

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



PROYECTO PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL  
EN METALURGIA EXTRACTIVA

**PROPUESTA PARA MEJORAR LA CALIDAD  
CATÓDICA EN EL PROCESO DE DESCOBRIZADO  
EN CODELCO DIVISIÓN VENTANAS**

**Emilio Fernández Hurtado**

Profesores Guías

Carlos Carlesi Jara

Robinson Constanzo Rojas

**2015**

# AGRADECIMIENTOS

*Primero que todo quiero agradecer a mi madre, por su apoyo y amor incondicional, además de depositar confianza en mí y motivarme cada día para alcanzar mis objetivos.*

*Agradezco a Andrea, quien fue mi compañera durante este largo camino, brindándome su amor, preocupación e inspirarme para cada día ser mejor persona.*

*Agradezco a mi abuela Victoria por haberme incentivado de gran manera a estudiar una carrera profesional. Sin su ayuda y crianza no sería quien soy.*

*Agradezco a mi abuelo Daniel por sus consejos, preocupación e innumerables historias y enseñanzas de vida.*

*Agradezco a mi familia en general por su apoyo y preocupación.*

*Agradezco a David Ruiz por su ayuda, consejos y por sobre todo por su amistad.*

*Agradezco a mis amigos y compañeros de universidad, ya que facilitaron en gran manera esta etapa, además de su compañía y los innumerables recuerdos de este periodo de mi vida.*

*Agradezco a Codelco División Ventanas por la oportunidad de haber desarrollado mi tema de memoria, especialmente a Nelson Cornejo, Miguel Vega, Cristian Cortes, Eduardo Bahamondes, Carolina Aranguiz, Manuel Lillo, Isabel Venegas y Eduardo Marín por haberme integrado, haciéndome sentir como un miembro más de su equipo de trabajo. También agradezco a los jefes de turno, encargados de la nave electrolítica, personal de control de calidad física y personal de muestrera Blister por su buena disposición y ayuda desinteresada.*

*Finalmente agradezco a mis profesores guías Carlos Carlesi y Robinson Constanzo por su orientación y consejos en el desarrollo de este trabajo.*

## RESUMEN

Dentro del proceso de electrorefinación se emplean celdas de descubrizado, las cuales funcionan bajo los mismos principios que las celdas de electrowinning, pero con la función de mantener la concentración de cobre dentro de ciertos parámetros. Los cátodos producidos por dichas celdas no cumplen con los altos estándares de calidad física y química, por lo tanto son comercializados con castigos y comúnmente son reprocesados en hornos de fundición.

Para comenzar con el análisis se realizó una comparación entre una planta de electrowinning convencional y las celdas que operan en Codelco Ventanas, obteniendo varios puntos para ser analizados, como los elementos presentes en el electrolito, procedimientos operacionales, etc. Esto nos conduce a analizar los elementos contaminantes de los cátodos de electrowinning, identificando que las impurezas más importantes son el azufre, arsénico, antimonio y bismuto. Además de las variables operacionales como la densidad de corriente, los cortocircuitos y las desconexiones del rectificador.

En base a los resultados de los análisis realizados se determinan las pruebas experimentales que se llevaran a cabo. Estas fueron el lavado químico de muestras, la instalación de separadores anódicos y la cosecha de cátodos sin desconectar el rectificador.

El lavado químico para muestras se empleó para disminuir la contaminación catódica por azufre, dicha prueba logro una disminución del contenido de azufre entre un 60 y 74%, logrando aumentar dos niveles la calidad catódica de muestras contaminadas por azufre.

Los cortocircuitos son un grave problema en estas celdas, ya que por normativa no se pueden sacar manualmente. Por este motivo se decidió instalar separadores anódicos, para mantener el distanciamiento entre electrodos. Esto permitió aumentar la eficiencia de corriente de 70 a 94%, además, de disminuir el rechazo de 10 a 3%. Teniendo separadores en el grupo 49 B se aumenta la producción un 50% y se ahorra 43.000 [USD] por reprocesamiento.

El nuevo procedimiento de cosecha de cátodos sin desconectar el rectificador aumento de la eficiencia de tiempo de un 90 a 97%. Esto provoca un aumento de la producción de cátodos comerciales en 50 toneladas, además, aumenta la vida útil de los ánodos de plomo entre 1 a 1,8 años. Lo que generaría un ahorro de 443.520 [USD] en un plazo de 6 años.

# ÍNDICE GENERAL

<b>CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 INTRODUCCIÓN .....	2
1.2 PROBLEMÁTICA.....	3
1.3 OBJETIVOS .....	5
1.3.1 OBJETIVO GENERAL .....	5
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	5
<b>CAPÍTULO II: ANTECEDENTES GENERALES DE LA EMPRESA.....</b>	<b>6</b>
2.1 GENERALIDADES DE LA EMPRESA .....	7
2.2 DESCRIPCIÓN DE REFINERÍA VENTANAS .....	8
2.2.1 NAVE ELECTROLÍTICA.....	9
2.2.2 CIRCUITOS HIDRÁULICOS DE REFINERÍA DE VENTANAS.....	11
2.2.3 CIRCUITOS ELÉCTRICOS DE REFINERÍA DE VENTANAS.....	13
<b>CAPÍTULO III: OPERACIÓN ELECTROREFINACIÓN.....</b>	<b>14</b>
3.1 ANTECEDENTES GENERALES .....	15
3.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN DE REFINERÍA VENTANAS .....	16
3.3 TECNOLOGÍA DE CATODO INICIAL .....	17
3.4 ELECTRODOS DE ELECTROREFINACIÓN .....	18
3.4.1 ÁNODOS PROCESADOS EN REFINERÍA DE VENTANAS .....	18
3.4.2 CÁTODOS PRODUCIDOS EN REFINERÍA DE VENTANAS .....	20
3.4.3 CICLO ANÓDICO EN REFINERÍA DE VENTANAS .....	21
3.5 ELECTROLITO DE REFINERÍA VENTANAS .....	23
3.5.1 COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO .....	23
3.5.2 ADITIVOS EMPLEADOS EN REFINERÍA DE VENTANAS [2] .....	24
3.6 PROCESAMIENTO DEL BARRO ANÓDICO .....	26

<b>CAPÍTULO IV: OPERACIÓN ELECTROWINNING .....</b>	<b>28</b>
4.1 ANTECEDENTES GENERALES .....	29
4.2 ELECTRODOS DE ELECTROWINNING.....	30
4.2.1 ÁNODOS INSOLUBLES UTILIZADOS EN REFINERÍA DE VENTANAS .....	30
4.2.2 CÁTODOS EW PRODUCIDOS EN REFINERÍA DE VENTANAS .....	31
<b>CAPÍTULO V: IMPUREZAS EN ELECTROWINNING .....</b>	<b>34</b>
5.1 IMPUREZAS EN EL CÁTODO .....	35
5.2 MECANISMOS DE CONTAMINACIÓN.....	38
5.2.1 ATRAPAMIENTO DE ELECTROLITO .....	38
5.2.2 CO-DEPOSITACIÓN.....	39
5.2.3 INCLUSIÓN DE SÓLIDOS .....	40
5.3 DETERMINACIÓN DE MECANISMOS DE CONTAMINACIÓN .....	41
5.3.1 MECANISMO DE CONTAMINACIÓN POR AZUFRE.....	41
5.3.2 MECANISMO DE CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO .....	41
5.3.3 MECANISMO DE CONTAMINACIÓN POR ANTIMONIO .....	43
5.3.4 MECANISMO DE CONTAMINACIÓN POR BISMUTO .....	45
5.4 IMPUREZAS EN EL ELECTROLITO.....	48
5.4.1 CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN EL ELECTROLITO .....	48
5.4.2 CONCENTRACIÓN DE ANTIMONIO EN EL ELECTROLITO .....	51
5.4.3 CONCENTRACIÓN DE BISMUTO EN EL ELECTROLITO .....	54
<b>CAPÍTULO VI: COMPORTAMIENTO VARIABLES OPERACIONALES.....</b>	<b>57</b>
6.1 DETERMINACIÓN DE VARIABLES A ANALIZAR .....	58
6.2 CORTOCIRCUITOS .....	59
6.2.1 DETERMINACIÓN DE CORTOCIRCUITOS.....	59
6.2.2 INFLUENCIA DE CORTOCIRCUITOS EN LA CALIDAD CATÓDICA.....	60
6.2.3 INFLUENCIA DE CORTOCIRCUITOS EN EL RECHAZO CATÓDICO .....	61
6.3 DENSIDAD DE CORRIENTE.....	63
6.3.1 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE EN CALIDAD CATÓDICA ..	63
6.3.2 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE EN RECHAZO CATÓDICO ..	64
6.4 DESCONEXIONES DEL RECTIFICADOR.....	65
6.4.1 INFLUENCIA DEL N° DE DESCONEXIONES EN EL RECHAZO CATÓDICO.....	66
6.4.2 EVOLUCIÓN DE POTENCIAL ANÓDICO Y CATÓDICO AL DESCONECTAR...67	

<b>CAPÍTULO VII: PRUEBAS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>70</b>
7.1 DETERMINACIÓN DE PRUEBAS EXPERIMENTALES .....	71
7.2 LAVADO ESPECIAL PARA MUESTRAS .....	72
7.2.1 PRUEBA LAVADO QUÍMICO.....	73
7.2.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	73
7.3 SEPARADORES ANÓDICOS.....	75
7.3.1 PRUEBA CON SEPARADORES ANÓDICOS.....	76
7.3.2 RESULTADOS.....	78
7.4 COSECHA CÁTODOS SIN DESCONECTAR EL RECTIFICADOR .....	81
7.4.1 EFICIENCIA DE TIEMPO GRUPO 49.....	81
7.4.2 PRODUCCIÓN DE CÁTODOS.....	84
7.4.3 VIDA ÚTIL DE LOS ÁNODOS DE PLOMO .....	86
<b>CAPÍTULO VIII: CONSIDERACIONES ECONÓMICAS .....</b>	<b>90</b>
8.1 CONSIDERACIONES ECONÓMICAS .....	91
<b>CAPÍTULO IX: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>92</b>
9.1 CONCLUSIONES .....	93
9.2 RECOMENDACIONES .....	94
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>95</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>97</b>
ANEXO A: Influencia del arsénico en la contaminación catódica .....	97
ANEXO B: Influencia del antimonio en la contaminación catódica .....	99
ANEXO C: Influencia del Bismuto en la contaminación catódica.....	101
ANEXO D: Influencia densidad de Corriente en la calidad catódica .....	103
ANEXO E: Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico.....	105
ANEXO F: Medición Potenciales de Electrodo.....	107
ANEXO G: Vida Útil Ánodos de Plomo .....	110

# ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Resumen índices de la refinería de Codelco División Ventanas .....	17
<b>Tabla 2:</b> Composición química de los ánodos procesados en la refinería de Ventanas .....	19
<b>Tabla 3:</b> Composición de los cátodos comerciales .....	20
<b>Tabla 4:</b> Norma de calidad química usada para CC en la refinería de Ventanas .....	20
<b>Tabla 5:</b> Composición promedio del electrolito en los diferentes grupos en refinería de Ventanas .....	23
<b>Tabla 6:</b> Consumo de aditivos en refinería de Ventanas .....	24
<b>Tabla 7:</b> Composiciones promedio del BAD producido en Ventanas .....	27
<b>Tabla 8:</b> Composición de los ánodos de plomo .....	31
<b>Tabla 9:</b> Composiciones de cátodos de EW producidos en Ventanas.....	32
<b>Tabla 10:</b> Clasificación química de los cátodos de EW .....	32
<b>Tabla 11:</b> Razón contenido de impurezas cátodo/contenido de impurezas electrolito.....	38
<b>Tabla 12:</b> Razón impurezas en el cátodo y el electrolito con respecto al antimonio .....	39
<b>Tabla 13:</b> Potenciales de reducción a condiciones estándar.....	39
<b>Tabla 14:</b> Concentraciones de arsénico en los diferentes circuitos .....	48
<b>Tabla 15:</b> Concentraciones de antimonio en los diferentes circuitos .....	51
<b>Tabla 16:</b> Concentraciones de bismuto en los diferentes circuitos .....	54
<b>Tabla 17:</b> Pesaje de los sólidos obtenidos en cierto intervalo de tiempo .....	86
<b>Tabla 18:</b> Resultados de los análisis químicos.....	87
<b>Tabla 19:</b> Masa de plomo consumida en cierto intervalo de tiempo.....	87
<b>Tabla 20:</b> Consumo de plomo diario por celda .....	88
<b>Tabla 21:</b> Estimación de la vida útil de los ánodos de plomo .....	89
<b>Tabla 22:</b> Mediciones obtenidas en una celda electrolítica.....	108
<b>Tabla 23:</b> Consumo anual de ánodos de plomo .....	110
<b>Tabla 24:</b> Cantidad aproximada de ánodos en operación.....	110
<b>Tabla 25:</b> Pesos de grupos de ánodos de descarte.....	111

# ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Producciones de cátodos de EW de Ventanas clasificados por calidad. ....	3
<b>Figura 2:</b> Producciones de cátodos de EW de refinería de Ventanas clasificados por calidad .....	4
<b>Figura 3:</b> Vista aérea de Codelco División Ventanas .....	7
<b>Figura 4:</b> Distribución de áreas operativas de Codelco División Ventanas .....	8
<b>Figura 5:</b> Distribución de circuitos y grupos dentro de la nave electrolítica .....	10
<b>Figura 6:</b> Esquema de flujos del electrolito dentro de la nave electrolítica de Ventanas.....	12
<b>Figura 7:</b> Dirección de la corriente en la nave electrolítica de Codelco División Ventanas.....	13
<b>Figura 8:</b> Esquema del funcionamiento de una celda de electorrefinación.....	16
<b>Figura 9:</b> Esquema de fabricación de los cátodos iniciales.....	18
<b>Figura 10:</b> Proveedores de ánodos procesados en la refinería de Ventanas.....	19
<b>Figura 11:</b> Cátodo comercial de Ventanas clasificado como grado A.....	21
<b>Figura 12:</b> Esquema de los ciclos anódicos y catódicos en refinería de Ventanas .....	22
<b>Figura 13:</b> Esquema del proceso de descubrizado del barro anódico llevado a cabo en PTBA .....	26
<b>Figura 14:</b> Esquema del funcionamiento de una celda de electrowinning en Ventanas .....	30
<b>Figura 15:</b> Estándar 1(a), estándar 2(b), estándar 3(c), off grade(d) y rechazo(e).....	33
<b>Figura 16:</b> Elementos contaminantes de los cátodos EW clasificados como estándar 1 .....	35
<b>Figura 17:</b> Elementos contaminantes de los cátodos EW clasificados como estándar 2 .....	36
<b>Figura 18:</b> Elementos contaminantes de los cátodos EW clasificados como estándar 3 .....	36
<b>Figura 19:</b> Elementos contaminantes de los cátodos EW clasificados como off grade.....	37
<b>Figura 20:</b> Diagrama de predominancia del arsénico a 65°C en la superficie de electrodos .....	43
<b>Figura 21:</b> Diagrama de predominancia para el Antimonio a 65°C en la superficie de electrodos .....	45
<b>Figura 22:</b> Diagrama de predominancia del Bismuto a 65°C en la superficie de electrodos.....	47
<b>Figura 23:</b> Influencia de la concentración de arsénico en la contaminación catódica por arsénico.....	49
<b>Figura 24:</b> Influencia de la concentración de arsénico en el contenido de arsénico en los cátodos.....	50
<b>Figura 25:</b> Influencia de concentración de antimonio en la contaminación catódica por antimonio.....	52
<b>Figura 26:</b> Influencia de concentración de antimonio en el contenido de antimonio en los cátodos.....	53
<b>Figura 27:</b> Influencia de concentración de bismuto en la contaminación catódica por bismuto .....	55
<b>Figura 28:</b> Influencia de la concentración de bismuto en el contenido de bismuto en los cátodos .....	56
<b>Figura 29:</b> Cortocircuito observado con una cámara termográfica.....	60
<b>Figura 30:</b> Influencia del N° cortocircuitos en la calidad química de los cátodos EW.....	61
<b>Figura 31:</b> Cátodo cortocircuitado .....	61
<b>Figura 32:</b> Relación entre rechazo catódico y la presencia de cortocircuitos .....	62

<b>Figura 33:</b> Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C38G49 .....	63
<b>Figura 34:</b> Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C38G49 .....	64
<b>Figura 35:</b> Influencia del número de desconexiones en el rechazo catódico, grupo 49 B .....	66
<b>Figura 36:</b> Influencia del número de desconexiones en el rechazo catódico, grupo 49 A .....	67
<b>Figura 37:</b> Evolución de potencial anódico y catódico al desconectar, grupo 49 B .....	68
<b>Figura 38:</b> Evolución de potencial anódico y catódico al desconectar, grupo 49 A .....	69
<b>Figura 39:</b> Esquema del lavado de muestras .....	72
<b>Figura 40:</b> Influencia del lavado químico G49 C10 .....	73
<b>Figura 41:</b> Influencia del lavado químico G49 C15 .....	74
<b>Figura 42:</b> Eficiencia de corriente grupo 49 B .....	75
<b>Figura 43:</b> Plano separadores anódicos empleados para la prueba experimental .....	76
<b>Figura 44:</b> Ubicación de los separadores anódicos .....	77
<b>Figura 45:</b> Separadores anódicos instalados .....	77
<b>Figura 46:</b> Influencia de los separadores anódicos en la eficiencia de corriente .....	78
<b>Figura 47:</b> Influencia de los separadores anódicos en la calidad catódica .....	79
<b>Figura 48:</b> Influencia de los separadores anódicos en el rechazo catódico .....	80
<b>Figura 49:</b> Eficiencia de tiempo del grupo 49 B .....	82
<b>Figura 50:</b> Eficiencia de tiempo del grupo 49 A .....	83
<b>Figura 51:</b> Influencia de la renovación sin desconectar en eficiencia de tiempo .....	84
<b>Figura 52:</b> Producciones de cátodos comerciales del grupo 49 .....	85
<b>Figura 53:</b> Producción mensual de cátodos EW .....	85
<b>Figura 54:</b> Gráfica de la masa de plomo consumida .....	88
<b>Figura 55:</b> Contaminación Catódica por arsénico en Circuito 5 .....	97
<b>Figura 56:</b> Contenido de arsénico en el cátodo en circuito 5 .....	97
<b>Figura 57:</b> Contaminación catódica por arsénico en grupo 49 .....	98
<b>Figura 58:</b> Contenido de arsénico en cátodo en grupo 49 .....	98
<b>Figura 59:</b> Contaminación catódica por antimonio en circuito 5 .....	99
<b>Figura 60:</b> Contenido de antimonio en el cátodo en circuito 5 .....	99
<b>Figura 61:</b> Contaminación catódica por antimonio en grupo 49 .....	100
<b>Figura 62:</b> Contenido de antimonio en el cátodo en grupo 49 .....	100
<b>Figura 63:</b> Contaminación catódica por bismuto en circuito 5 .....	101
<b>Figura 64:</b> Contenido de bismuto en el cátodo en circuito 5 .....	101
<b>Figura 65:</b> Contaminación catódica por bismuto en grupo 49 .....	102
<b>Figura 66:</b> Contenido de bismuto en el cátodo en grupo 49 .....	102

<b>Figura 67:</b> Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C39G49 .....	103
<b>Figura 68:</b> Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C37G49 .....	103
<b>Figura 69:</b> Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C1G49 .....	104
<b>Figura 70:</b> Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C2G49 .....	104
<b>Figura 71:</b> Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C39G49 .....	105
<b>Figura 72:</b> Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C37G49 .....	105
<b>Figura 73:</b> Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C1G49 .....	106
<b>Figura 74:</b> Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C2G49 .....	106
<b>Figura 75:</b> Esquema de medición del potencial catódico.....	107
<b>Figura 76:</b> Esquema de medición del potencial anódico .....	107

# NOMENCLATURA

**EW:** Electrowinning

**ER:** Electrorefinación

**MPA:** Maquina preparadora de ánodos

**MFCI:** Maquina fabricadora de cátodos iniciales

**PTBA:** Planta de tratamiento de barro anódico

**RAF:** Refino a fuego

**FuCo:** Fusión y Conversión

**MDB:** Maquina Dimensionadora de Bordes

**MCO:** Maquina Cortadora de Orejas

**CC:** Cátodo Comercial

**HM:** Hoja Madre

**SS:** Sólidos en suspensión

**Scrap:** Resto de ánodo después de un ciclo anódico

**BAD:** Barro anódico descubrizado

**DRX:** Difracción de rayos X

**HVL:** Hernán Videla Lira

**CAPÍTULO I**  
**INTRODUCCIÓN**

## 1.1 INTRODUCCIÓN

El último proceso de la cadena piro metalúrgica es la electrorefinación, donde se obtiene un cátodo de cobre con un 99,99% de pureza a partir de un ánodo con un  $\approx 99,5\%$  de cobre. En este proceso el cátodo de cobre debe cumplir con normas de calidad física y química, por lo que esto es una constante preocupación de la industria, ya que de dicha calidad dependerá el precio de su comercialización.

Para lograr alcanzar la calidad catódica determinada es necesario mantener ciertas variables bajo control. La concentración de ácido sulfúrico y cantidad de aditivos son variables de gran importancia, los cuales se controlan mediante una adición continua al electrolito, también es necesario mantener el electrolito a cierta temperatura, por lo que se emplean intercambiadores de calor que cumplen con esta tarea. Por último es necesario mantener la concentración de cobre en un cierto rango, ya que en electrorefinación se produce una disolución electroquímica, lo que provoca un aumento de esta variable. Para mantener el control de dicha concentración se descarta electrolito reemplazándolo por agua a  $80^{\circ}\text{C}$ , por lo que esto disminuye la concentración de cobre y otras impurezas solubles, pero también se usan celdas de electrowinning que operan en función de cuanto cobre se quiere sacar del sistema, más celdas de electrowinning implica una mayor descobrización y viceversa.

Las celdas de electrowinning tienen la misión de mantener la concentración de cobre dentro de ciertos márgenes tolerables para la correcta operación de la refinera electrolítica. Estas celdas están constituidas por cátodos iniciales de cobre y ánodos aleados de plomo.

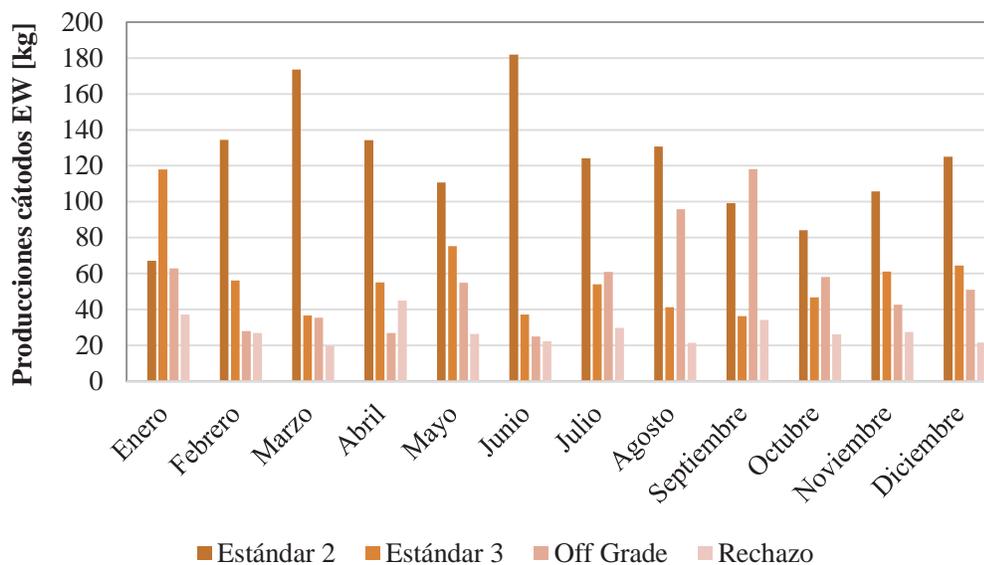
En la superficie del ánodo se descompone el agua, mientras que en la superficie del cátodo se deposita cobre proveniente del electrolito, por lo que baja la concentración de cobre y aumenta la cantidad de ácido sulfúrico en el electrolito.

No es un objetivo de las celdas de EW de Ventanas generar cátodos con altos estándares de calidad, pero es un proceso en el cual no existe un mayor control y comúnmente se comercializan cátodos con castigo debido a que no cumplen con los estándares de calidad de los cátodos comerciales. Además, una fracción importante de ellos son recirculados a refino a fuego, lo que aumenta el costo de producción debido al reprocesamiento en RAF y refinera posteriormente.

## 1.2 PROBLEMÁTICA

Actualmente en la refinería de Codelco División Ventanas en promedio se producen 262 [t] mensuales de cátodos provenientes del proceso de electrowinning, los cuales se clasifican en las diversas calidades para ser comercializados con diferentes castigos asociados a cada clasificación. Los cátodos que no cumplen con los estándares mínimos para ser comercializados se denominan rechazos, los cuales son retornados a RAF para ser fundidos y moldeados como ánodos. El costo de reprocesamiento suma el costo de producción de RAF, además, del costo de producción de la refinería electrolítica.

En la Figura 1 se detallan las producciones de los cátodos de EW clasificados en las diferentes calidades en el periodo de enero a noviembre de 2014.

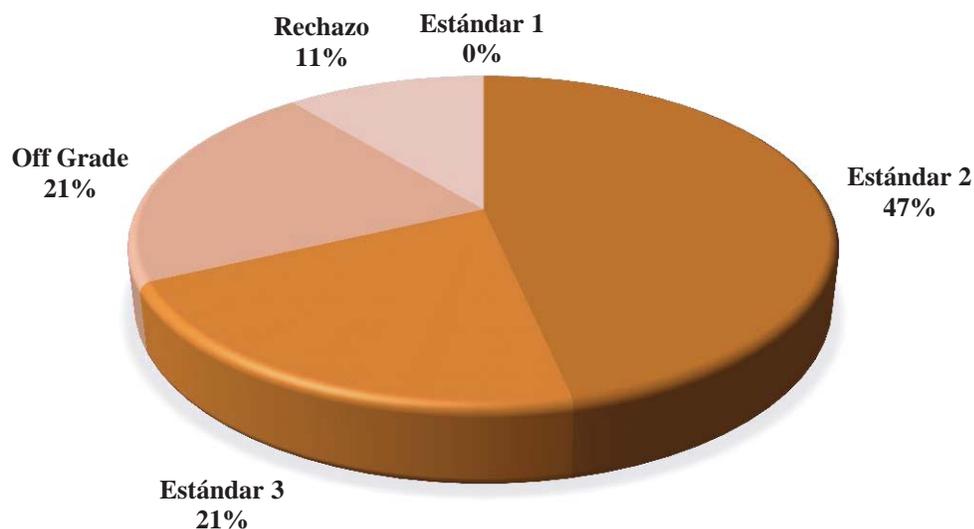


*Figura 1: Producciones de cátodos de EW de Ventanas clasificados por calidad*

Durante este periodo no se clasifican cátodos de la calidad estándar 1, la cual representa la máxima calidad catódica, por lo que los cátodos que se está produciendo no son de calidad óptima. La calidad estándar 2 es la calidad que más predomina durante el periodo analizado, alcanzando los puntos más altos en los meses de marzo y junio de 2014.

La producción de cátodos de calidad estándar 3 se mantiene relativamente constante con excepción del mes de enero en la que se alcanza el valor máximo. Para el caso de la producción de cátodos off grade, varía mes a mes, alcanzando la producción máxima en septiembre. Por último, la producción de cátodos rechazados se mantiene constante a lo largo del periodo analizado.

En la Figura 2 se muestran las proporciones de producciones de las diferentes clasificaciones de calidad catódica durante el año 2014.



**Figura 2:** Producciones de cátodos de EW de refinería de Ventanas clasificados por calidad

El costo de procesamiento en RAF y Refinería Electrolítica es 250 USD y 154 USD por tonelada de cobre fino respectivamente, por lo tanto reprocesar una tonelada de cobre proveniente de EW tiene un costo de 404 USD. De acuerdo a las producciones de cátodos rechazados actualmente se está pagando 140.000 USD por procesamiento anualmente, a esto se le debe sumar las pérdidas económicas generadas por la comercialización de cátodos de baja calidad, los cuales son vendidos con castigos económicos. Por estos motivos es necesario aumentar la calidad catódica, para disminuir el reprocesamiento y evitar comercializar cátodos de baja calidad.

## 1.3 OBJETIVOS

### 1.3.1 OBJETIVO GENERAL

Realizar una propuesta para mejorar la calidad catódica en el proceso de descubrizado, de esta manera disminuir el reprocesamiento y comercializar cátodos de mejor calidad.

### 1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar las variables más influyentes en la calidad catódica durante el proceso de descubrizado.
- Determinar los principales elementos contaminantes de los cátodos de EW que bajan la calidad química en el proceso de descubrizado.
- Determinar las principales deformaciones físicas que generan el rechazo catódico en el proceso de descubrizado.
- En base a los resultados obtenidos evaluar posibles soluciones, proponiendo cambios operacionales, uso de tecnologías diferentes, etc.

**CAPÍTULO II**  
**ANTECEDENTES GENERALES DE LA EMPRESA**

## 2.1 GENERALIDADES DE LA EMPRESA

La Corporación Nacional del Cobre de Chile (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 8 divisiones a lo largo de todo el país, dentro de ellas se encuentra División Ventanas, la cual se encuentra ubicada en la localidad de Las Ventanas, comuna de Puchuncaví, a unos 164 kilómetros de Santiago y unos 50 kilómetros de Viña del Mar, en el sector norte de la provincia de Valparaíso. En la Figura 3 puede observar una vista aérea de Codelco División Ventanas.



*Figura 3: Vista aérea de Codelco División Ventanas*

División Ventanas cuenta con una fundición y una refinera electrolítica. La fundición de Ventanas obtiene el concentrado de cobre principalmente de División El Teniente, División Andina y Valle Central, con un tratamiento de 400.000 [t/año] de concentrado de cobre, alcanzando una producción de 160.000 [t/año] de cobre anódico. Los gases de fundición y

conversión son tratados en la planta de ácido sulfúrico, en la que se obtiene ácido sulfúrico. Una parte del ácido sulfúrico es usado en la refinería de Ventanas, mientras que la otra parte es comercializada.

La refinería procesa ánodos propios y ánodos externos. De estos últimos se destacan los ánodos Teniente y HVL. Actualmente la refinería procesa 500.000 [t/año] de ánodos, produciendo 400.000 [t/año] de cobre electrolítico (99,99% de cobre). Como subproducto se obtiene barro anódico, el cual es descobrizado y posteriormente comercializado.

## 2.2 DESCRIPCIÓN DE REFINERÍA VENTANAS

El objetivo de la Refinería Electrolítica es la obtención de cátodos de alta pureza a partir de ánodos de cobre impuros provenientes de la Fundición. Su capacidad anual de producción es de 400.000 toneladas de cátodos.

La refinería electrolítica se encuentra dividida en 4 áreas operativas, el área de la refinería que incluye la nave electrolítica y la PTBA, el área de procesos, el área de productos intermedios y el área de productos finales. En la Figura 4 se pueden observar las diferentes áreas operacionales de la superintendencia de refinería y sus interacciones entre ellas.

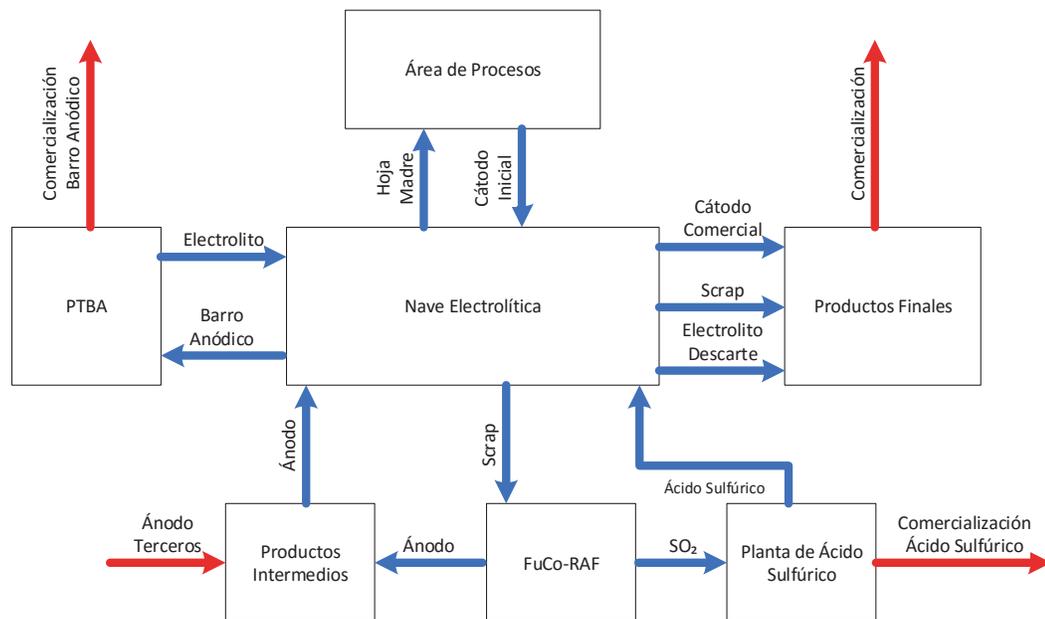


Figura 4: Distribución de áreas operativas de Codelco División Ventanas

El proceso de producción de un cátodo comercial comienza en el área de procesos, esta área se encuentra dentro de la refinería y es la encargada de la fabricación de los cátodos iniciales, es decir son los encargados de producir las HM para posteriormente despegar estas láminas desde los cátodos permanentes de titanio para finalmente incorporar las orejas y tubo catódico.

Los ánodos externos e internos son recibidos por el área de productos intermedios, para ser almacenados en un patio de recepción y posteriormente ser cargados a la MPA mediante una grúa horquilla. En la MPA se realiza el control físico de estos ánodos, los cuales en una primera etapa son pesados y posteriormente se realizan las mediciones de oreja y cuerpo. Los ánodos que cumplen con las medidas y peso pasan a una prensa que les da el ángulo correcto a las orejas para tener una correcta caída en la celda. Posteriormente se le realiza el fresado bajo las orejas para mejorar el contacto con las barras.

Cuando los diferentes grupos de celdas electrolíticas son renovadas de forma total, se saca el tapón del fondo para enviar todo el contenido a la PTBA, donde es recepcionado el barro anódico junto con el electrolito. Posteriormente el barro anódico sedimenta en estanques y el electrolito se filtra y retorna para ser alimentado a los diferentes circuitos dentro de la nave electrolítica. El barro se trata para finalmente ser comercializado.

Finalmente, el área que se encarga de despachar los cátodos de cobre es Productos Finales. En el patio de cátodos, éstos son lavados y seleccionados según la calidad física, para posteriormente los cátodos entran a la bodega de Productos Finales donde se forman paquetes con 20 cátodos cada uno para ser pesados. El peso de cada paquete debe variar entre 2000 a 2400 [kg].

