

# UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y TEXTIL



**“Estudio Teórico Experimental de la Extracción de Antimonio a partir de una Solución Electrolítica de cobre a nivel de Planta Piloto en la Refinería de Ilo Southern Perú Copper Corporation”**

## TESIS

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTADO POR:  
ERICK SANTIAGO SORIA RODRIGUEZ**

**LIMA - PERÚ  
2009**

*El principio de la sabiduría es el temor a Jehová; los insensatos desprecian la sabiduría y la enseñanza.*

*Oye hijo mío, la instrucción de tu padre, y no desprecies de la dirección de tu madre; porque adorno de gracia serán a tu cabeza, y collares a tu cuello.*

*Proverbios: 1:7-9*

*Mejor es adquirir sabiduría que oro preciado; y adquirir inteligencia vale más que la plata.*

*Proverbios: 16:16.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo fue financiado por la compañía Southern Perú Copper Corporation y realizado en las instalaciones de la Refinería de Ilo. Deseo expresar mi sincero agradecimiento a los Ing. Filiberto Fernández - Gerente General - Refinería y Ing. Flavio Begazo - Superintendente Técnico - Refinería, por haberme apoyado en la gestión para la realización de este proyecto de investigación.

Agradezco a todo el personal del departamento de Control de Producción y Laboratorio Central de de la Refinería de Ilo, por el trato amable y ayuda desinteresada que me han ofrecido en el tiempo que estuve con ellos.

Al Ing. Rafael Chero, mi asesor de tesis por su capacidad como guía en este trabajo, por su asesoramiento técnico y críticas constructivas.

A mi padre Santiago, por sus sabios consejos, a mi madre Betzabé, por su comprensión y apoyo incondicional, a mis hermanos Joel, Arnold y Tabita, que son mi inspiración día a día.

Gracias a mi señor Jesucristo, que me da la vida y es por el quien soy y quien seré.

# INDICE

<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>iii</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>vii</b>
<b>INDICE DE CUADROS</b> .....	<b>viii</b>
<b>INDICE DE FIGURAS</b> .....	<b>ix</b>
<b>CAPITULO 1: CONCEPTOS GENERALES</b> .....	<b>11</b>
1.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE COBRE CATODO GRADO "A" EN LA REFINERIA DE ILO .....	11
1.1.1.....PRINCIPIOS DE LA REFINACIÓN ELECTROLITICA DEL COBRE .....	13
1.2 PROCESO DE PURIFICACIÓN DEL ELECTRÓLITO DE COBRE EN 2° LIBERADORA EN LA REFINERIA DE ILO .....	15
1.2.1..... COMPORTAMIENTO DEL ANTIMONIO DURANTE LA REFINACIÓN ELECTROLITICA DEL COBRE .....	16
1.3 LA OPERACIÓN DE ADSORCIÓN .....	17
1.3.1 MECANISMO DE ADSORCIÓN .....	19
1.3.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN .....	20
1.3.2.1 Isoterma Lineal .....	21
1.3.2.2 Isoterma de Freundlich .....	21
1.3.2.3 Isoterma de Lagmuir .....	22
1.3.3 ADSORBENTES .....	23
1.3.3.1 Carbón Activado .....	23
1.3.3.2 Zeolitas .....	25
1.3.3.3 Gel de Sílice .....	25
1.3.3.4 Alúmina Activada .....	26
1.3.3.5 Resinas Sintéticas .....	26
1.3.4 EQUIPOS DE ADSORCIÓN .....	27
1.3.4.1 Adsorción por Lotes .....	27

1.3.4.2 Adsorción en Columnas de Lecho Fijo.....	28
1.3.4.2.1 Concentración de la Curva de Avance .....	28
1.3.4.2.2 Capacidad de Adsorción de la Columna.....	30
1.4 ALTERNATIVAS PARA LA EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO DEL SULFATO DE COBRE.....	31
1.4.1 ELECTROLISIS.....	31
1.4.2 PRECIPITACIÓN QUIMICA .....	31
1.4.3 INTERCAMBIO IÓNICO .....	32
1.4.4 TECNOLOGIA DE RECONOCIMIENTO MOLECULAR .....	33

