

## **CAPÍTULO 15: ELECTROMETALURGIA**

### **15.1. INTRODUCCIÓN**

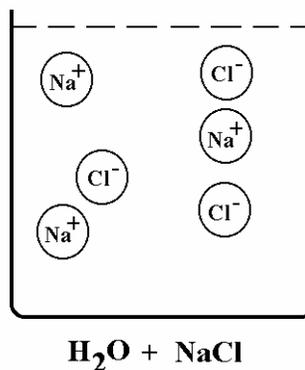
Esta parte de la metalurgia trata de la extracción y refinación de metales por el uso de corriente eléctrica, conocida como proceso electrolítico. No se engloba usualmente en esta parte la electrotermia que es el uso de corriente eléctrica o arco para suministrar calor.

### **15.2. ELECTRÓLISIS**

Michael Faraday (1791-1867), científico inglés, estudió el fenómeno llamado electrólisis, que es un método en que se obtiene la depositación de un elemento determinado desde una solución que lo contiene, mediante la aplicación de una corriente eléctrica. Dicho fenómeno tiene lugar en recipientes conocidos como celdas electrolíticas.

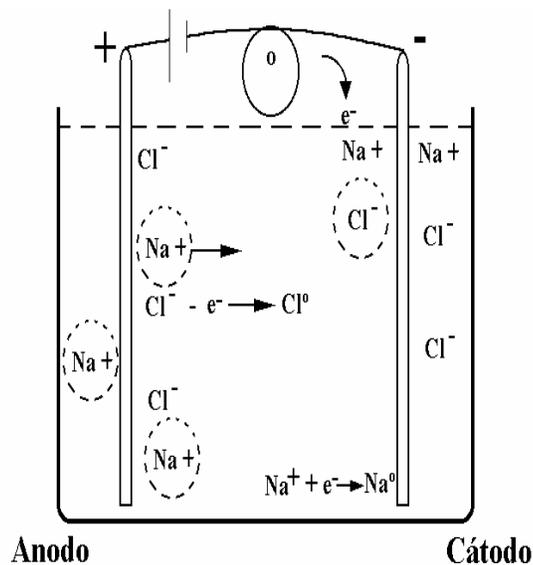
El flujo de electricidad a través de un conductor metálico se lleva a cabo por el movimiento dirigido de los electrones libres. Los electrólitos son soluciones ionizadas o sales, ácidos o bases fundidas, que también conducen la corriente, pero el mecanismo es totalmente diferente.

Por ejemplo la estructura cristalina del NaCl (sal común) está formada por iones alternados de sodio ( $\text{Na}^+$ ) y iones cloro ( $\text{Cl}^-$ ). Si estos cristales se disuelven en agua la mayoría de los iones se separan y se mueven como partículas individuales. Hay millones de estos iones nadando en un centímetro cúbico de la solución salina. El número total de iones positivos (ión Na) es igual al número total de iones negativos (ión cloro), dando lugar al principio de la electroneutralidad. Cada ión es portador de una carga eléctrica y la concentración de ambos tipos de iones se mantiene uniforme en la solución por la difusión al azar de los iones en el agua.



Si se sumergen dos terminales de corriente continua en la solución, cada alambre o electrodo toma contacto con las cargas positivas y negativas. El electrodo cargado positivamente (lo que indica deficiencia de electrones) tiene avidez por electrones libres de modo que inmediatamente atrapa los electrones al alcance, que son portados por los iones cloro ( $\text{Cl}^-$ ) en la vecindad del electrodo positivo o ánodo.

El cátodo por otro lado tiene un exceso de electrones libres, que transfiere al único “sumidero de electrones” asequible, los iones positivos de  $\text{Na}^+$ . Si este proceso continuara la concentración de  $\text{Na}^+$  en el ánodo y de  $\text{Cl}^-$  en el cátodo aumentaría, pero esto no es posible porque la segregación de cargas iguales es imposible en una solución electrolítica porque no solo se repelen sino que por difusión de ambas especies; el  $\text{Cl}^-$  se aleja del cátodo y se acerca al ánodo y el  $\text{Na}^+$  se aleja del ánodo y se mueve hacia el cátodo. A medida que la difusión acerca más iones a ambos electrodos, ocurre una neutralización continua y el efecto es la conducción de electricidad a través del electrolito, igual que a través de un conductor metálico.