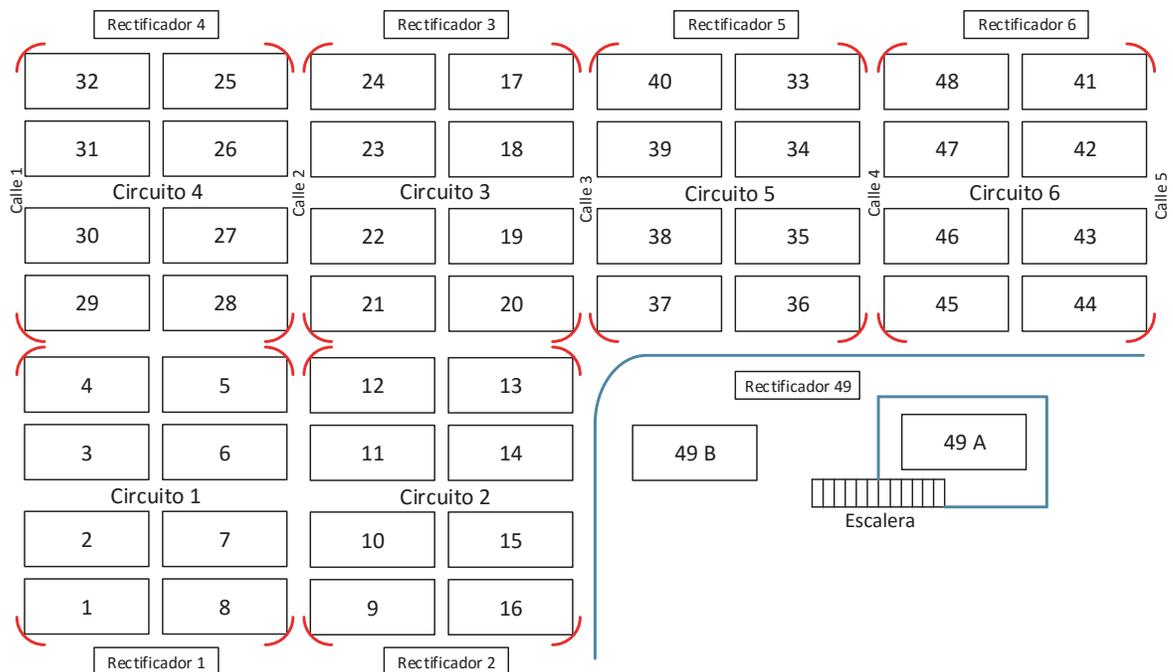
### 2.2.1 NAVE ELECTROLÍTICA

La nave electrolítica está constituida por 6 circuitos, cada uno con su respectivo rectificador. Cada circuito se subdivide en 8 grupos, los cuales están constituidos por 42 cubas, es decir cada circuito posee 336 cubas electrolíticas. En cada una de las cubas se dispone de 39 cátodos y 40 ánodos con un espaciamiento de 100 [mm] entre centro de ánodo a centro de ánodo. Además dentro de estos 6 circuitos se incluye el circuito de HM.

Fuera de la nave electrolítica se encuentra el denominado grupo 49. Este grupo formado por 39 cubas electrolíticas, y posee un rectificador independiente de los rectificadores para cada circuito dentro de la nave electrolítica, además, trabaja con un espaciamiento mayor (115 mm), esto se debe a que generalmente se envían los ánodos y cátodos iniciales de menor calidad.

El grupo 49 se divide en 49 A y 49 B. El grupo 49 B está compuesto por 16 celdas de electrowinning, mientras que el grupo 49 A posee 23 celdas, de las cuales 7 son de electrowinning, pero la cantidad de éstas se va modificando dependiendo de la concentración de cobre en electrolito. Una alta concentración de cobre implica una mayor cantidad de celdas de electrowinning. El resto de las celdas electrolíticas del grupo 49 A son de cátodos comerciales.

La distribución de la refinera electrolítica de Codelco División Ventanas se puede observar en la Figura 5.



**Figura 5:** Distribución de circuitos y grupos dentro de la nave electrolítica

### 2.2.2 CIRCUITOS HIDRÁULICOS DE REFINERÍA DE VENTANAS

En el proceso de refinación de cobre es necesario una serie de movimientos de electrolito con la finalidad de mantener bajo control las concentraciones de cobre, ácido sulfúrico e impurezas entre otros. También es necesario controlar otras variables como la temperatura, flujo y contenido de sólidos. Adicionalmente a esto se requiere movimientos del electrolito propios de la cosecha de cátodos y la transferencia de soluciones, para esto la refinería cuenta con 8 circuitos hidráulicos.

El circuito hidráulico de HM, como su nombre lo dice se encarga de alimentar las celdas donde se producen las láminas iniciales. Este circuito cuenta con 2 estanques de circulación, los cuales alimentan a un único estanque elevado, el cual alimenta por gravedad a las celdas, mientras que la salida de estas va hacia a los estanques de circulación.

El circuito 1 se encarga de alimentar a los grupos 3, 4, 5, 6, y 7. Este cuenta con 2 estanques de circulación y 2 estanques elevados. El rebose de uno de los estanques elevados tiene un bypass que envía electrolito al descubrizado.

El circuito hidráulico 2 abastece de electrolito a los grupos pertenecientes al circuito 2. Este posee 2 estanques de circulación y 2 estanques elevados. Uno de los estanques elevados posee un bypass que va directamente al descubrizado, además, este circuito posee un filtro para eliminar pequeños sólidos que estén en el electrolito.

El circuito hidráulico 3 alimenta a los grupos pertenecientes al circuito 3, este posee 2 estanques de circulación y 2 estanques elevados, pero en este circuito ambos estanques elevados tienen un bypass que envía electrolito a descubrizado. Al igual que el circuito 2 tiene un filtro para eliminar ciertas partículas sólidas.

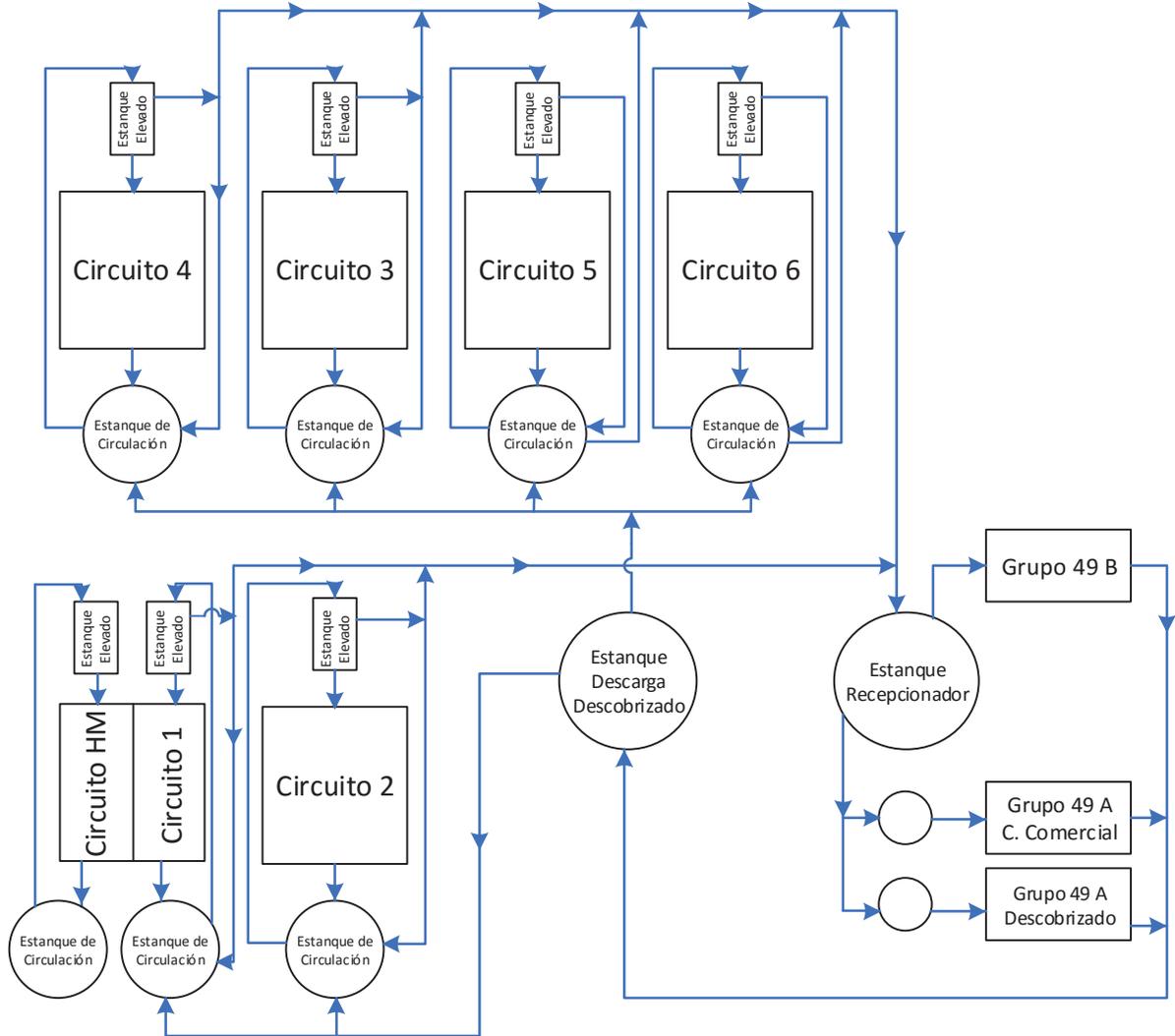
El circuito hidráulico 4 tiene la misión de alimentar a los grupos que pertenecen al circuito 4, el cual tiene 2 estanques de circulación y 2 estanques elevados, uno de los cuales tiene un bypass que envía electrolito a descubrizado, además, posee un filtro para eliminar sólidos en el electrolito.

El circuito hidráulico 5 se encarga de alimentar a todo el circuito 5 de celdas, este posee 2 estanques de circulación y 2 estanques elevados, además, de un filtro que se encarga de

eliminar partículas sólidas. En el circuito 5 los estanques elevados no poseen el bypass que va al descubrizado, es el operador el encargado de manipular una válvula, para enviar electrolito a descubrizado directamente desde los estanques de circulación.

El circuito hidráulico 6 tiene la misión de alimentar a los grupos que pertenecen al circuito 6, el cual tiene 2 estanques de circulación y 2 estanques elevados. Al igual que el circuito 5 tiene un filtro y el flujo de electrolito hacia el descubrizado se realiza directamente desde los estanques de circulación.

El movimiento del electrolito se puede observar en la Figura 6.



**Figura 6:** Esquema de flujos del electrolito dentro de la nave electrolítica de Ventanas

2.2.3 CIRCUITOS ELÉCTRICOS DE REFINERÍA DE VENTANAS

Las celdas están conectadas en serie y los electrodos en cada celda están conectados con una barra de distribución en paralelo. La corriente eléctrica de la barra de distribución entra en la celda y se distribuye en los cátodos. Posteriormente la corriente se transfiere al ánodo, y este último la transmite al cátodo de la celda vecina y así sucesivamente.

La nave electrolítica cuenta con 7 circuitos eléctricos, 1 para las HM, 5 para las celdas comerciales y uno para el grupo 49.

El rectificador 1 es el encargado de abastecer de corriente eléctrica al circuito de hojas madre (grupos 1, 2, 7 y 8). El rectificador 2 se encarga del circuito 2 completo y los grupos 3, 4, 5 y 6, por lo tanto este rectificador es el más potente, ya que se encarga de entregar la energía a 12 grupos. Para el caso de los rectificadores 3, 4, 5, y 6, cada uno se encarga de su circuito correspondiente. Por último el grupo 49 cuenta con un rectificador propio de menor potencia.

Mediante la Figura 7 se puede observar el esquema de los rectificadores y los flujos de corriente dentro de la refinería electrolítica.

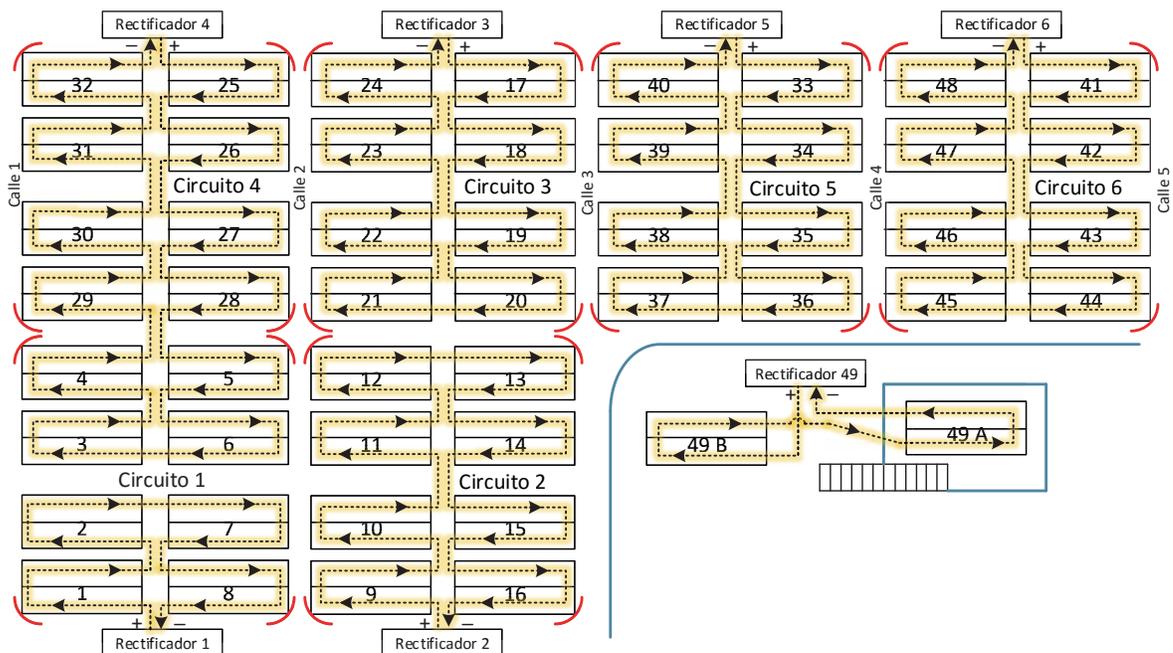


Figura 7: Dirección de la corriente en la nave electrolítica de Codelco División Ventanas

**CAPÍTULO III**  
**OPERACIÓN ELECTROREFINACIÓN**

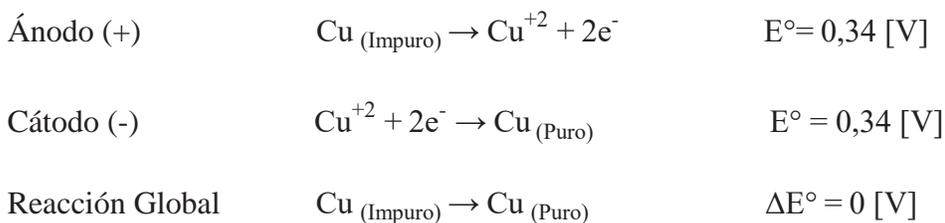
**3.1 ANTECEDENTES GENERALES**

El proceso de ER de cobre es de naturaleza electroquímica, el cual se caracteriza por la ocurrencia de dos reacciones simultáneas denominadas anódica y catódica. La reacción anódica es la semi reacción de oxidación, en la que se conducen los electrones por el circuito eléctrico generando la reacción catódica.

Ambos electrodos (ánodo y cátodo) se encuentran conectados por medio de una solución conductora iónica llamada electrolito, este es el medio por el cual se transportan las cargas. Los aniones viajan hacia el electrodo positivo y los cationes hacia el negativo.

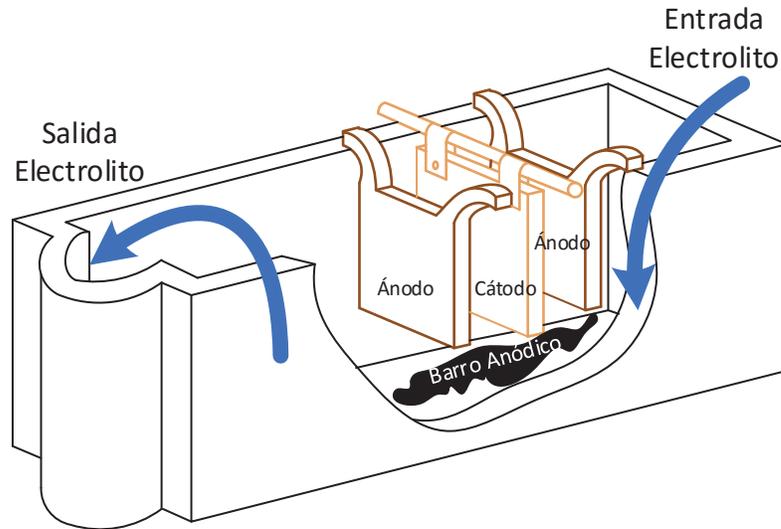
La electrorefinación, consiste en la disolución de un ánodo con aproximadamente 99,5% de cobre en un electrolito constituido principalmente de ácido sulfúrico y sulfato de cobre. El cobre disuelto en el electrolito es electro depositado en un cátodo de alta pureza (99,99% de cobre).

Las reacciones involucradas en el proceso son:



Según las reacciones descritas anteriormente, el  $\Delta E^{\circ}$  termodinámico es cero, sin embargo durante la operación en la industria se tiene un potencial de celda de aproximadamente 0,3 [V].

Mediante la Figura 8 se observa el esquema de una celda de electrorefinación.



*Figura 8: Esquema del funcionamiento de una celda de electrorefinación*

### 3.2 CONDICIONES DE OPERACIÓN DE REFINERÍA VENTANAS

En la refinería electrolítica de Codelco División Ventanas, el proceso de electrorefinación se lleva a cabo mediante tecnología convencional, esto quiere decir que el depósito se realiza a través de láminas de partida de cobre, las cuales se fabrican dentro de la misma instalación. La refinería tiene una capacidad instalada de 400.000 [t/año] de cobre electrolítico.

Cada circuito sin contar el de HM trabaja con 22,5 [kA], la que dividida en el área disponible da como resultado una densidad de corriente de  $313 \left[ \frac{A}{m^2} \right]$ . La eficiencia de corriente alcanzada en la refinería de Ventanas es de 92,76%, y el producto final es un cátodo de 120 [kg].

En la Tabla 1 se presentan los índices de la refinería electrolítica correspondientes de enero a octubre del 2014.

Indicador Operacional	Cantidad	Unidad
Capacidad Instalada	400.000	[t Cátodos/año]
Consumo Electricidad	378	[kWh/t Cátodo]
Consumo Ácido Sulfúrico	18,9	[kg/t Cátodo]
Consumo Vapor	0,27	[t/t Cátodo]
Peso Ánodo	275	[kg]
Peso Cátodo	118	[kg]
Ciclo Anódico	16	[días]
Ciclo Catódico	8	[días]
Intensidad de Corriente	22.500	[A]
Densidad de Corriente	313	[A/m <sup>2</sup> ]
Flujo Electrolito	18	[l/min]
Cu en Electrolito	50	[g/l]
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en Electrolito	170	[g/l]

Tabla 1: Resumen de índices de la refinería de Codelco División Ventanas

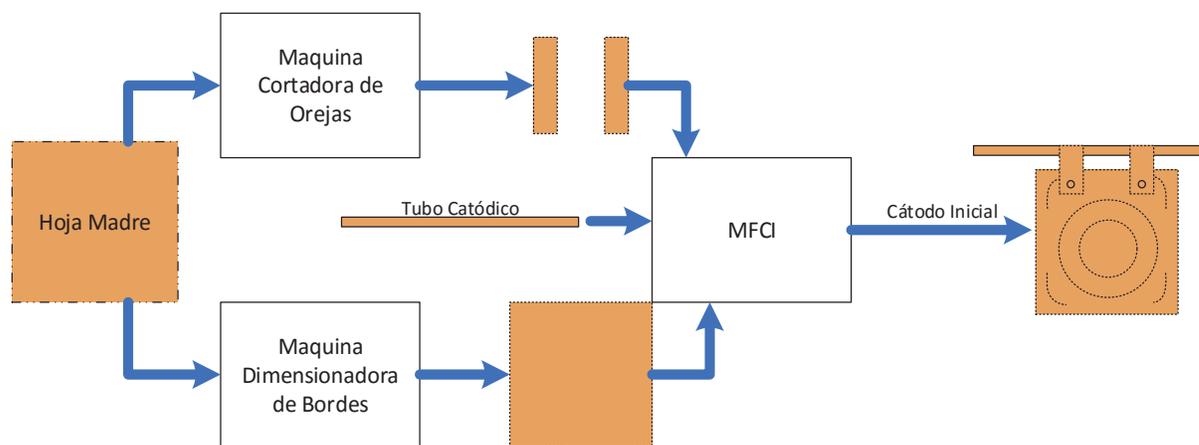
### 3.3 TECNOLOGÍA DE CATODO INICIAL

En Codelco División Ventanas, para llevar a cabo el proceso de refinación electrolítica se emplean las denominadas láminas iniciales o hojas madre, que son delgadas láminas de cobre, las cuales se fabrican en el circuito de hojas madre empleando ánodos hoja madre, los cuales poseen dimensiones diferentes. Se usa un cátodo permanente de titanio con bordes de polipropileno en donde se deposita cobre durante 16 horas, para posteriormente ser despegado manualmente generando las láminas iniciales de 6 [kg] aproximadamente.

El circuito de HM posee un rectificador y un circuito hidráulico independiente del resto de los circuitos.

Las láminas iniciales son enviadas a la máquina fabricante de cátodos iniciales, donde se presan para darles mayor rigidez y verticalidad, además, de incorporar las respectivas orejas

y tubo catódico, para poder suspender al cátodo en la celda. Con esto finalmente se forma el cátodo inicial. En la Figura 9 se observa un esquema de este proceso.



*Figura 9: Esquema de fabricación de los cátodos iniciales*

### 3.4 ELECTRODOS DE ELECTROREFINACIÓN

#### 3.4.1 ÁNODOS PROCESADOS EN REFINERÍA DE VENTANAS

El ánodo de cobre, es la materia prima empleada para producir cátodos de alta pureza. En Codelco División Ventanas se procesan diferentes tipos de ánodos, los cuales se diferencian por su procedencia y por tanto por su composición.

Los tipos de ánodos son los siguientes:

- Ánodos Ventanas
- Ánodos Hoja Madre
- Ánodos Teniente
- Ánodo Hernán Videla Lira (HVL)

A continuación se presenta la Figura 10, la cual nos entrega la proporción de los diferentes proveedores de ánodos. Cabe destacar que en la refinería se recibieron ánodos AngloAmerican hasta junio del año 2014.

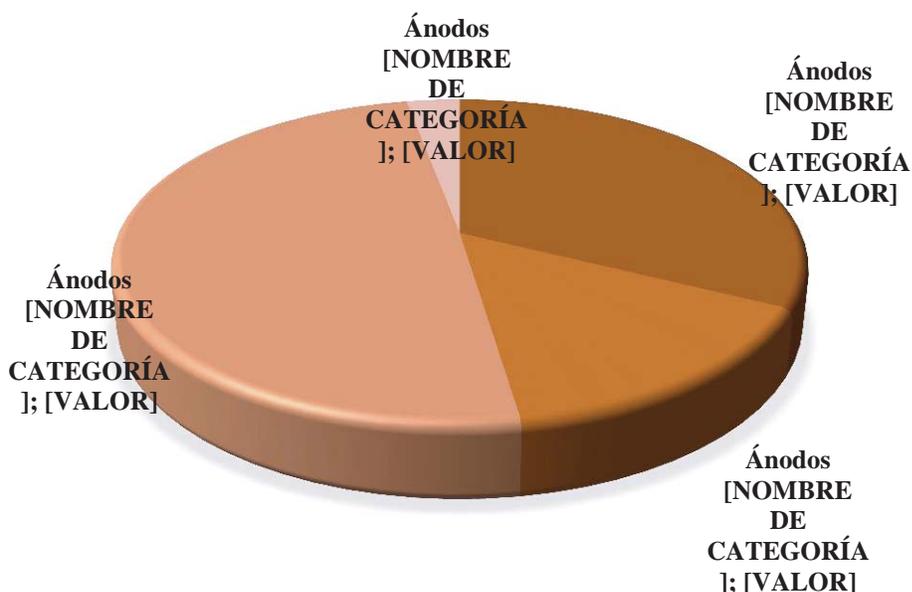


Figura 10: Proveedores de ánodos procesados en la refinería de Ventanas

En la Tabla 2 se presentan las composiciones químicas de los diferentes tipos de ánodos durante el periodo de enero a octubre del 2014.

Elemento	Ventanas	Teniente	HVL	AngloAmerican
<b>Cu</b>	99,54%	99,69%	99,56%	99,74%
<b>Ag [g/t]</b>	415	204	503	188
<b>Au [g/t]</b>	11,1	1,9	18,4	1,0
<b>As [ppm]</b>	1451	729	717	339
<b>Sb [ppm]</b>	244	140	255	20
<b>Bi [ppm]</b>	8	6	7	14
<b>Te [ppm]</b>	6	8	5	2
<b>O [ppm]</b>	1907	1557	1868	1656
<b>Ni [ppm]</b>	91	85	241	62
<b>Sn [ppm]</b>	2	1	20	1
<b>Pb [ppm]</b>	139	18	290	16
<b>Se [ppm]</b>	157	207	175	130
<b>S [ppm]</b>	23	10	34	11
<b>Fe [ppm]</b>	15	29	24	17
<b>Zn [ppm]</b>	13	10	93	10

Tabla 2: Composición química de los ánodos procesados en la refinería de Ventanas

3.4.2 CÁTODOS PRODUCIDOS EN REFINERÍA DE VENTANAS

El principal objetivo del proceso de electrorefinación es recuperar el cobre en un cátodo de alta pureza que cumpla con estándares de calidad química y física. Para esto el cobre se comienza a depositar durante 8 días en el cátodo inicial, engrosándolo hasta alcanzar aproximadamente unos 120 [kg].

En Tabla 3 se presentan las composiciones de los cátodos desde enero a octubre del año 2014.

Especie	Ag	As	Sb	Zn	Si	Cr	S	Bi	Co
[ppm]	7,3	6,9	8,1	0,7	1,2	0,5	29,4	1,3	0,4
Sn	Fe	P	Mn	Ni	Pb	Se	Te	O	Cd
0,4	3,0	0,6	0,2	1,1	3,0	0,5	0,5	285,0	0,1

Tabla 3: Composición de los cátodos comerciales

Los cátodos de cobre se transan en las bolsas de metales y deben cumplir con ciertas normas comerciales de calidad que están establecidas, LME y Comex. Además, la marca debe estar inscrita, siendo ENM la marca de los cátodos electro refinados por Codelco.

- Calidad Química

De acuerdo a la cantidad de impurezas contenidas en el cátodo estos se clasifican en grado A, estándar, off grade o rechazo. En la Tabla 4 se observan los límites permisibles para cada una de las distintas clasificaciones nombradas anteriormente.

ELEMENTO QUIMICO	Normas Codelco [ppm]		
	Grado A	Estándar	Rechazo
Se	1	2	10
Te	1	2	2
Bi	1	2	3
Sb	1	4	15
As	2	5	15
Pb	3	5	25
S	9	15	30
Fe	5	10	25
Ag	18	25	25

Tabla 4: Norma de calidad química usada para CC en la refinería de Ventanas

- Calidad Física

Para prevenir problemas de uso o de proceso, la calidad física de los cátodos se encuentra regida por normas internacionales como B/S EN 1978:1998 y ASTM B115 de London Metals Exchange, las que señalan que todos los cátodos deben estar libres de grasa, aceite, polvo y suciedad, además, deben presentar un depósito continuo y regular libre de nodulaciones.

Para que un cátodo sea rechazado debe presentar una deformación mayor al 25% de su cuerpo, considerando en tamaño y distribución de la malformación.

La calidad física de un cátodo queda definida al igual que en la calidad química en la clasificación de Grado A, Estándar y rechazo. En la Figura 11 se observa un cátodo clasificado como Grado A.



*Figura 11: Cátodo comercial de Ventanas clasificado como grado A*

### 3.4.3 CICLO ANÓDICO EN REFINERÍA DE VENTANAS

El ciclo anódico es de 16 días, que equivale a dos ciclos catódicos. Al finalizar el ciclo anódico queda un remanente de ánodo sin disolver, el cual se denomina Scrap y equivale aproximadamente al 20% del peso inicial del ánodo.

Al comenzar un ciclo con ánodos nuevos, el alineamiento y centrado de los electrodos es de vital importancia, ya que es el paso que asegura en gran medida un buen funcionamiento de la celda y la obtención de un producto de calidad. Generalmente en esta parte del ciclo es donde

se producen una mayor cantidad de cortocircuitos, esto se debe al mayor espesor de los ánodos y por ende una menor distancia entre electrodos.

Las condiciones de la electrólisis en el segundo ciclo catódico son mejores, en especial en la primera parte, donde las distancias entre electrodos son crecientes y donde los ánodos ya no tienen los defectos del moldeo. Generalmente en este ciclo se concentran una menor cantidad de cortocircuitos por acercamiento y aumenta la eficiencia de corriente. En este ciclo el centrado de los ánodos y cátodos no es tan influyente como en el ciclo anterior.

Mediante la Figura 12 se observa un esquema del ciclo catódico y anódico.

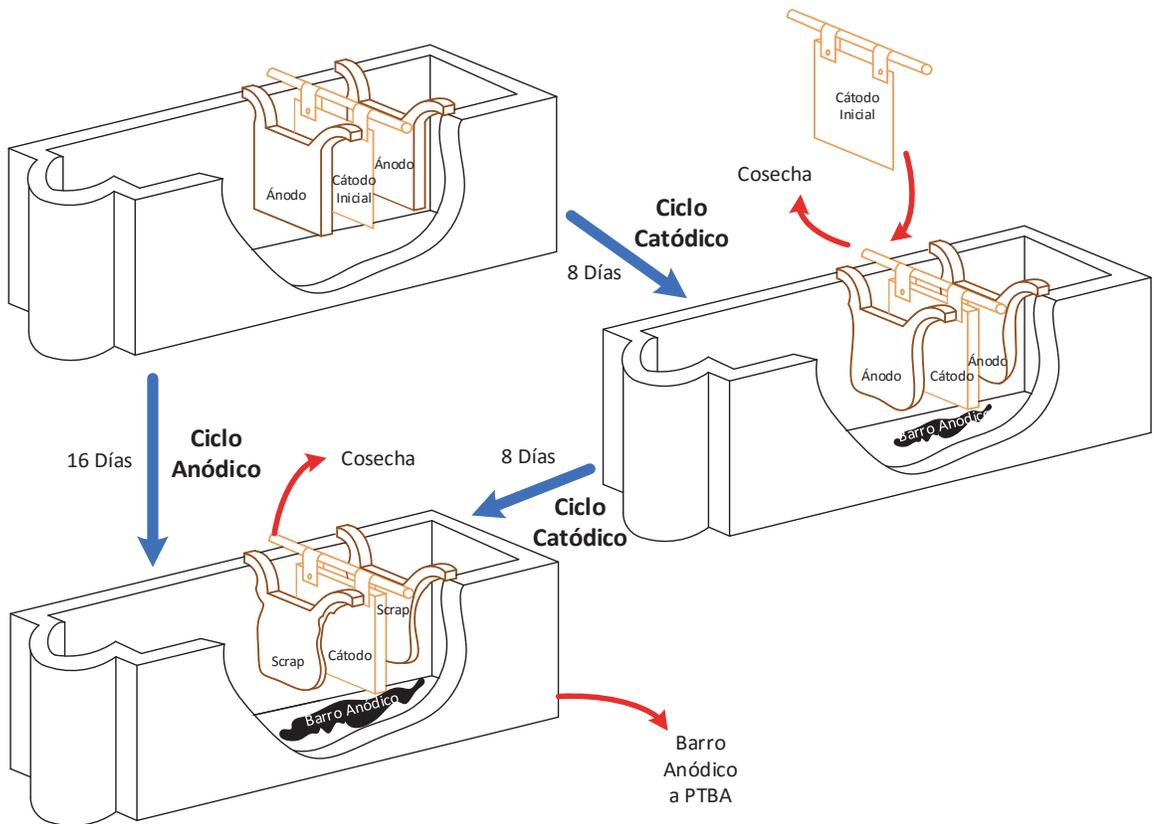


Figura 12: Esquema de los ciclos anódicos y catódicos en refinera de Ventanas

### 3.5 ELECTROLITO DE REFINERÍA VENTANAS

Se emplea el electrolito como un medio conductor iónico que consiste principalmente en ácido sulfúrico y sulfato de cobre. Este tiene 3 objetivos fundamentales:

1. Funcionar como un medio de transporte de corriente mediante el movimiento de los aniones.
2. Mantener el cobre como un ion en solución.
3. Servir como medio de transporte del cobre desde el ánodo hacia el cátodo.

El proceso de electrorefinación es sumamente sensible a ciertas variables que se relacionan directamente con el electrolito, como la Temperatura, ya que trabajar en un rango cercano a los 65°C otorga beneficios como aumentar la solubilidad del sulfato de cobre, aumentar la conductividad iónica, disminuir la densidad del electrolito y disminuir la viscosidad del electrolito [1]. Es por esto que en Codelco Ventanas se opera con una temperatura aproximada de 65°C. No se recomienda trabajar con temperaturas mayores para no aumentar la vaporización.

#### 3.5.1 COMPOSICIÓN DEL ELECTROLITO

La Tabla 5 nos indica la composición del electrolito en las diferentes áreas de la refinería en el periodo de enero a octubre del 2014.

Grupo	Densidad [g/ml]	Cu [g/l]	As [g/l]	Sb [g/l]	Zn [g/l]	Cl <sup>-</sup> [mg/l]	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g/l]
<b>Refinería</b>	1,22	48,58	10,376	0,489	0,367	56,20	168,1
<b>HM</b>	1,22	48,73	9,736	0,521	0,261	54,10	175,0
<b>Grupo 49</b>	1,21	47,20	10,493	0,497	0,375	55,92	169,5

Bi [mg/l]	Fe [g/l]	Ni [g/l]	Se [mg/l]	Te [mg/l]	Ca [g/l]	Mg [g/l]	SS [mg/l]
15,62	0,778	1,641	1,096	1,044	0,573	0,371	3817,508
25,82	0,542	1,278	1,128	1,076	0,370	0,358	3817,497
15,52	0,790	1,674	1,080	1,041	0,582	0,340	3817,077

*Tabla 5: Composición promedio del electrolito en las diferentes grupos en refinería de Ventanas*

3.5.2 ADITIVOS EMPLEADOS EN REFINERÍA DE VENTANAS [2]

Los agentes de adición tienen por objeto controlar el crecimiento de dendritas o nódulos que no solamente disminuyen la calidad del depósito, sino que pueden provocar cortocircuitos disminuyendo la eficiencia de corriente, además de la disminución de la calidad química y física de los cátodos. La adición de aditivos al electrolito tiene un efecto favorable en la estructura del depósito catódico, la mayoría de los iones y moléculas de aditivos se fijan por adsorción en las caras de los cristales del depósito catódico. Primero que todo se fijan en las dendritas y protuberancias, esto conduce a la pasivación del depósito catódico en esas zonas, ya que la resistencia óhmica en esas zonas es mayor que en las zonas libres de aditivos, como resultado de esta polarización, se promueve la formación de numerosos núcleos cristalinos, permitiendo el crecimiento de los valles hasta igualar la superficie del cátodo, obteniéndose un depósito compacto y liso.