<b>CAPITULO 2: METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE LA EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO A NIVEL DE LABORATORIO.....</b>	<b>35</b>
2.1 INTRODUCCIÓN .....	35
2.2 REACTIVOS EMPLEADOS .....	35
2.2.1 ELECTRÓLITO .....	35
2.2.2 CARBON ACTIVADO GRANULAR .....	37
2.3 EQUIPOS EXPERIMENTALES.....	38
2.4 DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS .....	38
2.4.1 EXPERIMENTACIÓN EN CONTINUO .....	39
2.4.2 EXPERIMENTACIÓN EN BARCH.....	40
2.5 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS.....	41
2.5.1 SELECTIVIDAD DE ADSORCIÓN DE ANTIMONIO SOBRE CARBON ACTIVADO .....	41
2.5.2 DETERMINACIÓN DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN.....	45
2.5.2.1 ISOTERMA LINEAL.....	45
2.5.2.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH .....	47
2.5.2.3 ISOTERMA DE LANGMUIR .....	48
2.5.3 INFLUENCIA DEL CAUDAL DE ALIMENTACIÓN .....	52
2.5.4 INFLUENCIA DE LA ALTURA DEL EMPAQUE .....	53

<b>CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE LA EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO A NIVEL DE PLANTA PILOTO .....</b>	<b>56</b>
3.1 INTRODUCCIÓN.....	56
3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL CIRCUITO DEL MODULO PILOTO	56
3.2 DISEÑO DEL ADSORBEDOR PARA LA ADSORCIÓN A NIVEL PILOTO .....	58
3.3 TUBERIAS Y ACCESORIOS .....	62
3.4 DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS .....	62
3.5 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS.....	66
3.5.1 INCREMENTO DE ANTIMONIO EN EL ELECTRÓLITO DE COBRE .....	67
3.5.2 ADSORCIÓN EN UNA SOLA COLUMNA .....	70
3.5.2.1 EXPERIMENTO N°1.....	70
3.5.2.2 EXPERIMENTO N°2.....	73
3.5.3 ADSORCIÓN EN COLUMNAS EN SERIE .....	75
3.5.3.1 EXPERIMENTO N°3.....	76
3.5.3.2 EXPERIMENTO N°4.....	78
3.5.3.3 COMPARACIÓN ENTRE LAS EXPERIENCIAS N°3 Y N°4.....	80
<b>4 CONCLUSIONES.....</b>	<b>82</b>
4.1 EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO A NIVEL LABORATORIO.....	82
4.2 EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO A NIVEL DE PLANTA PILOTO.	84
<b>5 REFERENCIA BIBLIOGRAFICA .....</b>	<b>85</b>

## RESUMEN

La presente Tesis es un trabajo de investigación desarrollado en su primera fase a nivel laboratorio, para luego pasar a una segunda fase de desarrollo a nivel planta piloto.

Este trabajo se ha llevado a cabo en la Refinería de Ilo – Southern Perú, el cual consiste en la extracción de antimonio del sulfato de cobre mediante carbón activado, cuya presencia de este elemento es sumamente dañina y se puede depositar sobre el cátodo junto con el cobre, alterando sus propiedades mecánicas.

En primer lugar, se ha procedido a la determinación de los equilibrios de adsorción antimonio-electrólito-carbón activado. A continuación se ha efectuado una serie de experimentos dinámicos a escala laboratorio, en los que se ha obtenido resultados de la evolución de la concentración de cada uno de los iones metálicos presentes en el electrólito a la salida de la columna de adsorción en función del tiempo, para determinar la selectividad del antimonio con carbón activado.

En segundo lugar, se ha procedido al diseño y construcción de las columnas de adsorción para las pruebas a nivel planta piloto. En estas columnas se han efectuado una serie de experimentos dinámicos, trabajando mediante los siguientes arreglos: una sola columna y columnas en serie.

Los resultados del presente estudio experimental demuestran que:

- La adsorción de antimonio del sulfato de cobre sobre carbón activado es satisfactoria.
- Existe selectividad de adsorción de antimonio respecto a los principales metales analizados, como el cobre, arsénico y bismuto.
- El modelo de lineal, se ajusta con bastante precisión a la isoterma de 25°C, mientras que el modelo de Freundlich se ajusta de manera aceptable a las isotermas de 40°C y 60°C.
- Los mejores resultados de las pruebas a nivel de planta piloto, resulto con el arreglo de dos columnas en serie, obteniendo nueve días de tiempo de servicio útil.

