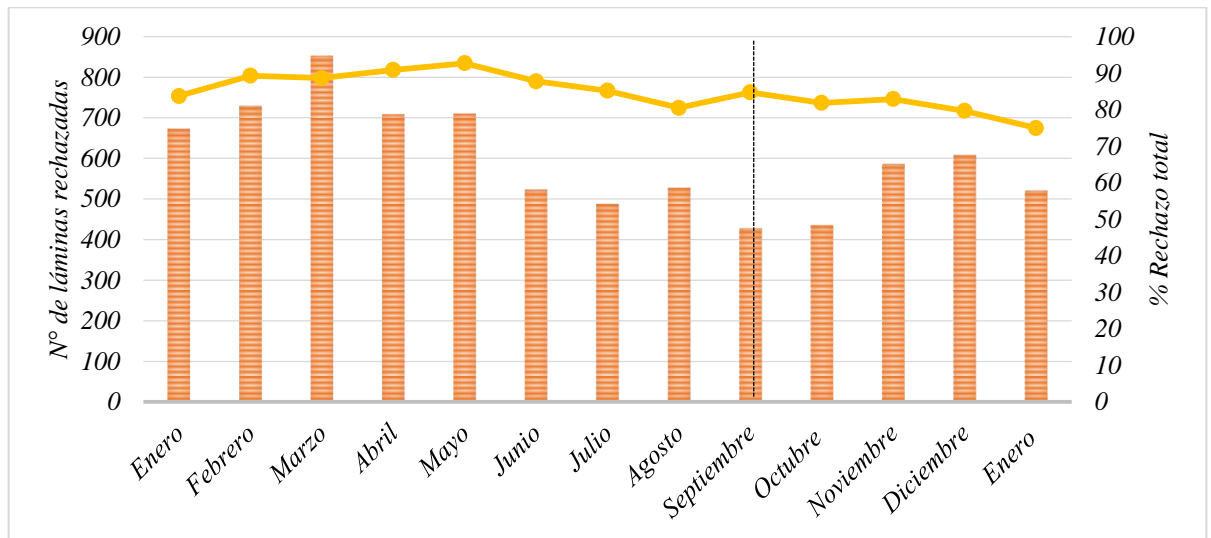


Figura 74: Láminas granuladas - % rechazo, periodo 2014

Asimismo la Figura 75 y Figura 76 proyectan la tendencia de las impurezas relevantes de manera independiente, con el fin de visualizar algún cambio abrupto debido a la instalación de la celda de EW dentro del circuito de HM.

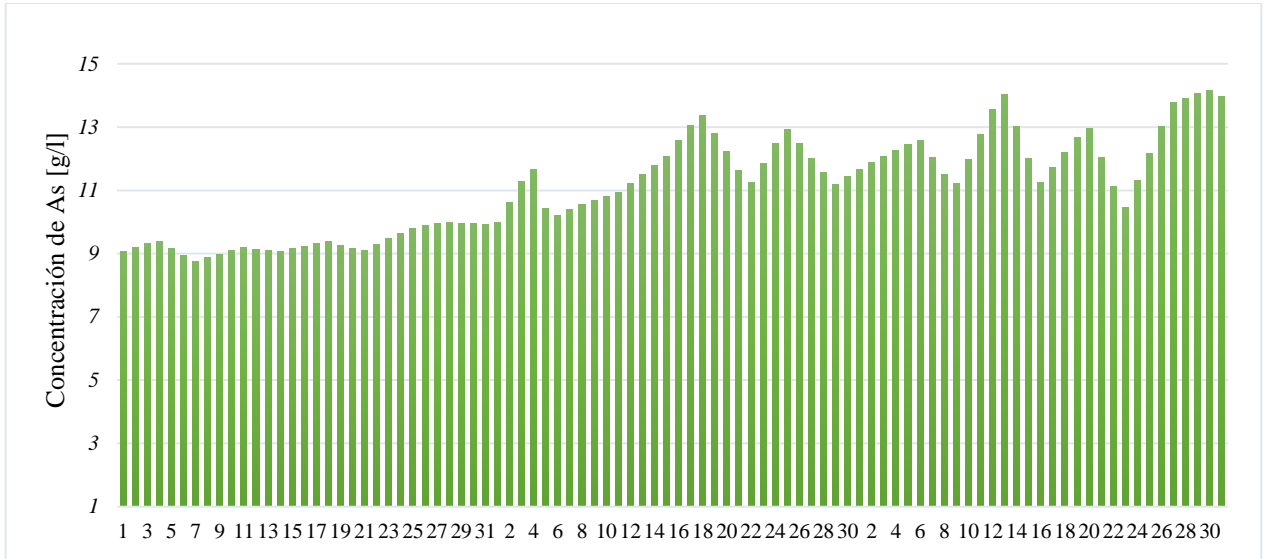


Figura 75: Tendencia As, periodo agosto-septiembre-octubre

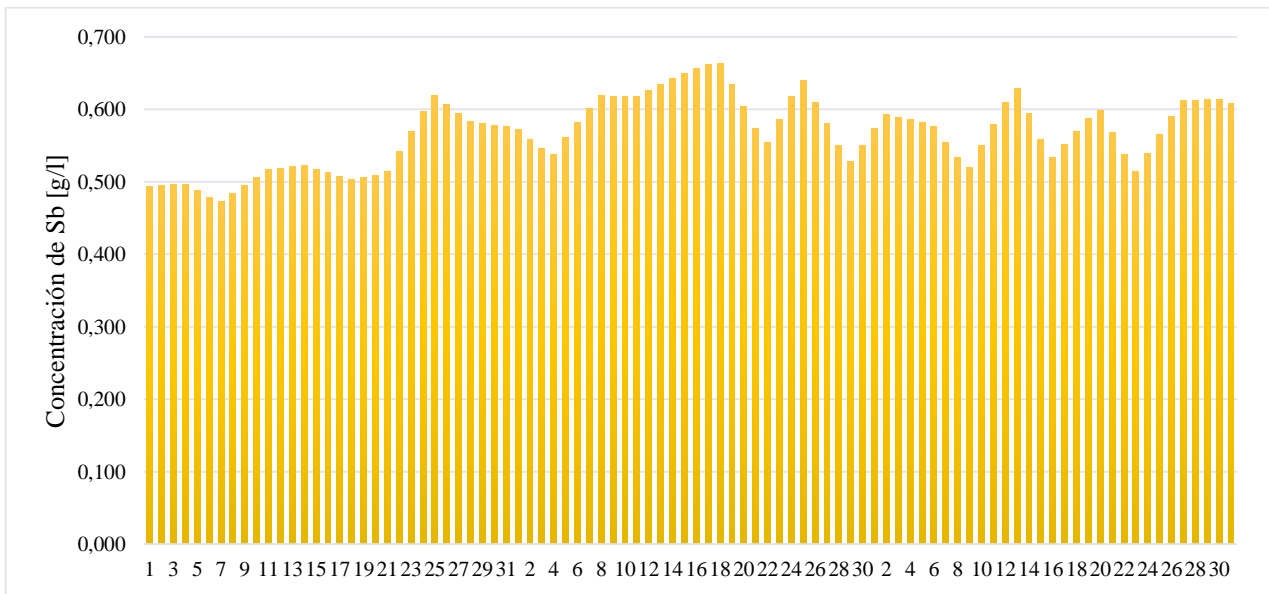
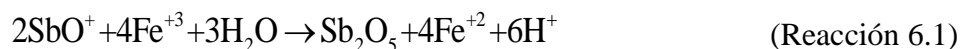