En la refinería de Codelco División Ventanas se usan aditivos como tiourea, cola animal, avitone y cloruro de sodio. El consumo de cada aditivo se detallada en la Tabla 6.

Reactivo	Consumo [kg/t Cobre Producido]
Tiourea	64
Cola Animal	46
Avitone	32
Cloruro de Sodio	55

*Tabla 6: Consumo de aditivos en refinería de Ventanas*

3.5.2.1 Tiourea (SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)

Sirve como afinador y nivelador de grano. Se estableció que la tiourea se adsorbe en los sitios activos por el átomo de azufre, esta reacción rompe el enlace S=C. El azufre tendría el papel de puente electrónico favoreciendo la transferencia de carga y adsorción del ion de cobre. Cuando se adiciona en exceso se producen profundas estrías a lo largo de las cuales también crecen nódulos y se favorece la oclusión de electrolito.

### 3.5.2.2 Cola Animal (CH-O-N)

Se emplea generalmente combinado con tiourea. Es un compuesto natural de proteínas, que es absorbida por los sitios preferenciales de crecimiento, recubriéndolos con una capa no conductora frenando su crecimiento y nivelándolos con su alrededor. Concentraciones excesivas de cola originan un exceso de nodulación favoreciendo la oclusión de electrolito y se obtienen depósitos demasiado duros.

### 3.5.2.3 Avitone

Compuesto de sulfonados sódicos de hidrocarburos saturados derivado del petróleo. Facilita la transferencia entre el metal y la solución, pero no tendría un efecto muy fuerte en la estructura. Se utiliza como floculante de barro anódico. Además posee la propiedad de inhibir la corrosión de las orejas de los cátodos.

### 3.5.2.4 Cloruro de Sodio (NaCl)

Se agrega ion cloruro para precipitar el antimonio y arsénico y también para evitar que la plata pase a la solución. El cloruro tiene un efecto útil en la estructura del depósito catódico, aunque un exceso de éste conduce a depósitos catódicos aciculares.

La eficiencia de la acción de los aditivos orgánicos depende de su preparación. No se deben disolver en agua caliente ya que se degradan. Además, es muy importante agregar los aditivos continuamente durante la refinación y no de una sola vez o con grandes intervalos de tiempo.

### 3.6 PROCESAMIENTO DEL BARRO ANÓDICO

Los elementos que constituyen el barro anódico incluyen a los que no fueron disueltos en el electrolito debido a que poseen un potencial mayor que el cobre, estos decantan desde el ánodo hasta el fondo de la celda electrolítica. A ellos se suman los elementos que han alcanzado su punto de saturación y precipitan.

El selenio, telurio, plomo plata y oro pasan directamente al barro anódico junto a otros elementos como el platino y el paladio que se encuentran en pequeñas cantidades.

Los barras anódicos son recuperados durante la renovación total de los electrodos, a través de la descarga que tiene la cuba electrolítica en el fondo para ser enviados a la PTBA.

El esquema del proceso se observa en la Figura 13.

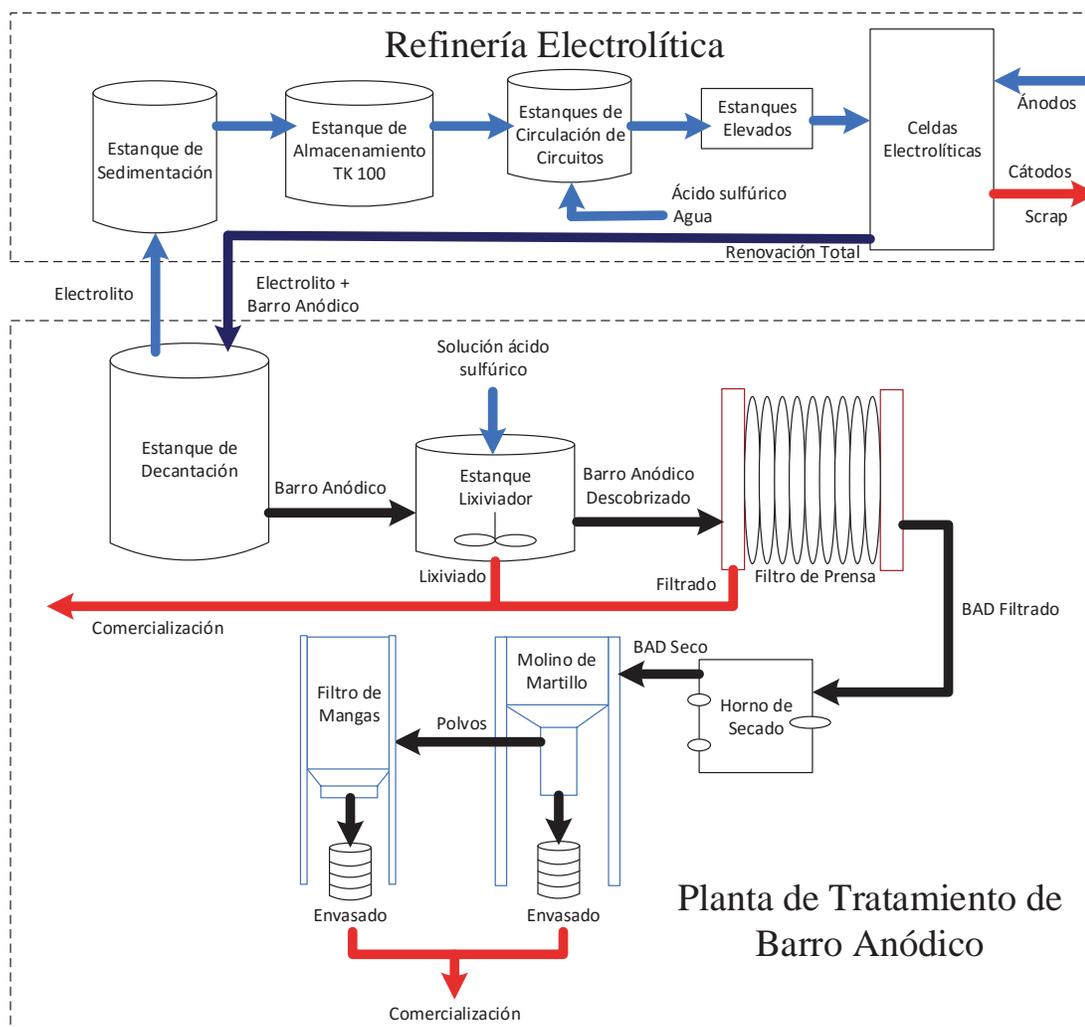


Figura 13: Esquema del proceso de descubrizado del barro anódico llevado a cabo en PTBA

A continuación se presenta la Tabla 7, la cual contiene la composición promedio del barro anódico descobrizado producido en Refinería de Ventanas desde enero a octubre del año 2014.

<b>Elemento</b>	<b>Cantidad</b>	<b>Unidad</b>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	7,40	%
<b>Cu</b>	1,59	%
<b>Ag</b>	251661,351	g/t
<b>Au</b>	5920,146	g/t
<b>As</b>	3,03	%
<b>Sb</b>	8,05	%
<b>S</b>	7,3	%
<b>Ci</b>	2,3	%
<b>Bi</b>	0,5	%
<b>Pt</b>	17	ppm
<b>Pd</b>	91	ppm
<b>Pb</b>	8,1	%
<b>Se</b>	14,9	%
<b>Te</b>	0,67	%

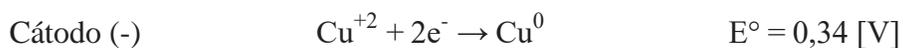
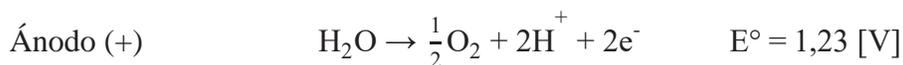
*Tabla 7: Composiciones promedio del BAD producido en Ventanas*

**CAPÍTULO IV**  
**OPERACIÓN ELECTROWINNING**

## 4.1 ANTECEDENTES GENERALES

El descubrimiento o disminución de cobre en el electrolito se lleva a cabo mediante el proceso de electrowinning, el cual consiste básicamente en la depositación de cobre en un cátodo inicial de cobre, mediante la utilización de energía eléctrica proveniente de una fuente externa. Una diferencia con respecto al proceso de electrorefinación es que se usan ánodos insolubles en donde ocurre la oxidación del agua.

El cobre se deposita selectivamente sobre la superficie del cátodo y a la vez se descompone agua en oxígeno y protones mediante las siguientes reacciones:

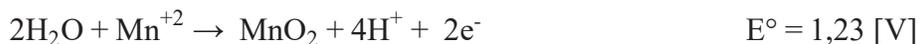
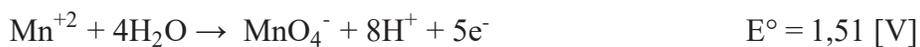


Además de las reacciones principales del proceso ocurren otras reacciones indeseadas, las cuales consumen parte de la corriente alimentada al sistema, por lo que disminuyen la eficiencia de corriente del proceso.

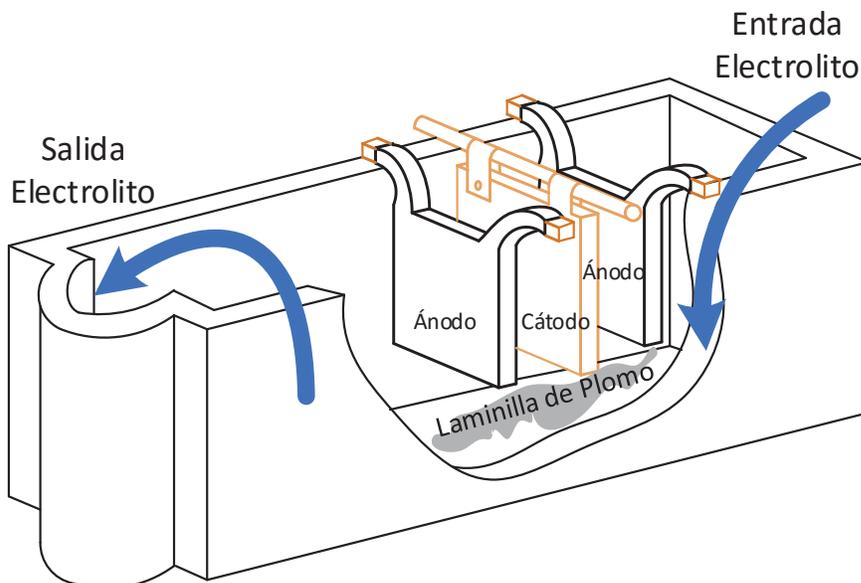
En el cátodo



En el ánodo



El esquema del proceso de EW se observa en la Figura 14.



*Figura 14: Esquema del funcionamiento de una celda de electrowinning en Ventanas*

El objetivo del proceso de descubrizado en la refinería de Ventanas es mantener controlada la concentración de cobre en el electrolito. A diferencia de la refinación electrolítica en la electrowinning se usan ánodos insolubles de Pb-Ca-Sn.

En este proceso aumenta la concentración de ácido y se produce un gran desprendimiento de burbujas de oxígeno debido a las reacciones involucradas. Las celdas de descubrizado en la refinería de Ventanas tienen un ciclo catódico de 4 días.

## 4.2 ELECTRODOS DE ELECTROWINNING

### 4.2.1 ÁNODOS INSOLUBLES UTILIZADOS EN REFINERÍA DE VENTANAS

Los ánodos permanentes utilizados para el proceso de descubrizado son de una aleación de Pb-Ca-Sn. Los ánodos están compuestos por una barra rectangular de cobre electrolítico de alta conductividad, la que luego de ser estañada es recubierta con una capa de aleación de plomo al 6% de antimonio, la cual tiene de 5 a 6 [mm] de espesor. La placa laminada es soldada a esta barra recubierta con soldadura Pb-Sb 6%. Este tipo de armado tiene las ventajas de mejorar la

distribución del flujo eléctrico. El peso inicial del ánodo es 140 [kg], el cual va disminuyendo debido a la corrosión que sufre durante el proceso.

Las composiciones típicas de los ánodos de plomo se detallan en la Tabla 8.

<b>Elemento</b>	<b>Cantidad</b>
<b>Calcio</b>	0,05 -0,1 %
<b>Aluminio</b>	0,02 %
<b>Estaño</b>	1,3 – 1,5 %
<b>Plata</b>	0,004 %
<b>Bismuto</b>	0,02 %
<b>Antimonio</b>	0,001 %
<b>Arsénico</b>	0,001 %
<b>Hierro</b>	0,001 %
<b>Níquel</b>	0,001 %
<b>Cobre</b>	0,001 %
<b>Zinc</b>	0,002
<b>Plomo</b>	98,60 – 98,35 %

*Tabla 8: Composición de los ánodos de plomo*

#### 4.2.2 CÁTODOS EW PRODUCIDOS EN REFINERÍA DE VENTANAS

Los cátodos con los que se cargan las celdas de electrowinning son los mismos cátodos iniciales con los que se carga la refinería electrolítica. El cobre contenido en el electrolito se va depositando en el cátodo inicial durante un ciclo que dura 4 días, generando un cátodo que va desde los 10 [kg] hasta incluso superar los 60 [kg], esto se debe a que en las celdas de electrowinning no hay inspección de cortocircuitos, por lo que es bastante común tener una mala distribución de la corriente que pasa a través de los electrodos, lo que se refleja en cátodos con pesos muy dispersos.

La Tabla 9 detalla las composiciones promedio durante el año 2014.

<b>Especie</b>	<b>Cantidad [ppm]</b>
<b>Ag</b>	7,28
<b>As</b>	7,3
<b>Sb</b>	7,6
<b>S</b>	26
<b>Bi</b>	1,16
<b>Fe</b>	2,9
<b>Pb</b>	3,03
<b>Se</b>	0,5
<b>Te</b>	0,5

*Tabla 9: Composiciones de cátodos de EW producidos en Ventanas*

La calidad química de los cátodos de EW se divide en estándar 1, estándar 2, estándar 3, off grade y rechazo. En la Tabla 10 se pueden observar los límites permisibles para cada una de las clasificaciones descritas anteriormente.

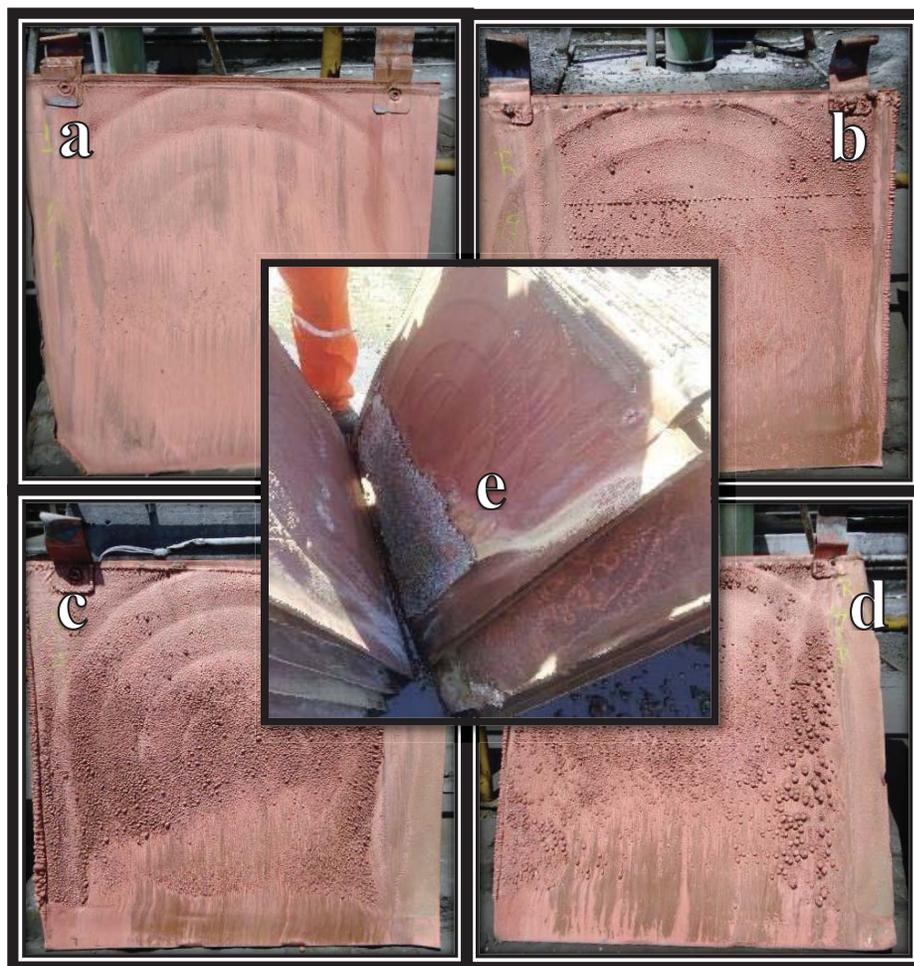
<b>ELEMENTO QUÍMICO</b>	<b>Estándar 1 [ppm]</b>	<b>Estándar 2 [ppm]</b>	<b>Estándar 3 [ppm]</b>
<b>Sb</b>	3,9	15	15
<b>As</b>	3,9	15	35
<b>S</b>	15	30	50
<b>Bi</b>	2	3	3
<b>Fe</b>	4,9	25	30
<b>Ag</b>	25	70	150
<b>Pb</b>	3,9	25	70
<b>Se</b>	2	10	10
<b>Te</b>	2	2	2

*Tabla 10: Clasificación química de los cátodos de EW*

La clasificación física se realiza de forma visual, donde se debe tener en cuenta el grado de nodulación, manchas, incrustación de esferas anti niebla, suciedad, separación de capas,

bordes redondeados, etc. La clasificación de calidad física y química se dividen en estándar 1, estándar 2, estándar 3 y off grade. Durante la clasificación física se separan los cátodos rechazados del resto. Dicho rechazo se debe principalmente debido a la formación de una doble capa de depósito, formando cavidades con una alta cantidad de impurezas.

En la Figura 15 se observa una selección de cátodos de las diferentes calidades físicas, las cuales se definen solamente por el grado de nodulación del cátodo con excepción del cátodo rechazado, ya que este se clasifica únicamente cuando hay partículas sólidas incrustadas en la cara del cátodo.



*Figura 15: Estándar 1(a), estándar 2(b), estándar 3(c), off grade(d) y rechazo(e)*

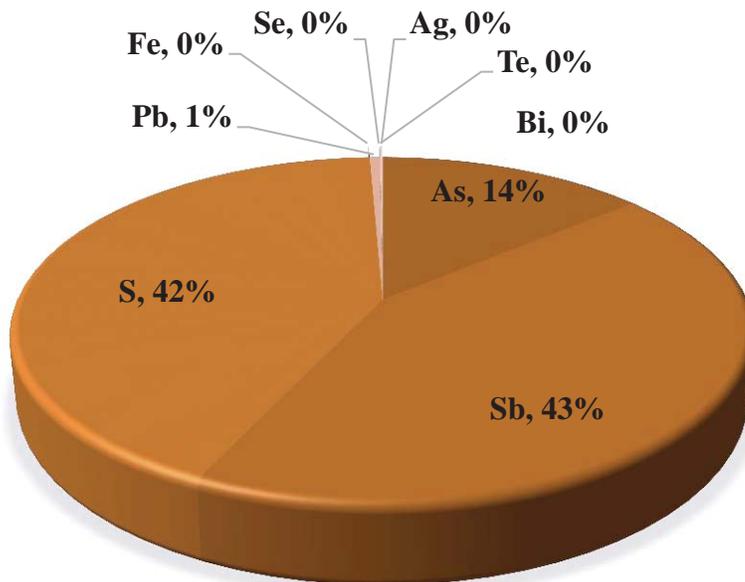
**CAPÍTULO V**  
**IMPUREZAS EN ELECTROWINNING**

### 5.1 IMPUREZAS EN EL CÁTODO

La clasificación química de los cátodos provenientes del proceso de electrowinning se realiza en base a los contenidos de ciertas impurezas según lo indica la Tabla 10.

Se realizó un análisis de los elementos que provocan una disminución de la calidad química en cada una de las diferentes clasificaciones de calidad durante el año 2014, con el objetivo de individualizar las impurezas que más están afectando la calidad química de los cátodos en el proceso de EW.

Para el caso de los cátodos clasificados como estándar 1 se observa en la Figura 16 los elementos que no permitieron alcanzar la clasificación química de grado A Codelco.



**Figura 16:** Elementos contaminantes de los cátodos EW clasificados como estándar 1

De la Figura 16 se puede mencionar que los cátodos estándar 1 están siendo contaminados principalmente por elementos como el azufre, antimonio y arsénico.

En el caso de los cátodos clasificados como estándar 2 se observa en la Figura 17 que los elementos que bajan la calidad química de estándar 1 a estándar 2 son el azufre, antimonio y el arsénico.

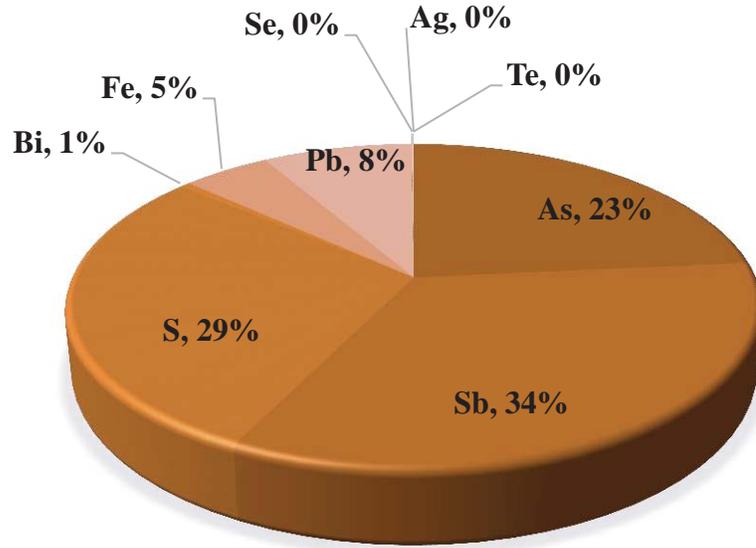


Figura 17: Elementos contaminantes de los cátodos EW clasificados como estándar 2

Según la Figura 18, la disminución de calidad estándar 2 a estándar 3 es generado principalmente por azufre y arsénico.

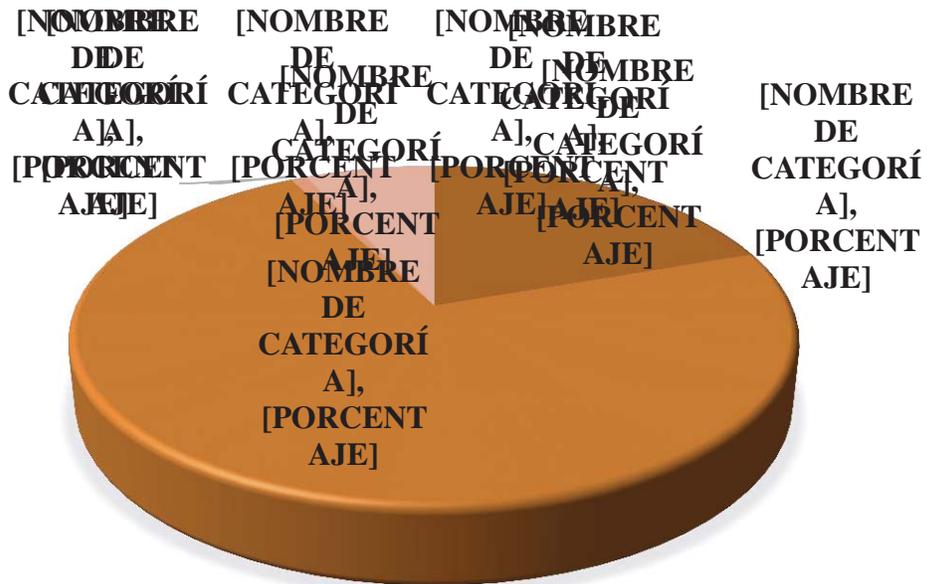
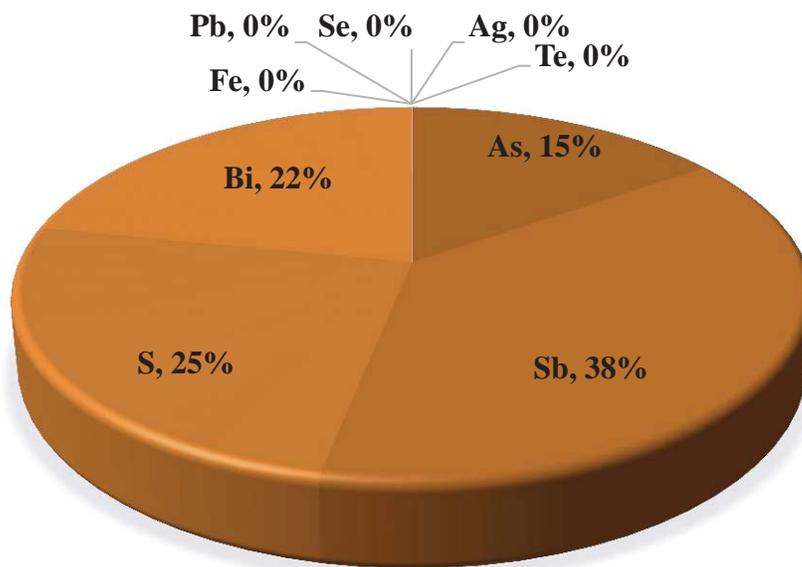


Figura 18: Elementos contaminantes de los cátodos EW clasificados como estándar 3

Para el caso de los cátodos clasificados como off grade, los principales elementos químicos que impidieron que se alcanzará la clasificación química de estándar 3 se pueden observar en la Figura 19.



*Figura 19: Elementos contaminantes de los cátodos EW clasificados como off grade*

Al ver las diferentes clasificaciones de calidad química y sus respectivos elementos contaminantes, se puede observar que destacan el azufre, antimonio, arsénico, bismuto y plomo principalmente. Esto quiere decir que las cantidades de estos cinco elementos están por sobre los límites en la mayoría de las distintas clasificaciones químicas.

## 5.2 MECANISMOS DE CONTAMINACIÓN

Las principales razones por las cuales existe contaminación del cátodo con elementos distintos al cobre son el atrapamiento de electrolito, la co-depositación y la inclusión de sólidos, por lo que es fundamental reconocer cada uno de estos mecanismos para posteriormente atribuirlo a cada una de las impurezas identificadas en el capítulo 5.1.

### 5.2.1 ATRAPAMIENTO DE ELECTROLITO

La contaminación por atrapamiento de electrolito se ve favorecida por superficies irregulares en el cátodo, sin embargo es poco probable que este fenómeno ocurra con frecuencia. Mediante la observación de la razón entre las impurezas contenidas en el cátodo y en el electrolito se puede inferir si este mecanismo de contaminación está ocurriendo.

En la Tabla 11 se puede observar los contenidos de arsénico, antimonio, azufre y bismuto en el cátodo y el electrolito durante el año 2014.

Elemento	Cátodo [ppm]	Electrolito [ppm]([g/l])	Razón (Cátodo/Electrolito)
As	7,3	8744 (10,493)	0,00083
Sb	7,6	414 (0,497)	0,01836
S	26	45742 (54,890)	0,00057
Bi	1,16	13 (0,015)	0,08923

**Tabla 11:** Razón contenido de impurezas cátodo/contenido de impurezas electrolito

Si el mecanismo de contaminación catódica fuera el atrapamiento del electrolito, la razón (Cátodo/Electrolito) en la Tabla 11 debiera ser similar para todas las impurezas.

Al analizar las razones de impurezas con respecto al antimonio como se observa en la Tabla 12, se concluye que el error es determinante para decir que este tipo de mecanismo de contaminación no es el que predomina dentro de este proceso.

En la tabla 12 se observa que la razón entre el contenido de arsénico y antimonio en el cátodo es 0,96, siendo 21,98 veces menos que en la razón obtenida según las cantidades de arsénico y antimonio en el electrolito, lo que representa un 95,5% de error [3].

Razón	Cátodo	Electrolito	Error
As/Sb	0,96	21,11	95,5%
S/Sb	3,42	110,44	96,9%
Bi/Sb	0,15	0,03	120,0%

Tabla 12: Razón impurezas en el cátodo y el electrolito con respecto al antimonio

### 5.2.2 CO-DEPOSITACIÓN

Cada elemento posee un potencial de oxidación/reducción que nos indica la facilidad que tiene el elemento para oxidarse/reducirse. Para que un elemento se deposite junto con el cobre debe tener un potencial de reducción mayor o relativamente cercano a él.

Como se puede observar en la Tabla 13, la plata tiene un potencial de óxido-reducción mucho mayor que el cobre, por lo que la plata se mantienen en estado de reducción. Para el caso del antimonio, arsénico y bismuto podría existir co-depositación cuando existen bajas concentraciones de cobre en el electrolito, esto se debe a que los potenciales de reducción son valores relativamente cercanos al del cobre, especialmente el bismuto que posee un potencial de reducción de 0,32 [V].

Semi reacción	Potencial estándar de reducción $E^0$ [V]
$Ag^+ + e^- \leftrightarrow Ag$	0,80
$Cu^{+2} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	0,34
$BiO^+ + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Bi + H_2O$	0,32
$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- \leftrightarrow As + 2H_2O$	0,25
$SbO^+ + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Sb + H_2O$	0,21

Tabla 13: Potenciales de reducción a condiciones estándar

### 5.2.3 INCLUSIÓN DE SÓLIDOS

Una gran cantidad de estudios señalan que el principal mecanismo de contaminación catódica se debe a los sólidos en suspensión, los cuales se encuentran en el electrolito y alcanzan la superficie del cátodo por arrastre mecánico [4].

La inclusión de partículas sólidas genera la formación de nódulos debido a que forman zonas de alta energía que favorecen el crecimiento cristalino en la superficie del cátodo, dependiendo del tamaño y la cantidad de partículas sólidas en los bordes del grano, estos causan inestabilidad en la capa de crecimiento, provocando una nucleación desorientada y finalmente la formación de un nódulo [5].

La formación de nódulos en el cátodo es algo muy frecuente en el proceso de electrowinning llevado a cabo por Codelco División Ventanas, estos pueden causar atrapamiento de electrolito y partículas sólidas como el sulfato de plomo, además, generan cortocircuitos al alcanzar la superficie del ánodo de plomo.

### **5.3 DETERMINACIÓN DE MECANISMOS DE CONTAMINACIÓN**

En el proceso de electrowinning llevado a cabo por Codelco Ventanas predominan impurezas como el arsénico, antimonio y bismuto, las cuales en una planta de electrowinning convencional no estarían presentes. Por este motivo es necesario definir los mecanismos de contaminación de dichas impurezas en una celda de descubrizado.

Para llevar a cabo la determinación de los mecanismos de contaminación para cada especie fue necesario realizar la medición del potencial catódico y anódico, además de establecer el pH de la operación, para finalmente observar, con la ayuda de diagramas de predominancia, la especie más estable en la interfase cátodo-electrolito. Los diagramas de predominancia fueron realizados mediante el software HSC 6.1 y la metodología para medir el potencial catódico esta detallada en el ANEXO F.

#### **5.3.1 MECANISMO DE CONTAMINACIÓN POR AZUFRE**

La contaminación catódica por azufre se determinó en el punto 5.2.1, el cual nos indica que no se debe a atrapamiento de electrolito, por lo que se establece que el exceso de azufre es debido a la presencia de residuos de electrolito que quedan atrapados en la superficie de cátodo. A pesar de que el proceso de lavado es el mismo para cátodos electrorrefinados y electroobtenidos, la gran diferencia de los contenidos de azufre se debe a que el cátodo electroobtenido posee una superficie mucho más porosa e irregular, por lo que el electrolito se adhiere a este.

#### **5.3.2 MECANISMO DE CONTAMINACIÓN POR ARSÉNICO**

Durante el proceso de disolución del ánodo, el arsénico pasa al electrolito en estado trivalente, siendo los compuestos predominantes a las condiciones de operación de Codelco Ventanas el  $\text{AsO}^+$  y su especie hidratada  $\text{HAsO}_2$  con aproximadamente un 60 y 40% [6].

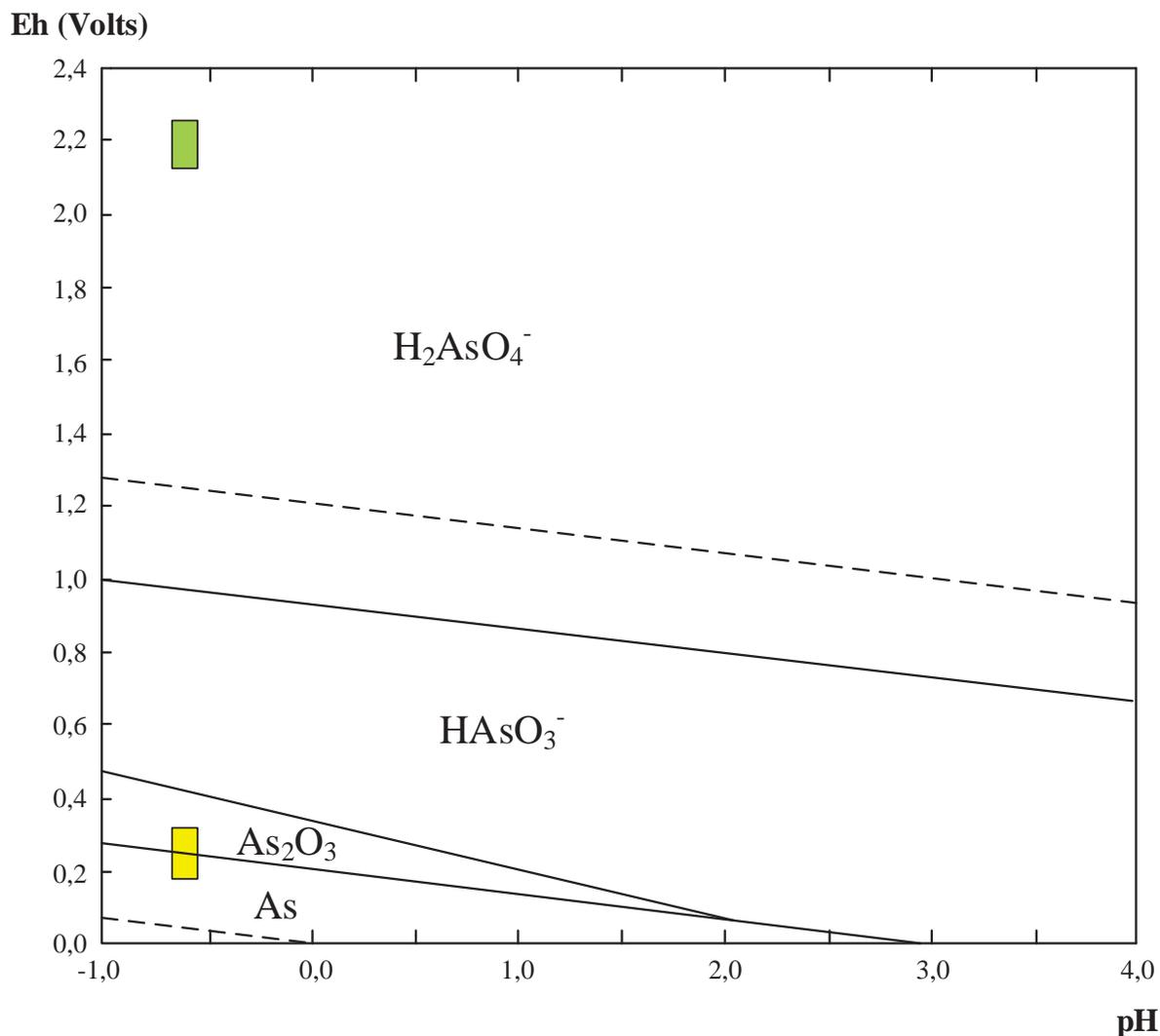
Para determinar el mecanismo de contaminación por arsénico es necesario analizar la estabilidad de este elemento a las condiciones de operación que se llevan a cabo en Codelco Ventanas mediante su diagrama de predominancia.