## INDICE DE CUADROS

Cuadro 1.1 – Composición química promedio de ánodos y cátodos .....	13
Cuadro 1.2 - Composición de Impurezas en 2° Liberadora (g/l) .....	15
Cuadro 2.1 - Composición del electrolito de cobre (g/l) .....	36
Cuadro 2.2 - Solubilidad de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a 25 °C en función de la concentración de Ácido Sulfúrico. ....	37
Cuadro 2.3 - Especificaciones del Carbón Activado Granular.....	37
Cuadro 2.4 - Dimensiones de las columnas .....	38
Cuadro 2.5 - Condiciones de operación - Selectividad de adsorción de antimonio .....	41
Cuadro 2.6 - Parámetros de isoterma Lineal .....	46
Cuadro 2.7 - Parámetros de la isoterma de Freundlich.....	48
Cuadro 2.8 - Parámetros de la isoterma de Langmuir .....	49
Cuadro 2.9 - Coeficientes de correlaciones .....	51
Cuadro 2.10 - Condiciones de operación - Influencia del caudal de alimentación .....	52
Cuadro 2.11 - Condiciones de operación - Influencia de la altura de empaque	54
Cuadro 3.1 - Leyenda de equipos del circuito de la planta piloto .....	57
Cuadro 3.2 - Leyenda de válvulas y corrientes del circuito de la planta piloto ..	58
Cuadro 3.3 - Material de fabricación del adsorbedor .....	59
Cuadro 3.4 - Comparación a nivel laboratorio y planta piloto.....	61
Cuadro 3.5 - Tuberías y accesorios para montaje de las columnas.....	62
Cuadro 3.6 - Resumen de experimentos a nivel de planta piloto .....	66
Cuadro 3.7 - Composición química anual del cátodo de cobre .....	67
Cuadro 3.8 - Condiciones de electrorefinación .....	68
Cuadro 3.9 - Exp. 1 y 2 a nivel planta piloto - Condiciones de operación en celdas de electrorefinación .....	70
Cuadro 3.10 - Exp. 1 a nivel de planta piloto - Condiciones de operación .....	70
Cuadro 3.11 - Exp. 1 a nivel de planta piloto, Capacidad de extracción .....	72
Cuadro 3.12 - Exp. 2 a nivel de planta piloto, Condiciones de operación .....	73
Cuadro 3.13 - Exp. 2 a nivel de planta piloto, Capacidad de extracción .....	74
Cuadro 3.14 - Exp. 3 a nivel de planta piloto, Condiciones de operación .....	76



Cuadro 3.15 - Exp. 3 a nivel de planta piloto, Capacidad de adsorción .....	77
Cuadro 3.16 - Exp. 4 a nivel de planta piloto, Condiciones de operación .....	78
Cuadro 3.17 - Exp. 4 a nivel de planta piloto, Capacidad de adsorción .....	79
Cuadro 3.18 - Exp. 3 y 4 - Incremento en la extracción de antimonio .....	80

## INDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1 - Diagrama de electrorefinación de cobre .....	12
Fig. 1.2 - Circuito de electrólito en 1° y 2° liberadora .....	16
Fig. 1.3 - Mecanismo de Adsorción .....	19
Fig. 1.4 - Isotermas de Adsorción .....	21
Fig. 1.5 - Curva de Avance .....	29
Fig. 2.1 - Electrólito .....	36
Fig. 2.2 - Carbón Activado Granular .....	38
Fig. 2.3 - Montaje experimental en continuo a nivel de laboratorio .....	39
Fig. 2.4 - Montaje experimental batch a nivel laboratorio .....	40
Fig. 2.5 - Evolución del cobre .....	42
Fig. 2.6 - Evolución del arsénico .....	42
Fig. 2.7 - Evolución del antimonio .....	43
Fig. 2.8 - Evolución del bismuto .....	43
Fig. 2.9 - Evolución del ácido sulfúrico .....	44
Fig. 2.10 - Electrólito inicial (izquierda) y final (derecha) .....	44
Fig. 2.11 - Isotermas de adsorción .....	45
Fig. 2.12 - Isotermas lineales .....	46
Fig. 2.13 - Linealización de la isoterma de Freundlich .....	47
Fig. 2.14 - Linealización de la isoterma de Langmuir .....	49
Fig. 2.15 - Isotermas a 25°C .....	50
Fig. 2.16 - Isotermas a 40°C .....	50
Fig. 2.17 - Isotermas a 60°C .....	51
Fig. 2.18 - Influencia del caudal de alimentación .....	52
Fig. 2.19 - Antimonio adsorbido variando el caudal de alimentación .....	53
Fig. 2.20 - Influencia de la altura del empaque .....	54