Figura 76: Tendencia Sb, periodo agosto-septiembre-octubre

6.4- Influencia de la oxidación en Refinería

Evidencias experimentales realizadas en Codelco Chuquicamata [8] exponen que al mezclar electrolito con soluciones spent de electrowinning, se ha logrado generar un nuevo equilibrio que conlleva a una precipitación de compuestos intermedios de Sb, formando acreciones en los ductos que transportan el electrolito, paralelamente a un aumento del potencial en este tramo. En este tipo de productos prevalecen las especies de antimonio pentavalente implicando para ello la oxidación del antimonio (III) a Sb(V) la cual puede darse por acción de oxígeno disuelto en los estanques y sistema de bombeo o por la acción de agentes oxidantes como el Fe^{+3} presente en el spent. Considerando la reacción 6.1:



Con una disminución de Sb $0,5 \text{ [g/l]}$ se requiere de $0,45 \text{ [g/l]}$ de Fe^{+3} en el sistema. Considerando los siguientes valores de concentración $0,6 \text{ [g/l]}$ de Fe(III), $0,2 \text{ [g/l]}$ de Fe(II), $0,6 \text{ [g/l]}$ de SbO^+ y 4 [g/l] de H^+ . Se tiene un ΔG_f^0 de $-28,89 \text{ kcal}$ a 25°C para la reacción 6.1 lo que lo hace termodinámicamente favorable.

El aumento de potencial debido a la presencia de elementos oxidantes en el spent de EW va entrelazado con una disminución del Sb total presente en electrolito, siendo el valor de la concentración final de Sb de $0,15 \text{ [g/l]}$. La disminución de Sb en el electrolito, se debe al aumento de potencial en los ductos, obteniéndose así, precipitados del tipo Sb(V) los que tienen menor solubilidad que los de Sb^{+3} efecto que es acrecentado en presencia de Fe(III).

6.4.1- Medición de Potencial Rédox en celdas de electrowinning

Una solución es considerada oxidante si posee un nivel energético superior a $0,75 \text{ [V]}$, es por ello que se determinó el valor de potencial Rédox en el electrolito de celdas de electrowinning. La Figura 77 muestra gráficamente los valores promedios registrados, para muestras de alimentación y rebose de la misma celda.

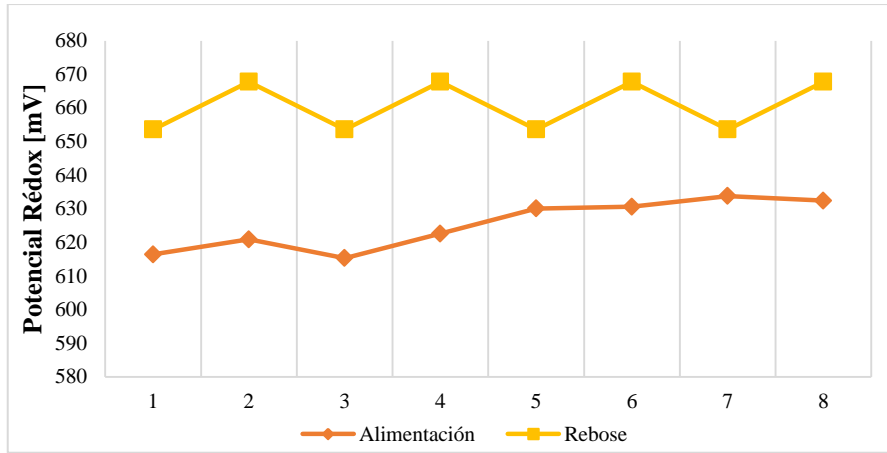


Figura 77: Potencial Rédox de electrolito de alimentación v/s rebose de electrowinning

Los valores promedios obtenidos fueron:

- Alimentación : $625,3 \pm 6,9$ [mV]/ENH
- Rebose : $660,7 \pm 7,1$ [mV]/ENH

El circuito de electrowinning presentó modificaciones en el número de celdas instaladas y en la cantidad de mangueras de alimentación tal como lo muestra la Figura 78, esto influyó directamente en el flujo de alimentación, es por ello que se realizó un seguimiento de ésta variable y los resultados obtenidos son mostrados en La Figura 79.



Figura 78: Celda de electrowinning con 3 y 4 mangueras de alimentación de electrolito

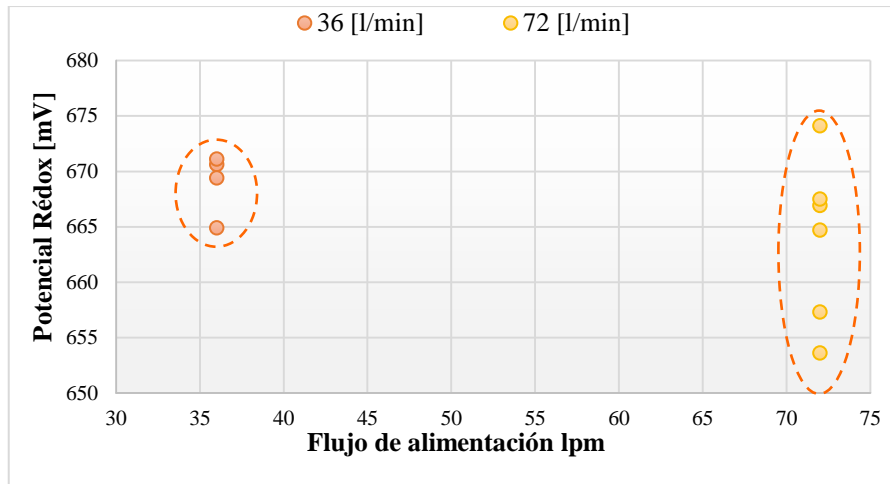


Figura 79: Potencial Rédox de electrolito de alimentación de electrowinning

Los valores promedio fueron:

- Alimentación 36 [l/min] : 669 [mV] /ENH
- Alimentación 72 [l/min] : 664 [mV] /ENH

El aumentar el rango de alimentación de la celda desde 36 a 72 [l/min], implicó un aumento en el rango de valores obtenidos, pero no en el valor mismo.

Por otra parte, se realizaron mediciones de potencial rédox mientras se instalaba el nuevo rectificador del G-49, de este modo la Figura 80 muestra gráficamente que la corriente no influye en el nivel energético de la solución, ya que a distintos valores de amperaje, el valor del potencial fue similar o muy disímil.