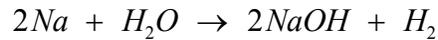


Muchas veces la explicación dada es que las cargas positivas son atraídas por ánodo y las negativas por el cátodo porque tienen cargas opuestas. Aunque esto es verdad, el efecto electrostático es solo efectivo a distancias equivalentes a algunos diámetros atómicos del electrodo. Luego prácticamente no tiene efecto sobre la conducción de la corriente. Entonces el fenómeno que explica la redistribución de iones en una celda electrolítica de tal modo que permite el intercambio continuo de electrones en los electrodos es la difusión natural de iones átomos y moléculas debido a la agitación térmica en la solución.

Consideremos ahora que pasa con los iones neutralizados, el ión  $\text{Cl}^-$  que pierde su carga se transforma en un átomo neutro de cloro. Estos átomos se unen para formar una molécula de cloro ( $\text{Cl}_2$ ). El cloro formado de este modo escapa como gas

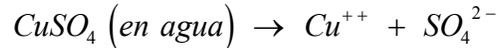


burbujeando por la solución alrededor del ánodo. En el cátodo aparece el átomo de Na. Si no hubiera reacción secundaria formaría un cristal depositándose como metal en el cátodo. Sin embargo el sodio reacciona con el agua:

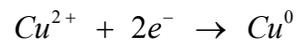


produciendo hidrógeno gaseoso que escapa en el cátodo y NaOH rodea el cátodo.

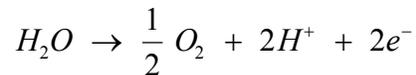
Similar es el caso del sulfato de cobre disuelto en agua.



los iones  $Cu^{++}$  se neutralizan en el cátodo y los átomos de cobre forman un depósito metálico en el cátodo (cobre electrolítico a partir de la solución de lixiviación):



En el ánodo el  $H_2O$  es oxidada y el oxígeno escapa como gas y se genera más acidez según:



La reacción que ocurre en el ánodo depende del material del cual se componga éste. Si es insoluble (por ejemplo plomo) ocurre la reacción indicada anteriormente. Pero si es por ejemplo un pedazo de cobre, los átomos de cobre se oxidan perdiendo electrones entrando en solución como iones según:



y el ánodo se corroe o disuelve para formar  $CuSO_4$  disuelto en agua (caso de la electrorefinación).

Otro caso es la reacción de sal fundida de NaCl entre electrodos de carbón. La fusión del NaCl ioniza tal como la disolución en agua.

La reacción catódica es:



y la anódica:



El sodio se junta en el cátodo como metal (está líquido a la temperatura de fusión del NaCl) y el  $Cl_2$  escapa como gas en el ánodo. (El mismo caso es el usado para la extracción del Al por la electrólisis de sales fundidas de bauxita).



### 15.2.1. RESUMEN DE MECANISMOS DE LA ELECTRÓLISIS

- 1.- La electrólisis consiste en dos reacciones separadas. En el cátodo una reducción (capta electrones) y en ánodo una oxidación (cede electrones).
- 2.- La corriente eléctrica en el electrolito es conducida por el movimiento de los iones por la difusión y la migración que permiten el intercambio continuo de electrones.
- 3.- El cambio en el cátodo debe involucrar la transferencia del mismo número de electrones que en ánodo. Las dos reacciones así son químicamente equivalentes, o sea, 23 g de Na (peso atómico) se depositan en el cátodo y luego 35.46 gr (peso atómico) de Cloro es liberado en el ánodo.
- 4.- La reacción en el ánodo y cátodo resultan en una reacción neta involucrando un cambio de composición en el electrolito (caso de la electroobtención), o las reacciones catódicas y anódicas se balancean uno con la otra de modo que no hay variación neta (suponiendo eficiencias del 100% en el cátodo y el ánodo respectivamente) caso de la electrorefinación.

### 15.2.2. LEY DE FARADAY

*“UN GRAMO ELECTROQUIMICO EQUIVALENTE DE MATERIAL REACCIONA QUIMICAMENTE EN CADA ELECTRODO POR CADA 96.500 COULOMBIOS (o 1 Faraday) DE CORRIENTE QUE PASAN POR LA CELDA ELECTROLITICA”.*

Gramo electroquímico equivalente: es el peso atómico en gramos dividido por la valencia.