Fig. 2.21 - Antimonio adsorbido variando la altura de empaque .....	55
Fig. 3.1 - Circuito de la planta piloto .....	57
Fig. 3.2 - Dimensiones de la columna de adsorción a nivel de planta piloto .....	59
Fig. 3.3 - Plancha circular de CPVC .....	60
Fig. 3.4 - Filtro tela .....	60
Fig. 3.5 - Empaquetadura de jebe .....	61
Fig. 3.6 - Cama de electrólito .....	61
Fig. 3.7 - Esquema experimental a nivel de planta piloto.....	63
Fig. 3.8 - Montaje experimental a nivel de planta piloto .....	63
Fig. 3.9 - Exp. 1 a nivel de planta piloto, Evolución de antimonio .....	71
Fig. 3.10 - Exp. 1 a nivel de planta piloto, Extracción y disolución de antimonio.....	72
Fig. 3.11 - Exp. 2 a nivel de planta piloto, Evolución de antimonio .....	73
Fig. 3.12 - Exp. 2 a nivel de planta piloto, Extracción y disolución de antimonio.....	75
Fig. 3.13 - Exp. 3 a nivel de planta piloto, Evolución de antimonio .....	76
Fig. 3.14 - Exp. 3 a nivel de planta piloto, Extracción y disolución de antimonio.....	78
Fig. 3.15 - Exp. 4 a nivel de planta piloto, Evolución de antimonio .....	79
Fig. 3.16 - Exp. 4 a nivel de planta piloto, Extracción y disolución de antimonio.....	80
Fig. 3.17 - Exp. 3 y 4 - Incremento en la extracción de antimonio.....	81

# **CAPITULO 1: CONCEPTOS GENERALES**

## **1.1 PROCESO DE FABRICACIÓN DE COBRE CATODO GRADO “A” EN LA REFINERIA DE ILO**

La planta electrolítica de la refinería de Ilo perteneciente a SPCC esta compuesta por tres naves paralelas, las dos extremas, nave AB y CD, son para la producción de cátodos y láminas de arranque, mientras que en la nave central se encuentran los tanques de intercambio y circulación, dosificadores de ácido clorhídrico y thiourea, filtros, intercambiadores de calor y tanques de cabeza, todos estos equipos son necesarios para el acondicionamiento del electrólito antes de circular a las celdas de electrorefinación.

La refinación electrolítica del cobre se realiza en celdas electrolíticas llamadas “celdas comerciales”, utilizando como electrólito una solución acuosa de sulfato de cobre y ácido sulfúrico. Como ánodos se tienen los ánodos de cobre producidos en la Fundición de SPCC, y como cátodos láminas de arranque de cobre producido en la misma refinería. A través de la celda se pasa una corriente continua donde el cobre de los ánodos se disuelven y pasan a formar parte del electrólito, mientras que los iones de cobre del electrólito se depositan en el cátodo de láminas de arranque, el electrólito ingresa por el fondo de la celda y sale por rebose de la misma.

El electrólito que sale por rebose se dirige al tanque de circulación para luego pasar a unos filtros donde retienen partículas sólidas y lodo flotante, retornando nuevamente al tanque de circulación, posteriormente el electrólito se bombea a los tanques de cabeza, previamente pasa por unos intercambiadores de calor donde se eleva su temperatura a la de operación, posteriormente se dirige a las celdas de electrorefinación. Parte de este electrólito se deriva a las celdas de 1° y 2° liberadoras con el objetivo de mantener un control de cobre e impurezas en el electrólito respectivamente.

Estas operaciones se mantiene por un periodo de doce días, obteniéndose al final cátodos de cobre cuyo peso aproximado es de 180 kg, estos cátodos son lavados, transportados, pesados y empaquetados. En cambio los ánodos

permanecen en la celda por un periodo de doce días más. Al final de la vida de los ánodos, es decir después de veinticuatro días, los ánodos gastados llamados “corroídos”, se retiran de la celda mediante una grúa puente, para ser lavados y transportados hacia la Fundición, donde serán refundidos, también en este lapso de tiempo se han acumulado los lodos anódicos que contienen en su mayor parte metales preciosos: oro, plata, selenio, paladio, platino.