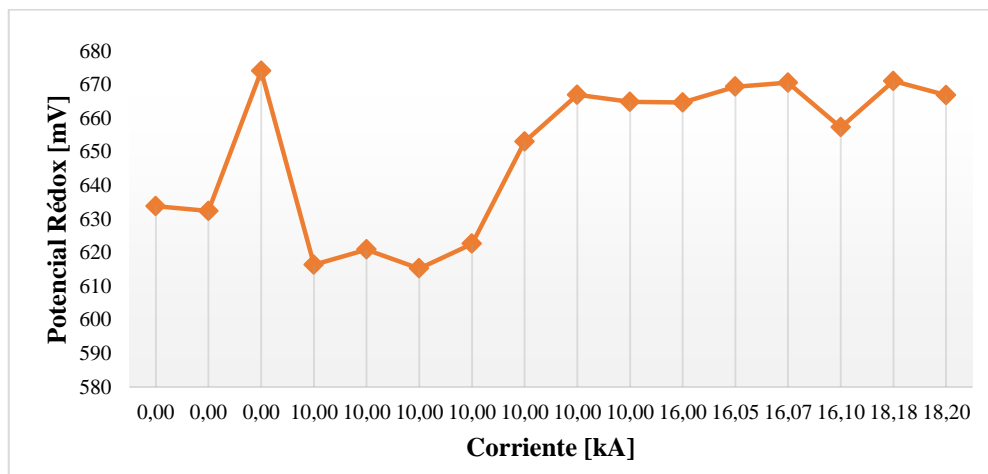


Figura 80: Potencial Rédox versus la influencia de corriente

6.4.2- Medición de Potencial Rédox en celdas comerciales

La Tabla 36 detalla el valor del potencial rédox para cada circuito de alimentación a la refinería, incluyendo en la tabla adjunta el de HM. Claramente, no se ve una diferencia entre los valores de potencial obtenidos, ya que el electrolito es recirculado continuamente.

Tabla 36: Potencial Rédox de electrolito de celdas comerciales

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	HM
Promedio	371.9	409.4	481.2	436.0	402.7	440.5	416.6
Desviación estándar	9.47	12.00	40.78	7.72	13.88	6.93	3.63

6.4.3- Medición de Potencial Rédox en celdas de Hoja Madre

Se realizaron mediciones de potencial oxido reducción al grupo N°8 en momentos que poseía cuba de electrowinning y cuando ésta fue retirada, para ver la influencia de este electrolito en el circuito. Además de contrastar el potencial rédox con la concentración de impurezas relevantes como lo son As-Sb. La Figura 81 muestra los valores obtenidos en el periodo que el grupo contaba con la cuba de electrowinning.

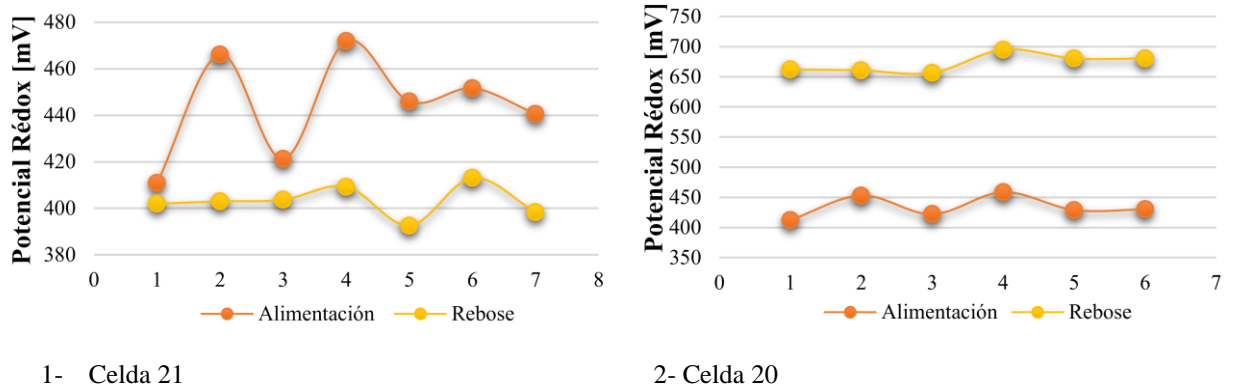


Figura 81: Potencial Rédox del circuito de Hojas Madre

Mediciones de Potencial Rédox en electrolito de estanques accesibles en Refinería Electrolítica Ventanas, la Tabla 37 muestra el valor promedio de las mediciones realizadas.

Tabla 37: Potencial Rédox promedio de electrolito de Refinería Ventanas

Toma de muestra de electrolito	ORP [mV]/ MSE
Alimentación celdas comerciales	212
Rebose celdas comerciales	180
Alimentación celdas de EW	420
Rebose celdas de EW G 49A	465
Rebose celdas de EW G 49 B	458
TK alimentador G 49	395
TK retorno circuitos comerciales	433

6.5- Medición de conductividad de electrolito de ER de Ventanas

Dentro de la caracterización de electrolito de Refinería División Ventanas, se midió la conductividad de la solución, teniendo en consideración lo que la literatura plantea;

- 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. [16]- [6]

El cobre y el ácido sulfúrico tienen un efecto importante sobre la conductividad del electrolito y sobre la calidad del depósito electroquímico. El ácido sulfúrico provoca mayor conductividad en la solución hasta un límite específico para cada refinería. Más allá del límite permisible, la resistencia del electrolito aumenta con el incremento de la acidificación. La Figura 82 muestra los valores obtenidos para conductividad de electrolito comercial.

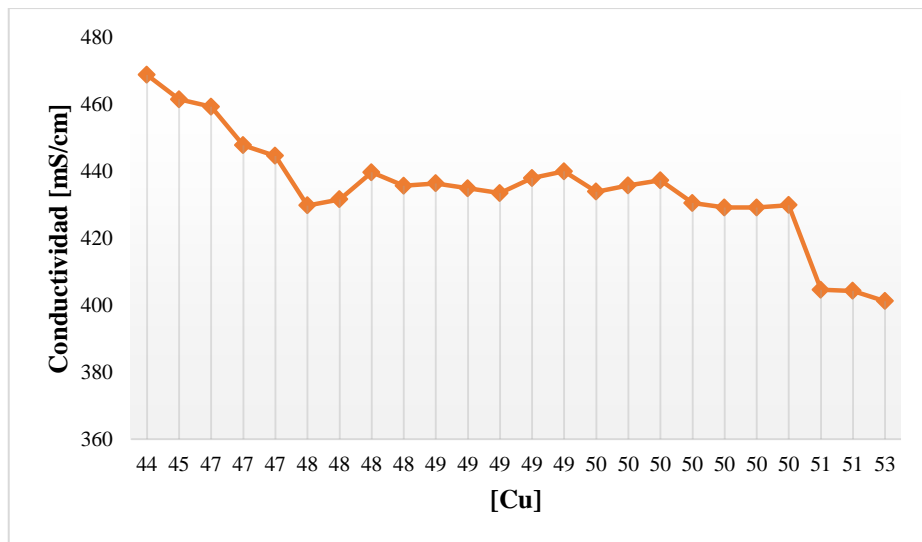


Figura 82: Conductividad versus concentración de cobre del electrolito de Ventanas

La Figura 83 muestra que la concentración de cobre sigue una tendencia con el valor de conductividad del electrolito.