La Figura 20 representa el diagrama de predominancia del arsénico a 65°C sobre la superficie del ánodo y cátodo. Para esto fue necesario la medición del potencial anódico y catódico, los cuales alcanzan valores de  $2,202 \pm 0,042$ [V] y  $0,271 \pm 0,016$ [V] respectivamente. La zona delimitada en amarillo representa los rangos donde se mueven los valores de potencial catódico y pH durante la operación, y se puede ver que las especies que predominan a esas condiciones son el As metálico y el  $As_2O_3$ . Para el caso del arsénico metálico se puede observar que se alcanzan termodinámicamente las condiciones de potencial y pH para que el arsénico se reduzca a estado elemental, sin embargo el arsénico solo se co-depositaría si la concentración de cobre fuese menor a 20 [g/l] [7], lo que no ocurre en el proceso de electrowinning, donde el contenido de cobre varía entre 45 y 50 [g/l]. El otro compuesto estable en la superficie del cátodo es el  $As_2O_3$ , el cual es un sólido que podría adherirse a la superficie del cátodo formando una zona de nucleación y por ende la contaminación del cátodo.

La zona delimitada en verde representa los rangos donde se mueven los valores de potencial anódico y pH durante la operación. Se puede ver que la especie que predomina a esas condiciones es el  $H_2AsO_4^-$ , el cual es un compuesto que puede formar arseniatos de antimonio ( $SbAsO_4$ ) y arseniatos de bismuto ( $BiAsO_4$ ). Estas partículas sólidas tienden a decantar pero una fracción de ellas permanece en suspensión en todo el volumen del electrolito, contribuyendo a la aparición de nódulos en la superficie catódica [8].

De manera tentativa se podría mencionar que el mecanismo de contaminación por arsénico que es la inclusión de sólidos. Esto podría ser comprobado con métodos de análisis de fases cristalinas como DRX.

Es importante destacar que los diagramas de predominancia solo definen termodinámicamente las especies más estables pero no se sabe la cinética para la formación de dichas especies.



**Figura 20:** Diagrama de predominancia del arsénico a 65°C en la superficie de electrodos

### 5.3.3 MECANISMO DE CONTAMINACIÓN POR ANTIMONIO

Durante el proceso de electrorefinación el ánodo se disuelve y el antimonio pasa al electrolito en estado trivalente, siendo el compuesto predominante a las condiciones de operación el  $SbO^+$  con 91% [3].

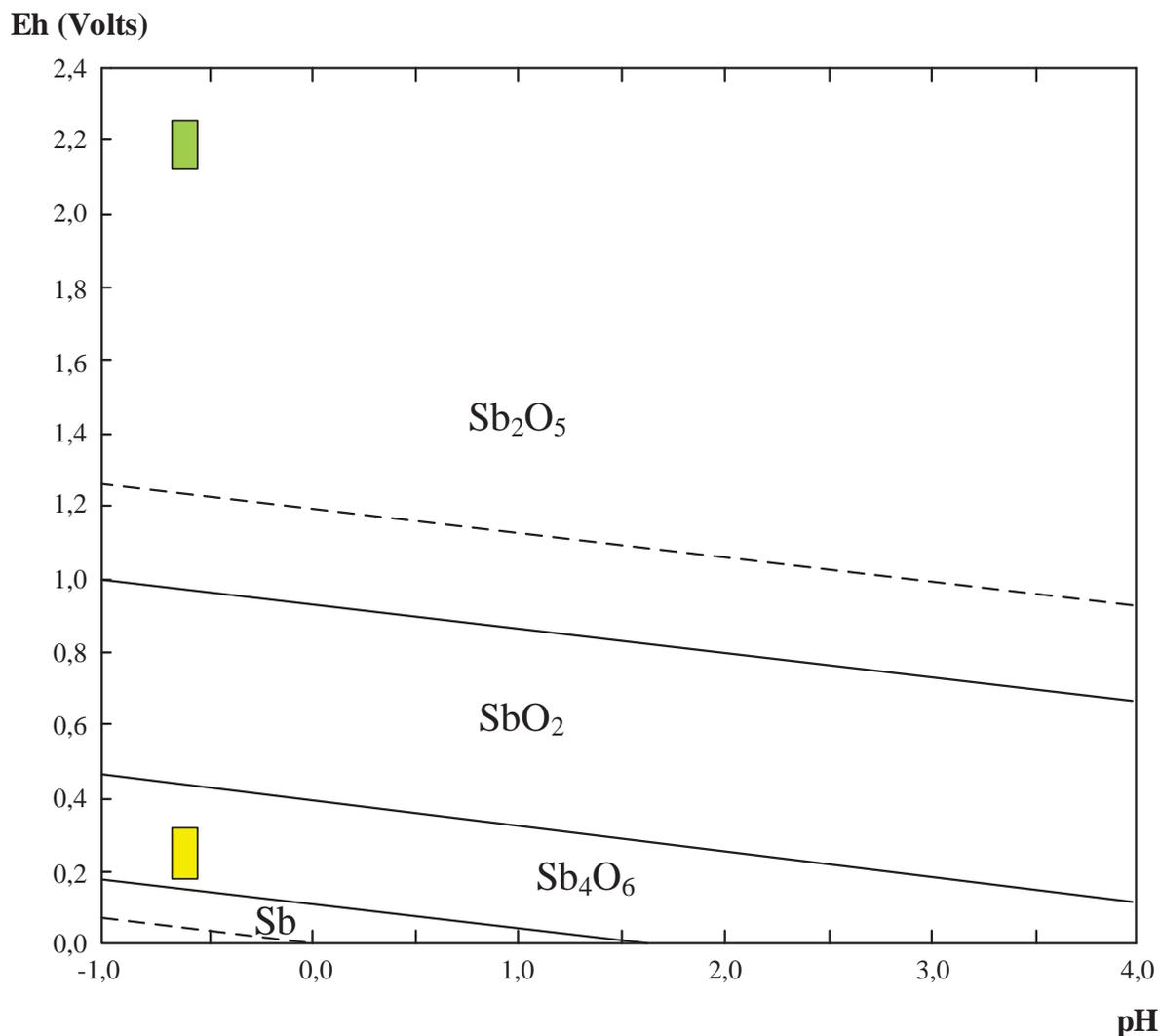
Para determinar el mecanismo de contaminación por antimonio es necesario analizar la estabilidad de este elemento a las condiciones de operación que se llevan a cabo en Codelco Ventanas mediante diagramas de predominancia.

La Figura 21 representa el diagrama de predominancia del antimonio a 65°C sobre la superficie del ánodo y cátodo. Para esto fue necesario la medición del potencial anódico y catódico, los cuales alcanzan valores de  $2,202 \pm 0,042[V]$  y  $0,271 \pm 0,016[V]$  respectivamente. La zona delimitada en amarillo representa los rangos donde se mueven los valores de potencial catódico y pH durante la operación. Se puede ver que la especie que predomina a esas condiciones es el  $Sb_4O_6$ , esto se debe a que el potencial de reducción del antimonio es menor que el del cobre y no alcanza a reducirse. El  $Sb_4O_6$  es un sólido, el cual podría adherirse a la superficie del cátodo produciendo la contaminación de este.

La zona delimitada en verde representa los rangos donde se mueven los valores de potencial anódico y pH durante la operación. Se puede observar que la especie que predomina a esas condiciones es el  $Sb_2O_5$ . En este compuesto el antimonio está presente como  $Sb(V)$ , el cual es el causante de la formación de complejos conocidos como sólidos livianos, los que son producidos por la baja solubilidad que posee  $Sb(V)$  en el electrolito. Estos sólidos poseen características de partículas finas amorfas de baja densidad específica (3,55) que por su estructura, son fácilmente arrastradas al cátodo, produciendo su contaminación durante el proceso de electrólisis [9].

El antimonio forma partículas sólidas, los cuales podrían ser arrastrados mecánicamente hasta producir la contaminación del cátodo, esto se debe a que estas partículas viajan aumentando la probabilidad de adherirse al cátodo y formar un punto de nucleación. Por este motivo se podría proponer que el mecanismo de contaminación por antimonio es la inclusión de sólidos, esto puede ser comprobado con métodos de análisis de fases cristalinas como DRX.

Es importante destacar que los diagramas de predominancia solo definen termodinámicamente las especies más estables, pero no se sabe la cinética para la formación de dichas especies.



*Figura 21: Diagrama de predominancia para el Antimonio a 65°C en la superficie de electrodos*

### 5.3.4 MECANISMO DE CONTAMINACIÓN POR BISMUTO

Durante el proceso de electrorefinación el ánodo se disuelve y el bismuto pasa al electrolito en estado trivalente, siendo los compuestos predominantes a las condiciones de operación el  $\text{BiO}^+$  y el  $\text{Bi(OH)}^{+2}$  con un 57 y 43% respectivamente [9].

Para determinar el mecanismo de contaminación por bismuto es necesario analizar la estabilidad de este elemento a las condiciones de operación mediante un diagrama de estabilidad.

La Figura 22 representa el diagrama de predominancia del bismuto a 65°C sobre la superficie del ánodo y cátodo. Para esto fue necesario la medición del potencial anódico y catódico, los cuales alcanzan valores de  $2,202 \pm 0,042$ [V] y  $0,271 \pm 0,016$ [V] respectivamente. La zona delimitada en amarillo representa los rangos donde se mueven los valores de potencial catódico y pH durante la operación. Observando esta zona se puede ver que la especie que predomina a estas condiciones es el bismuto metálico, esto indicaría que termodinámicamente se tienen las condiciones de potencial y pH para que el bismuto se reduzca a estado elemental, sin embargo el bismuto solo se co-depositaría si la concentración de cobre fuese menor a 20 [g/l] [7], lo que no ocurre en el proceso de electrowinning, donde el contenido de cobre varía entre 45 y 50 [g/l].

La zona delimitada en verde representa los rangos donde se mueven los valores de potencial anódico y pH durante la operación. Se puede ver que la especie que predomina a esas condiciones es el  $\text{Bi}^{+3}$ . Esta especie posee el mismo estado de oxidación en la superficie del ánodo como en el seno del electrolito, por lo que no provocaría ninguna alteración de lo que se ha planteado anteriormente.

Se podría proponer que el mecanismo de contaminación por bismuto es la inclusión de sólidos, debido a la formación de complejos como el arseniato de bismuto ( $\text{BiAsO}_4$ ), esto puede ser comprobado con métodos de análisis de fases cristalinas como DRX.

Es importante destacar que los diagramas de predominancia solo definen termodinámicamente las especies más estables, pero no se sabe la cinética para la formación de dichas especies.

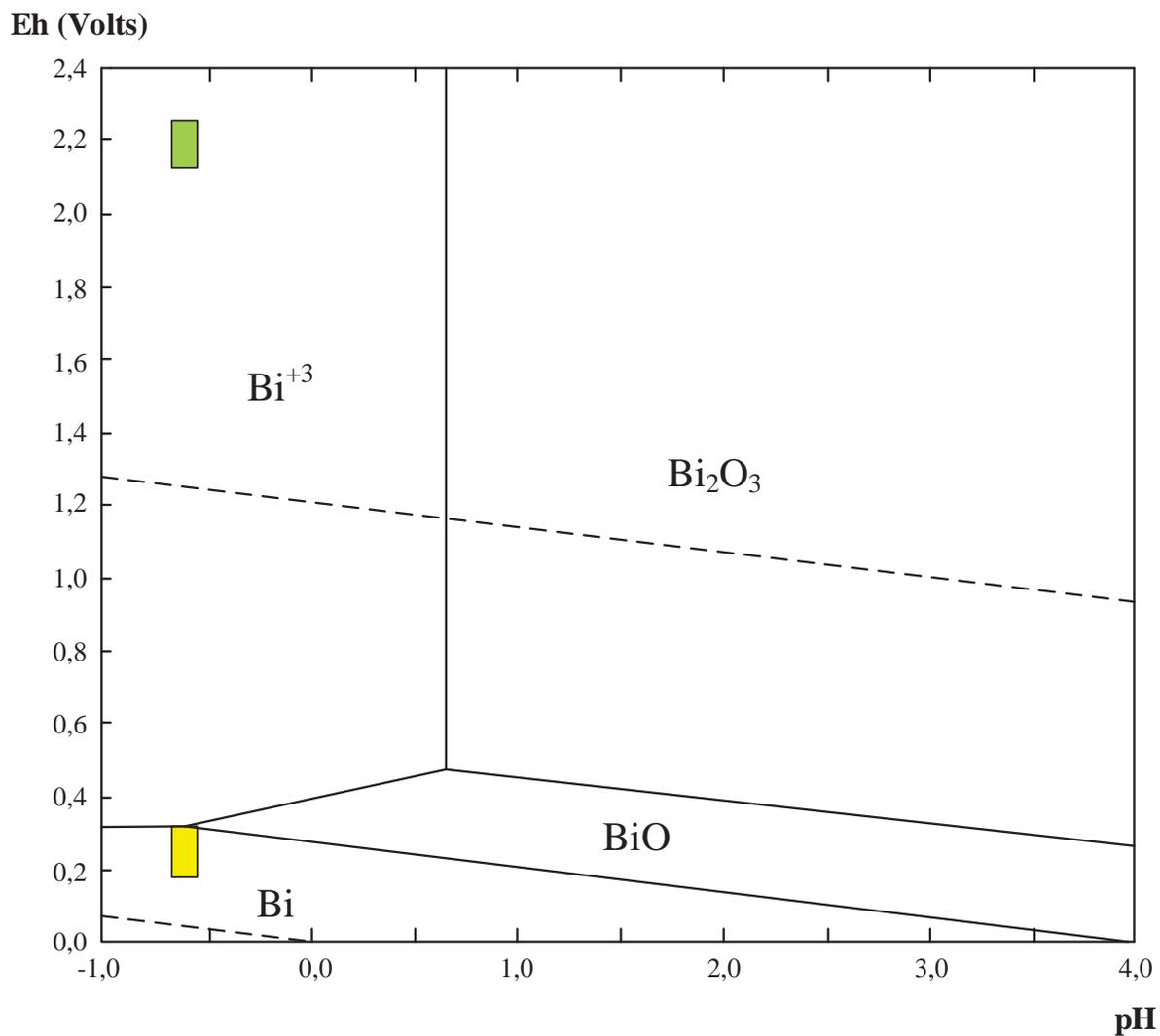


Figura 22: Diagrama de predominancia del Bismuto a 65°C en la superficie de electrodos

## 5.4 IMPUREZAS EN EL ELECTROLITO

La concentración en el electrolito de impurezas como el antimonio, arsénico y bismuto son sumamente importantes, ya que estas especies fueron identificadas como las que están influyendo directamente en la calidad química de los cátodos. Por este motivo estas variables deben ser analizadas, para determinar cómo influye el aumento de la concentración de estas especies en la calidad química.

### 5.4.1 CONCENTRACIÓN DE ARSÉNICO EN EL ELECTROLITO

La concentración de arsénico en el electrolito depende únicamente de los contenidos de arsénico de los ánodos que estén siendo cargados en cada circuito de la refinería electrolítica.

El circuito de HM es el que posee una mayor concentración de arsénico debido a que en este se cargan ánodos ventanas, y estos poseen una cantidad de arsénico mayor a las 1400 [ppm]. En cambio en el circuito 3 se cargan ánodos HVL, los cuales poseen una cantidad de arsénico de aproximadamente 717 [ppm]. Finalmente en el circuito 5 y 6 se cargan solo ánodos teniente, los cuales tienen un contenido de arsénico de 729 [ppm].

En la Tabla 14 se puede observar que se relaciona directamente la concentración de arsénico en el electrolito con el tipo de ánodos cargados en los diferentes circuitos.

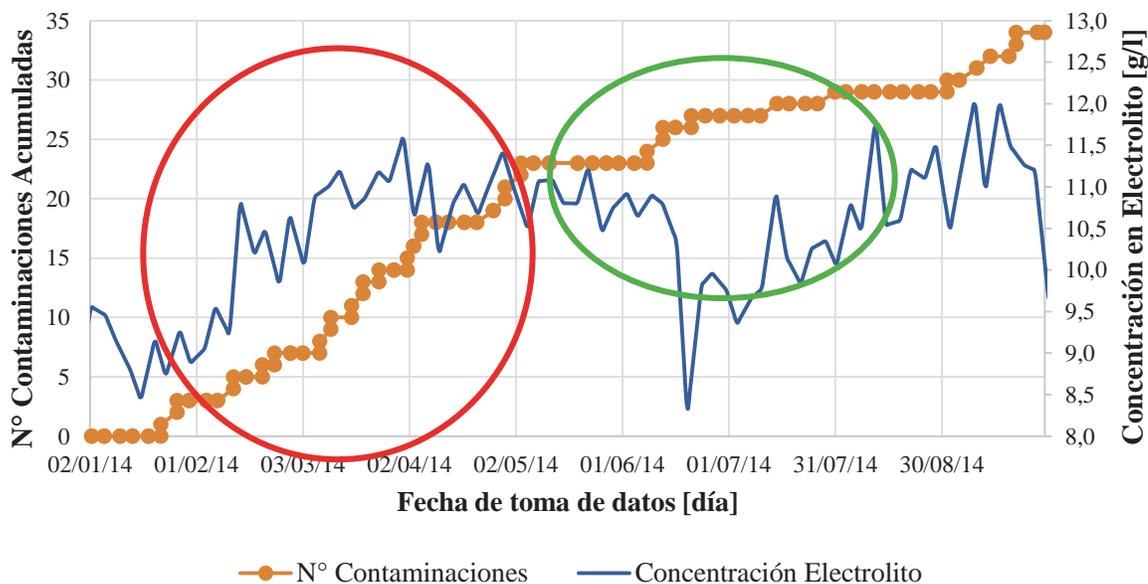
Circuito	As [g/l]
HM	11,745
3	10,142
5	10,323
6	10,362
49 A	10,438

*Tabla 14: Concentraciones de arsénico en los diferentes circuitos*

El grupo 49 A es alimentado con electrolito proveniente de todos los circuitos. El flujo proveniente de cada circuito depende de la concentración de cobre, cuando esta aumenta hasta cierto límite es necesario aumentar la cantidad de electrolito enviado a descobrización, por lo que para este grupo los ánodos que son cargados en las celdas comerciales no tienen gran influencia del contenido de arsénico en el electrolito.

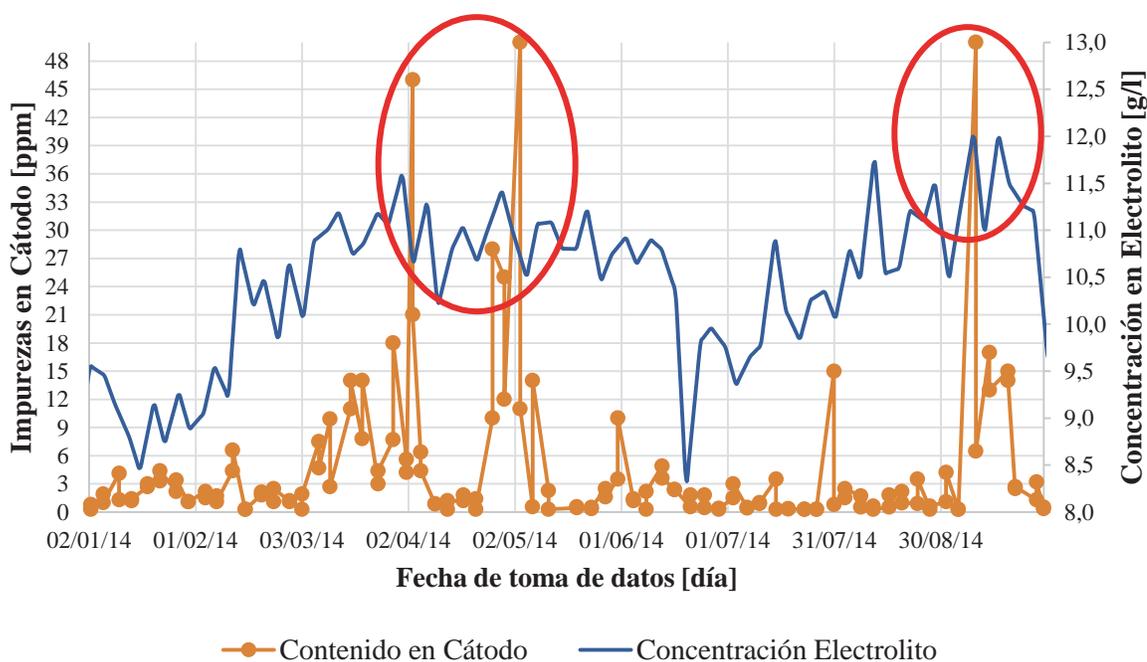
Mediante las Figuras 23 y 24 se puede observar que la concentración de arsénico cambia a lo largo del tiempo, esto se debe principalmente a descartes de electrolito que se realizan diariamente en la refinería de Ventanas. La finalidad de las purgas es mantener controladas las impurezas solubles como el arsénico, ya que en el proceso de electrorefinación esta variable tiende a aumentar debido a la disolución electroquímica desde los ánodos.

La Figura 23 muestra la influencia que tiene la concentración de arsénico en el electrolito del circuito 6 de la refinería electrolítica en la contaminación catódica de las cubas de electrowinning 25 y 26 del grupo 41. En la gráfica se puede observar que a medida que aumenta la concentración del arsénico se produce un mayor número de contaminaciones acumuladas, esto se observa en la zona delimitada en rojo. En cambio en la zona delimitada en verde, se ve que al descender la concentración de esta impureza en el electrolito se mantienen relativamente constantes el número de contaminaciones acumuladas. Finalmente se puede mencionar que el número de contaminaciones sigue la misma tendencia que la concentración de arsénico en el electrolito, esto se debe a que al tener una mayor concentración de arsénico en el electrolito, existe una mayor probabilidad de que este llegue a contaminar el cátodo.



**Figura 23:** Influencia de la concentración de arsénico en la contaminación catódica por arsénico

La Figura 24 muestra la influencia que tiene la concentración de arsénico en el electrolito del circuito 6 de la refinería electrolítica en la cantidad de arsénico de los cátodos de las cubas de electrowinning 25 y 26 del grupo 41. Mediante la gráfica se observa que a medida que aumenta la concentración del arsénico se produce un aumento en la cantidad de arsénico de los cátodos de EW, esto puede ser analizado claramente al observar las zonas delimitadas en rojo, ya que para ambos casos, los valores sobre 45 [ppm] de arsénico en los cátodos es alcanzado en un periodo en donde la concentración de arsénico alcanza su valor máximo en el periodo analizado. Al disminuir la concentración de esta impureza en el electrolito bajo 10 [g/l] el contenido de arsénico desciende a valores en torno a las 4 [ppm].



**Figura 24:** Influencia de la concentración de arsénico en el contenido de arsénico en los cátodos

Este comportamiento del arsénico se debe a que al existir una mayor cantidad de esta impureza en el electrolito es más probable que reaccione en la superficie del cátodo generando sólidos que pueden quedar adheridos. También es más probable que se formen arseniatos que pudieran quedar parcialmente suspendidos hasta alcanzar la superficie del cátodo.

Se puede observar el mismo comportamiento del arsénico en otros circuitos en el ANEXO A.

5.4.2 CONCENTRACIÓN DE ANTIMONIO EN EL ELECTROLITO

La concentración de antimonio en el electrolito depende únicamente de los contenidos de antimonio en los ánodos que estén siendo cargados en cada circuito de la refinería electrolítica.

El circuito de HM es el que posee una mayor concentración de antimonio debido a que en él se cargan ánodos Ventanas, y estos poseen una cantidad de antimonio de 244 [ppm]. A pesar de que los ánodos Ventanas no son los que poseen la mayor cantidad de esta impureza, el circuito de HM siempre tiende a tener una mayor cantidad de impurezas disueltas ya que este circuito generalmente opera cerrado, es decir no se mezcla con electrolito del resto de la refinería. En el circuito 3 se cargan ánodos HVL los cuales poseen la mayor cantidad de antimonio, este valor alcanza 255 [ppm]. Finalmente en el circuito 5 y 6 se cargan solo ánodos teniente, los cuales tienen un contenido de antimonio de 140 [ppm].

En la Tabla 15 se puede observar que se relaciona directamente la concentración de antimonio en el electrolito con el tipo de ánodos cargados en los diferentes circuitos y además la manera en que se opera cada circuito.

Circuito	Sb [g/l]
HM	0,521
3	0,488
5	0,486
6	0,483
49 A	0,485

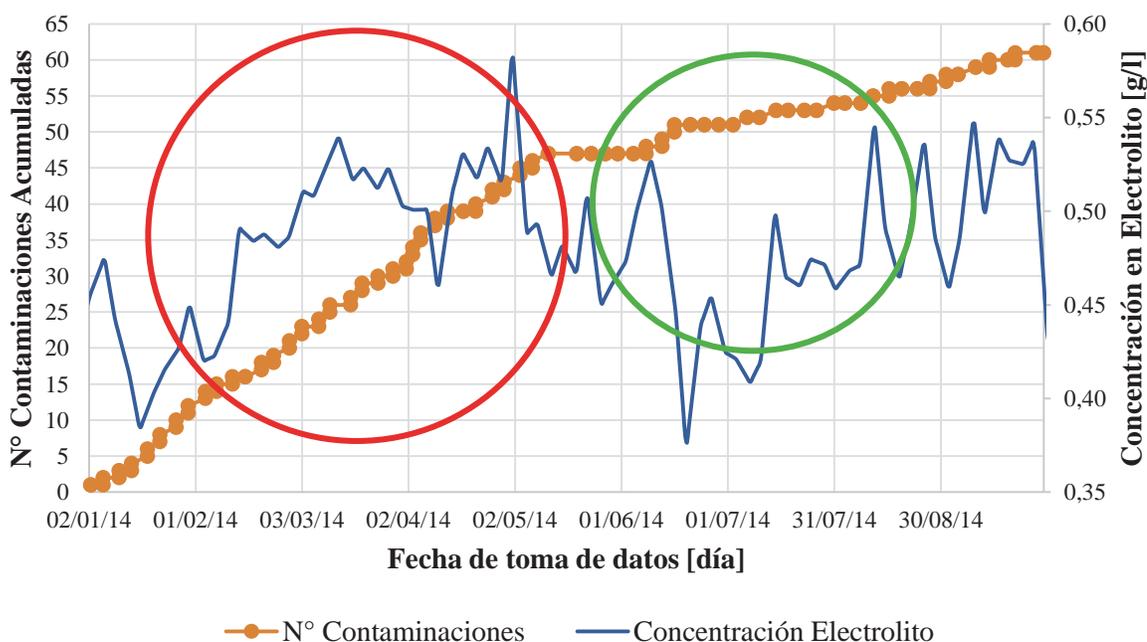
*Tabla 15: Concentraciones de antimonio en los diferentes circuitos*

El grupo 49 A es alimentado con electrolito proveniente de todos los circuitos. El flujo proveniente de cada circuito depende de la concentración de cobre, cuando esta aumenta hasta cierto límite es necesario aumentar la cantidad de electrolito enviado a descubrición, por lo que para este grupo los ánodos que son cargados en las celdas comerciales no tienen gran influencia del contenido de antimonio en el electrolito.

Mediante las Figuras 25 y 26 se puede observar que la concentración de antimonio cambia a lo largo del tiempo, esto se debe principalmente a descartes de electrolito que se realizan

diariamente en la refinería de Ventanas. La finalidad de las purgas es mantener controladas las impurezas solubles como el antimonio, ya que en el proceso de electrorefinación esta variable tiende a aumentar debido a la disolución electroquímica desde los ánodos.

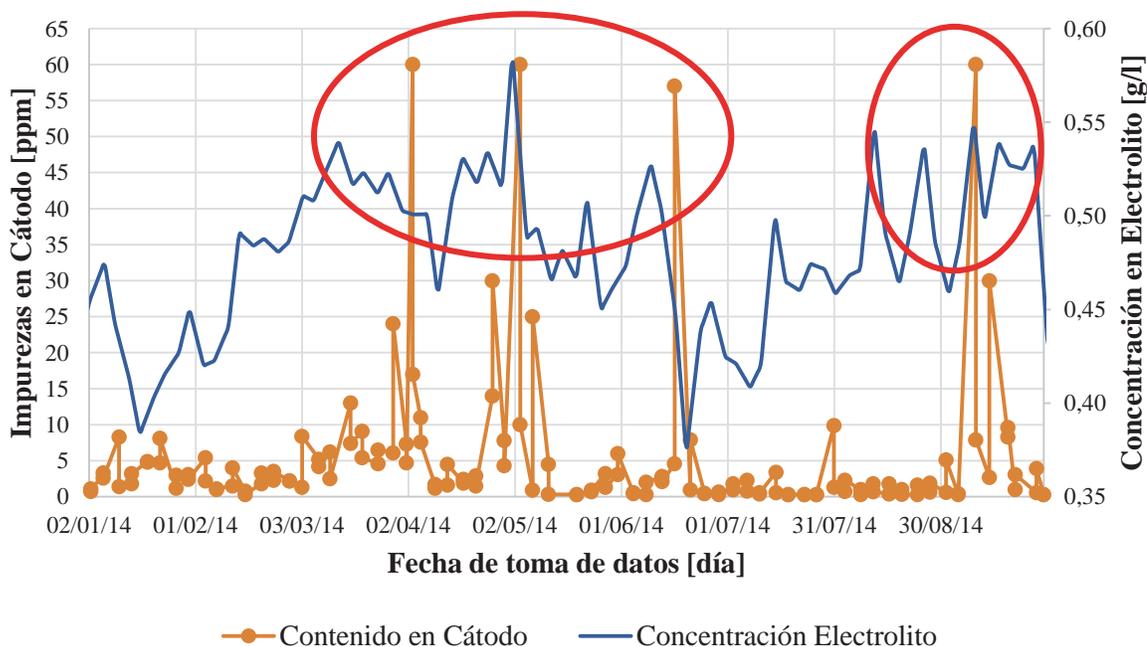
La Figura 25 muestra la influencia que tiene la concentración de antimonio en el electrolito del circuito 6 en la contaminación catódica de las cubas de electrowinning 25 y 26 del grupo 41. En la gráfica se puede observar que a medida que aumenta la concentración de antimonio se produce un aumento del número de contaminaciones acumuladas, este comportamiento está delimitado por una circunferencia roja. En cambio en la zona verde se observa que la concentración no tiende a aumentar, obteniendo un número mucho menor de contaminaciones acumuladas por antimonio. Finalmente se puede mencionar que el número de contaminaciones acumuladas sigue la misma tendencia que la concentración de antimonio en el electrolito. Esto se debe a que al tener una mayor concentración de antimonio en el electrolito, existe una mayor probabilidad de que este llegue a contaminar el cátodo.



**Figura 25:** Influencia de la concentración de antimonio en la contaminación catódica por antimonio

La Figura 26 muestra la influencia que tiene la concentración de arsénico en el electrolito del circuito 6 en la cantidad de arsénico de los cátodos de las cubas de electrowinning 25 y 26 del grupo 41. Mediante la gráfica se observa que a medida que aumenta la concentración del

antimonio se produce un aumento en la cantidad de antimonio de los cátodos de EW, esto puede ser analizado claramente al observar las zonas delimitadas en rojo. Para ambos casos los valores sobre 55 [ppm] de antimonio en los cátodos es alcanzado en un periodo en donde la concentración de antimonio alcanza su valor máximo en el periodo analizado. Al disminuir la concentración de esta impureza en el electrolito bajo 0,5 [g/l] el contenido de antimonio desciende a valores en torno a las 5 [ppm].



**Figura 26:** Influencia de la concentración de antimonio en el contenido de antimonio en los cátodos

Este comportamiento del antimonio se debe a que al existir una mayor cantidad de esta impureza en el electrolito es más probable que reaccione en la superficie del cátodo generando sólidos que pueden quedar adheridos. Pero también aumenta la probabilidad de que el antimonio se oxide en la superficie del ánodo a Sb(V), el cual genera sólidos livianos que tienen la posibilidad de alcanzar fácilmente la superficie del cátodo ya que quedan en suspensión y no decantan. Además una concentración mayor a 0,5 [g/l] de antimonio en el electrolito favorece a la formación de estos sólidos livianos [10].

Se observa el mismo comportamiento del antimonio en otros circuitos en el ANEXO B.

5.4.3 CONCENTRACIÓN DE BISMUTO EN EL ELECTROLITO

La concentración de bismuto en el electrolito depende únicamente de los contenidos de bismuto en los ánodos que estén siendo cargados en cada circuito de la refinería electrolítica.

El circuito de HM es el que posee una mayor concentración de bismuto debido a que en este se cargan ánodos ventanas, los cuales poseen una cantidad de bismuto de 8 [ppm]. Además se puede ver en la Tabla 16 que la concentración de bismuto en el circuito HM es prácticamente el doble que en el resto de los circuitos, esto se debe principalmente a la operación en circuito cerrado en HM, lo que concentra las impurezas. En cambio en el circuito 3 se cargan ánodos HVL los cuales poseen una cantidad de bismuto de 7 [ppm]. Finalmente en el circuito 5 y 6 se cargan solo ánodos teniente, los cuales tienen un contenido de bismuto de 6 [ppm].