Ley de Faraday

$$M = \frac{PM \cdot I \cdot t}{n \cdot F}$$

- M = Material que reacciona (gramos)
- PM = Peso Molecular de la especie
- I = Corriente que circula (Ampere)
- t = Tiempo que la corriente circula (segundos)
- n = Electrones transferidos
- F = Constante de Faraday (96.500 coulombios)



Ejemplo : ¿Cuánto cobre se deposita desde una solución de  $\text{CuSO}_4$  por una corriente de 30 amperes durante 8 horas?

$$30 \cdot 8 \cdot 3600 = 864.000 \text{ coulomb.}$$

$$\frac{864.000}{96.500} = 8,95 \text{ faradays.}$$

$$1 \text{ Faraday deposita } \frac{63.57}{2} = 31.8 \text{ gr. de Cu}$$

$$8.95 \cdot 31.8 = 284 \text{ gr. de Cu depositados}$$

### 15.2.3. ELECTRÓLISIS DEL COBRE

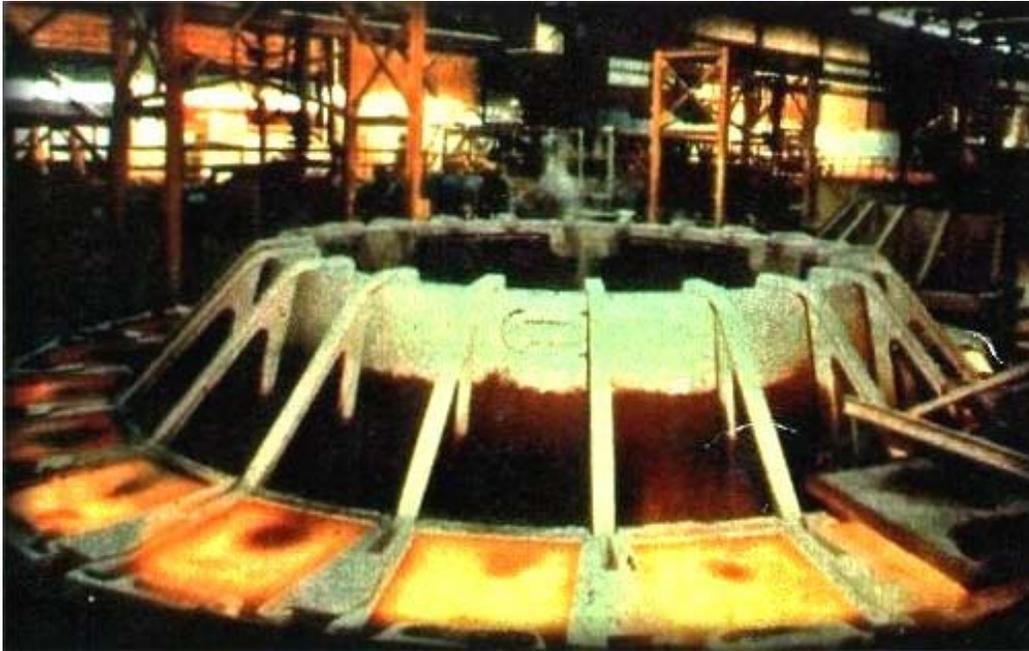
El cobre se extrae ya sea desde las soluciones de lixiviación por electrólisis (electroobtención) o por refinación electrolítica (electrorefinación) del cobre producido por los procesos pirometalúrgicos de fusión. En ambos casos el cátodo de cobre resultante es metal comercialmente puro que cumple con los requisitos necesarios. Probablemente el 80 a 90% de cobre virgen producido en el mundo es cobre electrolítico.

### 15.3. ELECTROREFINACIÓN

La electrorefinación es un proceso antiguo. Este fue primeramente demostrado experimentalmente por Von Leuchtenber en 1847. Sin embargo, Elkington patentó el proceso en 1865 y desarrolló la primera planta exitosa en Pembrey, Wales en 1869.

La *refinación electrolítica o electrorefinación* es el último proceso metalúrgico al que es sometido el cobre sulfurado en nuestro país antes de ser embarcado al extranjero. En Chile se produce más de un millón de toneladas anuales de cátodos refinados electrolíticamente.