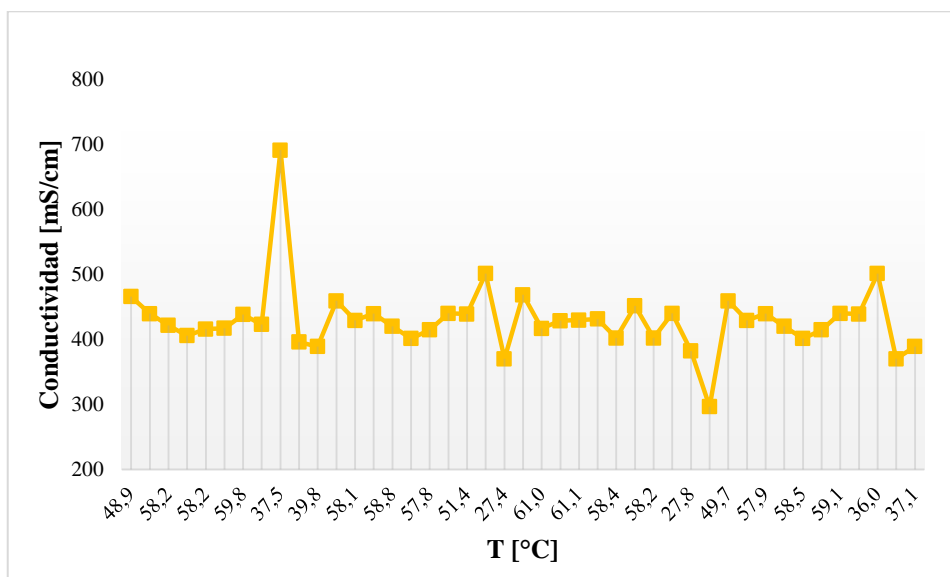


Figura 83: Conductividad versus temperatura de electrolito de Ventanas

Claramente, en este caso la temperatura no sigue un comportamiento lineal con el valor de conductividad, situación que no debiese ocurrir según la literatura. Pero que experimentalmente no se cumple debido a la influencia de las concentraciones de otras especies.

La Figura 84 muestra y corrobora que la concentración de cobre sigue una tendencia directa con el valor de conductividad del electrolito.

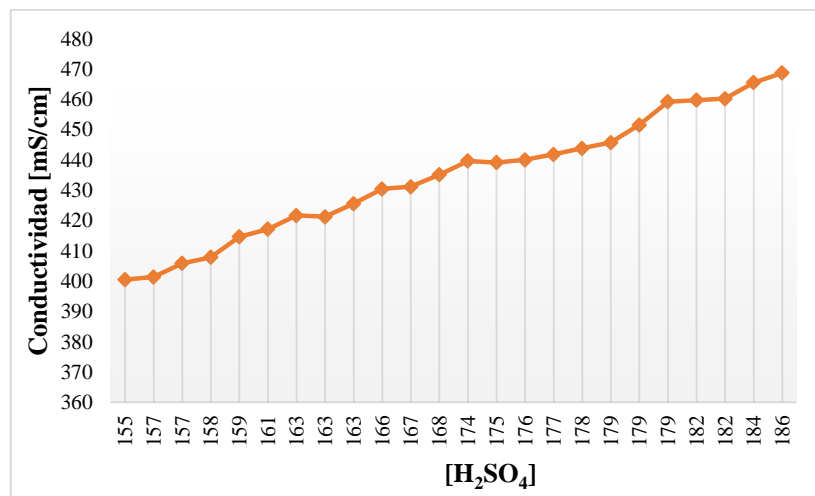


Figura 84: Conductividad versus concentración de ácido sulfúrico del electrolito

CAPITULO VII
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

7.1- CONCLUSIONES

Se ha mostrado una visión general de los procesos electroquímicos desarrollados en Codelco División Ventanas, estableciendo el motivo por el cual es considerada una empresa de renombre nacional, además se deja en evidencia que el estudio no está terminado.

Se describieron las especies relevantes del par de impurezas arsénico antimonio de acuerdo a lo que plantean autores, desde el ánodo que es su vía de ingreso al proceso, el electrolito que es su vía de transporte, el barro anódico al que pueden depositarse y las acreciones formadas en ductos de cañerías donde pueden quedar acumuladas y entorpecer el proceso.

Como resultado del análisis termodinámico presentado, las impurezas más relevantes del proceso tendrían el siguiente comportamiento en el electrolito, $\text{SbO}^+/\text{As}_2\text{O}_3/\text{Bi}^{+3}/\text{Fe}^{+2}/\text{Ni}^{+2}/\text{Mg}^{+2}/\text{Ca}^{+2}/\text{Cl}^-$ considerando condiciones de operación actual de Refinería Ventanas y recalando que los diagramas de Pourbaix fueron construidos con electrolito comercial, pero se debe destacar que en éste electrolito hay un 4% de electrolito de electrowinning, por lo que todos los diagramas están bajo la influencia de este electrolito considerado oxidante.

Para los ciclos anódicos de circuitos comerciales en los cuales se midió potencial de electrodo, se determinó que el circuito opera a normalidad, debido a que no se registraron valores de potenciales elevados que indicaran por ejemplo; la oxidación de la plata o el oro, por lo que las especies alcanzaron su oxidación y se disolvieron en la solución en su estado iónico correspondiente, corroborando lo obtenido en los diagramas de predominancia.

Por otra parte, los ciclos anódicos medidos para celdas de electrowinning indicarían que el bajo valor de potencial anódico obtenido además de perjudicar la operación y no favorecer la formación de la capa de PbO_2 sería producto de las desconexiones producidas al momento de la renovación, lo que influiría en la calidad catódica.

De acuerdo al estudio del comportamiento del antimonio se determina que posee baja solubilidad en el electrolito, sin embargo, sólo el antimonio se encuentra saturado,

produciendo sólidos livianos de baja densidad específica y lenta sedimentación, compuestos mayoritariamente por Sb(V) los que por sus características se adhieren al cátodo, llegando a nódulos que afectan la calidad física de éste. Después de analizar los diagramas de estabilidad As-Sb se determina que la División estaría operando en la zona de sobresaturación, muy cercano a la formación de sólidos livianos de Sb(V).

El par As-Sb presente en el electrolito de Refinería División Ventanas coexiste en los estados de oxidación +3 y +5, el arsénico trivalente y pentavalente se encontraría en un 12,8 y 87,2% respectivamente. De igual forma el antimonio trivalente y pentavalente se encuentra en un 13,2 y 86,8% respectivamente, es por ello que posterior a analizar el diagrama de estabilidad para el sistema formado por el arsénico pentavalente y el antimonio trivalente, indicaría que el par de impurezas estarían disueltos en el electrolito.

No fue determinante ni concluyente el análisis DRX realizado a muestras de barro anódico crudo, ya que no se logró identificar la presencia de arseniato ni de antimonio ni bismuto en las muestras analizadas. Por lo que se podría inferir que están disueltos en el electrolito perjudicando la calidad catódica.

El último punto en el estudio termodinámico fueron las acreciones formadas en cañerías, las muestras analizadas químicamente arrojaron estar compuestas en un 50% por antimonio que se asume precipitado, otras especies ocupan un 20% y el resto faltante se atribuye a calcio, bario y/o magnesio debido a la utilización de desmoldante, además del análisis de DRX resulta evidente la presencia de AsSbO_4 en porcentajes cercanos al 10%.

Se desarrollaron experiencias de mediciones de potencial rédox de electrolito de celdas de electrowinning y se determinó que está considerablemente oxidada en comparación con celdas de electrowinning, siendo la relación de electrolito de rebose de celdas de electrowinning 2,5 veces el valor del de electrolito de celdas de electro refinación, por otra parte, el operar con distintos flujos de alimentos no significó un aumento en el potencial, éste no se vio afectado.

