



Reducción del consumo energético en plantas de electro-obtención de Cobre utilizando aleaciones de Titanio recubiertos en óxidos metálicos

Reduction of energy consumption in Copper electro-winning plants by using metal-oxide-coated Titanium alloys

Pablo Valenzuela¹, alumno de 5to año
Luis Matamala¹, alumno de 5to año
Álvaro Videla¹, profesor asociado

¹Departamento de Ingeniería de Minería, Escuela de Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile

*Autor de correspondencia: avidela@ing.puc.cl

Pablo Valenzuela¹, 5th year student
Luis Matamala¹, 5th year student
Álvaro Videla¹, associate professor

¹Department of Mining Engineering, Engineering School, Pontificia Universidad Católica de Chile

*Corresponding author avidela@ing.puc.cl

RESUMEN

El presente escenario nacional, en el que el precio del cobre ha tendido a la baja y el de la energía al alza, obliga a buscar alternativas y a rediseñar procesos mineros en miras de hacerlos más eficientes energéticamente para reducir los costos.

Particularmente, el proceso de la Electro-Obtención de cobre presenta altos consumos energéticos debido a la necesidad de romper moléculas de agua para completar el proceso. Este consumo energético está principalmente determinado por las propiedades del material que se utilice como electrodo de trabajo en la reacción anódica. Tradicionalmente se han utilizado ánodos de aleaciones de plomo, sin embargo, el presente estudio prueba que existiría un incentivo económico para reemplazar esta tecnología por ánodos de otros materiales, como por ejemplo el uso de aleaciones de Titanio.

Para probar el consumo energético de distintos materiales se realizó una ciclo voltametría, experimento que permite analizar los fenómenos electroquímicos que ocurren al variar el potencial aplicado al electrodo de trabajo a través del tiempo. Así, se obtuvieron las curvas Tafel, en las que se muestra la rama anódica (donde ocurre la oxidación de agua) y la rama catódica (donde ocurre la reducción de cobre). Las pruebas se realizaron tanto en un electrolito sintético de 0.5M de ácido sulfúrico como en un electrolito proveniente de una planta real, para cuantificar diferencias asociadas tanto a concentraciones de ácido como a impurezas presentes en las plantas reales.

Los resultados obtenidos evidencian que utilizando aleaciones de titanio con óxidos metálicos (Ti MMO) se puede reducir el consumo energético a nivel de laboratorio en un 36%, lo que potencialmente significaría importantes ahorros en costos de energía.

Palabras clave: electro-obtención, ánodo, energía, Cobre.

ABSTRACT

Current national situation, where copper price has tended to drop and energy has had an upward trend, strives to seek alternatives and to redesign mining processes, aimed at making them more efficient to reduce costs, in energy terms.

Particularly, the process for copper Electro-Winning implies high energy consumption due to the necessity to split water molecules to complete the process. Power consumption is mainly determined by the properties of the material that is used as working electrode in the anodic reaction. Traditionally lead alloy anodes have been used, nevertheless, this study proves that it would exist an economic incentive to replace this technology by anodes of other materials, as for example Titanium alloy.

In order to test the energy consumption of different materials, a voltammetry cycle was designed, as an experiment to analyse the electrochemical phenomena that take place when varying the potential applied to a working electrode through time. Thus, Tafel Slopes were obtained, in which the anodic branch (where water oxidation occurs) and the cathodic branch (where copper reduction occurs) are shown. The tests were carried out both in a 0.5M synthetic electrolyte of sulfuric acid and in an electrolyte originated in a real plant, for quantifying differences associated both to acid concentrations and to impurities present in the real plants.

Results evidence that by using titanium alloys with metallic oxides (TiMMO) an energy consumption reduction of 36% can be obtained at laboratory, which would potentially imply important cost savings in energy.

Keywords: electro-winning, anode, energy, Copper.

1. INTRODUCCIÓN

La Electro-Obtención (EO) representa aproximadamente el 32% de la producción de cobre de Chile [1] y el 20% de la producción global [2]. Históricamente la EO ha usado ánodos compuestos de aleaciones de plomo—comúnmente de plomo, calcio y estaño (Pb-Ca-Sn)—, debido a las propiedades mecánicas y conductivas como también al bajo costo de inversión en relación a otras aleaciones o materiales con características similares.

En este contexto, han habido diversos intentos en las últimas décadas de reemplazar los ánodos de plomo por

1. INTRODUCTION

The Electro-Winning (EW) accounts for about 32% of Chilean copper production [1] and 20% of the global production [2]. Historically, the EW has used anodes composed of lead alloys—commonly lead, calcium and tin (Pb-CA-Sn)—, due to the mechanical and conductive properties and also due to the low cost of investment in relation to other alloys or materials with similar characteristics.

Against this background, there have been many attempts in the last decades to replace lead anodes by anodes made

ánodos hechos de otros materiales [3] para reducir así el consumo energético requerido, el que bordea entre los 2.000 a 2.500 kWh por tonelada de cobre producida. No obstante, no han habido cambios significativos a nivel industrial ya sea tanto en términos del proceso mismo como de los materiales empleados. Autores como Moats atribuyen, en parte, a que es necesario fomentar la investigación en esta área para acelerar el reemplazo de ánodos de plomo [3].

Lo anterior se explica principalmente por dos razones. Primero, existe una cierta resistencia por parte de la industria para cambiar el modelo actual debido a que se tiene experiencia en el proceso. En segundo lugar, no han existido estímulos económicos fuertes a nivel de costos como para que la industria busque nuevas alternativas. Sin embargo, los actuales precios de la energía, acompañado de los bajos precios del cobre, han generado un mayor interés de los productores para buscar nuevas alternativas que incluso, a pesar de tener costos de inversión más altos, puedan ser compensados por ahorros significativos en consumo de energía en el corto plazo.

A lo largo de este documento se evaluará técnicamente la reducción de consumo energético alcanzable con diversas superficies alternativas al plomo para ser utilizadas como ánodos en las celdas electrolíticas. Para ello, se presentará una metodología basada en mediciones electroquímicas que permite estimar el requerimiento energético de la reacción para diversos materiales. Los resultados de laboratorio, al emplear tanto un electrolito real de una planta como también una solución sintética, señalan que los materiales evaluados pueden reducir significativamente el consumo energético de manera considerable y abren una ventana hacia reducir costos a nivel industrial.

2. EXPERIMENTACIÓN Y METODOLOGÍA

2.1 Consideraciones teóricas

El proceso de EO permite reducir cobre en solución a su estado sólido mediante la aplicación de energía eléctrica en base a reacciones electroquímicas que cumplen con la teoría de Faraday. En esta reacción se busca que ocurran dos reacciones químicas en la celda electrolítica que está compuesta por un electrolito conductor de corriente, un ánodo donde ocurre la reacción de oxidación y un cátodo sobre el cual ocurre la reacción reducción. En la superficie del ánodo acontece la llamada evolución de oxígeno, en la que la molécula de agua se rompe liberando dos electrones, oxígeno gaseoso y protones, de acuerdo a la Ecuación 1. Cabe señalar que la energía requerida para que ocurra esta reacción representa, para los actuales ánodos de plomo, alrededor del 51% [4] del consumo energético global del proceso de electro-deposición de cobre.

of other materials [3] so to reduce the power consumption required, of about 2,000 to 2,500 kWh by ton of copper produced. However, there have been no significant changes in industry, either in terms of the same process or of the materials used. Authors, as Moats, partly state that it is necessary to foster research in this field to accelerate the replacement of lead anodes [3].