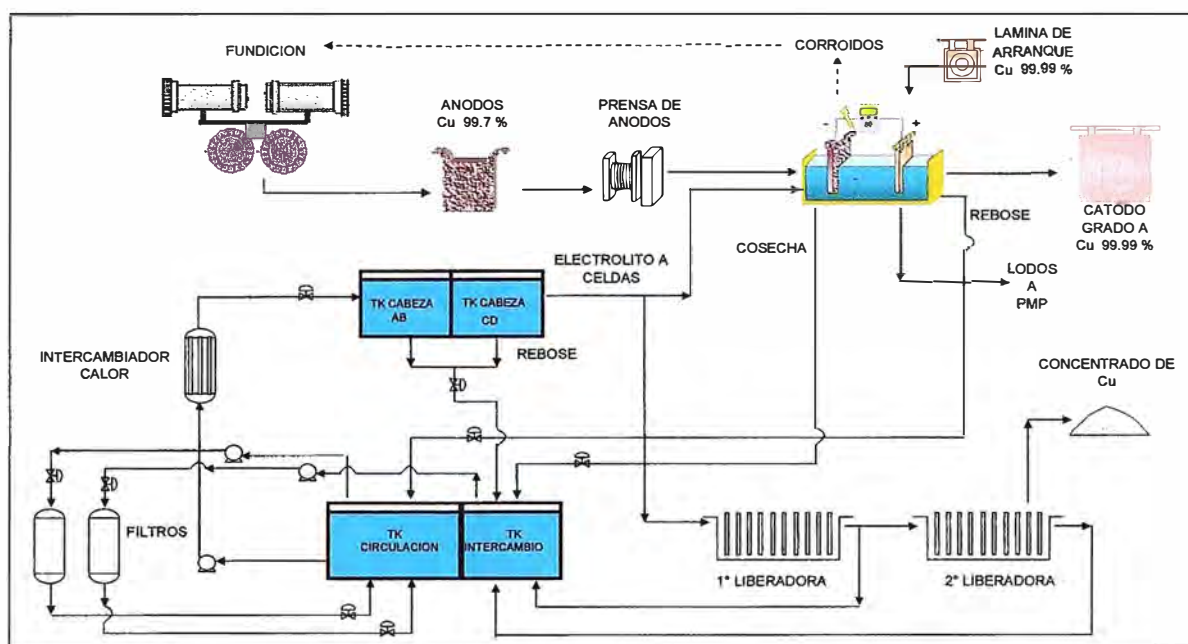


Fig. 1.1 - Diagrama de electrorefinación de cobre

Los principales datos técnicos de la planta electrolítica se resumen a continuación:

Producción Anual	:	280 Mil TM/año
Nº Celdas Comerciales	:	926
Nº Celdas para Láminas de Arranque	:	52
Nº Ánodos por Celda Comercial	:	52
Nº Cátodos por Celda Comercial	:	53
Vida del Ánodo	:	24 días
Tensión Eléctrica en cada celda	:	0.25 – 0.30 V
Intensidad de Corriente en cada celda	:	29 450 A
Densidad de Corriente	:	275 A/m <sup>2</sup>
Peso de Ánodo Comercial	:	435 kg

Peso de Ánodo Stripper	:	445 kg
Peso de Lamina de Arranque	:	7.0 kg
Peso de Cátodo Comercial Producido	:	180 kg
Composición del Electrólito		
Cobre (Cu <sup>2+</sup> )	:	40 - 42 g/l
Ácido Sulfúrico	:	168 - 172 g/l
Aditivos		
- Ácido Clorhídrico	:	95 g/TM cátodo
- Thiourea	:	99 g/TM cátodo
- Cola	:	44 g/TM cátodo
Temperatura del electrólito	:	60 - 64 °C
Flujo de electrólito en celdas	:	25 l/min
Circulación de electrólito en celdas	:	Ascendente
Sistema para conexión de electrodos	:	Múltiple

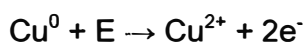
Cuadro 1.1 – Composición química promedio de ánodos y cátodos

	Cu %	Ag ppm Oz/ton	Au ppm Oz/ton	Se ppm	Ni ppm	Pb ppm	S ppm	Bi ppm	Sb ppm	As ppm
Ánodos	99,727	453,083	0,636	153,182	69,652	76,455	15,067	19,895	12,609	138,111
Cátodos	99,998	0,412	0,001	0,083	0,133	0,033	4,800	0,013	0,033	0,127

### 1.1.1 PRINCIPIOS DE LA REFINACIÓN ELECTROLITICA DEL COBRE

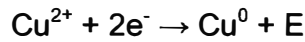
La refinación electrolítica del ánodo de cobre se basa en el hecho que el cobre puede ser separado de otros metales o impurezas por electrolisis. Cuando el ánodo de cobre es sumergido en la solución de electrólito y se conecta al polo positivo del rectificador y el cátodo se conecta al polo negativo, el circuito eléctrico quedara cerrado y a través del electrólito pasará la corriente eléctrica.