El aumentar la densidad de corriente podría favorecer la velocidad de disolución o de formación de compuestos en el electrolito, de acuerdo a las mediciones realizadas no resultó ser influyente en el valor del potencial Rédox.

Con las condiciones operacionales actuales de Refinería Ventanas el electrolito de electrowinning es de un 4%, con este porcentaje el valor de Potencial Rédox es de 350[mV] aproximadamente, se requeriría de aproximadamente un 30 a 35% de electrolito de electrowinning mezclado para alcanzar un valor de potencial cercano a 650[mV] lo que es medianamente considerado oxidante y aun así, a estas condiciones no se visualiza predominancia de nuevas especies, según muestran los diagramas Eh-pH construidos.

De forma similar ocurrió circuito de Hojas Madre con el electrolito de electrowinning donde operacionalmente no se alcanza a superar el 9% del electrolito de electrowinning mezclado, es por ello que se requiere de aproximadamente un 20% de electrolito de oxidado para lograr un aumento sobre 650[mV] en el valor del Potencial Rédox y tampoco se aprecia cambio de las especies predominantes.

No se aprecian variaciones significativas en la tendencia anual de los rechazos catódicos de los grupos comerciales 25-33-41, quedando de manifiesto que la nodulación en cátodos comerciales no se ve alterada de ninguna manera por tener celdas de electrowinning dentro de del mismo circuito o bien recepcionando electrolito de electrowinning desde el Grupo 49 A y B, por lo que no se puede atribuir el hecho de haber operado con celdas más oxidante dentro del circuito como una herramienta para disminuir la nodulación dispersa dentro de los cátodos. Situación similar ocurrió para el circuito de láminas donde el porcentaje de láminas rechazadas por nodulación no disminuyó desde el momento de la instalación de la celda de electrowinning dentro del circuito, por lo que se asume que la celda más oxidante es encargada de purificar y mantener en equilibrio de la concentración de cobre en el electrolito. La nodulación podría estar mayormente influenciada con la distribución del electrolito entre electrodos. Al no tener evidencia que demuestre la formación de algún complejo extraño formado en el electrolito, además dadas las condiciones operacionales, el potencial de la solución no supera los 450[mV] y que aunque se mezcle cercano a 100% de electrolito de electrowinning las zonas de predominancia se mantendrían, por lo que el electrolito de electrowinning sólo tendría incidencia en mantener en equilibrio la concentración de cobre.

6.2- RECOMENDACIONES

Se proponen recomendaciones para continuar con el estudio de la incidencia de soluciones oxidantes provenientes del proceso de electrowinning realizado en División Ventanas, en el comportamiento del par de impurezas As-Sb presentes en el electrolito de electro refinación de Cu.

- El electrolito de rebose de celdas de electrowinning desde el Grupo 49 debiese ser considerado como una forma de control para mantener la concentración de cobre dentro de un rango permisible, permitiendo además la purificación del electrolito de impurezas perjudiciales como lo son el arsénico y el antimonio.
- Considerando el porcentaje de electrolito recirculado desde las celdas de electrowinning alrededor de un 4% dentro de un circuito comercial, se podría complementar el estudio termodinámico mostrado en el capítulo V mediante la utilización de dos tipos de diagramas:
 - Diagramas de distribución de especies los cuales permitirían conocer qué forma del metal predominaría según el pH del electrolito de ER que resulta ser de aproximadamente -0,5 además, se puede saber a partir de qué pH el metal empezará a precipitar. Será suficiente con identificar cuando se empiezan a formar las especies sólidas o cristalinas, será relevante la construcción de éste diagrama para el arsénico, antimonio y hierro.
 - Diagramas multicomponentes en software tales como Termocal y/o Facstage.
 - Diagramas de fases para el arsénico, antimonio, bismuto y hierro, ya que permitirían la visualización de especies formadas y de la fase en que se encontrarían, de acuerdo a los porcentajes presentes de cada especie, por ejemplo; el sistema binario As-Ab.
- Determinar un protocolo específico que permita realizar especiación de electrolito en el laboratorio de control de calidad de la División para determinar la concentración de Fe^{+3} en el electrolito, específicamente se requiere conocer la concentración de férrico a

la entrada y salida de las celdas de EW, por lo que se propone utilizar el electrolito de las celdas del G49 tanto A como B con la finalidad de validar o refutar la hipótesis planteada por el estudio realizado en Chuquicamata que plantea que éste ión es el responsable del elevado valor del potencial rédox del electrolito.

- Se podría realizar una prueba consistente en modificar el sistema de rebose de una celda de EW del G49 –A para que conecte directamente con la alimentación de una celda comercial dentro del mismo grupo, de ésta forma poder mezclar electrolito insitu registrando el valor del potencial Rédox durante el transcurso del ciclo anódico y pudiendo visualizar la calidad catódica luego de la cosecha, verificando o refutando la hipótesis de la adición de electrolito de EW es influyente en la nodulación catódica.
- La nodulación dispersa formada en cátodos comerciales podría deberse a la pobre agitación de electrolito entre electrodos, por lo tanto se podría cambiar la distribución del flujo de alimentación a una celda comercial en particular para visualizar si existe preferencia en el depósito catódico a lo largo del baño electroquímico. Para ello se debería construir un sistema de alimentación de tal forma que la manguera que ingrese a la celda por un extremo, descienda y se divida en dos partes distribuyéndose a ambos lados de la celda durante todo el baño.
- Para poder ver la morfología del depósito obtenido en cátodos electro refinados y de impurezas se propone realizar un análisis SEM (Scanning Electron Microscopy o Microscopio electrónico de barrido) a cátodos comerciales, la idea es conocer en qué forma se están depositando éstos elementos o fases contaminantes presentes en el electrolito pero en el cátodo, éste análisis sería realizado a cátodos de circuito comercial y a los cátodos obtenidos de las dos pruebas mencionadas en los puntos anteriores. Para ello se tomarán cátodos muestreados por control de calidad, se pedirá al horquillero que lo traslade a maestranza, lugar donde se cortaran trozos cuadrados de 3[cm], luego serán pulidos y enviados a laboratorio para realizar el análisis. Luego de recibidos los análisis se contrastarán con lo propuesto por los diagramas construidos.

- Considerando la filtración de electrolito detallada en el anexo F, se propone filtrar electrolito hasta alcanzar los 150[l] en un tiempo aproximado de 9 minutos, luego se procedería a realizar la filtración a vacío, pesar por diferencia el sólido formado permitiendo obtener la cantidad necesaria de sólidos suspendidos para poder ser enviados a análisis DRX u otra técnica de caracterización.
- Por último, se podría analizar la composición de cátodos comerciales y comparar con la información obtenida de los sólidos flotantes.