En la Tabla 16 se puede observar que se relaciona directamente la concentración de bismuto en el electrolito con el tipo de ánodos cargados en los diferentes circuitos.

<b>Circuito</b>	<b>Bi [mg/l]</b>
<b>HM</b>	26,639
<b>3</b>	15,915
<b>5</b>	14,984
<b>6</b>	15,345
<b>49 A</b>	15,126

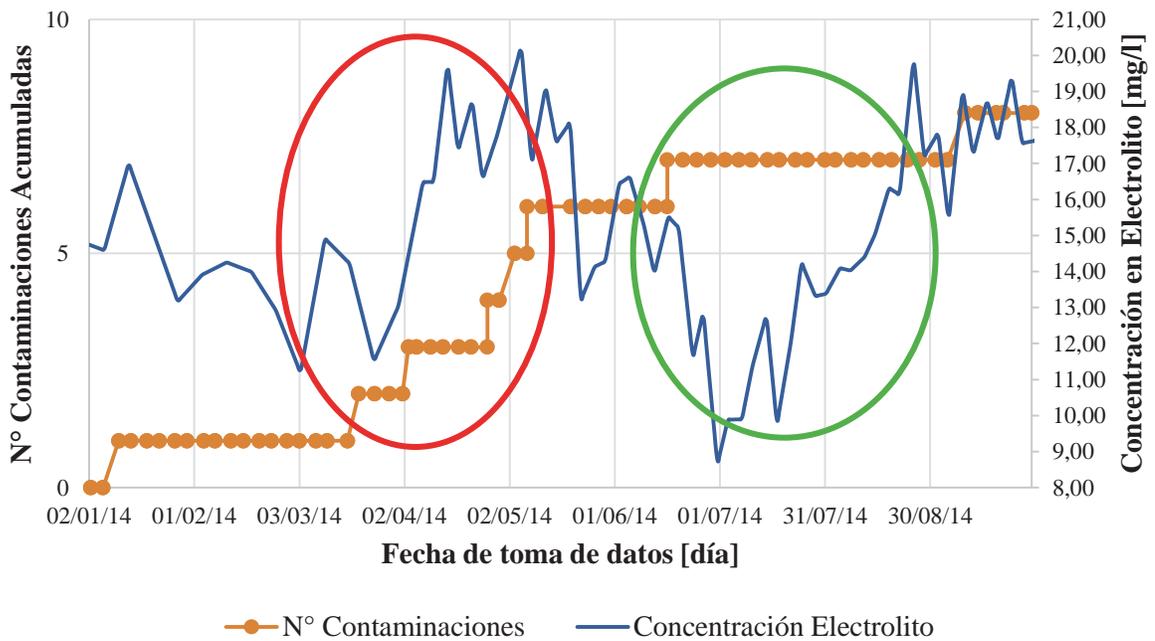
*Tabla 16: Concentraciones de bismuto en los diferentes circuitos*

El grupo 49 A es alimentado con electrolito proveniente de todos los circuitos. El flujo proveniente de cada circuito depende de la concentración de cobre en cada circuito, cuando esta aumenta hasta cierto límite es necesario aumentar la cantidad de electrolito enviado a al grupo 49 A, por lo que para este grupo los ánodos que son cargados en las celdas comerciales no tienen gran influencia del contenido de bismuto en el electrolito.

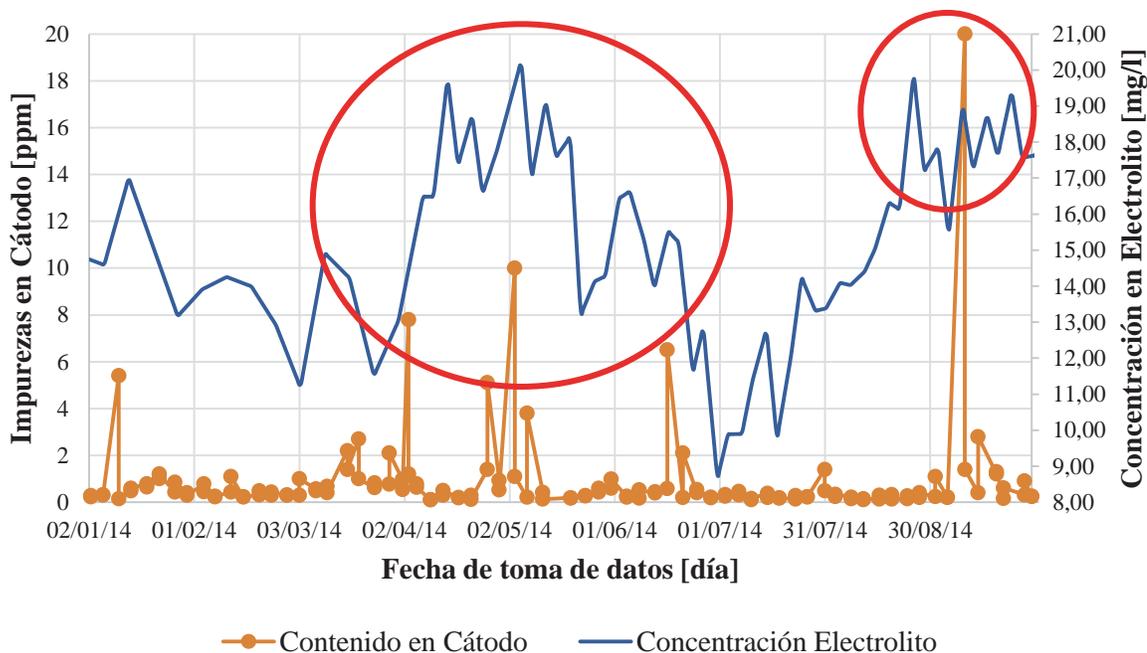
Mediante las Figuras 27 y 28 se puede observar que la concentración de bismuto cambia a lo largo del tiempo, esto se debe principalmente a descartes de electrolito que se realizan diariamente en la refinería de Ventanas. La finalidad de las purgas es mantener controladas las impurezas solubles como el bismuto, ya que en el proceso de electrorefinación esta variable tiende a aumentar debido a la disolución electroquímica desde los ánodos.

La Figura 27 muestra la influencia que tiene la concentración de bismuto en el electrolito del circuito 6 en la contaminación catódica de las cubas de electrowinning 25 y 26 del grupo 41.

En la gráfica se puede observar que a medida que aumenta la concentración de bismuto se produce un aumento del número de contaminaciones acumuladas. Este comportamiento está delimitado por una circunferencia roja. En cambio en la zona verde se observa que la concentración se mantiene en valores bajo los 16 [mg/l], obteniendo un número mucho menor de contaminaciones acumuladas por bismuto. Finalmente se puede mencionar que el número de contaminaciones acumuladas sigue la misma tendencia que la concentración de bismuto en el electrolito. Esto se debe a que al tener una mayor concentración de bismuto en el electrolito, existe una mayor probabilidad de que este llegue a contaminar el cátodo.



concentración de antimonio alcanza su valor máximo en el periodo analizado. Al disminuir la concentración de esta impureza en el electrolito bajo 15 [mg/l] el contenido de bismuto desciende a valores en torno a 1 [ppm].



**Figura 28:** Influencia de la concentración de bismuto en el contenido de bismuto en los cátodos

Este comportamiento del bismuto se debe a que al existir una mayor cantidad de esta impureza en el electrolito es más probable que reaccione para formar complejos como los arseniatos de bismuto ( $\text{BiAsO}_4$ ), el cual tiende a decantar pero una fracción queda suspendida pudiendo alcanzar la superficie del cátodo, produciendo la contaminación catódica.

Se puede observar el mismo comportamiento del bismuto en otros circuitos en el ANEXO C.

**CAPÍTULO VI**  
**COMPORTAMIENTO DE VARIABLES**  
**OPERACIONALES**

**6.1 DETERMINACIÓN DE VARIABLES A ANALIZAR**

Para determinar las variables operacionales que serán analizadas se tomaron en cuenta dos aspectos. El primero es que sea una variable que se pueda manipular, para observar su comportamiento con respecto a la calidad catódica y el rechazo. El segundo aspecto es que exista una diferencia de esta variable en celdas de EW convencionales y las celdas de descubrizado que operan en la refinera de Ventanas.

El flujo electrolito de alimentación a las celdas no se consideró como variable a estudiar, ya que restringir el flujo puede influir en las celdas de ER, ya que se envía electrolito en función de la concentración de cobre en el proceso de ER. Para el caso contrario, aumentar el flujo de electrolito no es posible, ya que se cuenta con una bomba que funciona a su máxima capacidad. Por estos motivos el flujo de alimentación no se considera una variable a analizar.

Otra variable que se descartó de manera inmediata es poder emplear otros aditivos usados en plantas de EW convencionales, ya que estos pueden alterar el funcionamiento de las celdas ER. Esto se debe a que el rebose de las celdas EW va directamente a las celdas de ER.

Se decidió analizar el comportamiento de los cortocircuitos debido a que en estas celdas no se detectan, incluso estos permanecen a lo largo de todo el ciclo catódico por lo que influyen negativamente al proceso.

Otra variable seleccionada son las frecuentes desconexiones del rectificador que alimenta a las celdas de EW, esta situación es algo que jamás ocurre en una planta de EW convencional, ya que cuentan con rectificadores de emergencia, los cuales abastecen de energía eléctrica en caso de que el rectificador principal no cumpla su función.

También se optó por observar el comportamiento de la densidad de corriente, aprovechando que esta variable tuvo fuertes variaciones en el periodo de septiembre de 2014 a enero de 2015 debido a la puesta en marcha del nuevo rectificador.

Finalmente por los motivos mencionados anteriormente se decidió analizar los cortocircuitos, la densidad de corriente y las desconexiones del rectificador.

## **6.2 CORTOCIRCUITOS**

Los cortocircuitos son producidos cuando existe contacto entre el cátodo y el ánodo. Este contacto se puede producir debido a que los electrodos no son completamente paralelos entre sí o a zonas con depósitos preferenciales en la superficie del cátodo, estas aumentarían su tamaño hasta realizar contacto con la superficie del ánodo, lo que aumenta la corriente aproximadamente un 250% en estos electrodos debido una menor resistencia al paso de la corriente en ese punto.

Los cortocircuitos son dañinos para un correcto funcionamiento de la planta, debido a que la sobre corriente hace elevar la temperatura de los electrodos, dañando su estructura física por deformaciones y favoreciendo la corrosión de los ánodos [11].

Además, los cortocircuitos causan una mala distribución de corriente en los electrodos vecinos, lo que causa que el proceso de depositación sea más lento.

La eficiencia de corriente se ve afectada al existir cortocircuitos, ya que la energía consumida no es usada para la depositación de cobre, esta se pierde forma de calor.

Actualmente en el proceso de electrowinning no se realiza inspección de cortocircuitos, por lo que estas celdas se caracterizan por tener una eficiencia de corrientes que alcanza valores en torno al 60%.

### **6.2.1 DETERMINACIÓN DE CORTOCIRCUITOS**

Para determinar la existencia de cortocircuitos dentro de una celda de electrowinning se empleó una cámara termográfica, con la cual se pueden observar las diferencias de temperatura de los electrodos, estableciendo que los cátodos que poseen una temperatura mayor a 90°C se encuentran cortocircuitados.

A estas temperaturas el ánodo sufre una gran deformación física ya que este material tiene un punto de fusión relativamente bajo (327,5°C), además que altas temperaturas tienden a favorecer la descomposición de la capa protectora de óxido de plomo.

Como se puede observar en la Figura 29, el cátodo cortocircuitado posee una temperatura mucho mayor al resto de los cátodos presentes en la celda electrolítica. Mediante esta información se distinguen la existencia de un cortocircuito.

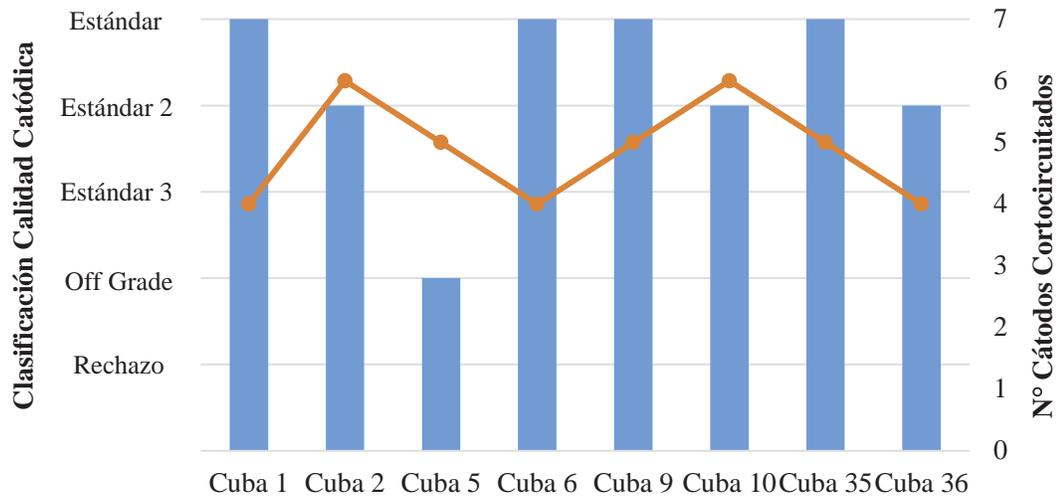


*Figura 29: Cortocircuito observado con una cámara termográfica*

## 6.2.2 INFLUENCIA DE CORTOCIRCUITOS EN LA CALIDAD CATÓDICA

La generación de cortocircuitos se debe principalmente al acercamiento entre los cátodos y ánodos, debido a no ser paralelos entre ellos.

Como se analizó anteriormente en el Capítulo V las principales causas por las cuales se produce la contaminación catódica y por ende una baja calidad química son las impurezas presentes en el electrolito, específicamente la concentración de estas, por lo se determina que los cortocircuitos no influyen sobre la calidad química del cátodo. La Figura 30 nos indica la cantidad de cátodos cortocircuitados por cuba y la respectiva calidad química. Mediante esta información se puede observar que no existe una tendencia clara, ya que al existir más cortocircuitos en una celda electrolítica no implica que esta tenga una menor calidad química.



**Figura 30:** Influencia del N° cortocircuitos en la calidad química de los cátodos EW

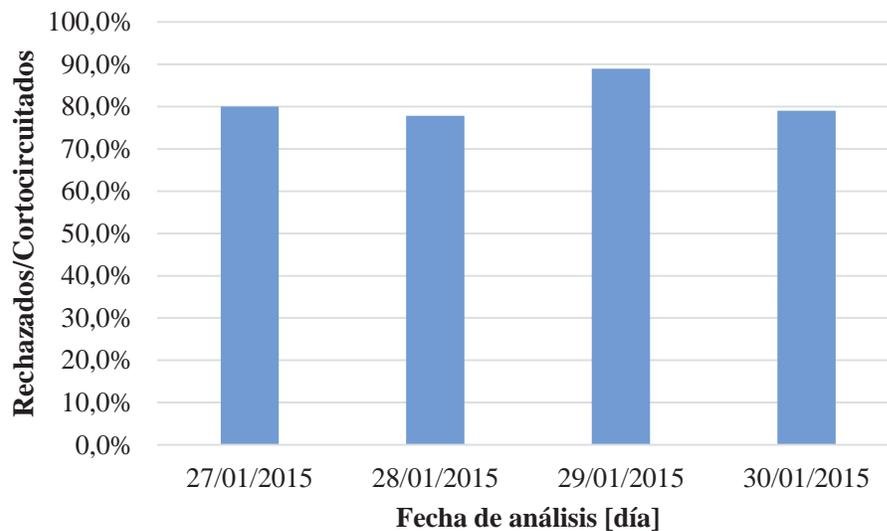
### 6.2.3 INFLUENCIA DE CORTOCIRCUITOS EN EL RECHAZO CATÓDICO

Al momento de identificar un cátodo cortocircuitado se realizó el seguimiento de este, con la finalidad de observar su calidad física para determinar si efectivamente este cátodo debía ser rechazado. En la Figura 31 se observa un cátodo cortocircuitado que fue levantado para verificar su calidad física.



**Figura 31:** Cátodo cortocircuitado

Mediante este análisis se determinó que los cátodos cortocircuitados tienen una directa relación con el rechazo catódico. En la Figura 32 se puede observar que al tener un cátodo con cortocircuito, la probabilidad de que este cátodo sea rechazado aumenta considerablemente, alcanzando valores entre 78 y 89% durante los días de seguimiento de todas las celdas cosechadas. Esto quiere decir que de 10 cátodos cortocircuitados, 8 serán rechazados.



*Figura 32: Relación entre rechazo catódico y la presencia de cortocircuitos*

6.3 DENSIDAD DE CORRIENTE

Durante el mes de septiembre del año 2014 se realizó la puesta en marcha del rectificador que abastecería de corriente a todo el grupo 49. A partir de este periodo la densidad de corriente se comenzó a aumentar alcanzando valores cercanos a 350 [A/m<sup>2</sup>].

6.3.1 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE EN CALIDAD CATÓDICA

En la Figura 33 se puede observar la influencia de la densidad de corriente sobre la calidad catódica. Las curvas de color verde y naranja representan las densidades de corriente entregadas por el antiguo y nuevo rectificador del grupo 49 respectivamente. Aproximadamente a finales de septiembre de 2014 comienza la puesta en marcha del rectificador nuevo (curva naranja), dejando fuera de servicio al rectificador antiguo (curva verde). A final del 2014 se puede apreciar una oscilación de la densidad de corriente generada por esta situación.

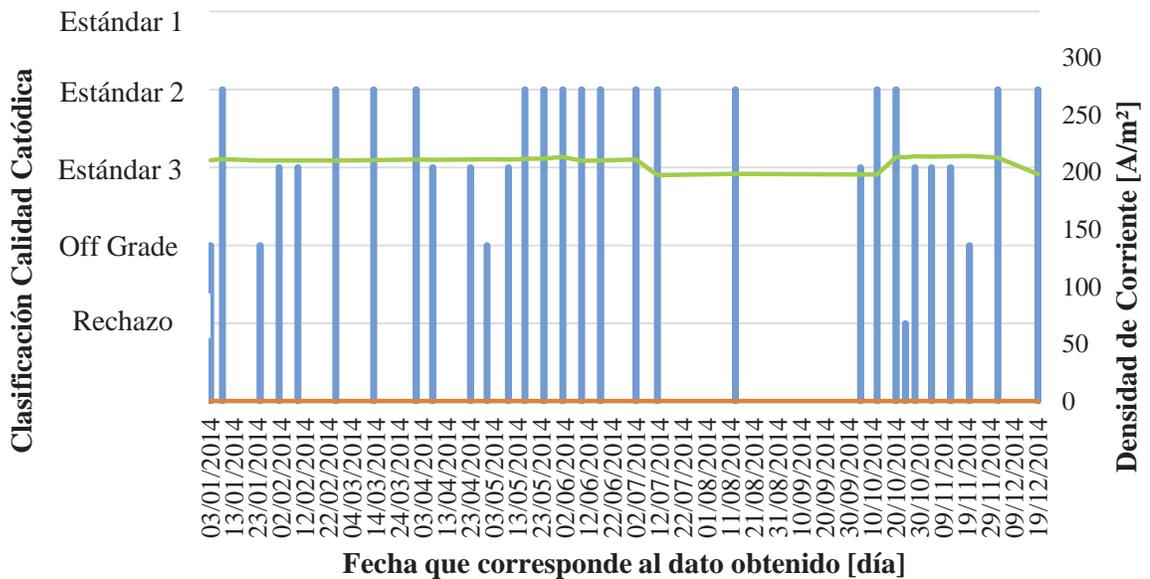


Figura 33: Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C38G49

Mediante la Figura 33 se puede observar que al existir variaciones de la densidad de corriente no se aprecia una tendencia clara, ya que al realizar el análisis de la primera mitad del año el rectificador operaba con una densidad de corriente mucho más estable y se puede ver que la

calidad catódica varía de una cosecha a otra sin mantener relación con la densidad de corriente. Este comportamiento se puede observar para otras celdas en el ANEXO D.

6.3.2 INFLUENCIA DE LA DENSIDAD DE CORRIENTE EN RECHAZO CATÓDICO

La Figura 34 nos indica la influencia de la densidad de corriente sobre el rechazo catódico, en la cual se observa que al aumentar la densidad de corriente en el último periodo del año analizado se produce un aumento en el rechazo catódico, además, la cosecha demarcada con rojo representa un 100% de rechazo.

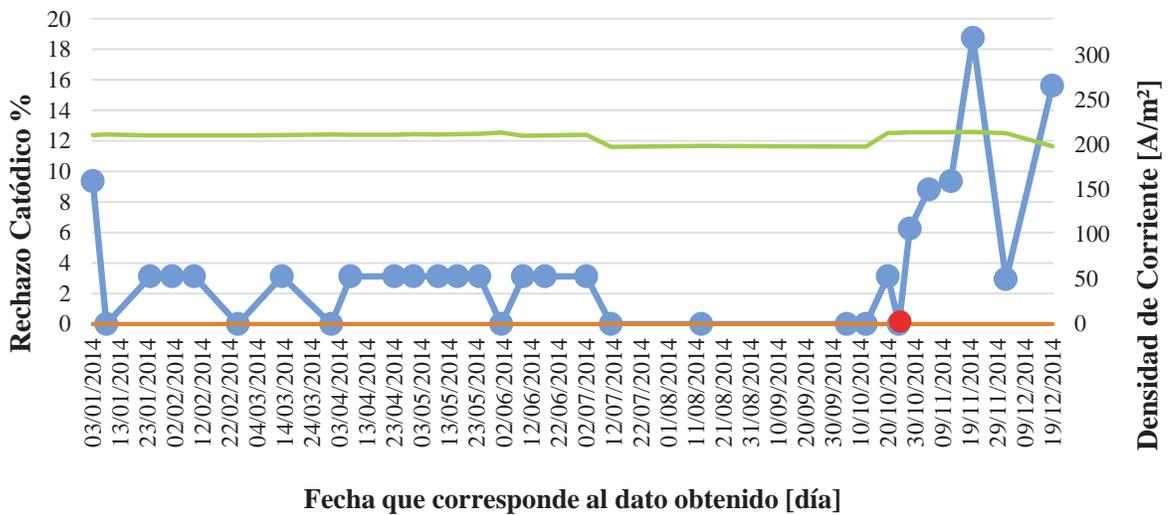


Figura 34: Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C38G49

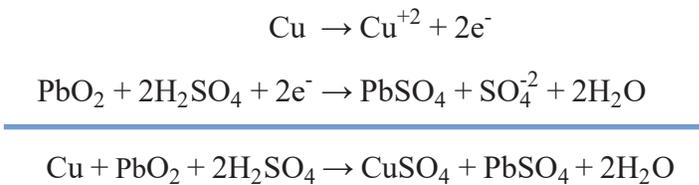
Esta directa relación entre la densidad de corriente y el rechazo catódico se debe principalmente a que en las celdas de electrowinning no se realiza inspección de cortocircuitos, por lo que al generarse una zona con deposito preferencial esta crece de manera descontrolada hasta tocar el ánodo. A partir de ese momento se produce atrapamiento de partículas sólidas que se desprenden del ánodo alcanzando la superficie del cátodo, esta situación va en aumento hasta que el cátodo y el ánodo quedan conectados, produciendo cátodos que deben ser reprocesados. Al operar con una densidad de corriente mayor se favorece el atrapamiento de sólidos, ya que la masa depositada es directamente proporcional a la corriente empleada en un cierto intervalo de tiempo.

Este comportamiento se puede observar para otras celdas en el ANEXO E.

**6.4 DESCONEXIONES DEL RECTIFICADOR**

En las plantas de electrowinning convencionales se cuenta con generadores de respaldo que funcionan en caso de cualquier corte generalizado de energía eléctrica, de esta manera se mantienen los ánodos polarizados positivamente con un potencial anódico de aproximadamente de 1,7 [V/ENH].

Cuando existe un corte total de energía eléctrica la capa de dióxido de plomo es destruida por el efecto del ataque químico del ácido sulfúrico contenido en el electrolito, según las siguientes reacciones químicas [12].



En presencia de un corte de energía eléctrica se produce la disolución del cátodo de cobre y la descomposición de la capa protectora de dióxido de plomo, generando sulfato de plomo el cual se conoce como laminilla de plomo. Esta situación favorece la contaminación catódica además de disminuir la vida útil del ánodo [13].

En la actualidad las celdas de electrowinning son desconectadas diariamente al momento de realizar la cosecha de cátodos, manteniendo al grupo sin energía eléctrica y por ende produciendo laminilla de plomo por la degradación del ánodo.

Cuando se realiza la renovación de cátodos del grupo 49 B se desconecta el grupo 49 completo por un periodo aproximado de 2 horas, pero durante la renovación del 49 A, el grupo 49 B es aislado, por lo que no existe prácticamente tiempo de desconexión para este grupo. En cambio el corte de energía eléctrica afecta directamente a las celdas de electrowinning ubicadas dentro del 49 A, las cuales están sin energía eléctrica por un periodo no menor a 10 horas.

6.4.1 INFLUENCIA DEL N° DE DESCONEXIONES EN EL RECHAZO CATÓDICO

Hasta el mes de septiembre de 2014 los grupos 49 B y 49 A operaban cada uno con un rectificador, por lo que las desconexiones para realizar las cosechas de cátodos eran completamente independientes un grupo del otro. Cuando se implementó el rectificador que opera actualmente se unieron los circuitos eléctricos, por lo que al desconectar se produciría el corte de la energía eléctrica para ambos grupos.

Según la Figura 35 se puede observar que a final del año 2014 al aumentar el número de desconexiones mensuales por sobre 40, el rechazo catódico alcanza valores en torno al 10% en el grupo 49 B.

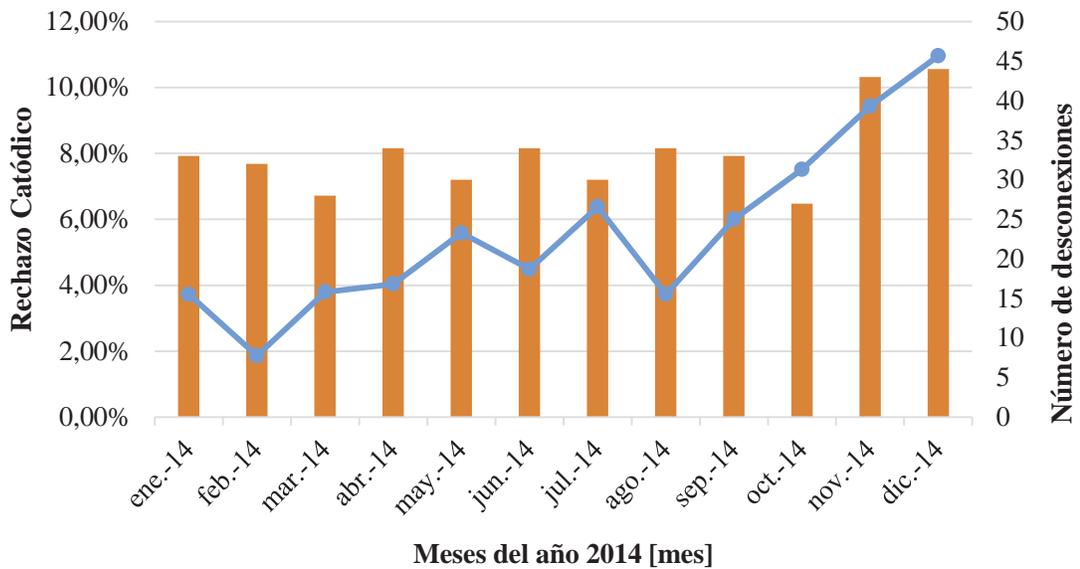


Figura 35: Influencia del número de desconexiones en el rechazo catódico, grupo 49 B

En la Figura 36 se nota claramente que el aumento de las desconexiones en más del triple en noviembre y diciembre con respecto a los meses anteriores, produce un aumento del rechazo catódico por sobre el 10%.

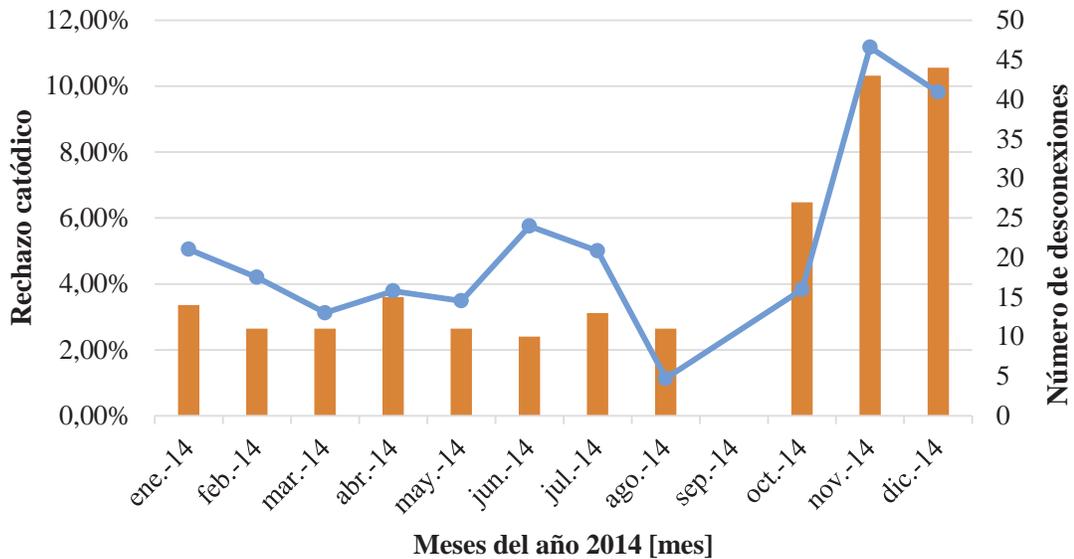


Figura 36: Influencia del número de desconexiones en el rechazo catódico, grupo 49 A

La directa influencia que existe entre el número de desconexiones y el rechazo catódico se debe a que mientras haya un mayor número de desconexiones, la generación de laminilla de plomo también será mayor, lo que aumentará la probabilidad de contaminar físicamente al cátodo en presencia de un cortocircuito.

#### 6.4.2 EVOLUCIÓN DE POTENCIAL ANÓDICO Y CATÓDICO AL DESCONECTAR

Al desconectar la fuente de energía eléctrica a las celdas electrolíticas, se forma la llamada laminilla de plomo. Este compuesto se vuelve estable a potenciales anódicos iguales o menores que 1,52 [V], por lo que dicho potencial debiera mantenerse por sobre este valor para evitar la generación de dicho elemento [13].

En la Figura 37 se puede observar la evolución de los potenciales anódico y catódico en una celda de EW. Inmediatamente después del corte energético se observa una brusca caída del potencial anódico desde valores superiores a 2 [V] hasta 1,6 [V], para posteriormente ir disminuyendo de manera menos pronunciada hasta que aproximadamente 40 minutos después

del corte eléctrico se alcanza un potencial anódico en el cual la especie predominante es la laminilla de plomo.

Después de la desconexión del rectificador el potencial catódico tiende a 0,34 [V], pero durante el tiempo analizado dicho potencial nunca supera este valor límite, por lo que se podría deducir que aún hay cobre depositándose sobre la superficie del cátodo.

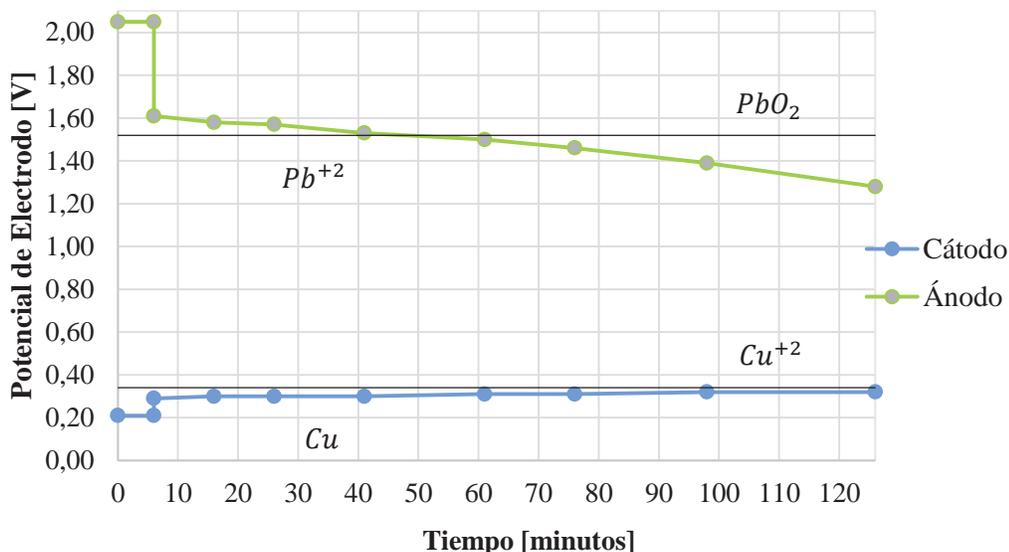


Figura 37: Evolución de potencial anódico y catódico al desconectar, grupo 49 B

Para el caso de la Figura 38 se observa la evolución de los potenciales anódico y catódico en una celda de EW del grupo 49 A al desconectar la fuente de energía eléctrica.

Inmediatamente después del corte energético se observa una brusca caída del potencial anódico desde un valor menor a 2 [V] hasta alcanzar los 1,57 [V], para posteriormente ir disminuyendo hasta aproximadamente 10 minutos después del corte eléctrico se alcanza el potencial al cual la especie predominante es la laminilla de plomo.

El potencial catódico aumenta rápidamente después de la desconexión, tendiendo a 0,34 [V]. Después de 30 minutos de desconexión el potencial catódico alcanza los 0,34 [V], lo que nos indica que se comienza a disolver el cátodo.

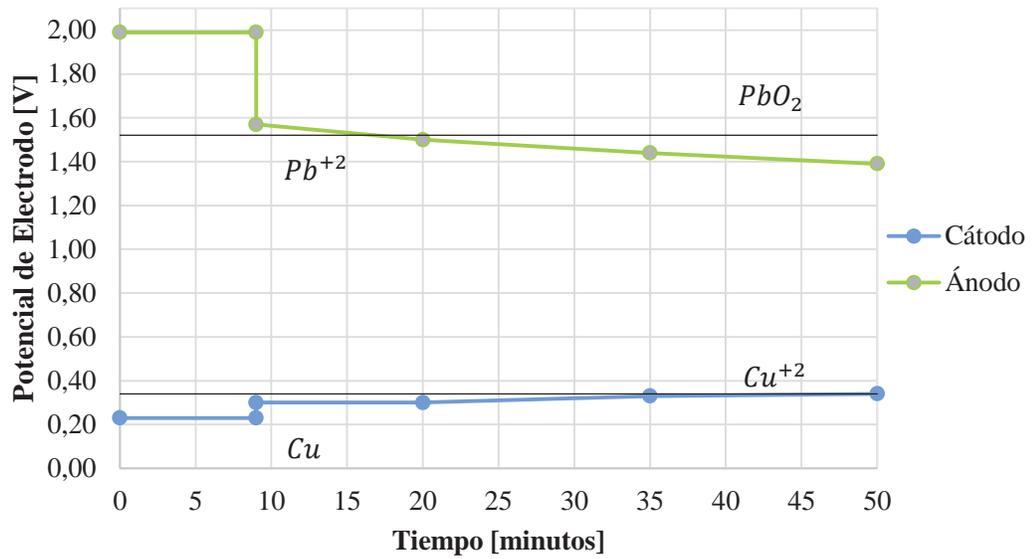


Figura 38: Evolución de potencial anódico y catódico al desconectar, grupo 49 A

Si realizamos una comparación de la velocidad con la que evolucionan los potenciales anódicos y catódicos de grupo 49 A y B, se observa claramente que el grupo 49 A tiene una mayor velocidad de evolución de los potenciales, esto se debe a que este grupo tiene un menor tiempo de carga, esto quiere decir que es dejado sin fuente de energía eléctrica de manera más recurrente y por tiempos más prolongados que el grupo 49 B [14].