Preceding statement is mainly explained by two reasons. First, a certain resistance on the part of industry exists to change the present model, because there is experience in the process. Secondly, there have not been strong economic stimuli concerning costs, so that industry seeks new alternatives. Nevertheless, present energy prices, together with the low prices of copper, have generated a greater interest from producers to look for new alternatives that even, in spite of having higher costs of investment, can be compensated by significant energy consumption savings in the short term.

Throughout this paper, the reduction of attainable energy consumption with diverse alternative surfaces for lead will be evaluated, technically to be used as anodes in the electrolytic cells. For this purpose, a methodology based on electrochemical measurements will be presented for estimating the reaction energy requirement for various materials. Laboratory results, when using either a real electrolyte of a plant or a synthetic solution, indicate that the evaluated materials can significantly reduce energy consumption and open a window towards reducing costs in industry.

2. EXPERIMENTATION AND METHODOLOGY

2.1 Theoretical considerations

The EW process reduces copper in solution to its solid state, by means of the application of electrical energy on the basis of electrochemical reactions that meet Faraday's theory. In this reaction, other two chemical reactions take place in the electrolytic cell composed by a conductive electrolyte of current: an anode where oxidation occurs and a cathode where reduction takes place. In the anode's surface, the so named oxygen evolution occurs, in which the molecule of water is split, so releasing two electrons: gaseous oxygen and protons, according to Equation 1. It is worth mentioning that the required energy for this reaction to occur represents, for current lead anodes, around 51% [4] of the global energy consumption in the copper electroplating process.

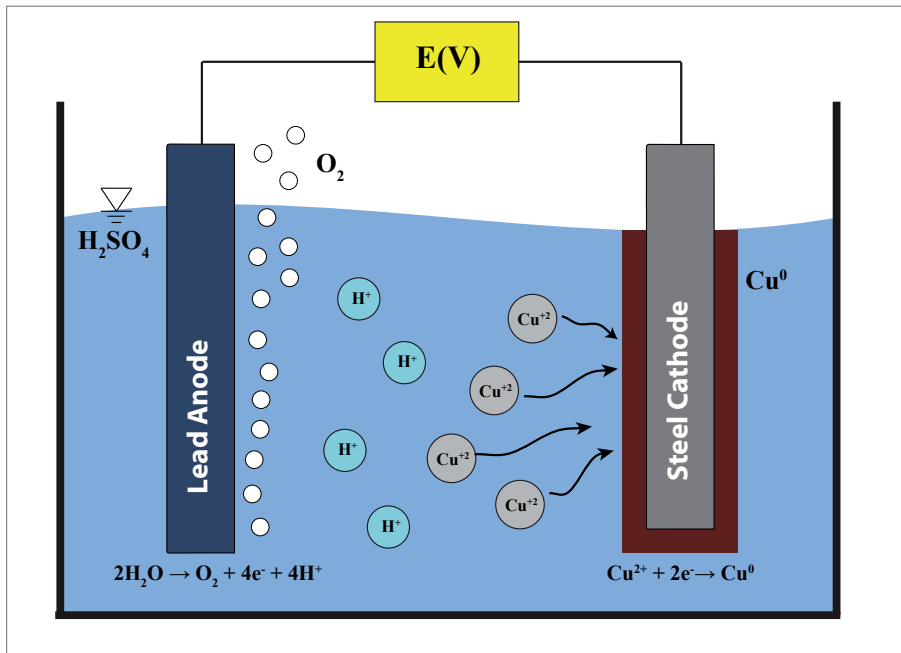


Figura 1: Esquema simplificado de la reacción de Electro-Obtención de cobre.

Figure 1: Simplified Schematic of the Electro-Winning Process.

Evolución de Oxígeno (Ánodo): $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ [1]

Luego, para cerrar el circuito, el cobre se debe reducir en la superficie del cátodo tal como muestra la Ecuación 2. Dicha reducción se inicia sobre la superficie de una placa de acero inoxidable 316-L, y continúa hasta que el cátodo ha alcanzado el peso y espesor requerido, en torno a los 60 Kg, lo que usualmente toma entre 5 y 7 días.

Reducción de Cobre (Cátodo): $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ [2]

El proceso global se puede resumir según lo mostrado en la **Figura 1**. En esta se puede observar la presencia de un ánodo unido a un cátodo mediante una conexión eléctrica que incluye una fuente de poder. En el ánodo ocurre la oxidación de agua, donde se liberan dos electrones por cada molécula de agua. Al mismo tiempo se generan dos moles de protones y medio mol de oxígeno gaseoso. El cobre en solución debe difundir hacia la superficie del cátodo donde es depositado al capturar los electrones.

La velocidad con la que el cobre se deposita está determinada por la Ley de Faraday, la cual indica que la masa depositada de cobre será proporcional a la corriente. La ley de Faraday se puede expresar de la siguiente manera:

$$m = \left(\frac{I \times t}{F} \right) \times \left(\frac{M}{z} \right) \times \eta \quad [3]$$

donde,

- m es la masa depositada de la substancia en gramos
- F es la constante de Faraday, equivalente a 96485 Cmol^{-1}
- M es la masa molar de la substancia. Para este estudio interesa $M_{Cu} = 63,55 \text{ gmol}^{-1}$

Oxygen evolution (Anode): $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ [1]

Then, to close the circuit, copper is to be reduced in the cathode's surface, as shown in Equation 2. This reduction begins on the surface of a stainless 316-L steel board, and continues until the cathode has reached the weight and required thickness, around 60 kg, which usually takes between 5 and 7 days.

Copper reduction (Cathode): $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$ [2]

The global process can be summarized as shown in **Figure 1**, where the presence of an anode joined to a cathode through an electrical connection that includes a power source can be observed. Water oxidation takes place in the anode, where two electrons per each molecule are released. At the same time, two masses of protons and half a mole of gaseous oxygen are generated. The copper in solution must diffuse towards the surface of the cathode where it is deposited by capturing electrons.