El cobre crudo (blister o cobre negro) es refinado a fuego y colado a la forma de ánodos en ruedas de moldeo rotatorias que contienen entre 20 y 30 moldes. Los ánodos son de forma rectangular con dos orejas en la parte superior para colgarlos en el estanque, miden 1 m de largo por 0.80 m de ancho y un espesor de 5 cm y pesan alrededor de 350 Kg cada uno. Los ánodos contienen aproximadamente 99,5% Cu y 0,5% total de impurezas. En las figuras 1 y 2 se muestra una rueda de moldeo rotatoria convencional y la apariencia de un ánodo impuro de cobre.

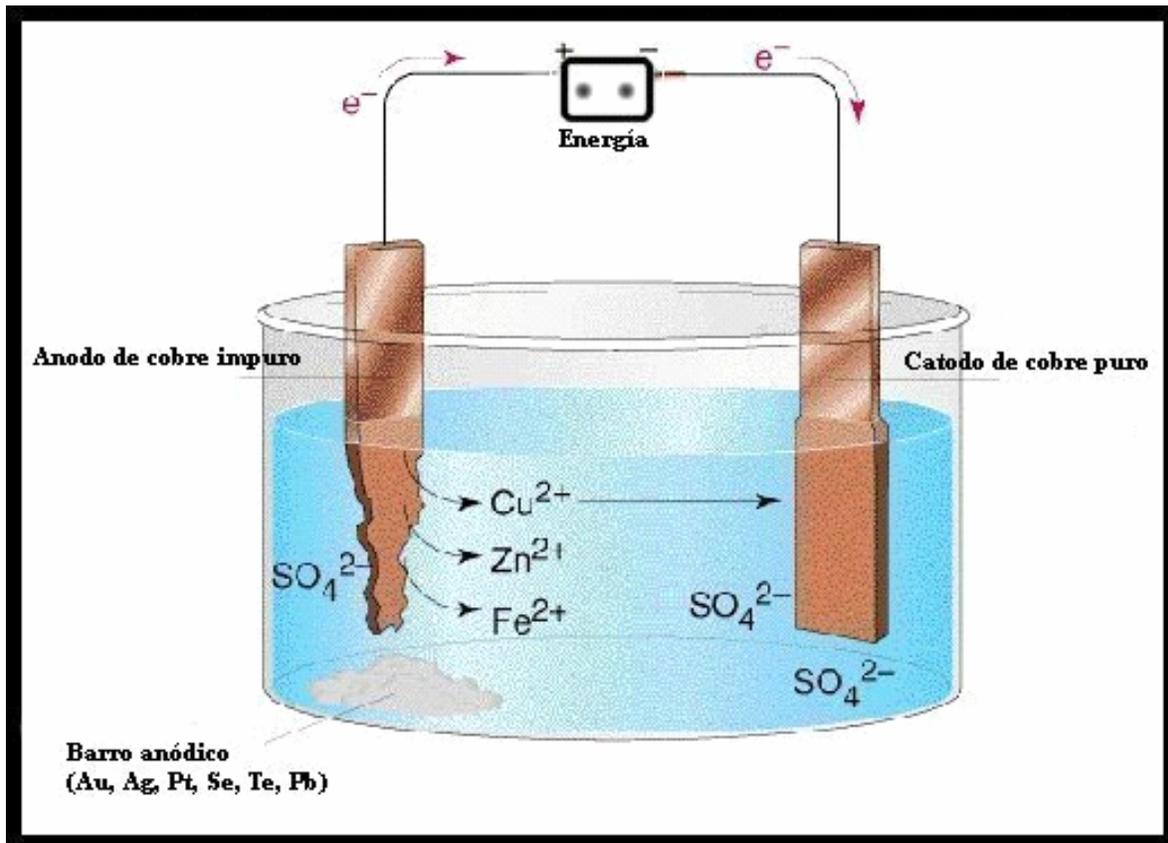


**Figura 1:** Rueda de moldeo convencional de ánodos de cobre



**Figura 2:** Ánodos de cobre impuro.

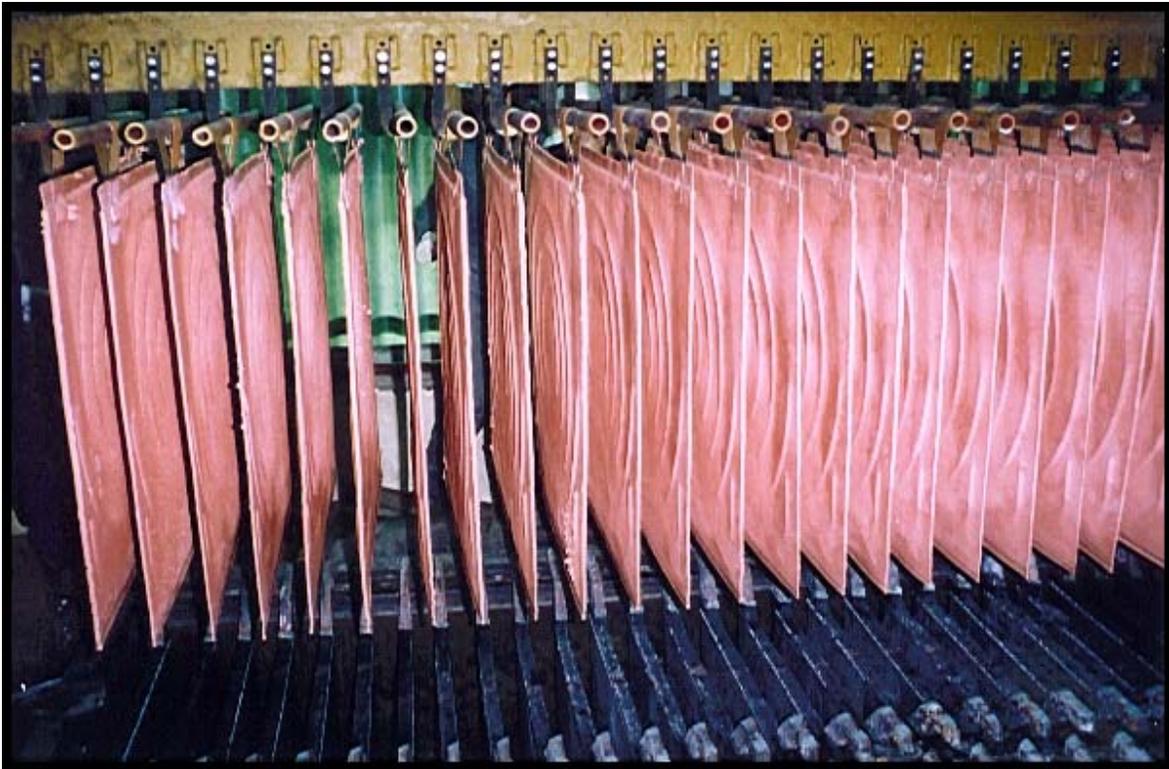
Los ánodos de cobre prácticamente impuros deben ser sometidos a un último proceso para eliminar las impurezas remanentes. Para esto, se sumergen en un baño ácido (60-65°C) donde se facilita la migración de iones de cobre hacia el cátodo. El resultado es cobre 99,99% de pureza. Así, el objetivo fundamental de la refinación electrolítica es la obtención de un cátodo de cobre de elevada pureza, prácticamente libre de impurezas y que es adecuado para ser transformado en función de futuras aplicaciones.



**Figura 3:** Representación esquemática del proceso de electrorefinación de cobre

Las láminas iniciales de cátodo son planchas delgadas de cobre electrolítico de aprox. 2 mm; estos son fabricados por deposición electrolítica sobre planchas de titanio aceitadas, en celdas electrolíticas especiales. El depósito catódico se acumula a ambos lados de estas láminas hasta alrededor de 1 cm. Un cátodo pesa entre 70 - 150 Kg y así se usan para producir 2 a 4 cátodos de cada para de ánodos.

Los estanques son hechos de madera o concreto revestidos con plomo con un orificio en el fondo para extraer el barro anódico (subproducto del proceso), la última tecnología permite tener celdas del tipo poliméricas permitiendo ahorro en espacios y de costo.