En el ánodo de cobre por acción del paso de la corriente, se produce una reacción de oxidación disolviéndose el cobre en forma de ión cuproso y pasando este a la solución, por tanto se consumirá energía siendo la reacción siguiente:



El ión Cu<sup>2+</sup> se transporta a través de la solución a la superficie del cátodo, se produce una reacción de reducción del catión por medio de los electrones que

pasan del cátodo al catión formándose el metal con liberación de energía, como se muestra en la siguiente reacción:

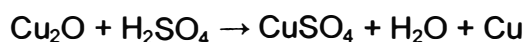


Como último paso es la introducción del metal formado dentro de la red cristalina del cátodo dando como resultado el crecimiento del cátodo.

En estas reacciones la cantidad de energía consumida para desprender un átomo de cobre en el ánodo, es igual a la cantidad de energía liberada en el cátodo; la corriente tiene que vencer la resistencia que ofrece el electrólito, las barras, los contactos, la pasivación de los ánodos, etc.

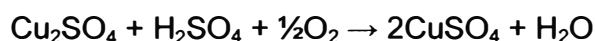
La cantidad de metal depositado en el cátodo, según la ley de Faraday es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que ha atravesado el circuito. Cuando la cantidad de electricidad que atraviesa la solución es igual a 3600 A·s, en el cátodo deben depositarse 1 186,4 mg de cobre. En la práctica la masa de metal depositado es menor que este valor. La relación de la masa efectiva del metal depositado en el cátodo a la masa teórica es menor que la unidad que va expresada en porcentaje, esta relación se llama rendimiento de corriente.

El  $\text{Cu}_2\text{O}$  presente en el ánodo reacciona directamente con el ácido sulfúrico del electrólito de acuerdo a la siguiente reacción.



Así el 50% de este cobre oxidado entra a la solución y la otra mitad es precipitada en forma de partículas metálicas muy finas que se depositan en el fondo del reactor electroquímico junto con el lodo anódico.

El oxígeno es débilmente soluble en el electrólito, pero ocurre en suficiente concentración como para tomar parte en algunas reacciones, este puede oxidar los iones  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cu}^{2+}$



En soluciones acidas transcurre también la reacción de la disolución directa del cobre metálico en presencia del oxígeno atmosférico.



La disolución directa del cobre ocurre principalmente cerca de la superficie del electrólito.

## 1.2 PROCESO DE PURIFICACIÓN DEL ELECTRÓLITO DE COBRE EN 2° LIBERADORA EN LA REFINERIA DE ILO

Las impurezas extraídas en 2° Liberadora son el arsénico, antimonio y bismuto, que se extraen por electrodeposición, para este proceso se cuenta con un rectificador de corriente de 12 000 A, 4 secciones de 2° Liberadora, cada sección de liberadora cuenta con un grupo de 6 celdas, como electrodos tiene ánodos insolubles de Pb-Sb y como cátodos láminas de cobre, la alimentación a la 2° Liberadora proviene de 5 salidas de rebose de 1° Liberadora, aquí se decoperiza de 40 a 30 g/l de cobre, la alimentación a la 2° Liberadora es a un flujo de 27 l/min bajo el sistema cascada, la extracción del cobre y las impurezas del electrólito se efectúa a medida que circula el electrólito de la 1° celda hasta la 6° celda de la sección como se muestra en la Fig. 2, teniéndose al final prácticamente un electrólito con niveles muy bajos de arsénico, antimonio y bismuto, como se aprecia en el siguiente cuadro.

Cuadro 1.2 - Composición de Impurezas en 2° Liberadora (g/l)

2°L	Cu	Sb	Bi	As
Alim-C1	30,9	0,308	0,308	5,340
C1	21,3	0,293	0,296	5,310
C2	12,3	0,277	0,286	5,276
C3	4,7	0,237	0,209	4,976
C4	1,4	0,152	0,102	3,871
C5	0,3	0,071	0,038	2,914
C6	0,1	0,050	0,027	2,448

Las secciones de 2° Liberadora 2L1, 2L2 y 2L3 trabajan extrayendo cobre e impurezas del electrólito comercial mientras que la sección 2L4 se encarga de la decoperización y extracción de las impurezas del electrólito producto de la lixiviación de cobre del lodo anódico denominada "Agua Madre".