The speed of copper deposit is determined by Faraday's Law, which indicates that the deposited mass of copper will be proportional to the electrical current. Faraday's law can be expressed as follows:

$$m = \left(\frac{I \times t}{F} \right) \times \left(\frac{M}{z} \right) \times \eta \quad [3]$$

Where,

- m is the mass of the substance deposited in grams
- F is Faraday's constant, equivalent to 96485 Cmol^{-1}
- M is the molar mass of a substance. It is of interest for this study $M_{Cu} = 63.55 \text{ gmol}^{-1}$

- z es el número de electrones transferidos por ión. Para el proceso, $z = 2$
- I es la corriente en Amperes
- Eficiencia (η) = 95% [5]

De la expresión anterior podemos deducir que el consumo específico de energía, en unidades de kWh por unidad de masa de cobre depositado, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$w = \frac{\Delta V_{cell} \times I \times t}{m} \quad [4]$$

donde,

- ΔV_{cell} es el sobre potencial total aplicado en la celda en Volts
- t es el tiempo en segundos

2.2 Metodología

En este estudio se analizaron cuatro distintos materiales como posible superficie anódica: titanio con trazas de una Mezcla de Metales Oxidados (Ti/MMO)¹, titanio con trazas de platino (Ti/Pt), plomo y cobre. El Ti/MMO y Ti/Pt fueron adquiridos en Ti-Shop mientras que el plomo y el cobre se obtuvieron de proveedores locales. Las pruebas experimentales consistieron en someter las muestras a una ciclo voltametría (CV). Los materiales fueron probados en dos soluciones de manera independiente para poder cuantificar el efecto de tener distintas concentraciones de acidez como también la presencia de impurezas, ya que el electrolito de la planta posee impurezas en bajas concentraciones. La primera solución sintética preparada tenía una concentración de 0,5M de ácido sulfúrico (solución 1). La segunda solución era una muestra de electrolito de una empresa minera, que contenía la distribución de elementos mostrada en la **Tabla 1** (solución 2). Para cada prueba el área expuesta por material fue controlada mediante el uso de un reactor de acrílico con sujeción de la superficie exterior y un orificio de 19.63mm² que exponía la superficie del ánodo al electrolito.

- z is the number of electrons transferred per ion. For the process, $z = 2$
- I is the electric current in Amperes
- Efficiency (η) = 95% [5]

we can deduct hereof that the specific consumption of energy, in kWh units by mass unit of deposited copper, according to the following equation:

$$w = \frac{\Delta V_{cell} \times I \times t}{m} \quad [4]$$

Where,

- ΔV_{cell} is the over-potential applied in the cell in Volts
- t is the time in seconds

2.2 Methodology

Four different materials were analysed and considered a possible anodic surface: titanium with platinum traces of an oxidized-metals mixture (Ti/MMO), titanium with platinum traces (Ti/Pt), lead and copper. The Ti/MMO and Ti/Pt were acquired in Ti-Shop whereas lead and copper were obtained from local suppliers. The experimental tests consisted on putting a voltammetry cycle (VC) under the samples. The materials were proven in two solutions independently to quantify the effect of having different concentrations of acidity, as well as the presence of impurities, since the electrolyte in the plant presents low-concentration impurities. The first synthetic solution prepared had a concentration of 0.5M of sulfuric acid (solution 1). The second solution was an electrolyte sample from a mining company, which contained the distribution of elements shown in **Table 1** (solution 2). For each test the area set out by material was controlled by employing an acrylic reactor subject to the outer surface and a 19.63mm² hole that exhibited the surface from the anode to the electrolyte.

Table 1. Composition of Solution 2.

Element	Concentration [g/L]
Cu	37.1
Fe	0.55
H ₂ SO ₄	230

¹Contiene los compuestos químicos RuO₂, RhO₂, PdO₂, and IrO₂.

¹It contains the chemical compounds RuO₂, RhO₂, PdO₂, and IrO₂.

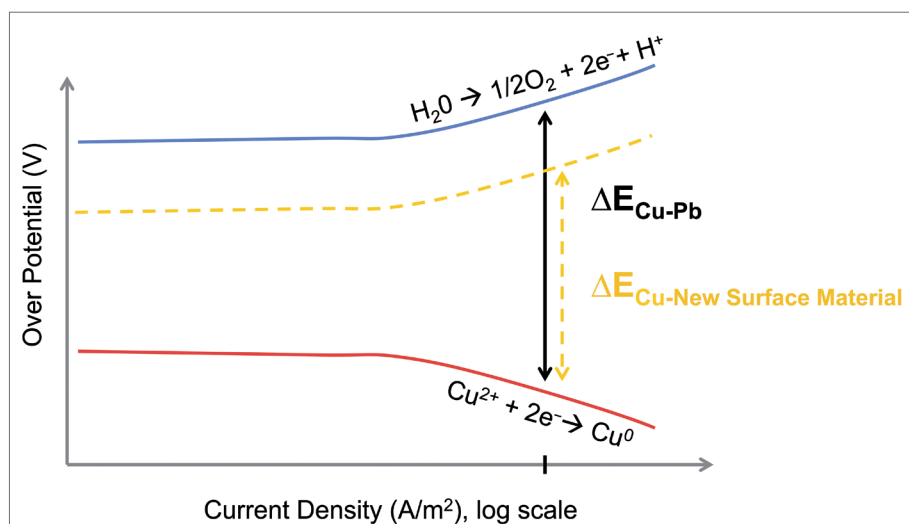


Figura 2: Esquema de las curvas de Tafel.

Figure 2: Schematic of the Tafel curves.

2.2.1 Ciclo Voltametría (CV)

Se utilizó la CV para estimar las curvas de evolución de oxígeno y reducción de cobre del sistema bajo evaluación. Las pruebas se realizaron usando un sistema electroquímico con tres referencias, a temperatura ambiente y empleando un potenciostato marca AUTOLAB 302 (equipo que sirve para realizar barridos de potencial). Se usó como electrodo de referencia Ag/AgCl con concentración del buffer de KCl de 2M. La tasa de escaneo fue fijada en $0,1\text{Vs}^{-1}$ y el rango de potencial varió según el material analizado.

El potencial del electrodo de trabajo se varió desde un potencial inicial hasta un máximo y luego hasta un mínimo, repitiendo este ciclo tres veces. El potencial inicial se asignó tras ver el potencial de reposo para el respectivo material cuando se abrió el circuito. El potencial máximo y mínimo se definieron de manera arbitraria según el potencial en el cual ocurrían las reacciones de oxidación y reducción. Más allá de estos potenciales la superficie es pasiva, por lo que mayores o menores potenciales no aportan mayor información al propósito de la presente investigación.

2.2.2 Interpretación de curvas Tafel

Las curvas Tafel permiten desplegar, en un mismo gráfico, la relación existente entre el sobre potencial requerido durante el proceso de EO y la corriente a la cual ocurren las reacciones. La **Figura 2** muestra un esquemático de una curva Tafel típica. Se puede observar que para que la reacción ocurra a una corriente "I" se necesita un sobre potencial ΔE en la celda electroquímica que debe ser entregado por la fuente de poder. Las curvas Tafel se obtienen de las mediciones de la CV aplicando escala logarítmica base 10 al valor absoluto de la corriente. La ventaja de estas curvas es que es fácil distinguir ramas anódicas (evolución de oxígeno) y ramas catódicas (reducción de cobre). Así, para los ánodos (Ti/MMO, Ti/Pt y Pb) nos interesa la evolución

2.2.1 Voltammetry Cycle (VC)

The VC was used to consider the curves of evolution of oxygen and copper reduction of the system under evaluation. The tests were conducted by using an electrochemical system with three references, at room temperature and using an AUTOLAB 302 potentiostat (electronic instrument used for potential sweepings). It was used as a reference electrode of Ag/AgCl with a buffer concentration of KCl of 2M. The scanning rate was fixed at 0.1Vs^{-1} and the potential range varied according to the analysed material.