**Figura 4:** Cátodos de cobre

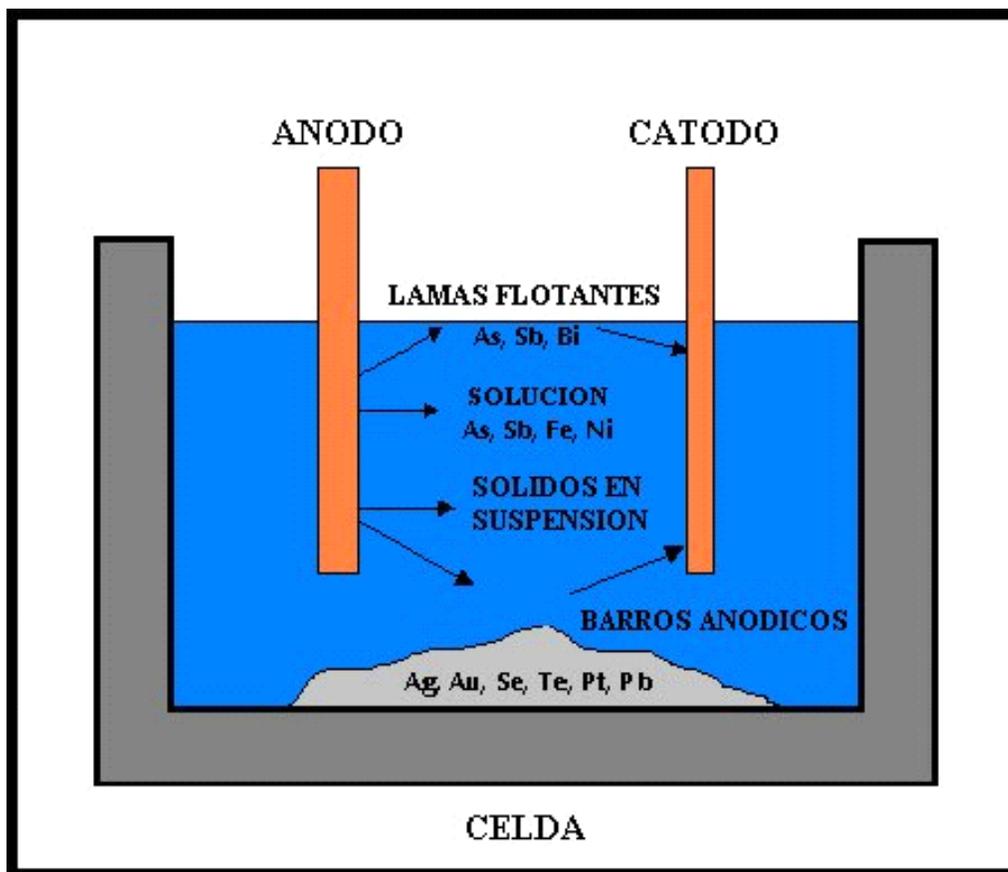
Los ánodos se disuelven electroquímicamente hasta que sólo quedan las orejas y pequeña parte de la hoja de ánodo original, esta parte vuelve como chatarra al horno de ánodos y se denomina “scrap”.



**Figura 5:** Scrap anódico

De las impurezas presentes, oro, plata, plomo, platino selenio, telurio, antimonio y algo de arsénico se juntan en el electrolito. El barro anódico es extraído del estanque a intervalo y tratado para recuperar el oro, plata y otros metales. La refinación electrolítica es el único modo práctico de remover el oro y plata del cobre.

Los electrolitos de refinación contienen  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  libre usualmente alrededor de 40 g de cobre y 200 g de ácido libre por litro. Para obtener un cátodo puro la cantidad disuelta de hierro, níquel y arsénico debe mantenerse un valor mínimo y esto se hace periódicamente descartando una parte del electrolito a una planta de purificación de soluciones y reemplazando por un volumen igual de solución fresca.