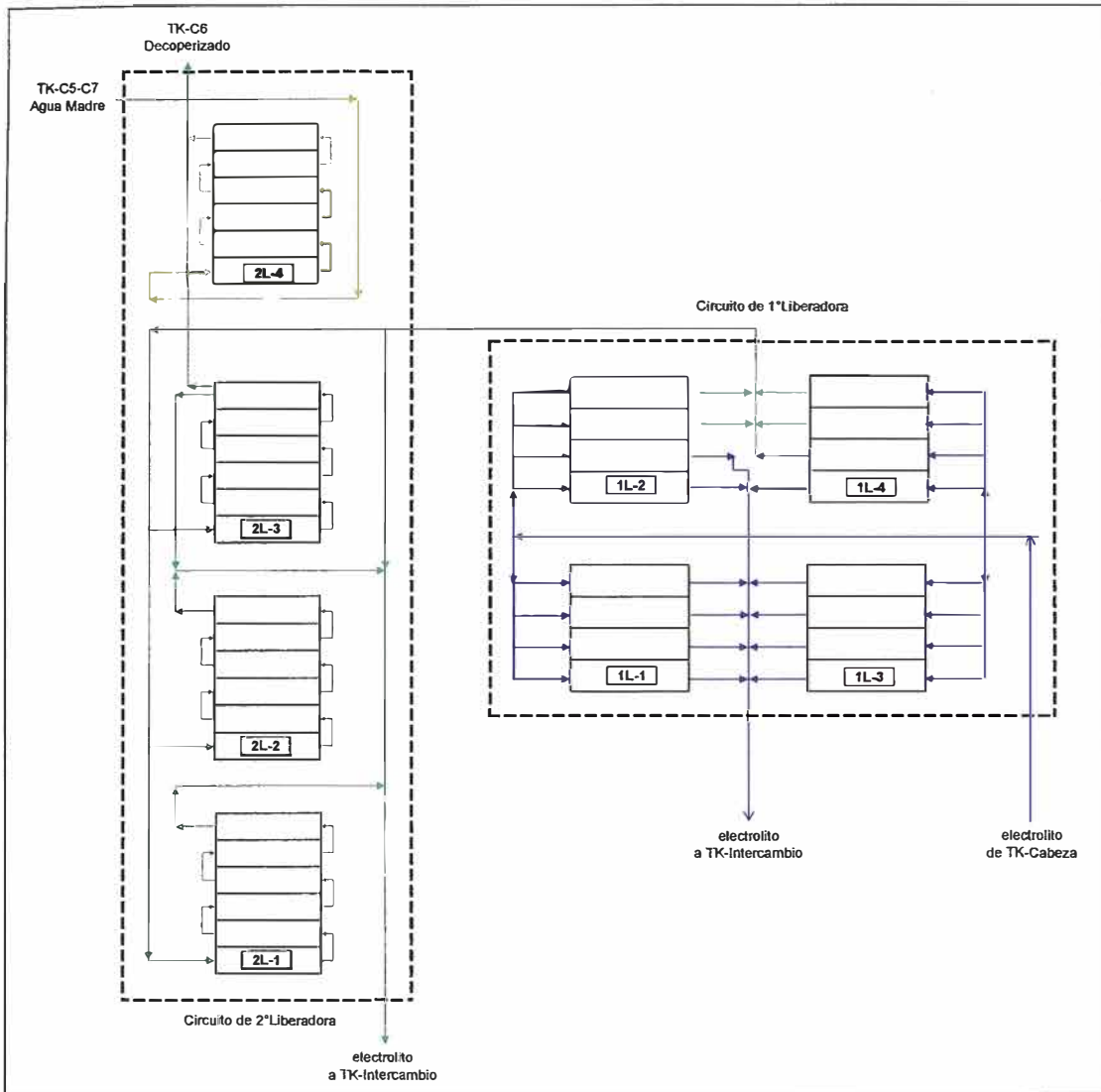


Fig. 1.2 - Circuito de electrólito en 1° y 2° liberadora

### 1.2.1 COMPORTAMIENTO DEL ANTIMONIO DURANTE LA REFINACIÓN ELECTROLITICA DEL COBRE

Al describir el comportamiento del antimonio durante la electrorefinación, se tiene que hacer con el arsénico y bismuto, ya que estos tres elementos actúan en forma conjunta.

Estas impurezas al tener su potencial electroquímico similar al cobre, son sumamente dañinas, desde la admisión al electrólito, estos pueden depositarse sobre el cátodo junto con el cobre bajo las condiciones apropiadas (alta concentración de estos elementos, baja concentración de ión cobre, densidad de corriente alta, etc.). La presencia de pequeñas cantidades de arsénico,



antimonio y bismuto en el cátodo de cobre, disminuyen la calidad del cobre refinado, tales como: conductividad eléctrica, ductilidad, maleabilidad, etc.