**CAPÍTULO VII**  
**PRUEBAS EXPERIMENTALES**

**7.1 DETERMINACIÓN DE PRUEBAS EXPERIMENTALES**

Para determinar las pruebas experimentales que se llevaran a cabo es necesario basarse en los resultados obtenidos en los Capítulos V y VI.

Sin duda una de las impurezas más importantes en los cátodos EW es el azufre, el cual se encuentra en la superficie del cátodo debido a un deficiente lavado de las muestras. Por este motivo es necesario determinar si es posible disminuir el contenido de azufre mediante la aplicación de un lavado químico para las muestras. Es importante destacar que al momento de empaquetar los cátodos EW a todos se les realiza lavado químico, por lo tanto estas muestras lavadas químicamente representarían fielmente lo que se está comercializando.

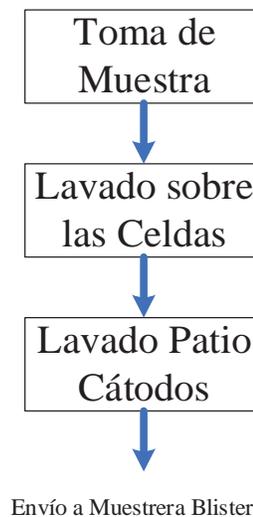
Otro factor importante en el proceso de EW son los cortocircuitos, debido al gran impacto que estos generan en la calidad de los electrodos y en la eficiencia de corriente, además, es importante destacar que estos se generan principalmente por acercamiento de electrodos, por este motivo se hace indispensable mantener el espaciamiento entre electrodos. Esto se realizará mediante la instalación de separadores anódicos, los cuales se evaluarán de acuerdo a la eficiencia de corriente y calidad catódica obtenida. Dicha decisión es tomada, ya que a las celdas de EW no se les realiza inspección de cortocircuitos por motivos de seguridad.

Finalmente el procedimiento operacional de cosecha de cátodos no es el adecuado, ya que éste provoca la disminución de la vida útil de los ánodos de plomo ya que al desconectar la fuente de energía eléctrica éstos se corroen a una mayor velocidad, además se disminuye la eficiencia de tiempo y por ende la producción. Por este motivo se hace necesario modificar el procedimiento operacional de cosecha de cátodos, en el cual se realizará la renovación de cátodos sin desconectar el rectificador. Para esto es necesario evaluar la producción y la vida útil de los ánodos de plomo con el procedimiento actual y el que se plantea en este trabajo.

## 7.2 LAVADO ESPECIAL PARA MUESTRAS

Actualmente el azufre es la impureza que se presenta en una mayor cantidad de ocasiones, causando una gran disminución de la calidad química de los cátodos provenientes del proceso de electrowinning, esto se debe principalmente a que el procedimiento de lavado de muestras no está siendo el adecuado, ni se está realizando de manera oportuna.

Mediante la Figura 39 se puede observar el procedimiento de lavado que son sometidas las muestras.



*Figura 39: Esquema del lavado de muestras*

El principal problema que se identifica es que el lavado sobre las celdas es deficiente y en muchas ocasiones no se realiza. Esto sumado a que las muestras no son enviadas inmediatamente al patio para ser lavadas correctamente, por lo que en ese punto el sulfato contenido ya está seco y adherido al cátodo, por lo que es más difícil removerlo.

7.2.1 PRUEBA LAVADO QUÍMICO

Debido a que a los cátodos de electrowinning se les realiza un lavado químico antes de ser comercializados se decidió aplicar este mismo lavado a las muestras. Después de la perforación de las muestras se seleccionaron las que poseían contaminación por azufre, aplicándole lavado químico para muestrear nuevamente. De esta manera realizar un análisis de la influencia que tiene el lavado químico sobre el contenido de impurezas en el cátodo.

El lavado químico consiste en sumergir los cátodos en una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con una concentración que va entre los valores de 5 a 9 [g/l] durante un tiempo estimado por la expertiz del operador. Posteriormente es enjuagado con agua a aproximadamente a 70°C.

7.2.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES

En la Figura 40 se puede observar claramente que al someter una muestra a lavado químico el contenido de azufre disminuye un 75,9%. Para este caso la aplicación del lavado químico permitió subir desde la calidad off grade hasta estándar 2.

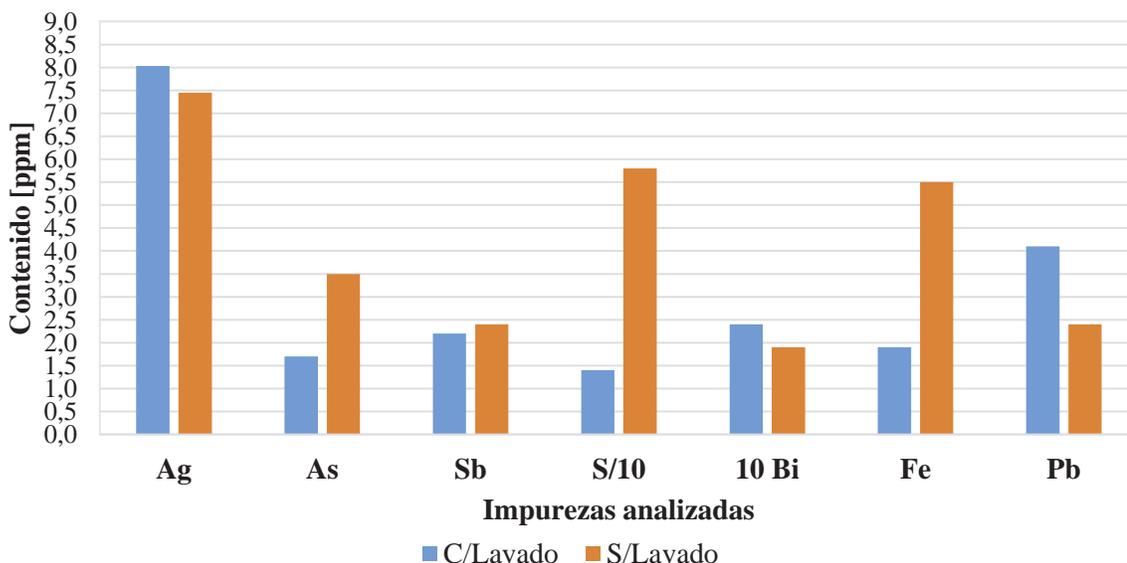
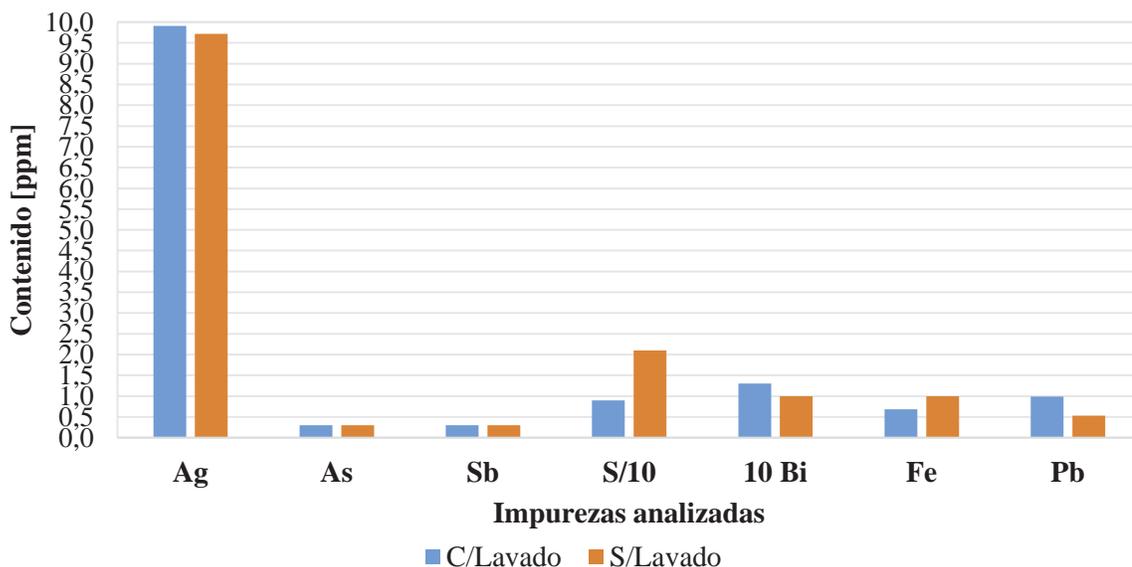


Figura 40: Influencia del lavado químico G49 C10

En la Figura 41 se puede observar claramente que al someter una muestra a lavado químico el contenido de azufre disminuye un 57,1%. Para este caso la aplicación del lavado químico permitió subir desde la estándar 2 hasta grado A.



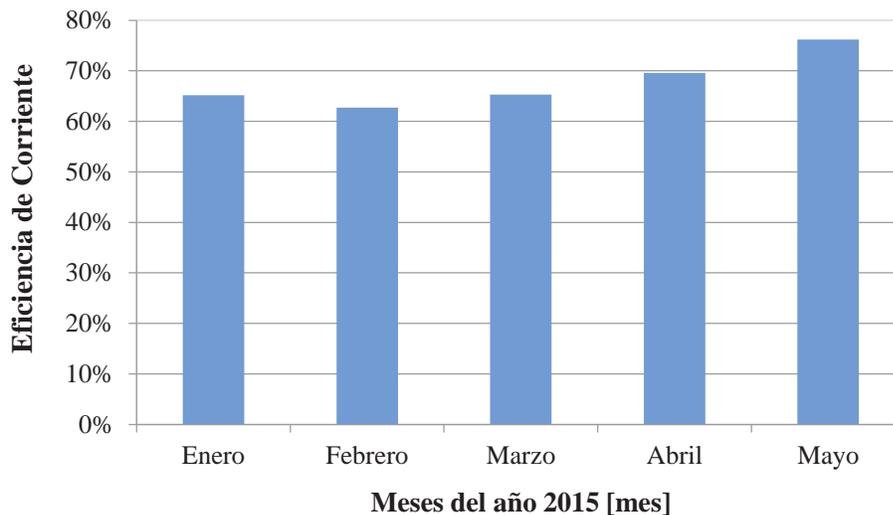
*Figura 41: Influencia del lavado químico G49 C15*

En ambos casos analizados se puede observar una variación del contenido de las impurezas en el cátodo con lavado químico y sin lavado químico. Esta diferencia en los resultados se debe al error del muestreo, ya que ambas muestras no son tomadas en el mismo punto exacto por lo que las cantidades de algunas impurezas pueden variar levemente, además el lavado químico también remueve impurezas que quedaron en la superficie del cátodo al secarse el electrolito.

### 7.3 SEPARADORES ANÓDICOS

Las celdas de EW en el grupo 49 no se les realiza inspección de cortocircuitos, por lo que estas poseen una eficiencia de corriente mucho menor que las celdas de ER, a las cuales si se les realiza dicha inspección. La principal causa de la baja eficiencia de corriente es la formación de cortocircuitos, los cuales se mantienen durante todo el ciclo catódico, esto provoca un gran deterioro del ánodo de plomo debido a las altas temperaturas que alcanza el cátodo.

En la Figura 42 se observa la eficiencia de corriente del grupo 49 B, la cual alcanza valores entre 62 y 70% en los meses de enero a abril, pero en el mes de mayo aumenta alcanzando un valor cercano al 76%. Esto se debe principalmente a que en el mes de abril se comenzaron las limpiezas de celdas, las cuales tenían grandes cantidades de partículas sólidas en su interior. Dichas partículas aumentaban la posibilidad de hacer puentes eléctricos favoreciendo el paso de la energía eléctrica a través de cortocircuitos. Al limpiar la celda se eliminan estos conductos de energía eléctrica permitiendo el aumento de la eficiencia de corriente.

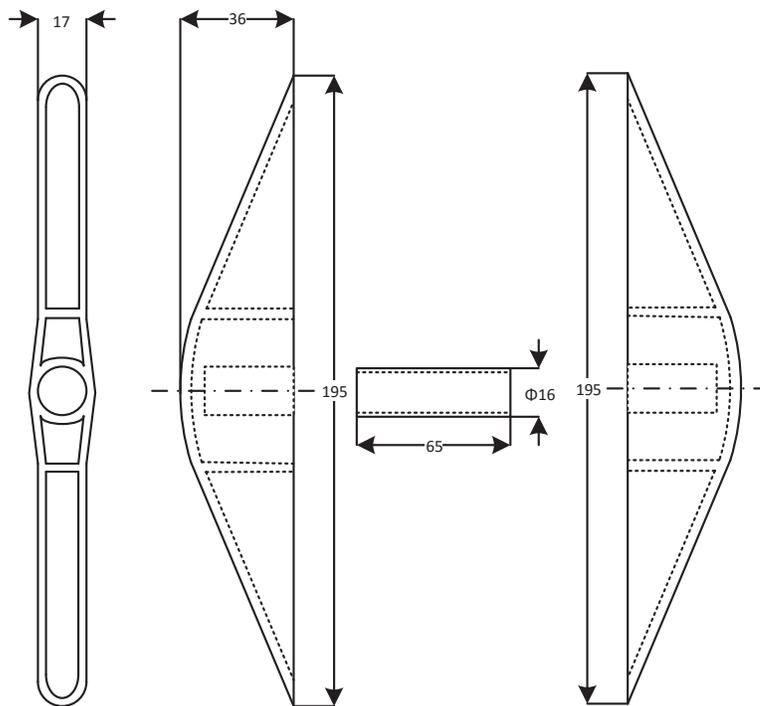


**Figura 42:** Eficiencia de corriente grupo 49 B

7.3.1 PRUEBA CON SEPARADORES ANÓDICOS

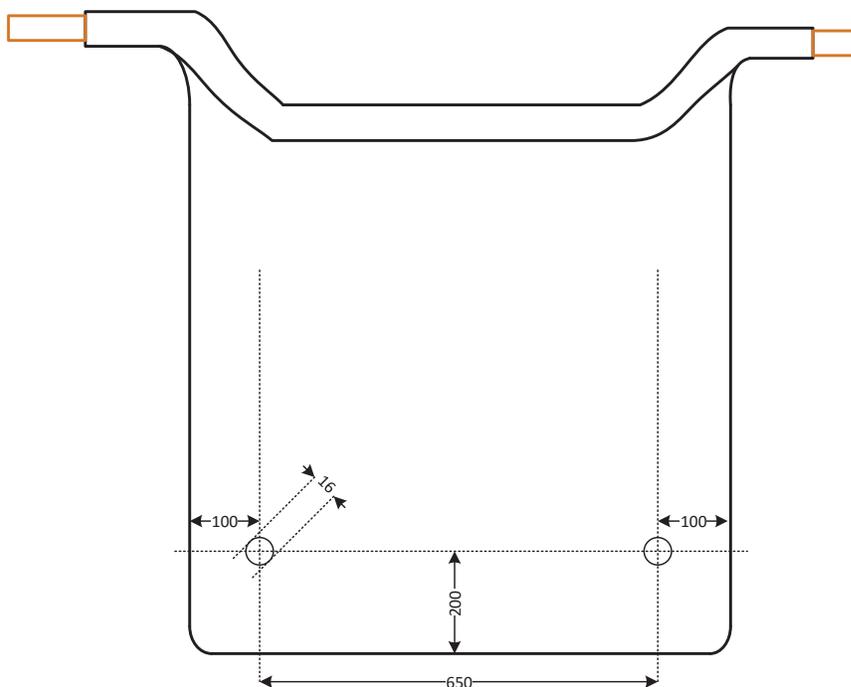
Los cortocircuitos afectan severamente al proceso bajando la eficiencia de corriente, causando daño irreparable a los electrodos, pero debido a normas de seguridad no es posible realizar inspección de cortocircuitos como se hace en las celdas de eletrorefinación. Por este motivo se propone la instalación de separadores anódicos para mantener la distancia correcta entre electrodos, de esta manera evitar la formación de posibles cortocircuitos.

En la Figura 43 se observan los planos de los separadores empleados para la prueba.



**Figura 43:** Plano separadores anódicos empleados para la prueba experimental [mm]

En la Figura 44 se observa el lugar en donde fueron instalados los separadores anódicos. Dicha ubicación se debe a que en la zona inferior de los electrodos es la que concentra la mayor cantidad de cortocircuitos. Cabe destacar que se instalaron dos separadores anódicos por cada ánodo en la celda número 16 del grupo 49 B.



*Figura 44: Ubicación de los separadores anódicos [mm]*

Finalmente en la Figura 45 se puede observar los ánodos de plomo con los separadores ya instalados.

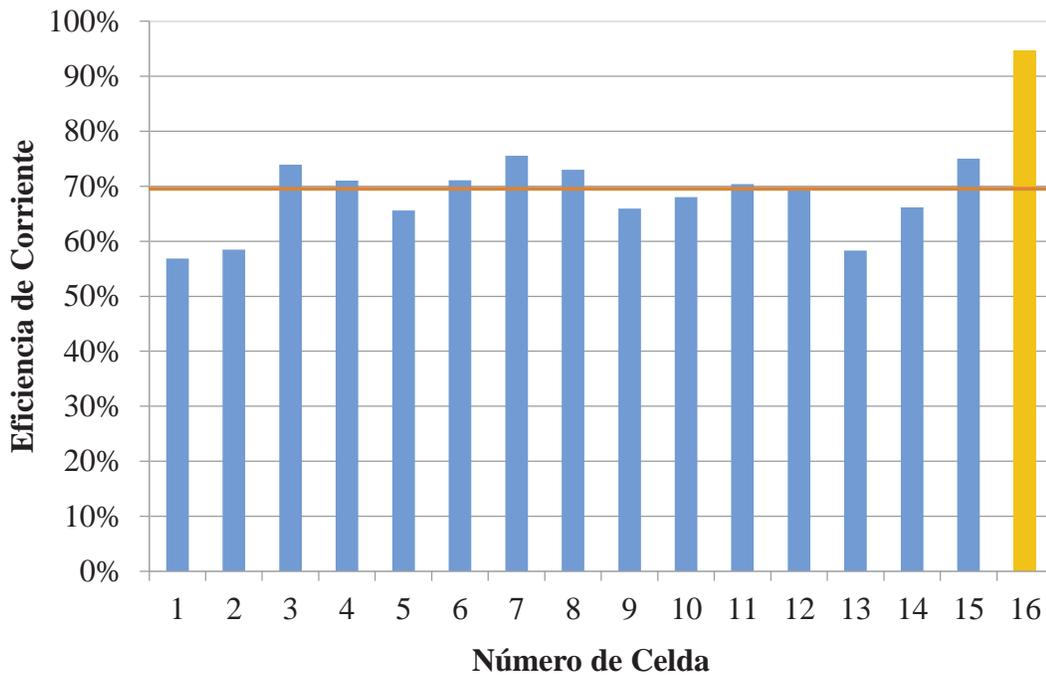


*Figura 45: Separadores anódicos instalados*

7.3.2 RESULTADOS

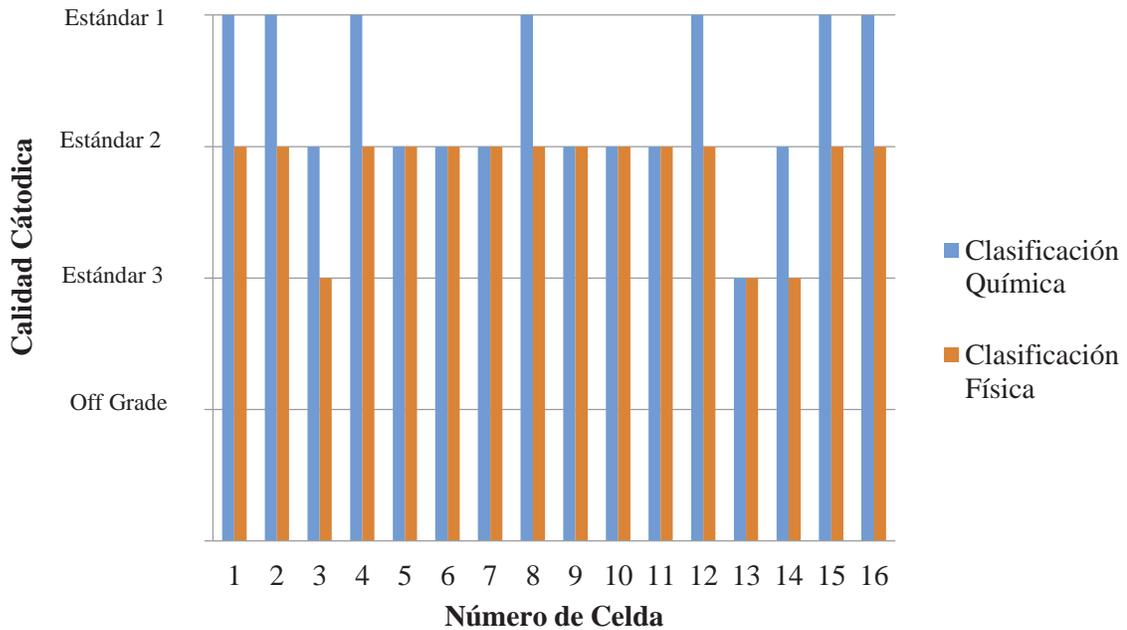
Los separadores anódicos instalados en la celda 16 del grupo 49 B lograron mantener la distancia correcta entre electrodos, evitando completamente la formación de cortocircuitos. Este seguimiento se realizó durante seis ciclos catódicos, manteniendo la misma tendencia en cada uno de ellos.

El reflejo de lo mencionado anteriormente se puede observar claramente en la Figura 46, en la cual la eficiencia de corriente promedio de todo el grupo de celdas es aproximadamente 70%, mientras que en la celda que posee los separadores anódicos instalados la eficiencia de corriente es 24 puntos porcentuales mayor, alcanzando un valor de 94%.



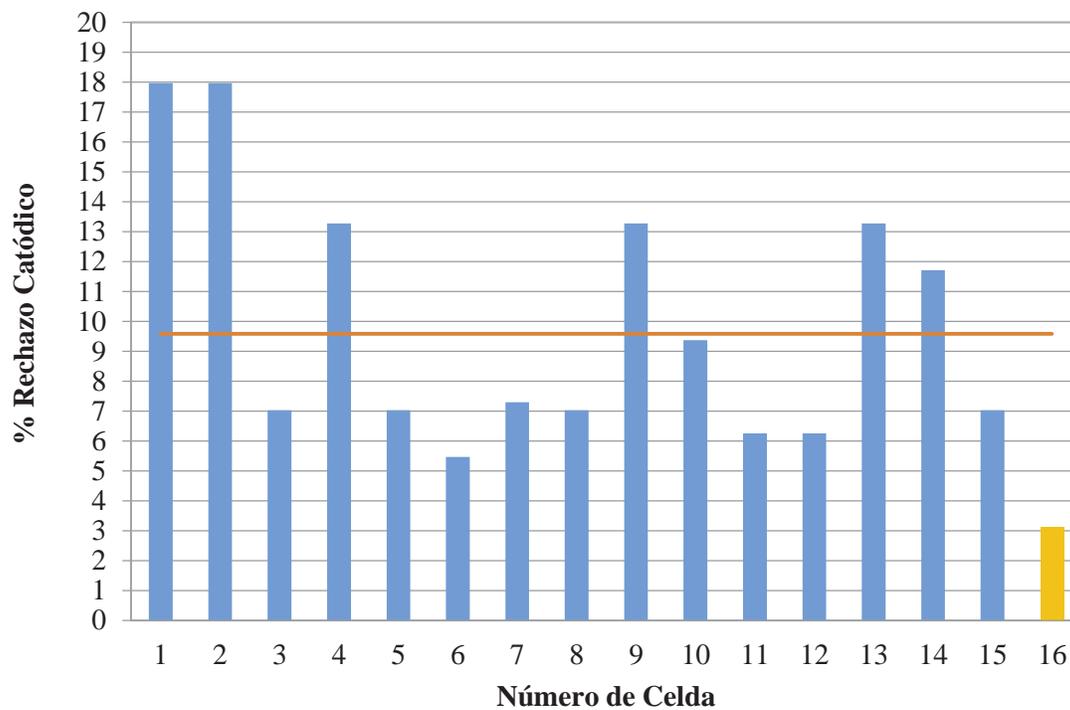
*Figura 46: Influencia de los separadores anódicos en la eficiencia de corriente*

Con respecto a la calidad catódica obtenida durante el seguimiento de este grupo se puede mencionar que los separadores anódicos no afectan directamente a la calidad química, ya que varias celdas alcanzan la calidad estándar 1 sin tener instalados separadores anódicos. La calidad física la celda 16 se encuentra dentro del promedio del grupo 49, en el cual predomina la calidad estándar 2. Esto se puede observar en la Figura 47.



*Figura 47: Influencia de los separadores anódicos en la calidad catódica*

Para el caso de rechazo catódico se puede observar en la Figura 48 que la celda que tiene los separadores anódicos instalados posee un rechazo de 3%, mientras que el promedio del grupo es superior a 9%. Este resultado es lógico ya que la principal causa de rechazo catódico es la formación de cortocircuitos pero al tener instalados separadores anódicos se mantiene una correcta distancia entre electrodos evitando la formación de estos.



*Figura 48: Influencia de los separadores anódicos en el rechazo catódico*

## **7.4 COSECHA CÁTODOS SIN DESCONECTAR EL RECTIFICADOR**

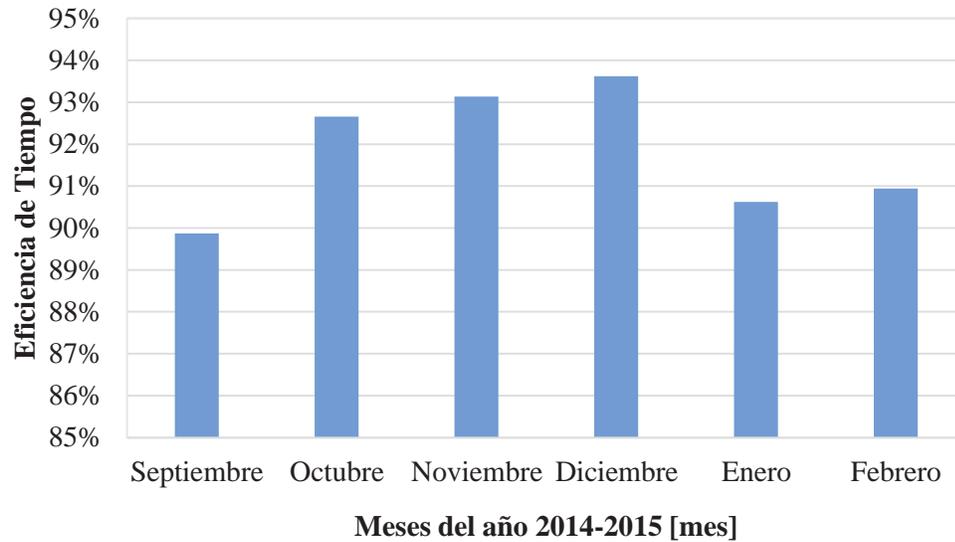
Actualmente las cosechas de cátodos del grupo 49 A y B se llevan a cabo desconectando completamente el rectificador, lo que provoca un gran deterioro de los ánodos de plomo y además se ve afectada fuertemente la eficiencia de tiempo. Esta variable es el tiempo efectivo de conexión del rectificador, es decir el tiempo de conexión dividido el tiempo total.

A partir del mes de mayo de 2015 se comenzó a operar con el nuevo procedimiento de cosecha de cátodos, el cual indica que la cosecha se debe realizar disminuyendo la corriente de 20,1 a 10 [kA], lo que representa una disminución de aproximadamente el 50% de la corriente. Esta decisión se toma para maximizar la producción del grupo 49 A, mientras dura la renovación del grupo 49 B, además de disminuir al máximo las chispas generadas al levantar los cátodos en la cosecha.

### **7.4.1 EFICIENCIA DE TIEMPO GRUPO 49**

En la Figura 49 se observa la eficiencia de tiempo del grupo 49 B desde septiembre de 2014 hasta febrero de 2015. A partir de enero se puede observar una caída en la eficiencia de tiempo alcanzando valores inferiores a 91%, esto se debe a que a partir de esa fecha se comenzó a cosechar cátodos cada 4 días en lugar de los 8 días que duraba el ciclo catódico los meses anteriores. Realizar una cosecha de cátodos de manera más frecuente implica un mayor número de desconexiones del rectificador y por ende una menor eficiencia de tiempo.

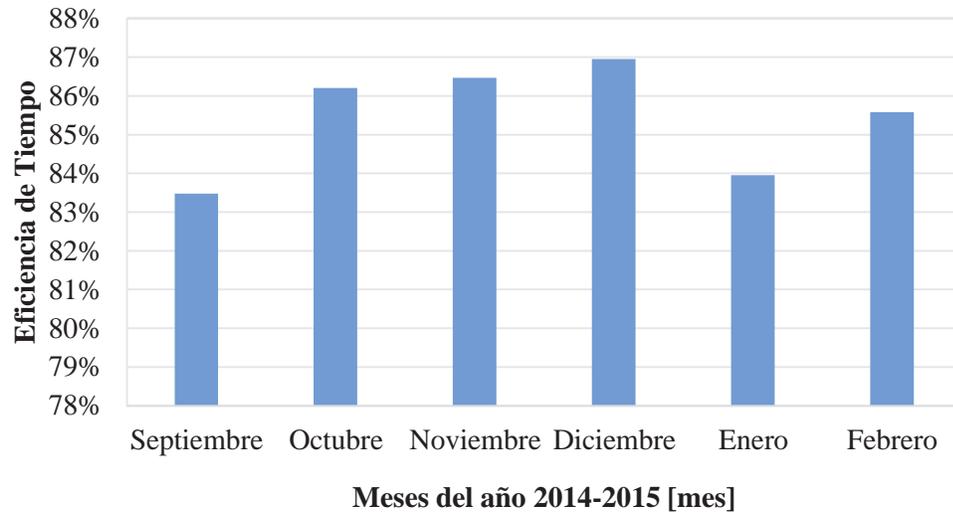
El resto de los meses se observa mayores eficiencias de tiempo con valores que van desde 92,6 a 93,6% con excepción del mes en el que se realizó la puesta en marcha que no se logró llegar al 90%.



*Figura 49: Eficiencia de tiempo del grupo 49 B*

En la Figura 50 se observa la eficiencia de tiempo del grupo 49 A durante el mismo tiempo analizado para el grupo 49 B. En enero se puede observar una caída en la eficiencia de tiempo alcanzando un valor inferior a 84%, esto se debe a dos motivos principalmente. A que partir de esa fecha se comenzó a cosechar cátodos cada 4 días en lugar de los 8 días que duraba el ciclo catódico los meses anteriores, además, debido a que en enero se cosecho 4 veces el grupo 49 A.

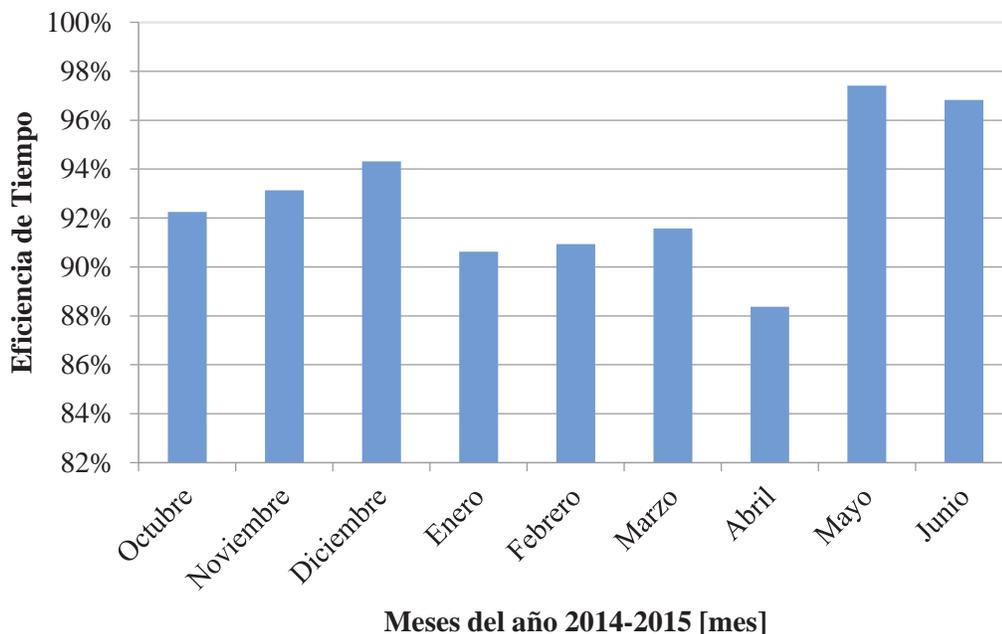
El resto de los meses se observa mayores eficiencias de tiempo con valores que van desde 86,1 a 86,9% con excepción del mes en el que se realizó la puesta en marcha que solo se alcanzó un valor de 83,5%.



*Figura 50: Eficiencia de tiempo del grupo 49 A*

Una menor eficiencia de tiempo en el grupo 49 A es debido a que este grupo contiene celdas comerciales, las cuales tardan mucho más en realizar la cosecha, por lo que los tiempos de renovación son mayores en comparación al grupo 49 B.

Mediante la Figura 51 se puede observar el aumento significativo a partir del mes de mayo, alcanzando valores alrededor de 97% de eficiencia de tiempo. Esto se debe al cambio del procedimiento operacional.



*Figura 51: Influencia de la renovación sin desconectar en eficiencia de tiempo*

#### 7.4.2 PRODUCCIÓN DE CÁTODOS

Debido a que el grupo 49 comparte celdas de electrowinning y electrorefinación, las múltiples desconexiones del rectificador afectan directamente a la producción de cátodos comerciales, por lo que el gran aumento de la eficiencia de tiempo a partir del mes de mayo favoreció directamente a la producción del grupo 49.