The potential of the working electrode soon varied from an initial potential to a maximum and a minimum, repeating this cycle three times. The initial potential was assigned after seeing the resting potential for the respective material when the circuit was opened. The maximum and minimum potential was defined arbitrarily, according to the potential in which the reactions of oxidation and reduction happened. Beyond these potentials the surface is passive, reason why higher and lower potentials do not contribute to more information for the purposes of current investigation.

2.2.2 Interpretation of Tafel Plots

The Tafel Slopes display the existing relationship between the over-potential required during the EO process and the electric current of the reactions in a same graph. **Figure 2** shows a diagram of a typical Tafel curve. It is possible to observe that for a reaction to occur at an "I" current it is needed an over-potential ΔE in the electrochemical cell which must be given by the power source. The Tafel Slopes are obtained from the measurements of the CV by applying logarithmic scale to base 10 to the absolute value of the current. The advantage of these curves is that it is easy to distinguish anodic branches (oxygen evolution) and cathodic branches (copper reduction). This way, for the anodes (Ti/MMO, Ti/Pt and Pb) we are interested in the

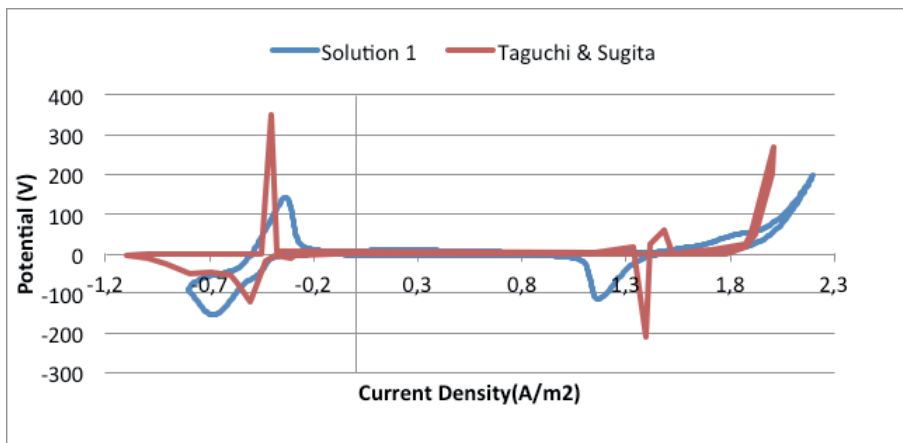


Figura 3: Comparación de las curvas obtenidas con las preparadas por Taguchi & Sugita [6] (Adaptadas).

Figure 3: Comparison of the curves obtained with the ones prepared by Taguchi & Sugita [6] (Adapted).

de oxígeno (rama superior), y para el cátodo (Cu), la reducción del cobre (rama inferior). Para un valor dado de corriente la diferencia entre estas dos ramas representan el sobre potencial requerido para que dicha reacción ocurra en la celda.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Ciclo voltametrías

A modo de saber si los datos obtenidos en el laboratorio están dentro de los márgenes esperados, se comparó la ciclo voltametría del plomo con curvas obtenidas en la literatura. En particular, se comparó con el análisis propuesto por Taguchi y Sugita (2002) [6], en el cual se realizó una ciclo voltametría a un ánodo de plomo puro bajo una concentración de 4,5M de H_2SO_4 .

En este estudio se midieron curvas de ciclo voltametría para una concentración de 0,5M H_2SO_4 (solución 1) de donde se observan similitudes a pesar de la diferencia de material y electrolito (ver **Figura 3**). Se puede apreciar que en ambas se distinguen *peaks* en torno a $-0,45 \text{ Am}^{-2}$, $1,40 \text{ Am}^{-2}$ y $1,95 \text{ Am}^{-2}$. Si bien existen diferencias, estas se atribuyen principalmente a que el electrolito ácido empleado es distinto del que hacen mención los autores (0,5M H_2SO_4 versus 4,5M H_2SO_4). Además, lo anterior se atribuye a que la placa de plomo utilizada en el presente estudio contenía impurezas. En base a esto, las diferencias están dentro de márgenes esperados, lo que valida los resultados experimentales.

3.2 Curvas Tafel

Si bien los barridos de potencial fueron hechos para un espectro amplio de potencial, estos datos fueron limpiados para mostrar únicamente la evolución de oxígeno y la reducción de cobre para cada material. En la **Figura 4** se muestran las curvas Tafel para la solución 1 (solución pura)

evolution of oxygen (higher branch), and for the cathode (Cu), the reduction of copper (lower branch). For a given value of current, the difference between these two branches represents the over-potential required so that this reaction happens in the cell.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Voltammetry cycle

In order to verify that the data obtained in laboratory are within the expected ranges, the voltammetry cycle of lead was compared to the curves obtained in literature. Particularly, we compared them to the analysis proposed by Taguchi and Sugita, (2002) [6], in which a voltammetry cycle was done to a pure lead anode under a concentration of 4.5M of H_2SO_4 .

In this study voltammetry cycle curves were gauged for a concentration of 0.5M H_2SO_4 (solution 1) where similarities are observed in spite of the difference of material and electrolyte (see **Figure 3**). It is possible to see that in both *peaks* around -0.45 Am^{-2} , 1.40 Am^{-2} and 1.95 Am^{-2} can be distinguished. Although differences exist, they are mainly attributed to the fact that the acid electrolyte used is different from the one mentioned by the authors (0.5M H_2SO_4 versus 4.5M H_2SO_4). In addition, the aforementioned is attributed to the fact that the lead board used in the present study contained impurities. Based on this, the differences are within expected ranges, which validate the experimental results.

3.2 Tafel slopes

Although the potential sweepings were done for an ample spectrum of potential, these data were cleaned to show only the oxygen evolution and the copper reduction for each material. In **Figure 4** Tafel Slopes can be observed for solution 1 (pure solution) and **Figure 5** for solution 2

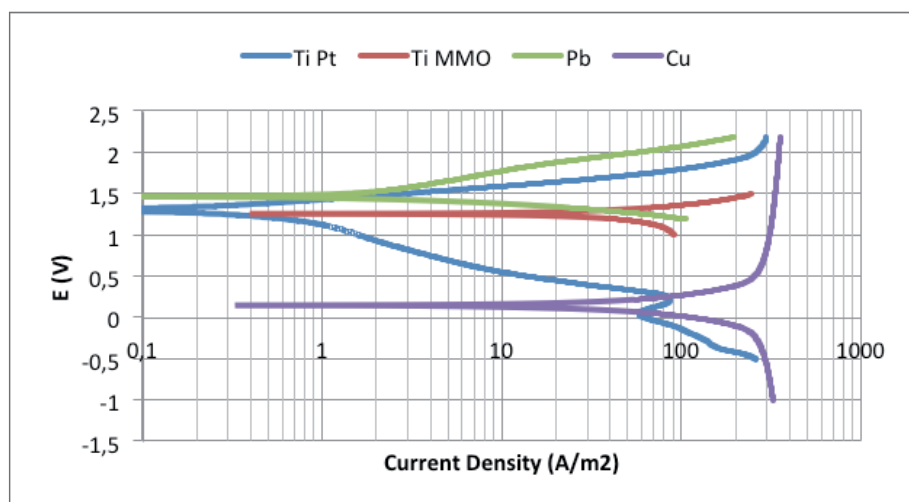


Figura 4: Curvas Tafel completas para la Solución 1. Temperatura = 23°C.