REFERENCIAS

- [1] Codelco Chile, «Codelco División Ventanas,» [En línea]. Available: http://www.codelco.com/nosotros/prontus_codelco/2011-08-02/194134.html. [Último acceso: 24 Septiembre 2014].
- [2] Superintendencia General de Operaciones, «Presentación general Codelco División Ventanas,» Ventanas, Puchuncaví, 2012.
- [3] Arenas, G. Cáceres, «Hidrometalurgia y Electrometalurgia,» Copiapó, 1992.
- [4] «Suinco Insumos y equipos para fundiciones,» [En línea]. Available: http://suinco.cl/html/recubrimiento_cobre.html. [Último acceso: 26 Octubre 2014].
- [5] R. Abel, «Curso de Refinación Electrolítica Codelco División Ventanas,» Ventanas, 1998.
- [6] W. D. -. M. K. -. M. S. -. A. Biswas, Extractive Metallurgy of Copper, Pergamon, p. 460.
- [7] C. V. J. S. G. Cifuentes, «Análisis de las principales variables de proceso que influyen en el rechazo de los cátodos durante el electrorrefino del cobre.,» *Revista de Metalurgia*, volumen 45, n°3 p. 228-236, Mayo-Junio 2009.
- [8] Aracena, Andres Reghezza-Santiago Honores-Verónica Escobar- Jaime Guzmán-Victor Carrasco-Yuri Lepiman-Hector Veliz-Irene, «Comportamiento del Sb en refinерías, Informe privado de División Chuquicamata,» Chuquicamata, 2005.
- [9] T. a. S. Dutrizac J.E, «The Behaviour of bismuth and antimony in the electrorefining of copper,» Concepción, 2007.
- [10] A. M. S. R. a. K. S. Kamath B.P, «Electrolyte Impurity Control at Chinchpada Refinery of Sterlite Industries (India) Limited,» *Copper 2003*, Vols. %1 de %2V- Copper electrorefining and electrowinning, n° 167, 2003.
- [11] S. K. a. H. O. S. Abe Y Takasawa, «A method for electrorefining copper anodes contaminated with high levels of As, Sb and Bi,» *The Metallurgical society of AIME*, pp. 87-98, 1987.
- [12] T. N. a. K. Tozawa, «Behavior of antimony and arsenic in sulfuric acid solution,» *Metallurgical review of MMIJ*, pp. 131-145, 1986.
- [13] P. C. a. T. Baltazar V, «Effect of arsenic and antimony in copper electrorefining. In the electrorefining and winning of copper,» *The Metallurgical Society of AIME*, pp. 211-222, 1987.
- [14] F. L. C. S. A. J. J. H. M. F. Burriel Martí, Química analítica cualitativa, España: Paraninfo, 18 edición, 5 impresión, 2008, p. 1050.
- [15] C. Q.-Y. Y. Z.-L. X. L.-S. Wang-Xue-Wen, «Identification of arsenato antimonates in copper anode slimes,» *Hydrometallurgical*, pp. 211-217, 2006.
- [16] M. I. V. González, «Estudio del equilibrio químico del electrolito de la refinерía de Codelco División Ventanas- Informe proporcionado por la autora,» Ventana, Puchuncaví, Junio 2014.
- [17] F. R. y. M. Diaz, «Pasividad y Pasivación,» *Revista de Química*, vol. III, n° 1, p. 47, Junio de 1989.
- [18] M. R. Wright, An Introduction to Aqueous Electrolyte solution, England: John Wiley & Sons. Ltd, junio 2007.

ANEXOS

ANEXO A: Tipo de electrodos de referencia

- **Hidrógeno**

Reacción : (Pt)/H₂, H⁺ (a = 1) vs ENH : 0

- **Plata/cloruro de plata**

Reacción : Ag/AgCl, KCl (3,5 [M]) vs ENH : 0,205

: Ag/AgCl, KCl (sat.) vs ENH : 0,197

: Ag/AgCl, NaCl (sat.) vs ENH : 0,194

- **Calomel**

Reacción : Hg/Hg₂Cl₂, KCl (0,1 [M]) vs ENH : 0,336

: Hg/Hg₂Cl₂, KCl (1 [M]) vs ENH : 0,283

: Hg/Hg₂Cl₂, KCl (3,5 [M]) vs ENH : 0,250

: Hg/Hg₂Cl₂, KCl (sat.) vs ENH : 0,244

: Hg/Hg₂Cl₂, NaCl (sat.) vs ENH : 0,236

- **Mercurio/óxido de mercurio**

Reacción : Hg/HgO, NaOH (0,1 [M]) vs ENH : 0,165

: Hg/HgO, NaOH (1 [M]) vs ENH : 0,140

- **Mercurio/sulfato de mercurio**

Reacción : Hg/Hg₂SO₄, H₂SO₄ (0,5 [M]) vs ENH : 0,680

: Hg/Hg₂SO₄, K₂SO₄ (sat.) vs ENH : 0,640

- **Plata/nitrato de plata no acuoso**

Reacción : Ag/AgNO₃ (0,01 [M]) en MeCN vs ECS : 0,3

: Ag/AgNO₃ (0,1 [M]) en MeCN vs ECS : 0,36

ANEXO B: Data Termodinámica

Anexo Tabla 1: Data termodinámica

Espece	$\Delta G_f^0(25^\circ\text{C})$ [cal/mol]
H ⁺	0
H ₂	0
O ₂	0
SO ₂	-71.700
H ₂ SO ₄	-164.827
H ₂ O	-56.690
As	0
Sb	0
H ₃ AsO ₃	-152.920
H ₂ AsO ₃ ⁻	-140.330
HAsO ₃ ⁻²	-125.310
AsO ₃ ⁻³	-107.000
H ₃ AsO ₄	-183.800
H ₂ AsO ₄ ⁻	-180.010
HAsO ₄ ⁻²	-170.690
AsO ₄ ⁻³	-154.970
SbO ⁺	-42.000
Sb ₂ O _{3(s)}	-149.000
SbO ₂ ⁻	-81.310
SbO ₂ ⁺	-65.500
Sb ₂ O ₅	-198.180
SbO ₃ ⁻	122.930
SbAsO ₄	-176.200
2Sb ₂ O ₃ SO _{3(s)}	-421.000
H ₂ S	-6.660
HS ⁻	2.880
S ⁻²	20.500
SO ₄ ⁻²	-177.970
HSO ₄ ⁻	-180.690
Fe ⁺³	-2.530
Fe ⁺²	-20.300