En la Figura 52 se puede observar un aumento de prácticamente 50 toneladas con respecto al promedio de producción mensual de cátodos comerciales desde el mes de mayo, esto es producido por el fuerte aumento de la eficiencia de tiempo del rectificador del grupo 49 a partir de dicho mes. El aumento de la eficiencia de tiempo se debe a que se comenzó a operar con el nuevo procedimiento de cosecha de cátodos de EW, el cual consiste en no desconectar el rectificador, por lo que tampoco se interrumpe la energía para las celdas comerciales.

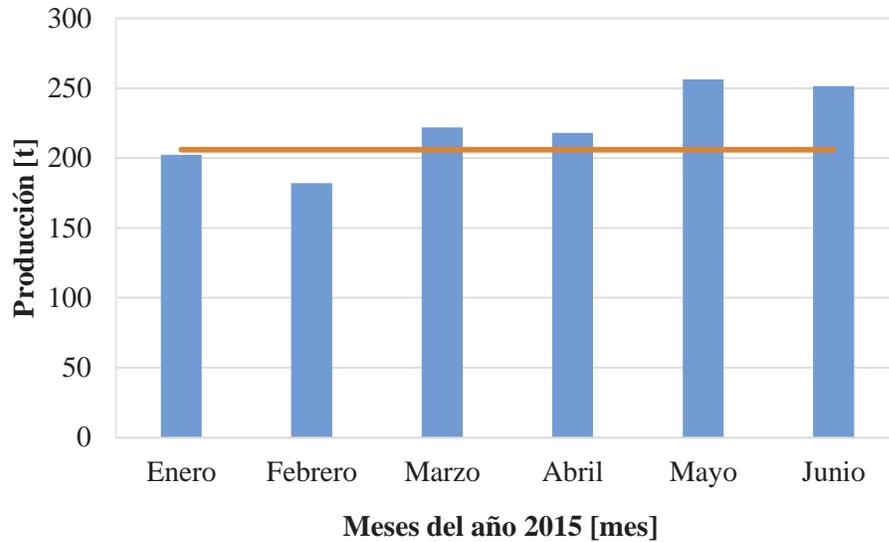


Figura 52: Producciones de cátodos comerciales del grupo 49

En la Figura 53 se puede observar que a partir de octubre de 2014 se observa una fuerte caída en la producción y a medida que pasan los meses este indicador va aumentando hasta alcanzar su máximo en enero de 2015. Esta tendencia se debe a que en el mes de septiembre se instaló un nuevo rectificador que comenzó operando a 10 [kA] y se fue aumentando la corriente gradualmente hasta alcanzar los 21 [kA] a finales de diciembre de 2014.

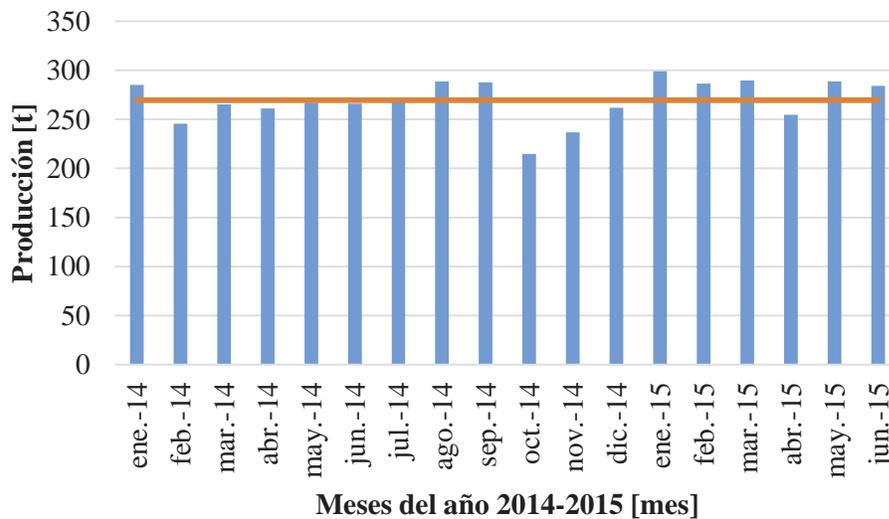


Figura 53: Producción mensual de cátodos EW

Durante los meses siguientes la producción se mantiene relativamente constante con excepción del mes de abril, ya que durante ese mes se cambiaron 7 celdas de EW por celdas de ER del grupo 49 A. Durante el mes de mayo se agregaron 3 celdas de EW al grupo 49 A, esto sumado al aumento de la eficiencia de tiempo permitió mantener la producción levemente sobre el promedio mensual obtenido.

#### 7.4.3 VIDA ÚTIL DE LOS ÁNODOS DE PLOMO

Cuando el ánodo plomo se encuentra en una solución ácida sin estar conectado a una fuente de energía eléctrica se produce una corrosión más rápida de este, por lo que al llevar a cabo la operación de las celdas de EW con constantes interrupciones de corriente, la vida útil de los ánodos de plomo tiende a disminuir notoriamente.

La vida útil de los ánodos de plomo actualmente es de 2,12 años (ANEXO G), por lo que al cosechar los cátodos sin desconectar el rectificador esta debiera aumentar, ya que mantiene y refuerza la capa de dióxido de plomo.

Para estimar la vida útil de los ánodos de plomo al cambiar el procedimiento de cosecha de cátodos se realizó el pesaje de los sólidos del fondo de la celda en el intervalo de tiempo desde la última limpieza de la celda.

Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 17.

<b>Celda</b>	<b>Peso [kg]</b>	<b>Fecha Inicial</b>	<b>Fecha Final</b>
<b>C7</b>	227	30-03-2015	15-06-2015
<b>C8</b>	206	04-04-2015	15-06-2015
<b>C10</b>	210	15-04-2015	18-06-2015
<b>C5</b>	192	02-04-2015	18-06-2015
<b>C6</b>	213	10-04-2015	18-06-2015

*Tabla 17: Pesaje de los sólidos obtenidos en cierto intervalo de tiempo*

Para determinar cuánto plomo se está consumiendo por cada celda se realizó un muestreo para realizar el respectivo análisis químico. Los resultados de los análisis químicos se muestran en la Tabla 18.

<b>Celda</b>	<b>% Cobre</b>	<b>% Arsénico</b>	<b>% Antimonio</b>	<b>% Bismuto</b>	<b>% Plomo</b>
<b>C7</b>	3,59%	3,72%	14,02%	0,77%	54,51%
<b>C8</b>	2,97%	3,78%	14,53%	0,83%	52,76%
<b>C10</b>	2,39%	5,65%	18,70%	1,15%	44,17%
<b>C5</b>	4,52%	4,16%	14,42%	0,93%	51,02%
<b>C6</b>	3,79%	3,77%	15,58%	0,81%	49,07%

*Tabla 18: Resultados de los análisis químicos*

Con los pesajes de los sólidos del fondo de la celda sumado a sus respectivos análisis químicos se obtuvo la Tabla 19.

<b>Celda</b>	<b>Consumo Plomo [kg]</b>
<b>C7</b>	123,7
<b>C8</b>	108,7
<b>C10</b>	92,8
<b>C5</b>	98,0
<b>C6</b>	104,5

*Tabla 19: Masa de plomo consumida en cierto intervalo de tiempo*

Finalmente se grafica la masa de plomo consumida en el intervalo de tiempo que corresponde a cada celda analizada obteniendo la Figura 54.

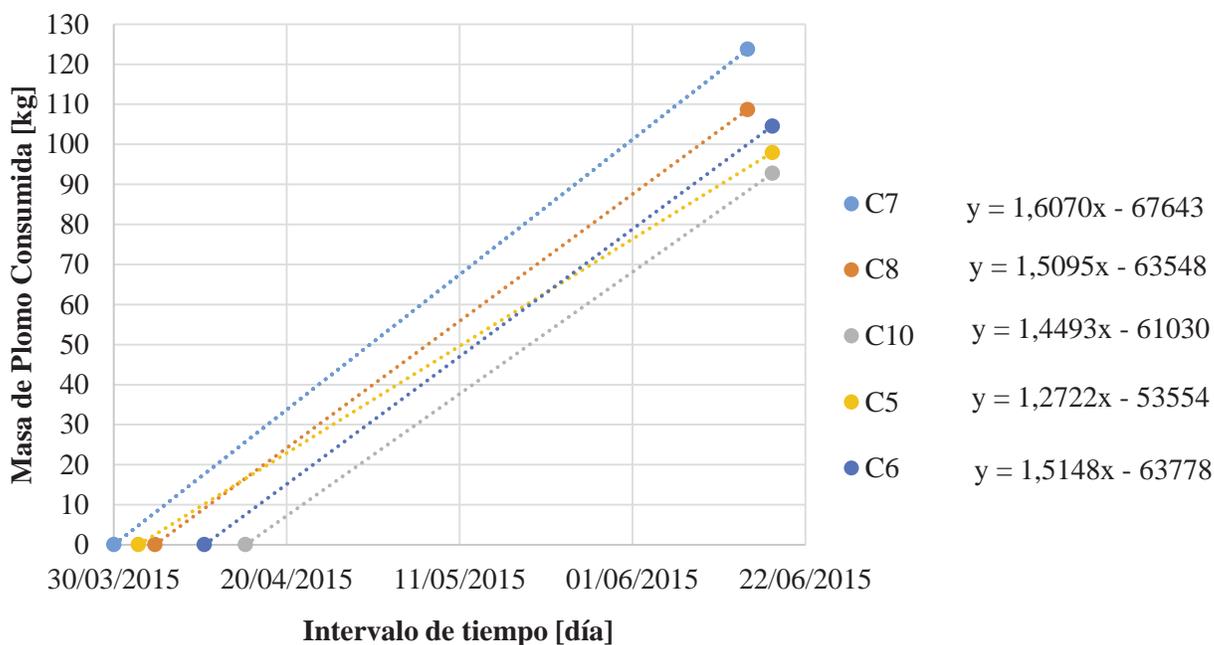


Figura 54: Gráfica de la masa de plomo consumida

Mediante la gráfica anterior, se observa la pendiente de cada curva, la cual toma el valor de la cantidad de plomo que fue consumida por día de cada celda analizada, obteniendo la Tabla 20.

Número de Celda	Consumo Plomo [kg/día Celda]
7	1,6070
8	1,5095
10	1,4498
5	1,2722
6	1,5148

Tabla 20: Consumo de plomo diario por celda

Teniendo en cuenta que los ánodos descartados debido a la pérdida de sus propiedades físicas por deformaciones pesan en promedio 88 [kg] (ANEXO G). Finalmente se estima la vida útil calculando el tiempo que tardan los ánodos de plomo en disminuir su peso de 140 a 88[kg]. Estos resultados se muestran en la Tabla 21.

Número de Celda	Vida Útil [años]
7	3,1
8	3,3
10	3,4
5	3,9
6	3,3

*Tabla 21: Estimación de la vida útil de los ánodos de plomo*

Al no desconectar el rectificador durante la cosecha de cátodos la vida útil varía entre 3,1 y 3,9 años. Al comparar la vida útil con las repetidas desconexiones del rectificador con el nuevo procedimiento se obtiene un aumento de la vida útil entre 1 a 1,8 años.

**CAPÍTULO VIII**  
**CONSIDERACIONES ECONÓMICAS**

**8.1 CONSIDERACIONES ECONÓMICAS**

Según las pruebas de lado químico queda demostrado que logra aumentar al menos un nivel de calidad química de las muestras contaminadas con azufre, por este motivo se hace necesario implementar un procedimiento que establezca que a las muestras de cátodos EW se les aplique lavado químico. Para esto no es necesario realizar una inversión inicial, ya que se cuenta con los estanques de lavado correspondientes, además de los equipos necesarios para llevar a cabo el lavado químico de las muestras.

Para instalar dos separadores anódicos por cada ánodo del grupo 49 B se necesitan aproximadamente 1120 unidades, estos tienen un costo de 1600 [USD], este valor representa una inversión insignificante versus los beneficios que se obtendrán, ya que se aumentará la producción en un 50%, lo que evidentemente generará un 50% más de ganancias, además se logra ahorrar 45.000 [USD] anualmente debido a la disminución del rechazo catódico de un 10 a 3%.

Realizar la cosecha de cátodos sin desconectar el rectificador no implica una inversión inicial, ya que solo se debe modificar el procedimiento operacional. Los beneficios obtenidos mediante este cambio van directamente relacionados con la vida útil de los ánodos de plomo. Actualmente la vida útil de los ánodos de plomo es de 2,12 años, pero implementando el nuevo procedimiento de cosecha se aumenta entre 1 y 1,8 años. Por lo tanto con una proyección a 6 años y teniendo en cuenta que cada ánodo tiene un costo de 792 [USD] se obtiene un ahorro de 443.520 [USD]. A esto se le debe sumar el aumento de la producción de cátodos comerciales en 50 [t] mensuales.

**CAPÍTULO IX**  
**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

## 9.1 CONCLUSIONES

La contaminación por azufre se debe a un procedimiento de lavado que no es el adecuado, y a pesar de que el procedimiento es el mismo para los cátodos comerciales y EW, la superficie del cátodo EW es mucho más irregular y porosa, por lo que limpiar la superficie de electrolito es mucho más complicado, además de que el lavado no es aplicado inmediatamente después de la cosecha. Al implementar el lavado químico para las muestras de las celdas EW al menos se aumenta una escala en la calidad química, por lo que las muestras clasificadas como grado A aumentarían de 13 a 27%, las muestras estándar 1 disminuirían de un 34 a 28%, las muestras estándar 2 disminuirían de un 30 a 27%, las muestras estándar 3 disminuirían de 8 a 6%, y finalmente las muestras off grade disminuirían de un 15 a 12%.

Los cortocircuitos tienen una gran influencia en la operación de las celdas EW debido a que no se les realiza inspección de cortocircuitos. La generación de un cortocircuito disminuye la eficiencia de corriente a valores entre un 60 a 70%, además actualmente se tiene un 10% de rechazo catódico, pero con la instalación de separadores anódicos en las celdas de EW la eficiencia de corriente se eleva a 94% y el rechazo catódico disminuye a 3%. Al implementar los separadores anódicos solo en el grupo 49 B se obtiene un aumento del 50% de producción pasando de 2000 a 3000 [t/año].

Las desconexiones del rectificador disminuyen considerablemente la vida útil de los ánodos de plomo teniendo en promedio una duración de 2,12 años, además las frecuentes desconexiones bajan la eficiencia de tiempo a 91%. Al mantener la operación de las celdas de EW sin desconectar la eficiencia de tiempo alcanza un valor de 97%, aumentando la producción en un 9,8%. Manteniendo la cosecha de cátodos sin desconectar el rectificador la vida útil de los ánodos de plomo aumenta entre 1 y 1,8 años, por lo que realizando una proyección a 6 años y teniendo en cuenta que cada ánodo de plomo tiene un costo de 792 [USD]. Se obtiene un ahorro de 443.520 [USD].

Al implementar los separadores anódicos y el procedimiento de cosecha sin desconectar el rectificador de manera simultánea y teniendo solo en cuenta el grupo 49 B se obtiene un aumento de la producción de 59,8%, aumentando de 2000 a 3195 [t/año].

**9.2 RECOMENDACIONES**

Aplicarle lavado químico a las muestras de las celdas de EW para eliminar el azufre como principal contaminante de los cátodos producidos en este proceso.

Realizar la instalación de separadores anódicos a todas las celdas EW, ya que con esto se aumentará la eficiencia de corriente en aproximadamente en 24 puntos porcentuales.

Mantener el procedimiento de la cosecha de cátodos sin desconectar el rectificador, esto permite aumentar la producción de cátodos comerciales en 50 [t] mensuales, además de aumentar la vida útil entre 1 y 1,8 años.

Revestir las orejas de los ánodos de tal manera de volverlas aislantes para evitar la degradación de estas, ya que al realizar la cosecha sin desconectar el rectificador estas hacen contacto con el tubo catódico fundiendo parcialmente las orejas de plomo.

Instalar capping board que permita mantener el espaciamiento correcto entre electrodos para evitar zonas de depósitos preferenciales por acercamiento.

Realizar limpiezas de celdas de EW cada 2 meses debido a la gran acumulación de sólidos en el fondo de la celda, el cual favorece de gran manera la contaminación catódica por inclusión de sólidos debido a la gran agitación existente por el flujo de alimentación.

## REFERENCIAS

- [1]. **Davenport, A. K. Biswas and W. G.** *Extractive Metallurgy of Copper*. New York: Pergamon, 1994.
- [2]. **Sepúlveda, F. Vásquez.** *Factibilidad técnica de aumentar la densidad de corriente en Refinería Electrolítica de Potrerillos con tecnología convencional*. UdeC. Concepción, 2004.
- [3]. **Figueroa, J. F. Vicuña.** *Estudio del par Arsénico Antimonio y método de control de Antimonio en el electrolito de refinería electrolítica, Codelco Ventanas*. UTFSM, Valparaíso, 2010.
- [4]. **Z. Muvarok, I. Filzwieser, P. Paschen.** *Analysis of industrial nodulated cathodes from Atlantic Copper and New Boliden*. *Word of metallurgy - Erzmetall*, Volume 58, Issue 4, Pages 203-209, 2005.
- [5]. **Z. Mubarok, I. Filzwieser, P. Paschen.** *Dendritic cathode growth during copper Electrorefining in the presence of solid particles*. *Word of metallurgy - Erzmetall*, Volume 58, Issue 6, Pages 315-321, 2005.
- [6]. **Y. Peng, Y. Zheng, W. Zhou, W. Chen.** *Separation and recovery of Cu and As during purification of copper electrolyte*. *Transactions of nonferrous metals Society of China*, Volume 22, Issue 9, Pages 2268-2273, 2012.
- [7]. **Balachandran, P. Kamath, B. Latchhayya, K. Prasad.** *Quality control of copper cathodes: an overview*. Paper presented at the seminar on "Testing & Quality control copper & Copper alloy products", Mumbai, 1999.
- [8]. **Andersen, T. N.** *Nodulation of electrodeposited copper due to suspended particulate*. *Journal of applied electrochemistry*, Volume 13, Issue 4, Pages 429-438, 1983.
- [9]. **Fonseca, P. A. Silva.** *Caracterización del mecanismo de formación de sólidos suspendidos a base de arsénico, antimonio y bismuto en electrolito de electrorrefinación de cobre*. UdeC, Concepción, 2009.

- [10]. **Hiskey, J. B.** *Mechanism and thermodynamics of floating slimes formation*. T. T. Chen honorary symposium on hydrometallurgy, electrometallurgy and materials characterization, Pages 99-111, 2012.
- [11]. **A. Hrussanovaa, L. Mirkova, Ts. Dobrev, S. Vasilev.** *Influence of temperature and current density on oxygen overpotential and corrosion rate of Pb–Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Pb–Ca–Sn, and Pb–Sb anodes for copper electrowinning*. Hydrometallurgy, Volume 72, Issues 3-4, Pages 205-213, 2004.
- [12]. **L. Cifuentes, E. Astete, G. Crisóstomo, J. Simpson, G. Cifuentes and M. Pilleux.** *Corrosion and protection of lead anodes in acidic copper sulphate solutions*. Corrosion engineering science and technology, Volume 40, Issue 4, Pages 321-327, 2005.
- [13]. **Y. Li, L.X. Jiang, X.J. Lv, Y.Q. Lai, H.L. Zhang, J. Li, Y.X. Liu.** *Oxygen evolution and corrosion behaviors of co-deposited Pb/Pb-MnO<sub>2</sub> composite*. Hydrometallurgy, Volume 109, Issues 3-4, Pages 252-257, 2011.
- [14]. **A. Pagliero, F. Vergara, M. López y C. Casmurri.** *Normalización de calidad y comportamiento de ánodos de plomo*. UdeC, Concepción, 2000.

# ANEXOS

## ANEXO A: Influencia del arsénico en la contaminación catódica

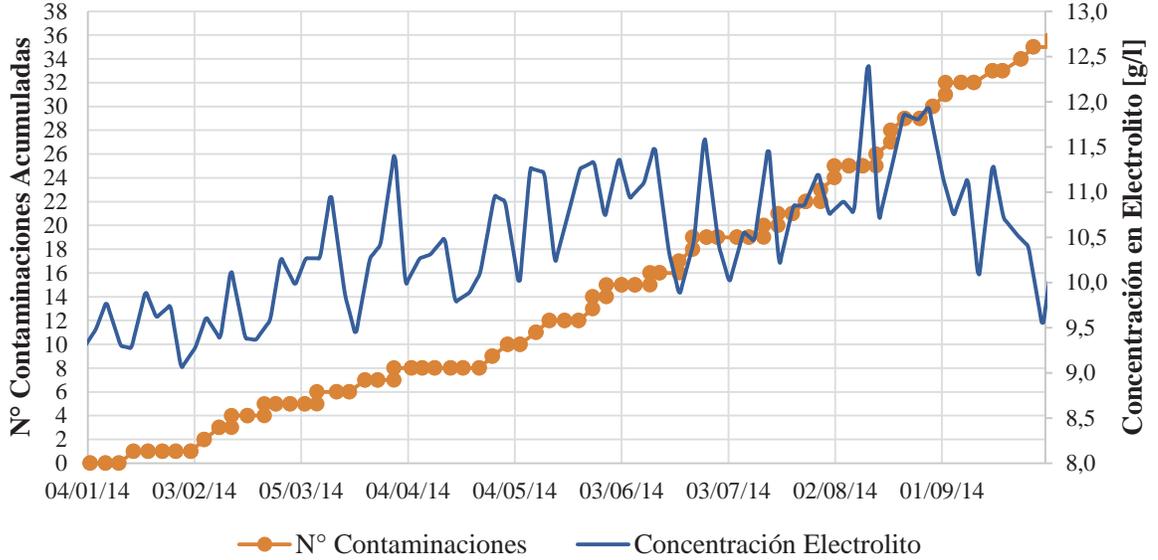


Figura 55: Contaminación Catódica por arsénico en Circuito 5

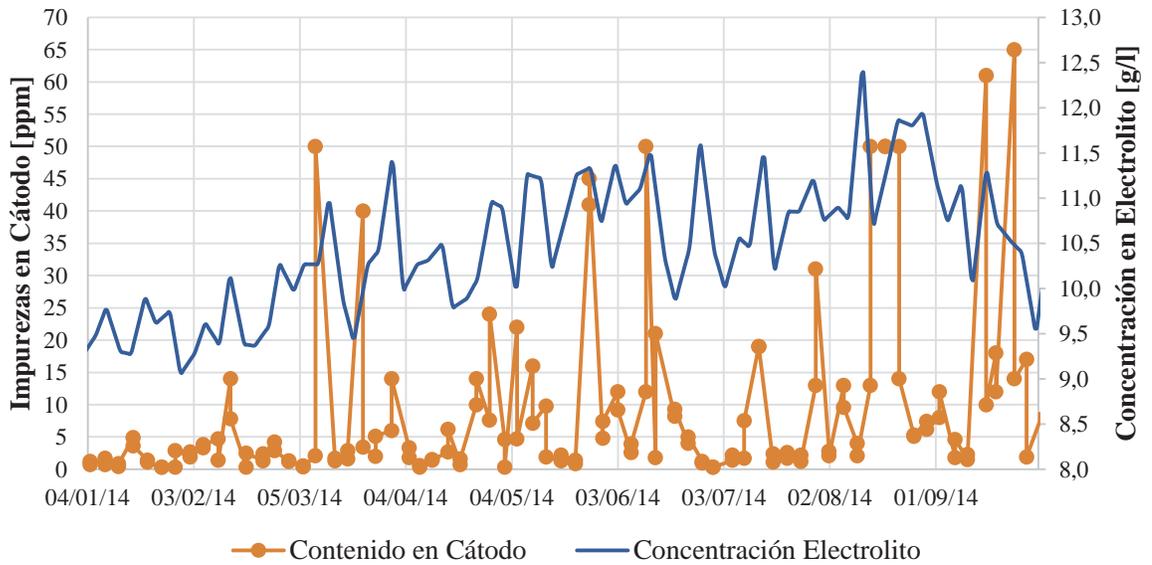
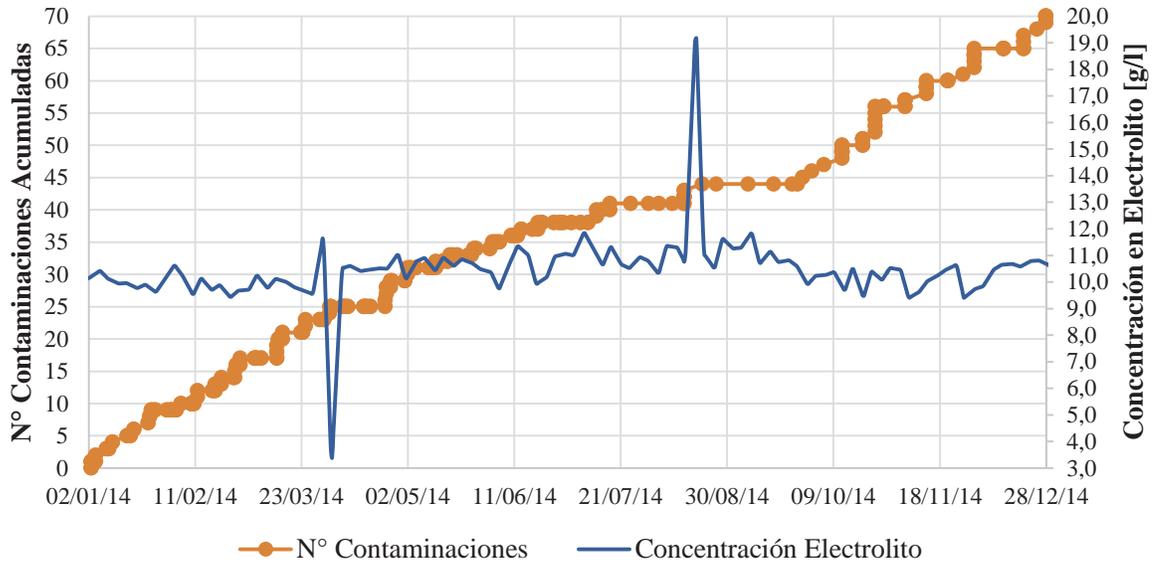
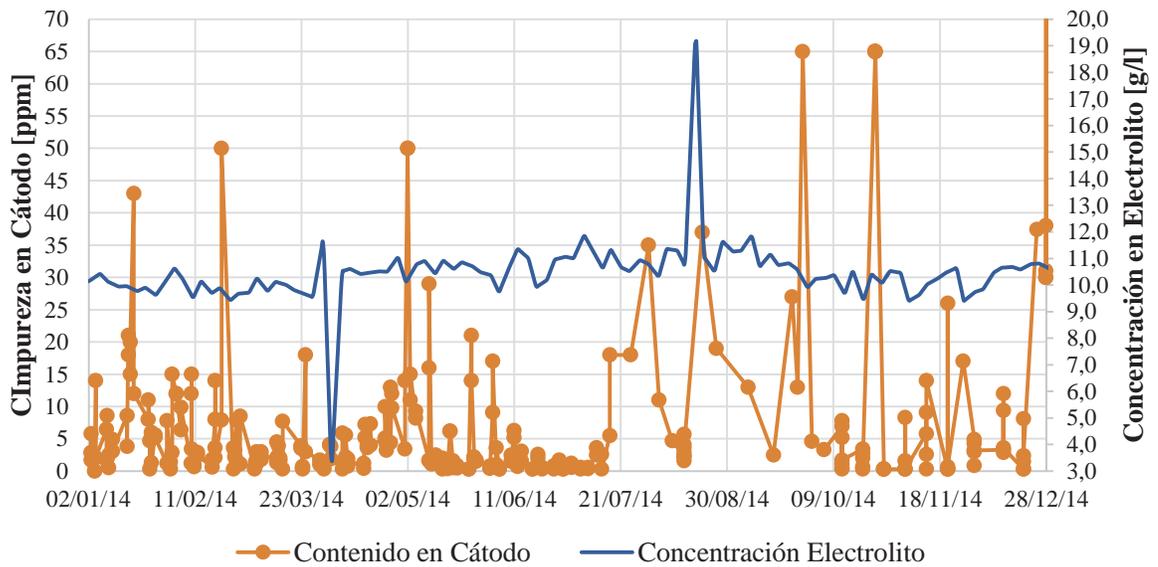


Figura 56: Contenido de arsénico en el cátodo en circuito 5



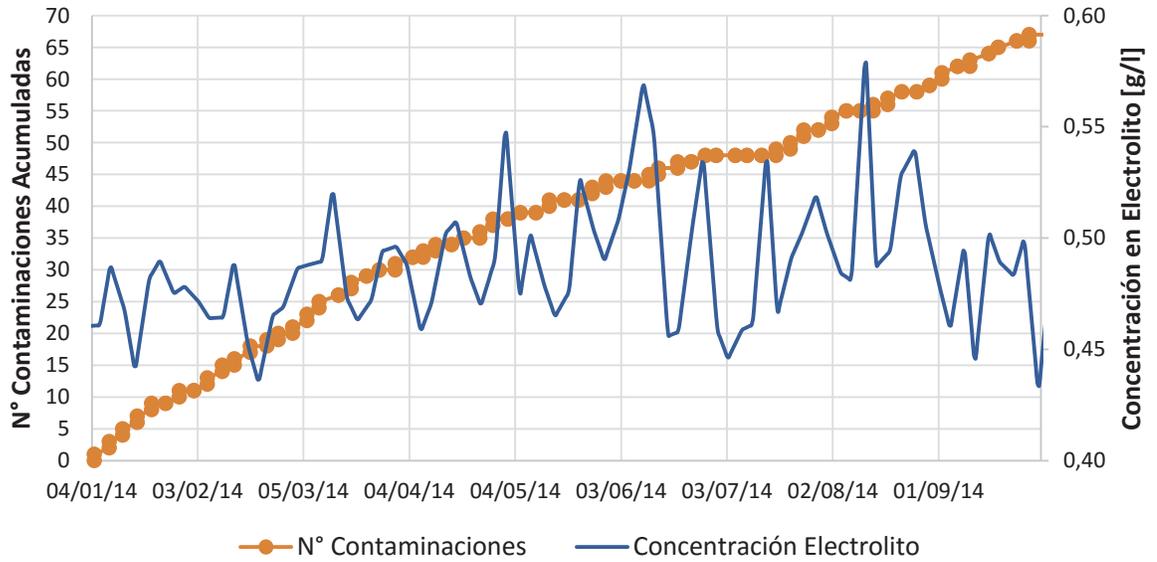
**Figura 57:** Contaminación catódica por arsénico en grupo 49



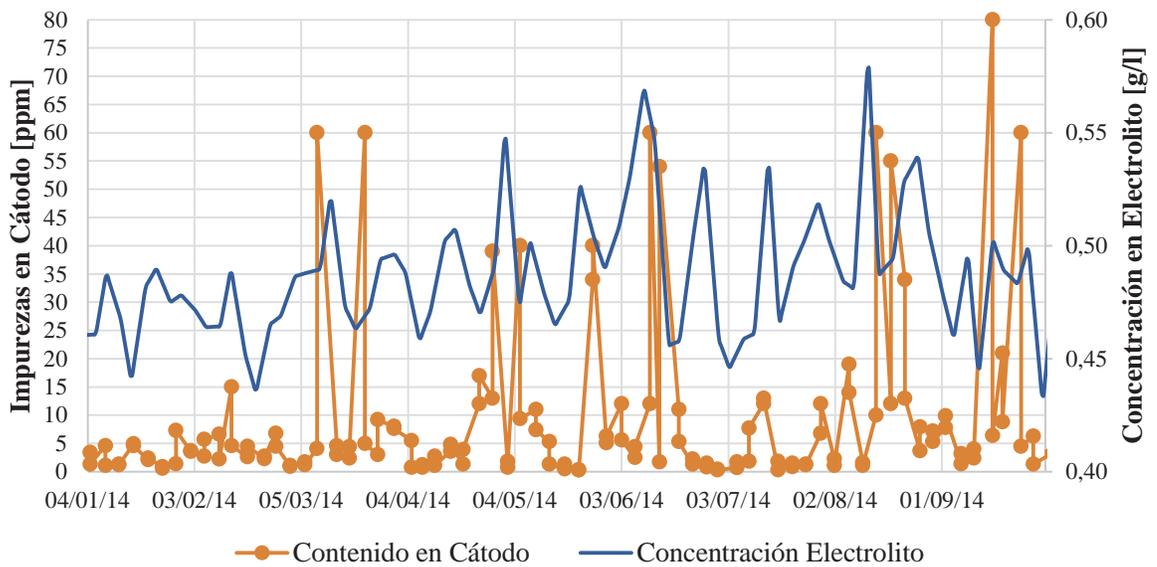
**Figura 58:** Contenido de arsénico en cátodo en grupo 49

Mediante las gráficas anteriores se puede ratificar el comportamiento del arsénico descrito en el capítulo 5.4, además se puede mencionar que cuando su concentración en el electrolito supera los 10 [g/l] se observa un brusco aumento de contaminaciones por esta especie.