Figure 4: Complete Tafel Slopes for Solution 1. Temperature = 23°C.

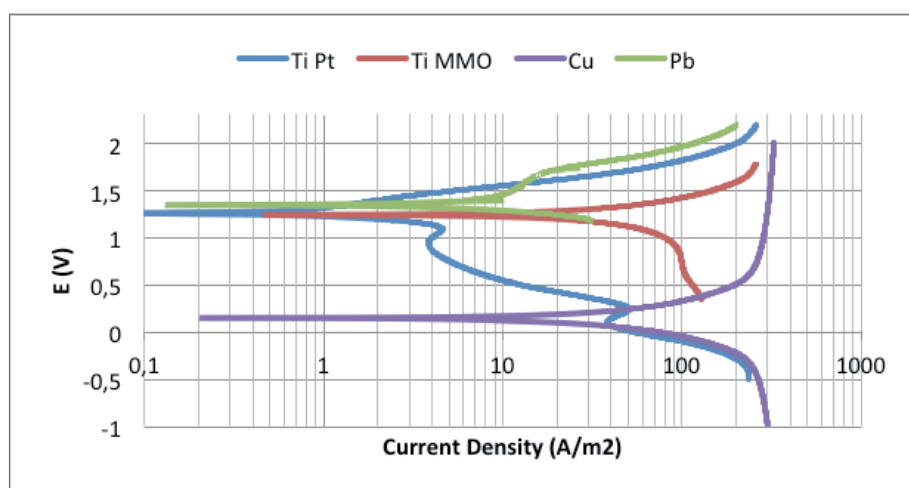


Figura 5: Curvas Tafel completas para la Solución 2. Temperatura = 23°C.

Figure 5: Complete Tafel Slopes for Solution 2. Temperature = 23°C.

y la **Figura 5** para la solución 2 (solución real). Ambas figuras exhiben ramas anódicas y catódicas para cada superficie. De ambas figuras se observa que el potencial de equilibrio, para la solución 1 y 2 respectivamente, es de 1,48V y 1,35V para el plomo, 1,26V y 1,23V para el Ti/MMO, 1,33V y 1,26V para el Ti/Pt y finalmente 0,16V y 0,14V para el cobre, de acuerdo a lo esperado. Es apreciable considerar además que para aproximadamente 200 Am^{-2} se tiende a llegar a la corriente límite del sistema. Esto ocurre porque la solución no está siendo agitada.

Al mostrar únicamente las curvas de oxidación de agua para Ti/Pt, TiMMO y Pb, y la curva de reducción de cobre para el cobre, se obtiene la **Figura 6** para la solución 1 y la **Figura 7** para la solución 2. Con estas curvas se puede estimar entonces el sobre potencial requerido para que ocurra la reacción de EO de cobre. Así, en el gráfico se observa que en el rango de los 100 Am^{-2} la reacción anódica de plomo requerirá un mayor sobre potencial que el resto de las superficies.

(real solution). Both figures exhibit anodic and cathodic branches for each surface. Of both figures it is observed that the balance potential, for solution 1 and 2 respectively, is 1.48V and 1.35V for lead, 1.26V and 1.23V for Ti/MMO, 1.33V and 1.26V for Ti/Pt and finally 0.16V and 0.14V for copper, according to expectations. It should be noted also that for approximately 200 Am^{-2} there is a trend to reach the system limit current. This occurs because the solution is not being shaken.

When only showing the curves of water oxidation for Ti/Pt, TiMMO and Pb, and the curve of copper reduction for copper, **Figure 6** is obtained for solution 1 and **Figure 7** for solution 2. With these curves it is possible to estimate the over-potential required, so that it copper EW reaction of take place. So, it is observed in the graph that the anodic lead reaction will require a greater over-potential than the rest of the surfaces in the rank of the 100 Am^{-2} .

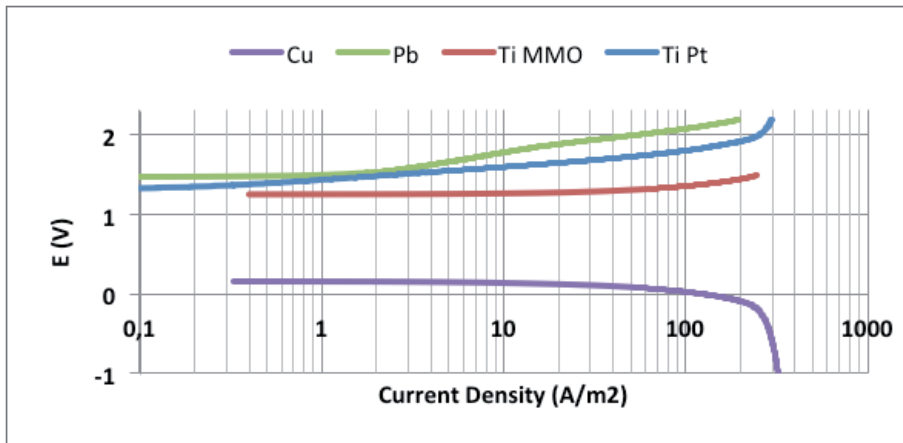


Figura 6: Curvas Tafel de interés para la Solución 1. Temperatura = 23°C.

Figure 6: Tafel Slopes of Interest for Solution 1. Temperature = 23°C.

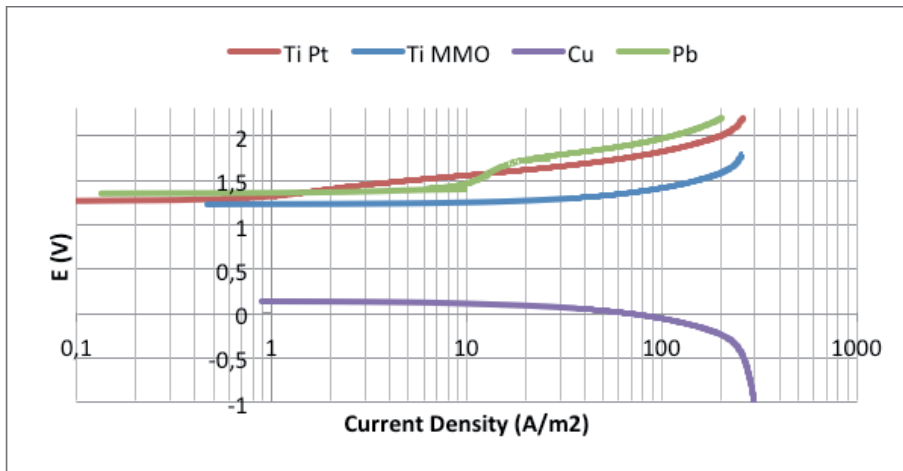


Figura 7: Curvas Tafel de interés para la Solución 2. Temperatura = 23°C.