ANEXO C: Resultados de medición con HI 3230

Anexo Tabla 2: Potencial Rédox de electrolito de ER y EW

Circuito	Grupo	Celda	Muestra	ORP [mV]	T [°C]	Conductividad [mS/cm]	Corriente [kA]	Fecha
1	8	20	Alimentación	224.7	61.3	447.4	21.6	9/10/14
			Rebose	475.5	64.2	524.1		
1	8	1	Alimentación	241.0	61.0	461.8	21.66	13/10/14
			Rebose	197.9	56.1	492.6		
	49 B	3	Alimentación	413.7	66.1	442.1	10	10/10/14
			Rebose	448.6	65.1	423.1		
	49 B	7	Alimentación	414.0	59.8	435.2	10	14/10/14
			Rebose	462.5	59.7	427.5		
	49 A	35	Alimentación	425.4	59.1	447.8	10	15/10/14
			Rebose	459.9	57.9	459.8		
	49 B	7	Alimentación	428.1	56.8	444.1	0	17/10/14
			Rebose	469.1	56.1	468.0		
	49 B	16	Alimentación	336.7	61.7	426.5	19.3	5/11/14
			Rebose	442.2	59.6	459.1		
	49 B	2	Rebose	452.3	58.1	427.4	16.1	27-10-2014
	49 B	4	Rebose	459.7	60.5	443.0	16.0	28-10-2014
	49 B	1	Rebose	461.9	62.7	468.4	18.2	29-10-2014
	49 A	38	Rebose	465.6	59.6	439.6	16.1	27-10-2014
	49 A	36	Rebose	464.4	58.3	451.2	16.0	28-10-2014
	49 A	37	Rebose	466.1	61.3	455.6	18.2	29-10-2014
5	37	7	Rebose	194.6	55.3	425.4	22.1	28-10-2014
3	20	27	Rebose	178.6	57.7	450.1	22.0	
1	8	20	Rebose	469.1	63.9	450.1	21.7	
1	8	21	Rebose	189.5	56.9	445.9	21.7	29-10-2014
3	24	42	Rebose	181.6	51.3	454.5	0	
5	37	1	Rebose	154.6	50.1	466.5	22.1	5-11-2014
4	32	1	Alimentación	235.3	59.2	420.6	22.13	
5	37	21	Alimentación	274.6	60.8	423.7	22.07	
4	32	1	Alimentación	205.4	58.4	425.3	22.02	6-11-2014
5	37	21	Alimentación	227.9	62.7	428.2	21.5	

Anexo Tabla 3: Conductividad de electrolito de ER y EW

Muestra	T[°C]	ORP [mV]	Conductividad [mS/cm]	[Cu] [g/l]	[H ₂ SO ₄] [g/l]
1	49.6	183.5	468.8	51	182
2	61.0	201.4	417.1	50	176
3	62.2	209.1	428.9	49	178
4	61.1	215.5	429.8	48	179
5	45.6	175.7	431.6	48	179
6	58.4	246.2	402.1	47	166
H.M	58.4	207.2	451.7	50	181
G 49 A	58.2	248.7	402.1	47	147
G 49 A Descobrizado	41.0	213.3	440.1	47	160
1	49.7	157.7	459.3	50	179
2	58.1	215.8	429.2	50	175
3	57.9	262.5	439.7	48	174
4	58.8	236.3	420.2	50	167
5	58.5	208.9	401.4	49	157
6	57.8	227.5	414.7	47	159
H.M	59.1	208.8	440.1	52	175
G 49 A	51.4	162.8	439.1	47	161
G 49 A Descobrizado	36.0	433.5	501.4	44	167
1	49.1	169.2	468.8	48	186
2	57.2	183.3	448.3	53	182
3	49.7	357.7	424.5	44	155
4	57.9	239.1	429.2	50	168
5	58.4	191.9	409.2	50	163
6	57.3	238.7	407.9	47	158
H.M	59.4	212.8	445.3	49	182
G 49 A	55.3	179.2	426.6	49	154
G 49 A Descobrizado	36.8	442.2	616.6	25	206
1	48.9	157.1	465.9	49	177
2	59.3	216.9	439.6	51	184
3	58.2	275.3	421.7	45	163
4	58.7	232.9	405.9	49	157
5	58.2	214.2	415.9	50	163
6	57.8	229.7	417.2	49	161
H.M	59.8	217.7	438.5	48	171
G 49 A	55.9	174.3	423.1	50	169
G 49 A Descobrizado	37.5	446.2	691.5	13	224

Anexo Tabla 4: Conductividad de electrolito versus [Cu]

Conductividad	[Cu] g/l	Conductividad	[Cu] g/l
468.8	44	433.5	49
461.5	45	438	49
459.3	47	440	49
447.8	47	433.9	50
444.6	47	435.8	50
429.8	48	437.3	50
431.6	48	430.5	50
439.7	48	429.2	50
435.7	48	429.2	50
436.4	49	429.9	50
434.9	49	404.6	51
401.2	53	404.3	51

Anexo Tabla 5: Conductividad versus [H₂SO₄]

Conductividad	[H ₂ SO ₄] g/l	Conductividad	[H ₂ SO ₄] g/l
400.5	155	439.2	175
401.4	157	440.1	176
405.9	157	441.9	177
407.9	158	443.9	178
414.7	159	445.8	179
417.2	161	451.6	179
421.7	163	459.3	179
421.3	163	459.8	182
425.6	163	460.3	182
430.5	166	465.6	184
431.2	167	468.8	186
435.2	168	439.7	174

ANEXO D: Resultados DRX barro anódico

Tabla Anexo 1: DRX barro anódico crudo Ventanas

Fase Mineral	Fórmula Química	Composición % w Rietveld
Eucairita	AgCuSe	9.946
Anhidrita	CaO ₄ S	38.981
Cuprobismutita	Ag _{0.708} Bi _{6.292} Cu ₄ S ₁₂	9.270
Rodalquiralita	ClFe ₂ O ₁₂ Te ₄	12.456
Barita	BaO ₄ S	7.858
Imgreita	Ni _{0.966} Se _{0.4} Te _{0.634}	7.953
Anyuilita	AuPb ₂	3.747
Gudmundita	FeSSb	9.789

Tabla Anexo 2: DRX barro anódico crudo Teniente

Fase Mineral	Fórmula Química	Composición % w Rietveld
Eucairita	AgCuSe	13.101
Anhidrita	CaO ₄ S	47.028
Galenobismutita	Bi _{0.91} Cl _{0.1} Pb _{0.575} S _{1.792} Se _{0.131}	3.071
Ordonezita	ZnSb ₂ O ₆	6.388
Prouditita	Bi _{18.8} Cu _{1.5} Pb _{14.5} S ₃₀ Se ₁₄	5.095
Cuprobismutita	Ag _{0.708} Bi _{6.292} Cu ₄ S ₁₂	12.259
Rodalquiralita	ClFe ₂ O ₁₂ Te ₄	13.057

Tabla Anexo 3: DRX Barro anódico crudo

Fase Mineral	Fórmula Química	Composición % peso
Cuprita	Cu ₂ O	3.805
Anhidrita	CaO ₄ S	7.716
Stenhuggarita	As ₂ CaFeO ₇ Sb	44.777
Selenio	Se	1.597
Tetrahedrita	Cu _{10.2} S _{12.88} Sb ₄	1.965
Magnesio-Telurio	MgTe	3.819
Sulfuro	S	7.546
Magnesio-óxido de hierro	MgFe ₂ O ₄	13.532
Hierro Estaño	FeSb	4.103
Westerveldita	AsFe	5.651
Arsenico Antimonio	AsSbO ₄	5.490

Tabla Anexo 4: DRX barro anódico crudo

Fase Mineral	Fórmula Química	Composición % peso
Eucairita	AgCuSe	0.062
Sinnerita	As ₄ Cu ₆ S ₉	33.298
Fizelyita	Ag _{1.486} Pb _{3.436} S ₁₂ Sb _{5.215}	20.714
Diaforita	Ag _{3.112} Pb _{1.888} S ₈ Sb ₃	13.709
Ramdohrita	Ag _{1.5} Pb ₃ S ₁₂ Sb _{5.5}	24.832
Berryita	Ag ₂ Bi ₇ Cu ₃ Pb ₃ S ₁₆	7.386

ANEXO E: Resultados medición potencial de electrodos

Anexo Tabla 6: Medición de potencial de electrodos.