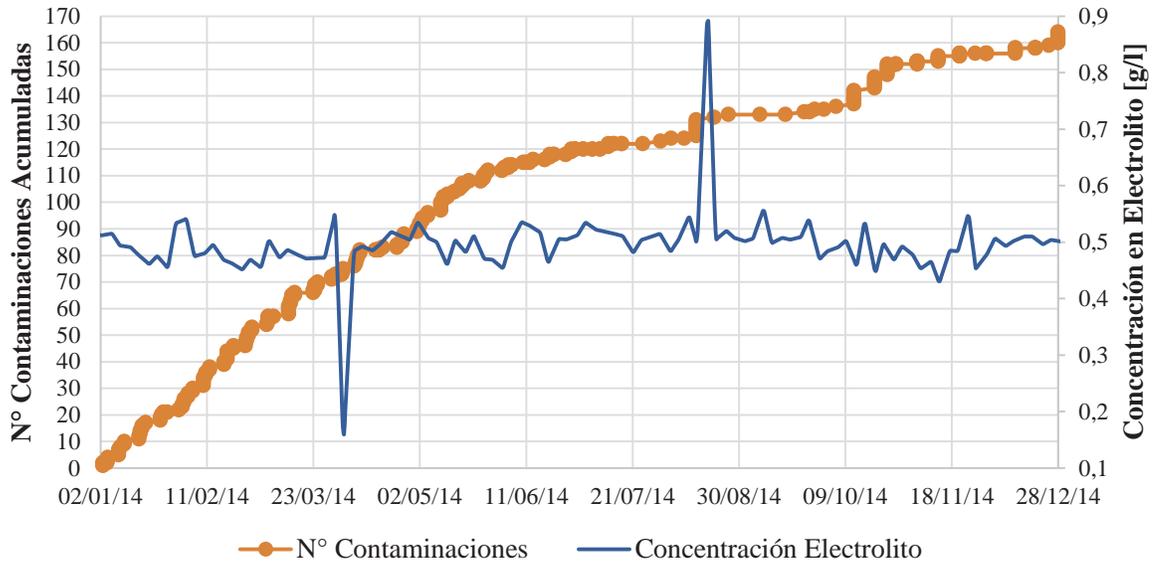
## ANEXO B: Influencia del antimonio en la contaminación catódica



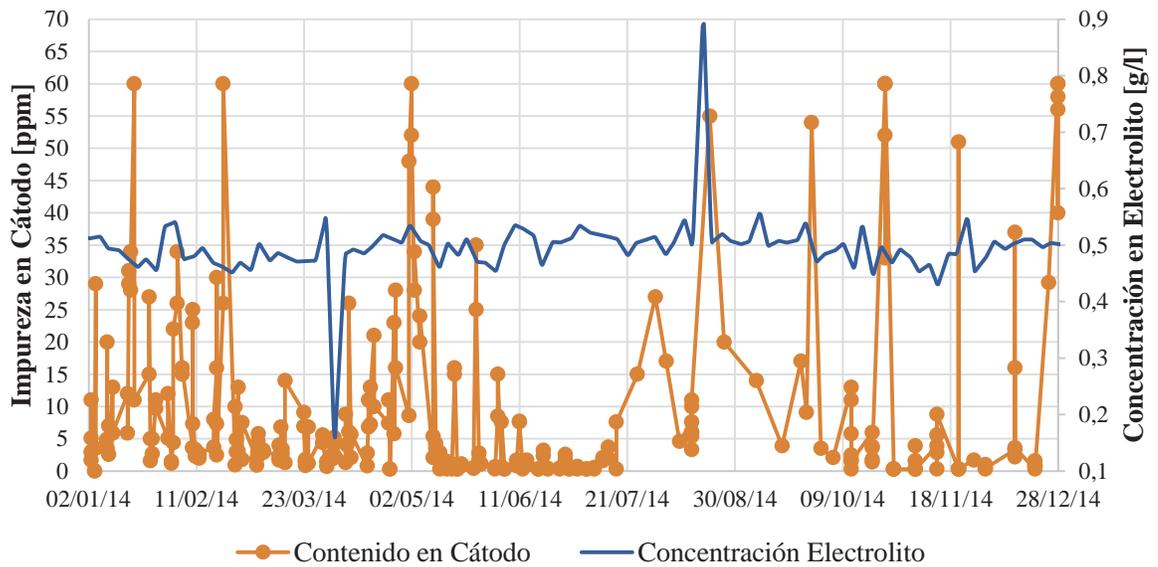
*Figura 59: Contaminación catódica por antimonio en circuito 5*



*Figura 60: Contenido de antimonio en el cátodo en circuito 5*



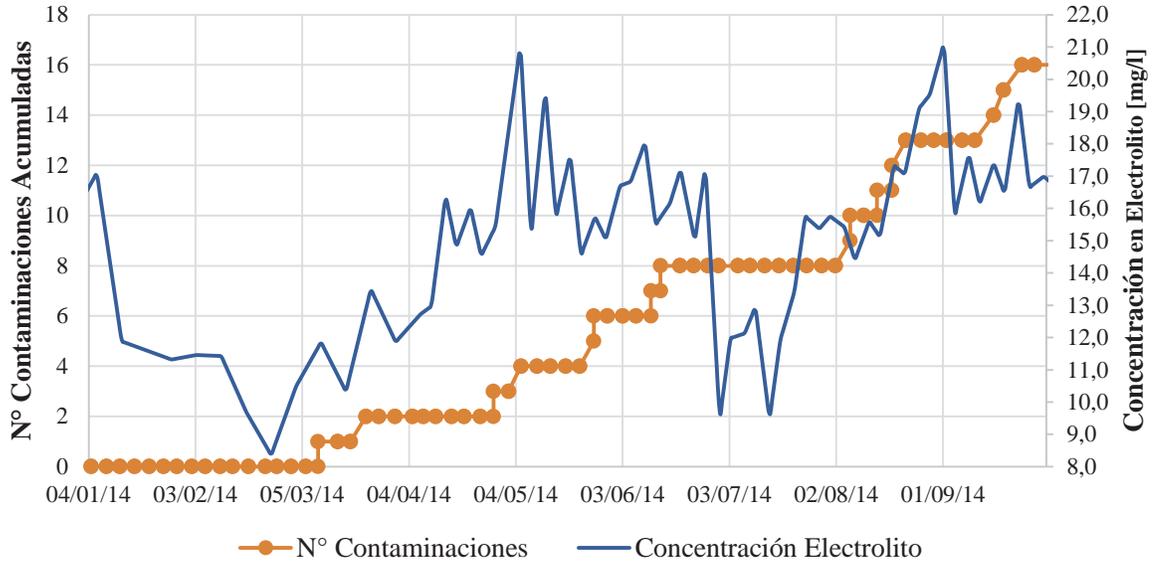
**Figura 61:** Contaminación catódica por antimonio en grupo 49



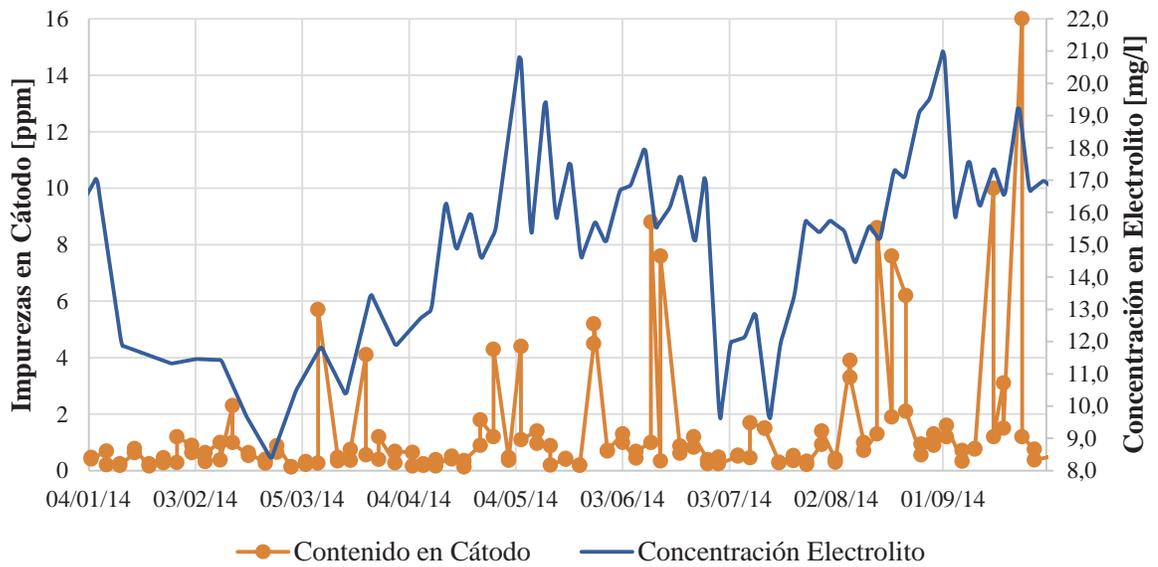
**Figura 62:** Contenido de antimonio en el cátodo en grupo 49

Mediante las gráficas anteriores se puede ratificar el comportamiento del antimonio descrito en el capítulo 5.4, además se puede mencionar que para disminuir considerablemente el número de contaminaciones por este elemento su concentración en el electrolito debe ser inferior a 0,5 [g/l].

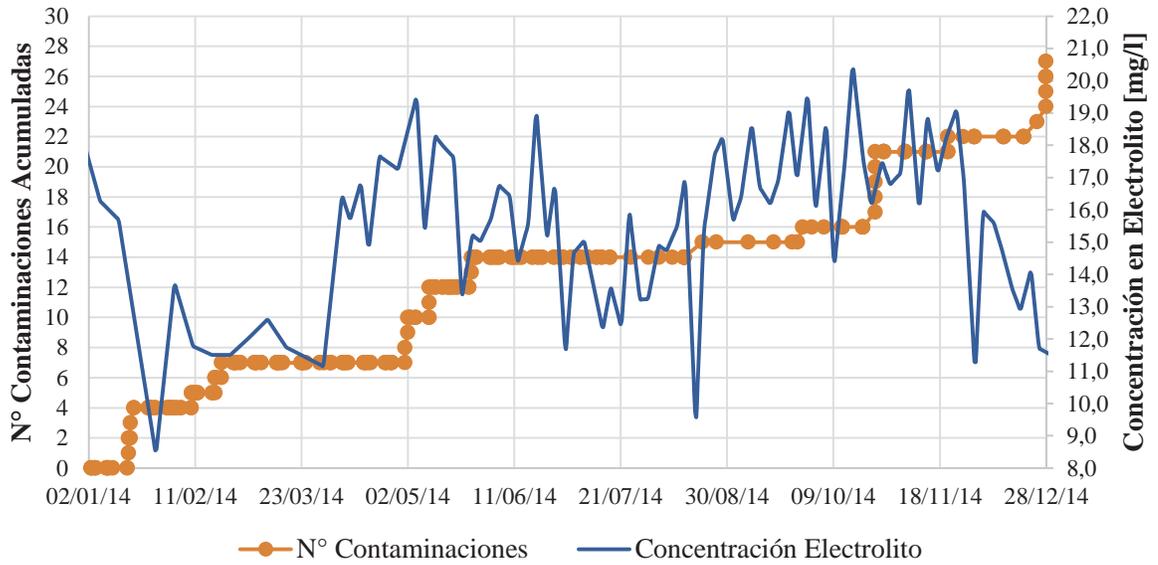
## ANEXO C: Influencia del Bismuto en la contaminación catódica



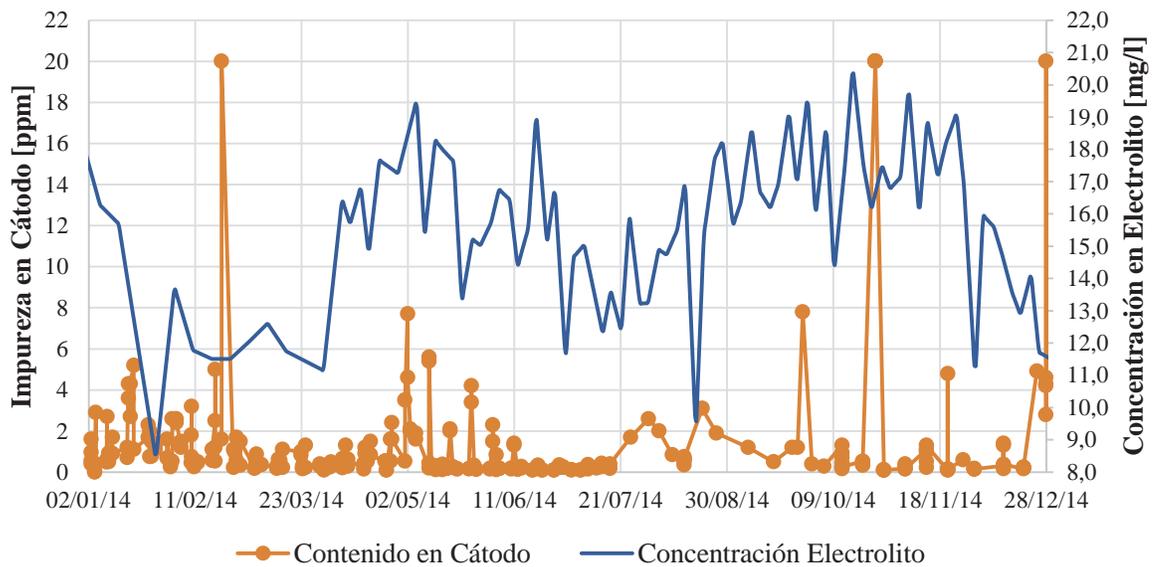
**Figura 63:** Contaminación catódica por bismuto en circuito 5



**Figura 64:** Contenido de bismuto en el cátodo en circuito 5



**Figura 65:** Contaminación catódica por bismuto en grupo 49



**Figura 66:** Contenido de bismuto en el cátodo en grupo 49

Mediante las gráficas anteriores se puede ratificar el comportamiento del bismuto descrito en el capítulo 5.4, además se puede mencionar que cuando su concentración en el electrolito supera los 15 [mg/l] se observa un brusco aumento de contaminaciones por esta especie.

## ANEXO D: Influencia densidad de Corriente en la calidad catódica

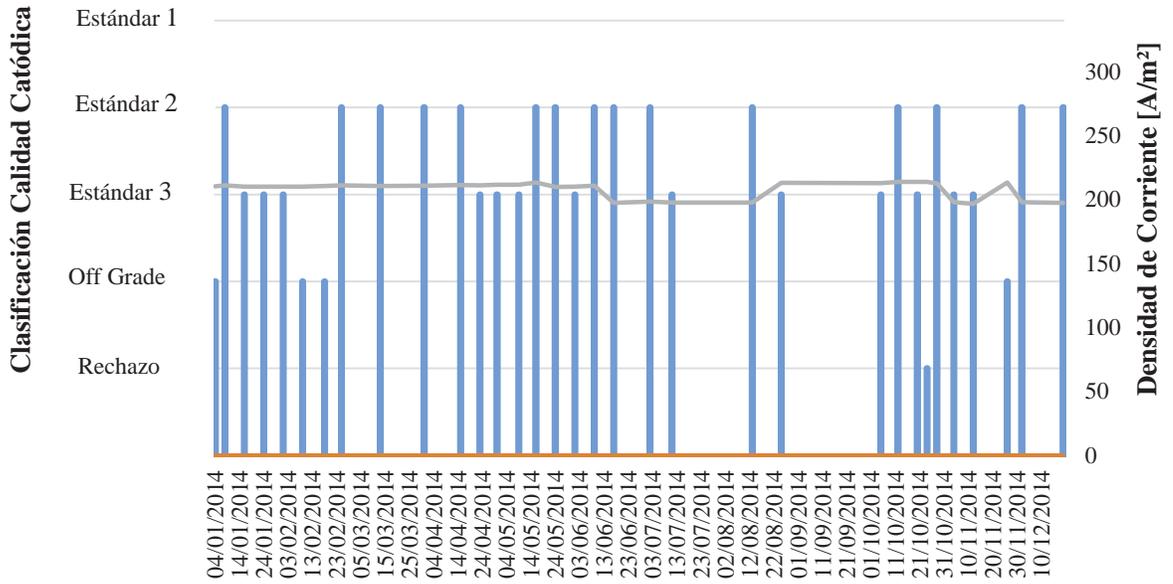


Figura 67: Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C39G49

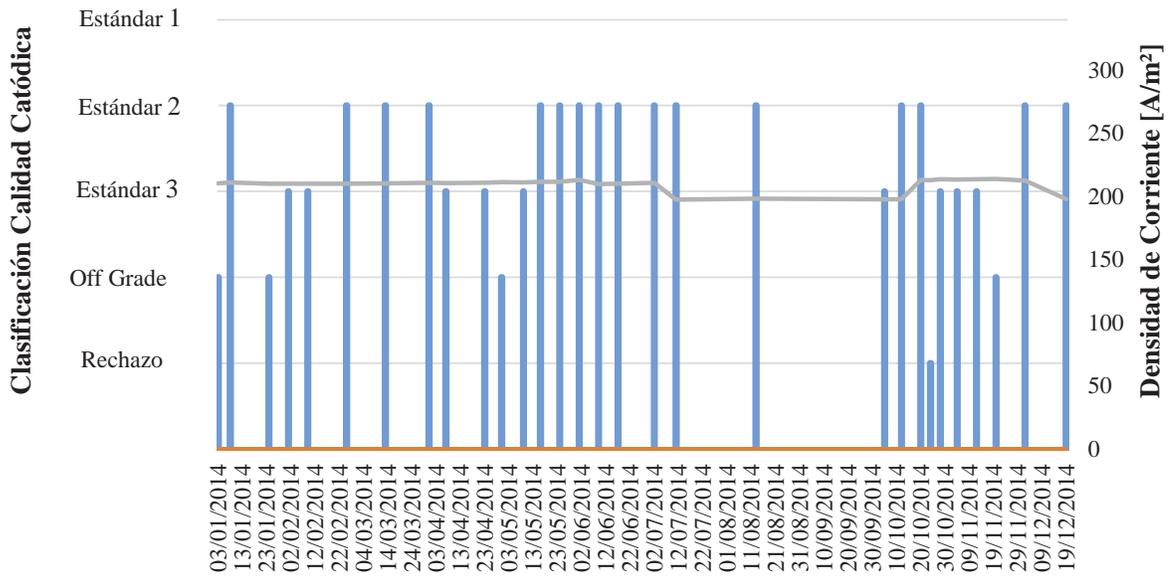
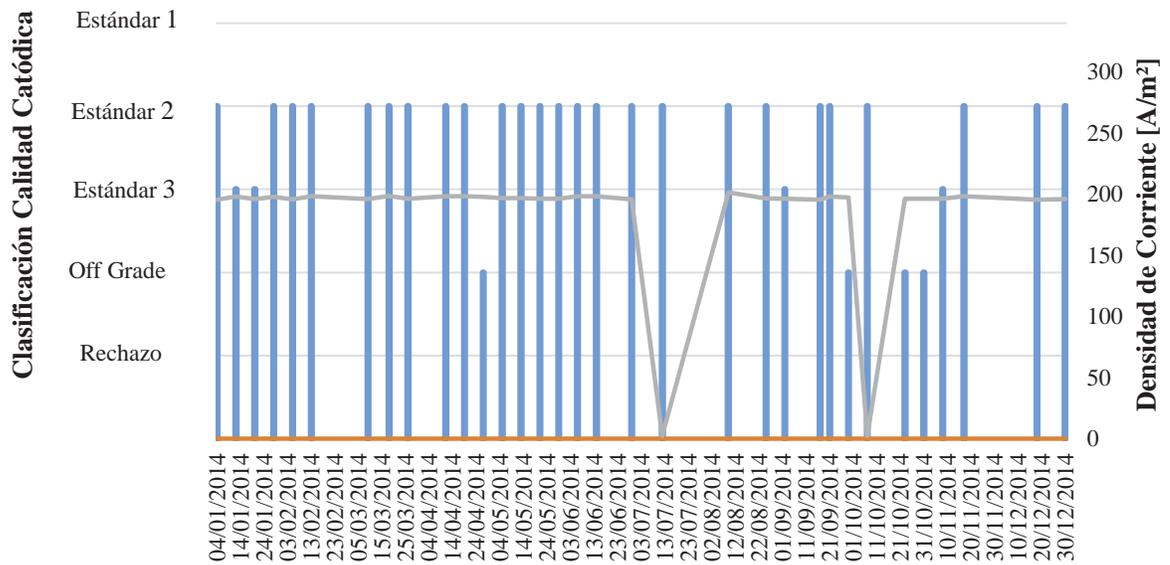


Figura 68: Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C37G49



**Figura 69:** Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C1G49



**Figura 70:** Influencia de la densidad de corriente en la calidad catódica en C2G49

Mediante las gráficas anteriores se puede ratificar el comportamiento obtenido en el capítulo 6.2, por lo tanto se descarta que la densidad de corriente tenga una directa relación con la calidad catódica.

## ANEXO E: Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico

Los datos de cosechas destacados con un punto rojo implican que se obtuvo un 100% de rechazo catódico.

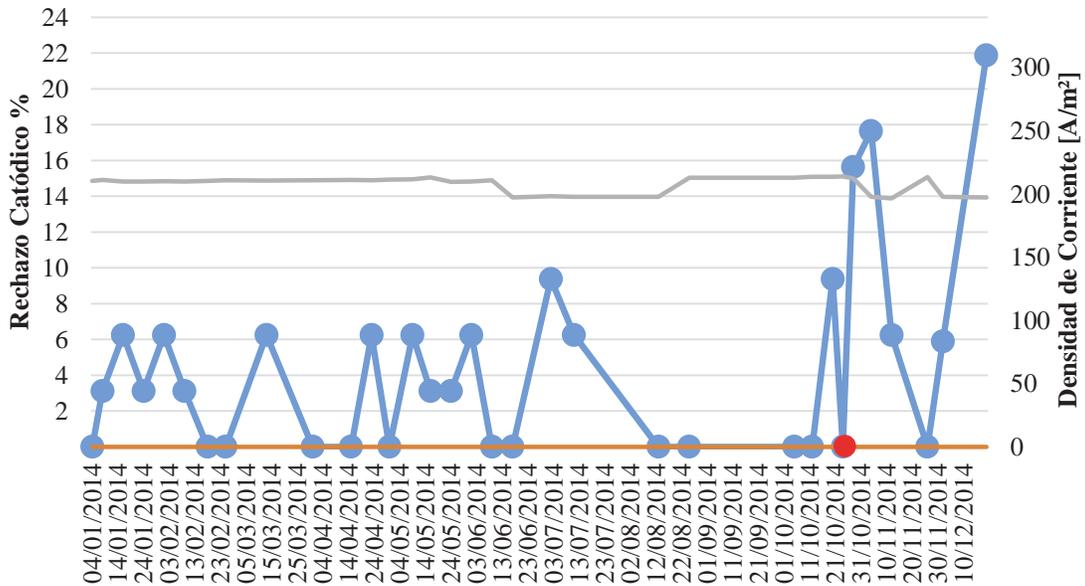


Figura 71: Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C39G49

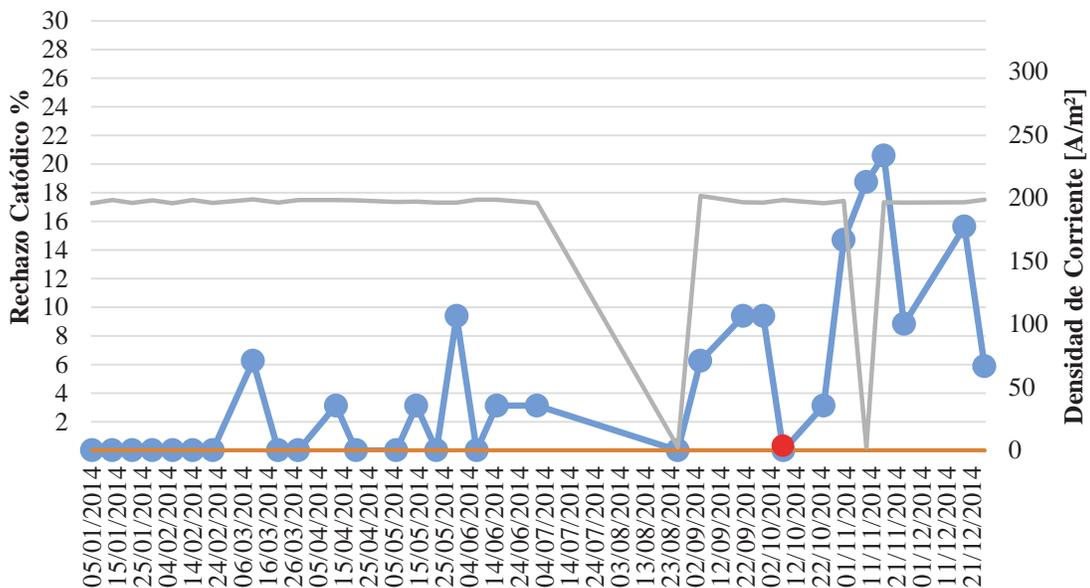
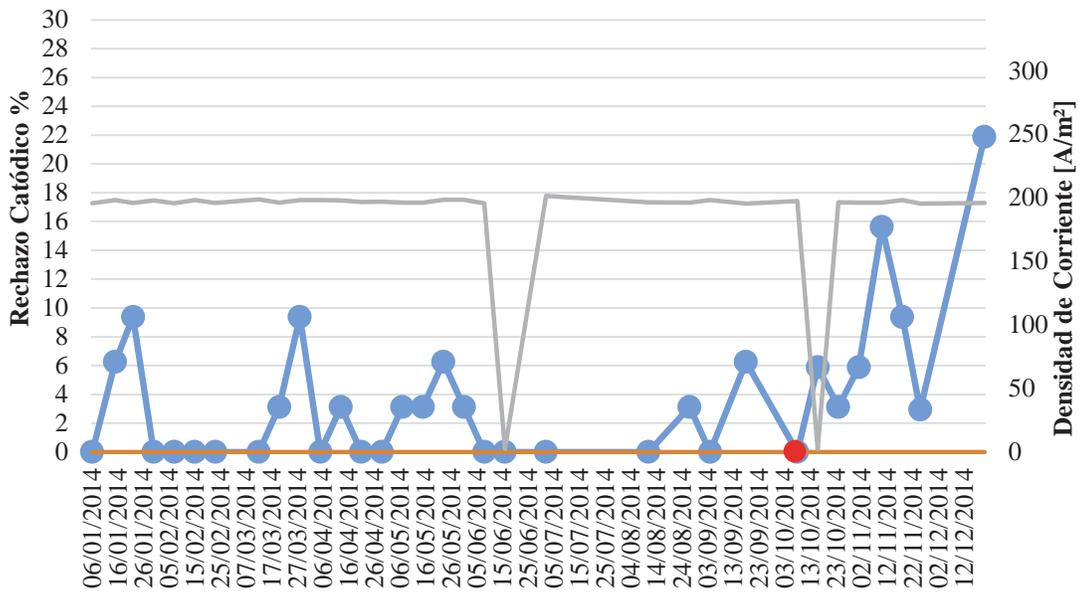
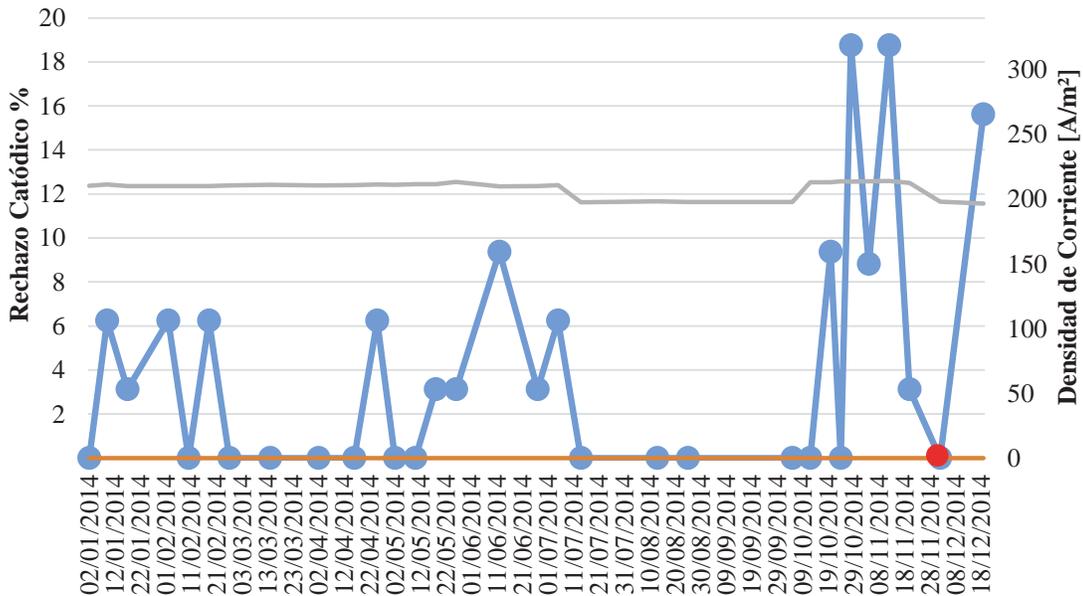


Figura 72: Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C37G49



**Figura 73:** Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C1G49

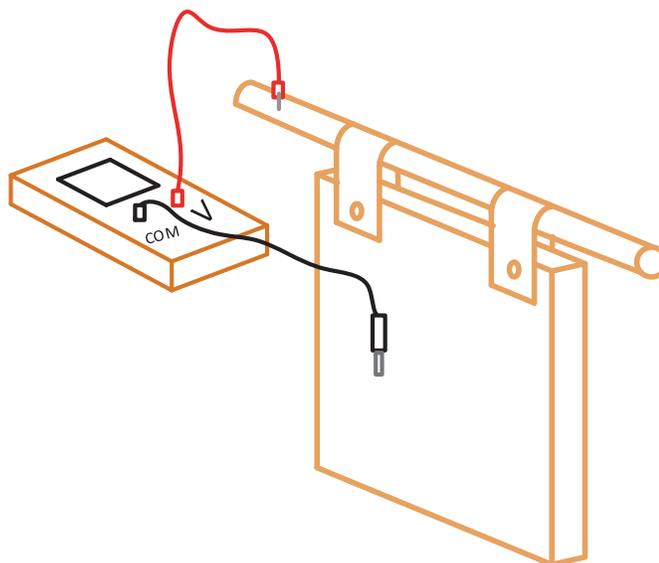


**Figura 74:** Influencia de la densidad de corriente en el rechazo catódico en C2G49

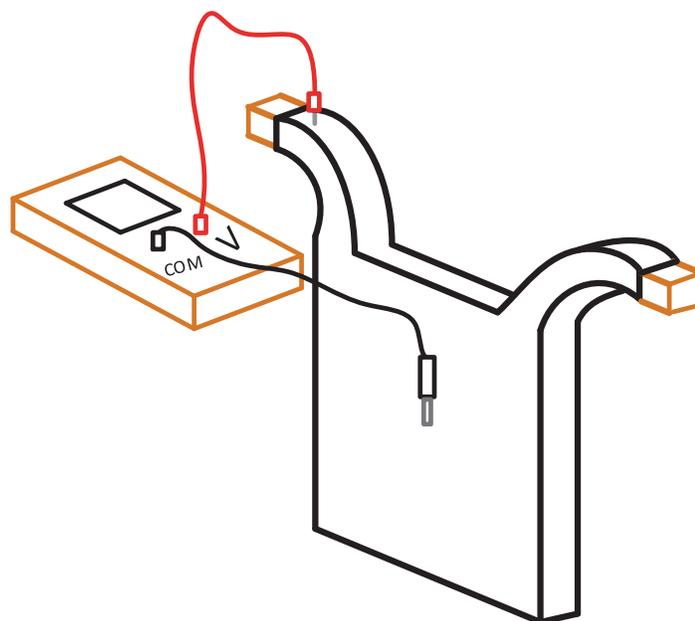
Mediante las gráficas anteriores se puede ratificar el comportamiento obtenido en el capítulo 6.2, por lo tanto el rechazo catódico está fuertemente ligado a la densidad de corriente aplicada, esto se debe a que en las celdas EW no se realiza inspección de cortocircuitos.

## ANEXO F: Medición Potenciales de Electrodo

Para la medición de los potenciales anódicos y catódicos se empleó un electrodo de referencia de  $Hg/Hg_2SO_4$ , el cual se usó según las Figuras 75 y 76.



*Figura 75: Esquema de medición del potencial catódico*



*Figura 76: Esquema de medición del potencial anódico*

Las Figuras 75 y 76 detallan la posición de cada uno de los elementos para realizar la medición correcta del potencial de cada electrodo. En el caso del electrodo de referencia es necesario que este esté sumergido en el electrolito y lo más cercano posible a la superficie del electrodo. En la Tabla 22 se muestran los datos obtenidos.

Cantidad de Mediciones	Potencial Cátodo	Potencial Ánodo	Potencial Cátodos (ENH)	Potencial Ánodos (ENH)
1	-0,39	1,5	0,25	2,14
2	-0,41	1,59	0,23	2,23
3	-0,32	1,5	0,32	2,14
4	-0,35	1,53	0,29	2,17
5	-0,38	1,54	0,26	2,18
6	-0,36	1,54	0,28	2,18
7	-0,34	1,52	0,30	2,16
8	-0,35	1,66	0,29	2,30
9	-0,37	1,62	0,27	2,26
10	-0,36	1,6	0,28	2,24
11	-0,35	1,61	0,29	2,25
12	-0,38	1,56	0,26	2,20
13	-0,46	1,52	0,18	2,16
14	-0,37	1,5	0,27	2,14
15	-0,36	1,53	0,28	2,17
16	-0,38	1,59	0,26	2,23
17	-0,35	1,64	0,29	2,28
18	-0,39	1,5	0,25	2,14
19	-0,41	1,59	0,23	2,23
20	-0,32	1,5	0,32	2,14
21	-0,35	1,53	0,29	2,17
22	-0,38	1,54	0,26	2,18
23	-0,36	1,54	0,28	2,18
24	-0,34	1,52	0,30	2,16
25	-0,35	1,66	0,29	2,30
26	-0,37	1,62	0,27	2,26
27	-0,36	1,6	0,28	2,24
28	-0,35	1,61	0,29	2,25
29	-0,38	1,56	0,26	2,20
30	-0,46	1,52	0,18	2,16
31	-0,37	1,5	0,27	2,14
32	-0,36	1,53	0,28	2,17

*Tabla 22: Mediciones obtenidas en una celda electrolítica*

Las mediciones obtenidas se corrigieron para ser pasadas a la escala normal de hidrogeno con el valor del potencial del electrodo de referencia de  $Hg/Hg_2SO_4$  (640 [mV]) según las siguientes ecuaciones.

$$Potencial(ENH)[mV] = Potencial Electrodo[mV] + 640[mV]$$

Finalmente se obtiene un potencial anódico de  $2,202 \pm 0,042[V]$  y un potencial catódico de  $0,271 \pm 0,016[V]$ .

## ANEXO G: Vida Útil Ánodos de Plomo

### Vida útil actual de ánodos de plomo

Debido a que no existe un registro de cuantos ánodos nuevos se ingresan a la operación se supuso que los ánodos de plomo comprados son usados inmediatamente, estas cantidades se detallan en la Tabla 23.

Año	Ánodos de plomo nuevos
2011	300
2012	250
2013	450
2014	420
Promedio anual	355

*Tabla 23: Consumo anual de ánodos de plomo*

Mediante las compras de ánodos de plomo a partir del año 2011 se puede estimar que anualmente se consumen 355 ánodos de plomo.

Actualmente en la refinera electrolítica se tienen 754 ánodos en operación, de los cuales 544 pertenecen al grupo 49 B y el resto del 49 A según se muestra en la Tabla 24.

Grupo	Cantidad de Celdas	Ánodos de Plomo
49 B	16	544
49 A	6	210
Total	22	754

*Tabla 24: Cantidad aproximada de ánodos en operación*

$$Vida \text{ Útil} = \frac{Cantidad \text{ total}}{Consumo \text{ anual}} = \frac{754 \text{ [Ánodos]}}{355 \left[ \frac{\text{Ánodos}}{\text{año}} \right]} = 2,12 \text{ [años]}$$

### Calculo peso ánodo de descarte

Para calcular el peso de un ánodo de descarte se pesaron numerosos pallets con diferentes cantidades de ánodos de plomo descartados, los cuales se muestran en la Tabla 25.

Peso Pallets [kg]	Cantidad de Ánodos	Peso [kg/Ánodo]	
1811	21	86	
2546	28	91	
1410	17	83	
1981	22	90	
2643	30	88	
1532	18	85	
2134	25	85	
1287	14	92	
2864	32	90	
2123	25	85	
2383	24	99	
2131	25	85	
1289	15	86	
1683	19	89	
<b>27817</b>	<b>315</b>	<b>88</b>	<b>Promedio</b>

*Tabla 25: Pesos de grupos de ánodos de descarte*

Con los datos de la Tabla 25 se obtuvo un peso promedio de los ánodos de plomo descartados de 88 [kg].