Figure 7: Tafel Slopes of Interest for Solution 2. Temperature = 23°C.

Las curvas recién mostradas permiten determinar la diferencia de sobre potencial requerido, para las distintas superficies, para cada densidad de corriente. En base a esto se observa que para densidades de corriente superiores a aproximadamente 10 Am^{-2} el plomo exhibe un sobre potencial mayor que para el Ti/Pt y el Ti/MMO. Considerando que las plantas industriales operan a aproximadamente 200 Am^{-2} , el plomo es notoriamente peor desde el punto de vista energético versus cualquiera de los otros materiales analizados. Para 200 Am^{-2} la **Tabla 2** muestra los valores obtenidos de sobre potencial para cada superficie. Como es de esperar, el plomo presenta mayores sobre potenciales que los otros materiales para ambas soluciones.

The curves shown above allow determining the difference of over-potential required for the different surfaces and for each current density. Based on this, it is observed that for higher current densities about 10 Am^{-2} lead exhibits an over-potential greater than for Ti/Pt and Ti/MMO. Bearing in mind that industrial plants operate to approximately 200 Am^{-2} , lead is remarkably worse from the point of view of energy versus any of the other analysed materials. For 200 Am^{-2} , **Table 2** shows the values obtained from over-potential for each surface. As expected, lead presents greater over-potentials than the other materials for both solutions.

Table 2. Over potential required for different materials for both solutions. Prepared by the authors.

Current Density [A/m ²]	ΔE Pb [V]	ΔE Ti/MMO [V]	ΔE Ti/Pt [V]
Solution 1	2.18	1.42	1.89
Solution 2	2.24	1.64	2.06

3.3 Cálculo del consumo específico de energía

Para calcular el consumo específico de energía se asumirá que el proceso sigue la Ley de Faraday y que no se presentan fenómenos de limitación difusional durante el desarrollo de la EO. Aún así, existen otras aproximaciones que podrían utilizarse para ampliar el presente estudio con el fin de considerar dichos fenómenos, como las ecuaciones de Butler-Volmer, que se relacionan directamente de la ley de Faraday [7]. Sin embargo este estudio preliminar no considera la evaluación de fenómenos de transporte.

Al emplear la Ley de Faraday se puede calcular los consumos específicos de energía para las celdas usando los distintos materiales, como se aprecia en la **Figura 8** para la solución 1 y en la **Figura 9** para la solución 2. Se desprende que a medida que aumenta la densidad de corriente aumenta levemente el consumo específico de energía al crecer el sobre potencial requerido. Además, es notorio ver cómo el plomo requiere de más energía para el desarrollo del proceso en todo el rango de análisis. Así, para la solución 1, los resultados señalan que para una celda operando a 200 Am^{-2} el uso de un ánodo de plomo requeriría un 53% más de energía que si la reacción anódica se hiciera sobre la superficie de Ti/MMO, y el mismo plomo requeriría un 15% más que el Ti/Pt. Para el electrolito 2, en las mismas condiciones el plomo requeriría un 36% y un 8% más de energía que el Ti/MMO y el Ti/Pt, respectivamente. Para el caso de la solución 2, la disminución en el beneficio energético se puede atribuir a la presencia de otros iones en solución que pasivan la reacción en el ánodo. Es esperable entonces que una planta real pudiese obtener reducciones energéticas del orden del 36% utilizando Ti/MMO como ánodo.

3.3 Calculation of the specific consumption of energy

In order to calculate the specific consumption of energy it will be assumed that the process follows Faraday's Law and that phenomena of diffusional limitation do not appear during the development of the EW. Even so, there are some other approaches that could be used to extend this study with the purpose of considering these phenomena, like the equations of Butler-Volmer, directly related to Faraday's Law [7]. Nevertheless, this preliminary study does not consider the evaluation of transport phenomena.

When applying Faraday's Law the specific consumption of energy can be calculated for the cells by using the different materials, as shown in **Figure 8** for solution 1 and in **Figure 9** for solution 2. It can be deduced that as long as current density increases, the specific consumption of energy slightly increases when growing the over-potential required. In addition, it is clear to see how lead requires of more energy for the development of the process in all the rank of analysis. Thus, for solution 1, the results indicate that for a cell operating at 200 Am^{-2} , the use of a lead anode would require 53% more energy than in the situation the anodic reaction would take place on the surface of Ti/MMO, and the same lead would require 15% more than the Ti/Pt. For electrolyte 2, under the same conditions, lead would require 36% and 8% more energy than the Ti/MMO and the Ti/Pt, respectively. In the case of solution 2, the diminution of power benefit can be attributed to the presence of other ions in solution that make the reaction passive in the anode. It is expected then that a real plant could obtain energy reductions of about 36% by using Ti/MMO as anode.

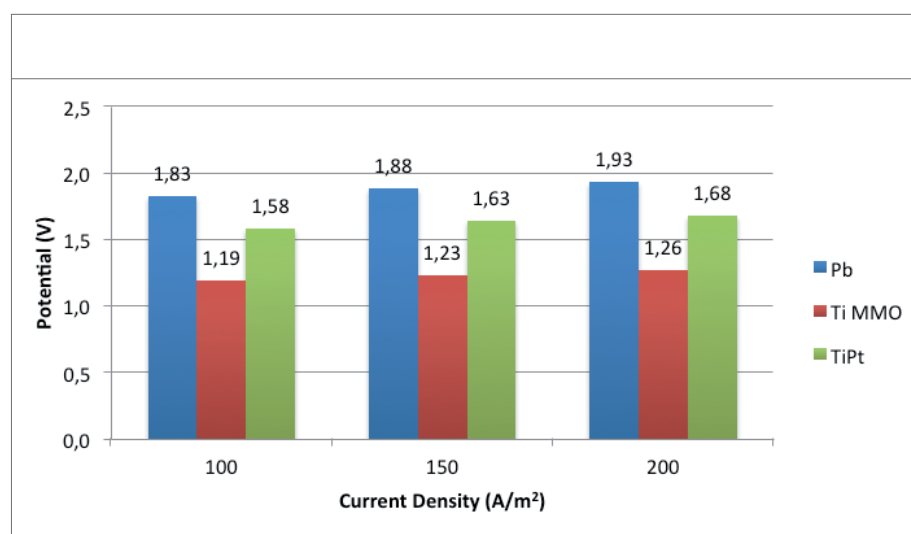


Figura 8: Consumo energético específico para la Solución 1 (kWh/kgCu). Temperatura = 23°C.