Número de electrodo	Cátodo	Ánodo	Número de electrodo	Cátodo	Ánodo
1	0.45	0.29	19	0.47	0.25
2	0.47	0.26	20	0.56	0.23
3	0.49	0.27	21	0.48	0.28
4	0.47	0.22	22	0.54	0.27
5	0.46	0.27	23	0.52	0.32
6	0.52	0.26	24	0.59	0.26
7	0.48	0.27	25	0.52	0.26
8	0.47	0.26	26	0.56	0.26
9	0.44	0.27	27	0.55	0.26
10	0.44	0.25	28	0.54	0.29
11	0.59	0.23	29	0.52	0.26
12	0.52	0.27	30	0.69	0.22
13	0.52	0.24	31	0.53	0.27
14	0.46	0.26	32	0.49	0.28
15	0.52	0.27	33	0.54	0.32
16	0.48	0.25	34	0.53	0.27
17	0.53	0.24	35		0.28
18	0.47	0.26			

ANEXO F: Resultados experiencia de laboratorio

- **Mezcla de electrolito EW en ER**

Materiales

- Vasos precipitados de 140[ml]
- Pipeta graduada de 1,2,5,10,25 y 50 [ml]
- Propipeta
- Electrodo de ORP
- pHmetro

Procedimiento

- Se solicitó a personal de laboratorio de control de calidad, los materiales y equipos para la realización de la experiencia.
- Se determinó que el volumen de la solución total sería de 80[ml], por lo que se tomaron alícuotas desde el termo receptor de electrolito EW y ER.
- Se comenzó con 80[ml] de electrolito de EW lo que equivale al 100% de EW, y se fueron realizando las combinaciones disminuyendo en 5%.
- Se fue midiendo el ORP y pH a medida que se preparaba cada mezcla de electrolito, con la finalidad de mantener la temperatura.
- Luego de medidas las veintiuna mezclas

Considerando una aproximación del electrolito mezclado por refinerías Ventanas:

- **Circuito comercial**

$$18 \left[\frac{1}{\text{min}} \right] * 42 \text{ cubas} * 8 \text{ grupos} \rightarrow 6048 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

- **G-49 A celdas de EW**

$$18 \left[\frac{1}{\text{min}} \right] * 9 \text{ cubas} * 4 \text{ mangueras} = 648 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

- **G-49 A celdas de ER**

$$18 \left[\frac{1}{\text{min}} \right] * 14 \text{ cubas} * 1 \text{ manguera} = 252 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

- **G-49 B**

$$18 \left[\frac{1}{\text{min}} \right] * 16 \text{ cubas} * 3 \text{ mangueras} = 864 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

Anexo Tabla 7: Potencial Rédox para electrolito de ER mezclado con electrolito de EW

% electrolito electrowinning	% electrolito electro refinación	Valor de ORP	pH
100	0	642.7	-0.321
95	5	634.9	-0.335
90	10	625.5	-0.348
85	15	632.1	-0.344
80	20	625.3	-0.343
75	25	623.7	-0.339
70	30	617.3	-0.338
65	35	615.7	-0.334
60	40	610.1	-0.349
55	45	597.3	-0.324
50	50	591.6	-0.32
45	55	586.2	-0.314
40	60	560.3	-0.303
35	65	534.2	-0.332
30	70	426.9	-0.299
25	75	390.3	-0.289
20	80	379.8	-0.286
15	85	368.3	-0.279
10	90	365.2	-0.276
5	95	360.3	-0.269
0	100	358.2	-0.251

Considerando una aproximación del electrolito mezclado en el circuito de hojas madre por refinería Ventanas:

- **Circuito comercial**

$$18 \left[\frac{1}{\text{min}} \right] * 42 \text{ cubas} * 2 \text{ grupos} \rightarrow 1512 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

$$18 \left[\frac{1}{\text{min}} \right] * 41 \text{ cubas} \rightarrow 738 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Total electrolito comercial: } 2250 \left[\frac{1}{\text{min}} \right]$$

- **Electrolito de EW**

$$18 \left[\frac{l}{\text{min}} \right] * 1 \text{ cubas} * 4 \text{ mangueras} = 72 \left[\frac{l}{\text{min}} \right]$$

$$\text{Total electrolito circuito de HM 2322} \left[\frac{l}{\text{min}} \right]$$

- **% EW en grupo 8**

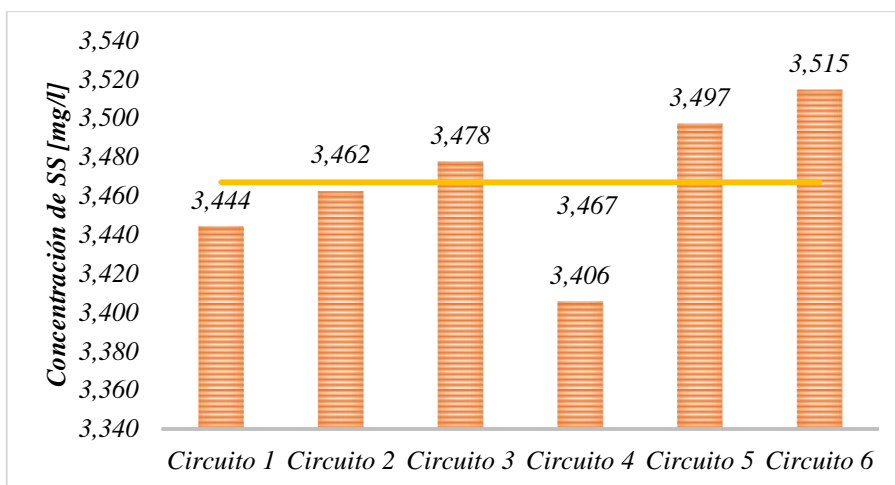
$$\frac{72}{738 + 72} * 100 = 8,9\%$$

- **% EW en HM**

$$\frac{72}{2250 + 72} * 100 = 3,1\%$$

- **Caracterización de sólidos en suspensión**

La figura muestra la concentración la tendencia en los circuitos comerciales de sólidos en suspensión.



Anexo Figura 1: Sólidos en suspensión electrolito comercial, periodo 2014

En forma experimental y con el objetivo de corroborar la información previamente expuesta se tomaron muestras de electrolito de celdas de electro refinación y se filtraron a vacío, con el objetivo de cuantificar los sólidos en suspensión presentes mediante el filtrado según muestra la figura. De forma paralela se realizaron análisis químicos a las muestras de electrolito de alimentación y rebose obteniéndose $9,7$ y $5,6 \left[\frac{\text{mg}}{l} \right]$ de SS respectivamente.

Materiales

- Bomba de vacío
- Matraz de ketazato
- Embudo buschner
- Vidrio reloj
- Papel filtro
- Vaso precipitado 250[ml]

Procedimiento

- Se conecta la bomba a un matraz de ketazato
- Se superpone el papel filtro en el embudo bushner
- Se humecta el papel con agua destilada
- Se enciende la bomba
- Se comienza con el filtrado
- El papel filtro se introduce en el horno de secado
- Por diferencia de pesos se registran los sólidos en suspensión obtenidos



Anexo Figura 2: Filtración a vacío de electrolito de ER y EW