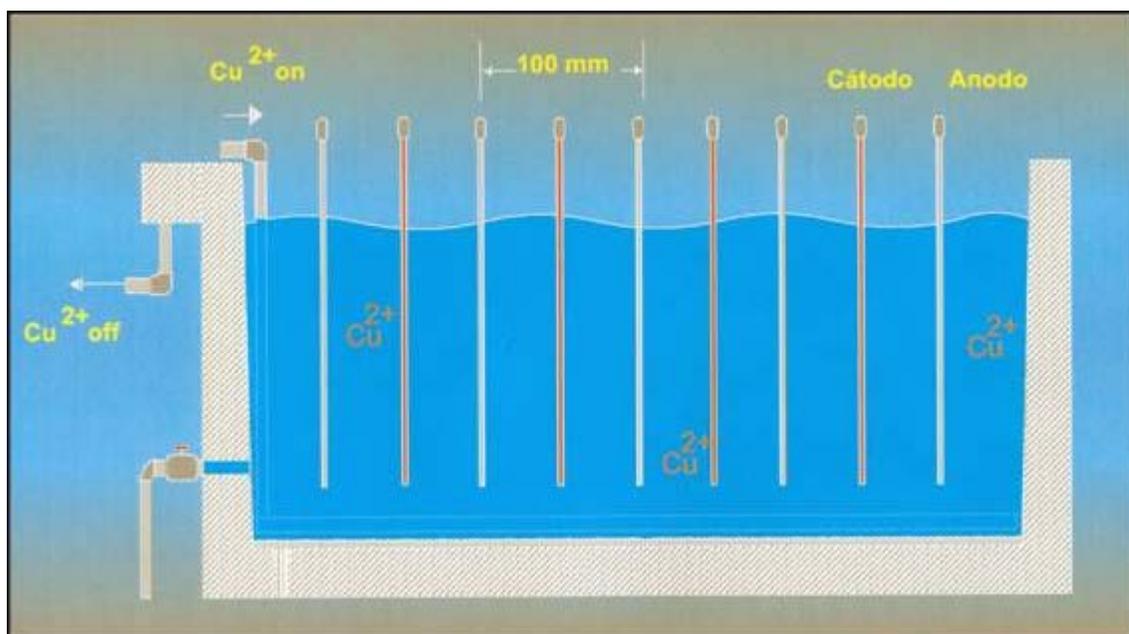
**Figura 6:** Comportamiento de las impurezas anódicas.

Como subproducto de la refinación electrolítica se puede identificar a los barros anódicos, que pueden ser procesados en una planta de metales nobles para la recuperación de oro, plata, selenio, telurio, platino y paladio. También, estos pueden ser simplemente descobrizados y embarcados al extranjero para su posterior tratamiento.

En forma adicional al electrolito se le agregan sustancias que retardan o impiden el proceso catódico y otros que mejoran la morfología de los cátodos de cobre. En general a estas sustancias se les denomina “aditivos”.

## 15.4. ELECTROOBTENCIÓN

El proceso de electroobtención de cobre constituye la etapa terminal del proceso de beneficio de “minerales oxidados y mixtos de cobre”. El cobre es depositado desde soluciones purificadas por medio de una electrólisis directa. El objetivo del proceso es producir cátodos de cobre de alta pureza. Para lograr este objetivo, la solución proveniente de la etapa de lixiviación es purificada y concentrada en cobre en la planta de extracción por solventes, para posteriormente ser conducida a una serie de celdas de electrodeposición donde se producen los cátodos de cobre con una pureza de 99,99%.



**Figura 7:** Celda de electroobtención de cobre

En este tipo de procesos, la tecnología actual contempla el uso de cátodos permanentes de acero inoxidable 316L y ánodos insolubles laminados de una aleación Pb-Ca-Sn

El electrolito proveniente de extracción por solventes y que ingresa a las celdas de electroobtención de cobre presenta generalmente la siguiente composición química:

Cobre	: 40-48 g/l
Acido sulfúrico	: 140-180 g/l
Fe	: 0,5-1,5 g/l
Cloro	: <30 ppm
Mn	: 30-80 ppm

Además, con objeto de mejorar el proceso de electrolisis de cobre, se adicionan los

siguientes aditivos al electrolito:

Guar : 100-300 g/t  
Sulfato de cobalto : 100-200 g/t

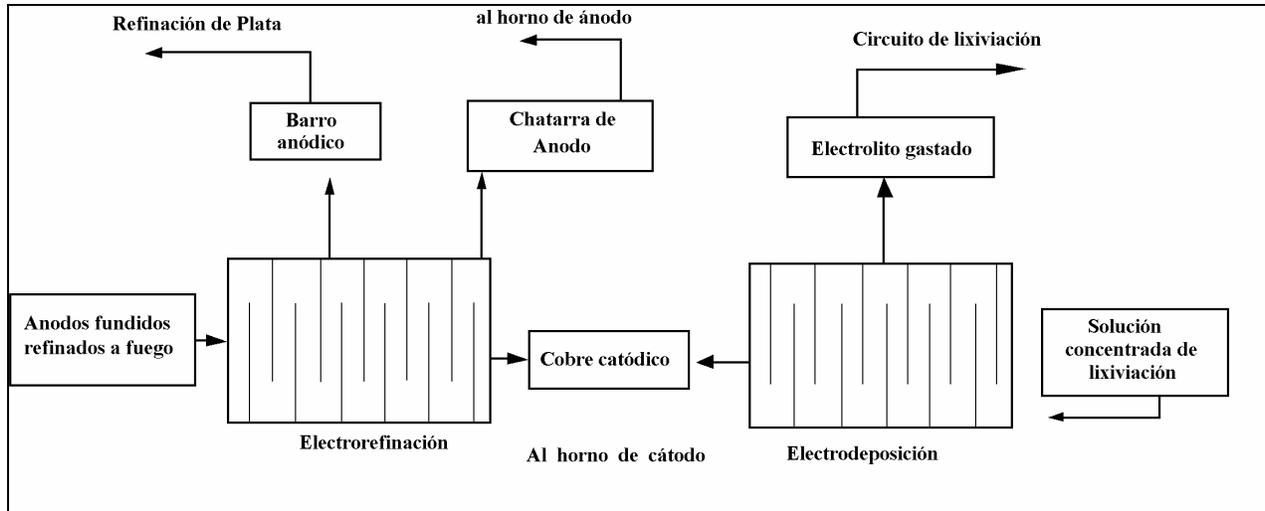
Las condiciones de operación en una planta de Electroobtención que utiliza tecnología de cátodos permanentes, son por lo general las siguientes:

1. Densidad de corriente : 160-300 A/m<sup>2</sup>
2. Flujo de electrolito a celda : 100-150 l/min
3. Distancia cátodo-cátodo : 90-110 mm.
4. Ciclo de depósito : 6-7 días
5. Temperatura : 40-48°C
6. Ánodos Pb-Ca-Sn laminados : 6mm
7. Cátodos permanentes : Acero inoxidable 316L, 3-3.3 mm



**Figura 8:** Cátodos de cobre electroobtenidos

En la figura 9 se esquematiza en la forma de diagramas de proceso, los dos métodos electrolíticos de obtención de cobre.



**Figura 9:** Diagramas de proceso de los dos métodos electrolíticos de obtención de cobre.

En todas las operaciones electrolíticas el electrolito se debe mantener en circulación, mantener la concentración iónica al valor apropiado y a la temperatura óptima, si la solución no se mantiene en las condiciones adecuadas pueden ocurrir problemas como empobrecimiento de iones metálicos en las cercanías del cátodo, precipitaciones por pérdida de solubilidad, levantamiento de barras anódicas etc.

En la tabla 1 se dan algunas características y valores de los parámetros empleados en los procesos de electroobtención y electrorefinación de cobre.

**Tabla 1:** Parámetros típicos para la electrolisis del cobre.

Parámetro	Electrorefinación	Electroobtención
Anodos	Soluble:cobre impuro	Insoluble: Aleación de Pb
Catodos	Hoja inicial (proceso tradicional)	Hoja inicial (proceso tradicional) o Acero inoxidable (proceso ISA)
Fuente de cobre	Anodos de cobre impuro	Solución de LIX-SX
Cu	40-50 (g/l)	40-45 (g/l)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150-200 (g/l)	160-180 (g/l)
Temperatura	60-65 °C	40-45 °C
Barro anódico	Au, Ag, Se, Te, etc..	No hay
Densidad de corriente	250-320 (A/m <sup>2</sup> )	280-340 (A/m <sup>2</sup> )
Eficiencia	90-97%	70-85%
Voltaje por celda	0,2 - 0,4 V	1,8 - 2,2 V
Energía consumida	280-390 (kWh/ton Cu)	1800-2000 (kWh/ton Cu)