Figure 8: Specific energy consumption for Solution 1 (kWh/kgCu). Temperature = 23°C.

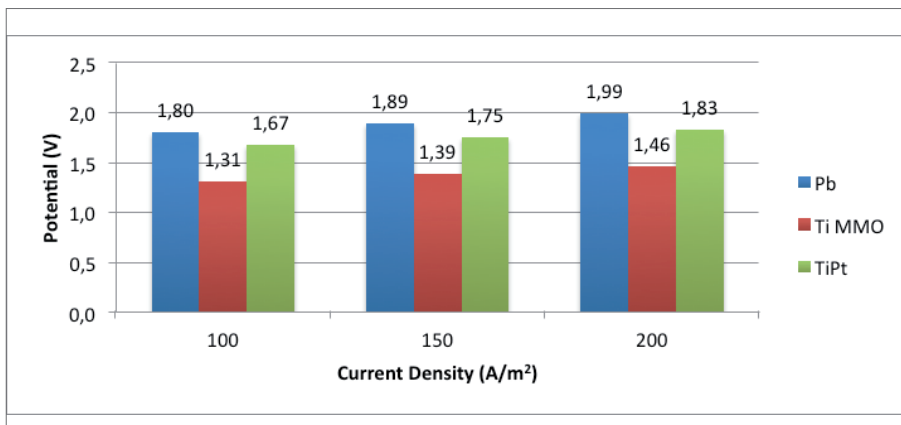


Figura 9: Consumo energético específico para la Solución 2 (kWh/kgCu). Temperatura = 23°C.

Figure 9: Specific energetic consumption for Solution 2 (kWh/kgCu). Temperature = 23°C.

3.4 Evaluación del impacto económico para el escenario nacional

El objetivo es determinar el potencial ahorro económico que significaría substituir el plomo por Titanio MMO, al asumir que todos los ánodos de Chile son del primer material y que las eficiencias obtenidas se pueden conseguir en todas las líneas de producción de cátodos del país. Entonces, para poder analizar el impacto económico, se consideró el costo energético del nodo Central Atacama del SING según proyecciones del año 2014 [8] (se evaluó este nodo de manera arbitraria por encontrarse en una zona minera). Además, se estimó un crecimiento anual de producción de cobre mediante EO del orden del 2% anual.

La proyección de precios de energía por año y las eficiencias energéticas en producción permiten estimar la evolución de los costos energéticos en el largo plazo, de acuerdo a la **Figura 10**. Para esto se tomó solo el electrolito 2 por ser representativo de un electrolito real.

El resultado confirma que la reducción de costos energéticos es considerable para el caso de Ti/MMO respecto al plomo. Así, el ahorro promedio anual de utilizar Ti/MMO como ánodo versus plomo es de 91,37 MUSD. Si analizamos los flujos hasta el año 2029, a una tasa de descuento del 10%, implicaría un valor presente de 714 MUSD, sin descontar aún la inversión. Aún así, es necesario mencionar que lo anterior es pertinente si es que todas las naves tienen electrolitos similares a los evaluados en la solución 2.

4. CONCLUSIONES

En conclusión, usando la ciclo voltametría y las curvas Tafel, es posible comparar el consumo energético de distintos materiales para EO. Esta metodología permite la búsqueda de soluciones tecnológicas de significativo impacto en la industria minera mezclando aspectos técnicos y económicos en la búsqueda de una solución atractiva.

3.4 Evaluation of the economic impact on national scenario

The aim is to determine the potential economic saving in replacing lead by MMO Titanium, and assuming that all the anodes in Chile are from the first material and that the resulting efficiency can be obtained in all production lines of cathodes in the country. Then, for analysing the economic impact, the energy cost of the Atacama Power Station node of SING was considered according to projections of year 2014 [8] (this node was arbitrarily evaluated because of being located in a mining zone). In addition, an annual growth of copper production was estimated in about 2% annually by means of EW.

The projection for the energy price per year and the energy efficiency in production let us estimate the evolution of energy costs in the long term, according to **Figure 10**. For this purpose only electrolyte 2 was taken for being representative of a real electrolyte.

The result confirms that the reduction of energy costs is considerable in the case of Ti/MMO with respect to lead. Thus, the annual average saving by using Ti/MMO as anode versus lead is 91.37 MUSD. If we analyse the flows until year 2029, at a rate of 10% as discount, it would imply a present value of 714 MUSD, without yet discounting investment. Even so, it is necessary to mention that this is pertinent whether all the plants have much the same electrolytes than the ones evaluated in solution 2.

4. CONCLUSIONS

In conclusion, by using the voltammetry cycle and the Tafel slopes, it is possible to compare the energy consumption of different materials for EW. This methodology allows for the search of technological solutions with significant impact on mining industry, by combining technical and economic aspects in the search of an attractive solution.

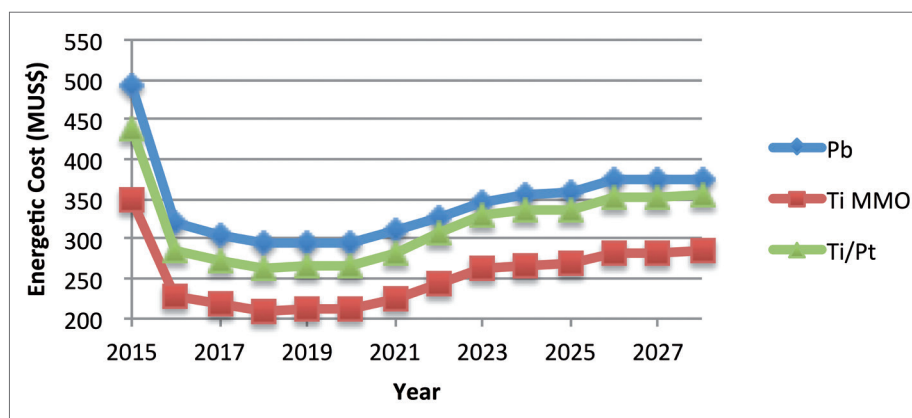


Figura 10: Costo energético para la Solución 2 en el escenario nacional.

Figure 10: Energy cost for solution 2 in national scenario.

Las pruebas señalan que el consumo específico de energía requerido para reducir cobre puede disminuirse hasta en un 36% para celdas operando a 200 Am^{-2} utilizando ánodos de Ti/MMO en vez de los tradicionales de plomo. Esta cifra se obtuvo tras utilizar una muestra de un electrolito de una planta real. Debido a que el consumo energético de las plantas de EO es bastante alto, una reducción de energía de estos órdenes de magnitud es significativo. Estimaciones preliminares, si se asume que toda la producción de cobre por plantas de EO en Chile fuese hecha con ánodos de plomo, implicarían una reducción de 91,37 millones de dólares anuales para la industria y un ahorro energético de 1,1 GWh al año.

El presente análisis fue hecho a nivel de laboratorio y no consideró efectos de escalamiento. Es probable que los beneficios se vean reducidos cuando se intenten aplicar en la industria. Esto nos lleva a una segunda etapa que tiene relación con el costo de fabricación de ánodos de Ti/MMO para saber si el ahorro anual en energía costearía la conversión tecnológica. Asimismo, es necesario analizar aspectos relacionados con el tiempo de vida del ánodo, como son la corrosión, durabilidad y dureza, para evaluar finalmente si esta aleación podría sustituir de manera efectiva a los ánodos de plomo.

The tests show that the specific consumption of the required energy to reduce copper can be diminished up to 36% for 200 cells operating to Am^{-2} using Ti/MMO anodes instead of the traditional lead ones. This number was obtained after using a sample of a real-plant electrolyte. Because the energy consumption of the EW plants is quite high, a reduction of energy of this magnitude is significant. Preliminary estimations, if assumed that all copper production by plants of EW in Chile would be done with lead anodes, it would imply a reduction of 91.37 million dollars per year for the industry and 1.1GWh energy saving yearly.

This analysis was conducted in a laboratory and it did not consider the escalation effects. The benefits would be reduced when trying to apply them in industry. This takes us to a second stage that is related to the manufacture cost of Ti/MMO anodes to know if the annual energy saving would pay for the technological conversion. Also, it is necessary to analyse all the aspects related to the anode lifespan, such as corrosion, durability and hardness, to evaluate finally if this alloy could replace lead anodes effectively.

GLOSARIO

ELECTRO-OBTENCIÓN (EO): es un proceso de electrometalurgia mediante el cual se recupera cobre proveniente del proceso de lixiviación. Para lograr esto se aplica una diferencia de potencial mediante lo cual se obtienen cátodos de alta pureza de cobre (99,99%).

TAFEL: la ecuación de Tafel describe fenómenos electro-cinmáticos que relacionan la tasa con lo que ocurre en una reacción electroquímica tras aplicar un sobre potencial.

LEY DE FARADAY: es una ley electromagnética que establece que el voltaje inducido en un circuito cerrado es directamente proporcional a la velocidad con que cambia en el tiempo el flujo magnético que atraviesa una superficie cualquiera con el circuito como borde.

BUTLER-VOLMER: refleja la variación esperada de la corriente a medida que se modifica el potencial del electrodo utilizado desde una posición de equilibrio inicial.

CICLO VOLTAMETRÍA: técnica que permite estudiar procesos electroquímicos como por ejemplo procesos redox, propiedades electro catalíticas, difusión, entre otros.

POTENCIOSTATO: aparato electrónico que permite controlar una celda que cuenta con, generalmente, tres electrodos para así poder ejecutar un gran número de experimentos electro analíticos.

CÁTODO: es un electrodo con carga negativa en el cual ocurre una reacción de reducción.

ÁNODO: es un electrodo con carga positiva en el cual ocurre una reacción de oxidación

GLOSSARY

ELECTRO-WINNING (EW): electrometallurgical process by which copper resulting from leaching is recovered through a potential difference application, so high-purity copper cathodes are obtained (99.99%).

TAFEL: tafel equation that describes electro kinetics phenomena relating the rate of an electrochemical reaction to the over-potential.

FARADAY'S LAW: it is a law of electromagnetism that states that the voltage induced in a closed circuit is directly proportional to the speed a magnetic flow passing through any surface changes in time with the circuit as edge.

BUTLER-VOLMER: it reflects the expected variation of current as the potential of the electrode is modified from a position of initial balance.

VOLTAMMETRY CYCLE: it is a technique used to study electrochemical processes such as, for instance, redox processes, electro catalyst properties, and diffusion, among others.

POTENTIOSTAT: electronic apparatus to control a cell which generally has three electrodes to execute a great number of electroanalytical experiments.

CATHODE: it is a negatively charged electrode where a reduction reaction occurs.

ANODE: it is a positively charged electrode in which an oxidation reaction occurs.

PRINCIPIO CIENTÍFICO

El experimento busca determinar los materiales que requieren menor sobre potencial y, consecuentemente, presenten un menor consumo energético en el proceso de la Electro Obtención de cobre. Para lograr lo anterior, se caracterizó las celdas electroquímicas mediante ciclo voltametría. Mediante el uso de curvas Tafel se determinó el sobre potencial para distintas superficies anódicas.

Lo anterior tiene como base científica el proceso de oxidación y reducción, conocido como REDOX, y la Ley de Faraday. En nuestro caso particular, el experimento se puede resumir en la **Figura 1** del presente artículo, en donde se muestran dos electrodos conectados a una fuente de energía. Tras aplicar una diferencia de potencial, el cobre libre en solución se deposita en el cátodo y, paralelamente, se oxida agua en el ánodo liberando electrones y oxígeno gaseoso.

SCIENTIFIC PRINCIPLE

The experiment is intended to determine the materials that require a lower over- potential and, consequently, present lower energy consumption in the process of the copper electro-winning. In order to obtain this, the electrochemical cells were featured by means of a voltammetry cycle. By using Tafel Slopes the over- potential for different anodic surfaces was determined

The scientific basis of the aforementioned is the process of oxidation and reduction, known like REDOX, and Faraday's Law. In our particular case, the experiment can be summarized in **Figure 1** of this article, where two connected electrodes are an energy source. After applying a potential difference, free copper in solution is deposited in the cathode and, in parallel, water in the anode oxidizes releasing electrons and gaseous oxygen.

REFERENCES

1. COCHILCO. "Producción chilena de cobre por producto (Copper Chilean Production per product)"[on line] [ref: December 1, 2015]. Available at: http://www.cochilco.cl/descargas/estadisticas/basedatos/produccion/6.1_produccion_cobre_por_producto_anual-1960.xls.
2. MOATS, M. y FREE, M. "A bright future for copper electro-winning". *JOM*. 2007, vol. 59, n°. 10, p. 34-36.
3. MOATS, M. "Will Lead-Based Anodes Ever Be Replaced in Aqueous Electro-winning?". *JOM*. 2008, vol. 60, N°. 10, p. 46-49.
4. NICOL, M. "Electro-winning and Electro-refining of Copper. Course Presented to Amira P705A Sponsors". Universidad de Murdoch. 2008
5. BEUKES, N. y BADENHORST, J. "Copper electro-winning: theoretical and practical design". *Hydrometallurgy Conference 2009*. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2009.
6. TAGUCHI, M. y SUGITA, H. "Analysis for electrode oxidation and reduction of PbSO₄/Pb electrode by electrochemical QCM technique". *Journal of Power Sources*. 2002, vol. 109, p. 294-300.
7. BARD, A. y FAULKNER, Larry. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2da ed. USA: Wiley & Sons, Inc, 2001. 833p. ISBN: 0-471-04372-9.
8. CDEC-SING. "Costos Marginales (Marginal costs)2015-2029 IET" October 2014 [on line] [ref: December 1st, 2015]. Available at web site:http://cdec2.cdecasing.cl/pls/portal/cdec.pck_web_cdec_pages.pagina?p_id=5047.

EQUIPO DE INVESTIGADORES / RESEARCH TEAM



Pablo
Valenzuela



Luis
Matamala



Álvaro
Videla