En el electrólito el arsénico está principalmente presente como anión  $\text{AsO}_4^{3-}$ . Cuando el electrólito no contiene antimonio y bismuto, el arsénico no tiene un efecto apreciable sobre el proceso de electrolisis, pero si el antimonio y bismuto están presentes en la solución el arsénico puede formar con estos compuestos, insolubles  $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$  y  $\text{SbAsO}_4$ , que se separan del electrólito en forma de finas partículas, formando lodo flotante. Este lodo se adhiere sobre el cátodo y lo contamina.

Parte del Sb es oxidado a  $\text{Sb}^{5+}$ , que bajo hidrólisis forma finos granos con la composición  $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ , juntándose con las partículas de lodo flotante. El ánodo de cobre usualmente contiene poco bismuto (no más de 0.006%). Este pasa a la solución mejor que el antimonio, pero este contenido en el electrólito es usualmente ligero. En combinación con As y Bi forma lodo flotante ( $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$ ).

Para prevenir la deposición de antimonio, arsénico y bismuto sobre el cátodo es necesario mantener su contenido en el electrólito tan bajo como sea posible, mantener una concentración bastante alta del ácido sulfúrico en el electrólito (puesto que las concentraciones de  $\text{Sb}^{3+}$  y del  $\text{Bi}^{3+}$  disminuyen con aumento en la concentración de los iones de  $\text{SO}_4^{2-}$ ), y mantener una suficiente concentración del ión  $\text{Cl}^-$  en el electrólito (puesto que ayuda al paso del arsénico y del antimonio al lodo como resultado de la formación del cloruro de arsénico,  $\text{AsCl}_3$ , y oxiclورو de antimonio,  $\text{SbClO}$ ).

### 1.3 LA OPERACIÓN DE ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso de separación mediante el cual ciertos componentes de una fase fluida (líquida o gaseosa) son transferidos hacia un sustrato sólido quedando física o químicamente enlazados en la superficie del adsorbente. El adsorbente se caracteriza por su alta porosidad, con poros de tamaño extremadamente pequeños que dan lugar a que la superficie interna del adsorbente sea mucho mayor que la externa.

Los resultados de la adsorción de un determinado adsorbato sobre un adsorbente bajo unas condiciones determinadas, son característicos de ese sistema y dependen también de la forma en la que ambos compuestos se hayan

puesto en contacto. El hecho de que especies diferentes presenten diferentes afinidades con respecto a un adsorbente en particular proporciona las bases para la separación de componentes de mezclas mediante esta técnica.

La mayor parte de los adsorbentes son materiales altamente porosos y la adsorción tiene lugar fundamentalmente en el interior de las partículas sobre las paredes de los poros.

La adsorción se puede clasificar en dos tipos en función de las fuerzas responsables de la adhesión. La adsorción física suele ser resultado de fuerzas de Van der Waals, con lo que por naturaleza al ser la unión bastante débil la adsorción física puede ser reversible ya que la unión puede romperse por cambios en parámetros como la temperatura, presión o concentración. Por otro lado, la adsorción química es el resultado de la interacción química entre una molécula de adsorbato y la superficie del adsorbente, esto hace que este tipo de adsorción sea irreversible. Este último tipo de adsorción es de gran interés en catálisis, pero raramente se usa para separaciones.

Generalmente todos los procesos de adsorción se complementan con una etapa de desorción ya que la regeneración del sólido suele ser preferible antes que su vertido. Los métodos típicos pueden conllevar al lavado químico, purgas a elevadas temperaturas, cambios de presión en el caso de gases, etc.

Los factores que afectan a la adsorción pueden clasificarse en tres grupos: factores de capacidad, factores cinéticos y factores fluido dinámicos. Los factores de capacidad son aquellos que determinan la distribución de equilibrio de los adsorbatos adsorbidos entre la fase líquida y sólida. Esta influencia vendrá representada por la isoterma de adsorción. Los factores cinéticos son aquellos que gobiernan la velocidad de transferencia de adsorbato de una fase a otra. Finalmente, los factores fluido dinámicos pueden deberse al tipo de flujo del fluido o a sus propiedades que afectarán al tiempo de residencia y por tanto, al proceso de adsorción.

En cualquier proceso químico las distintas fases o especies presentes en él, pueden presentar estados de equilibrio. De igual modo ocurre en el caso de la adsorción. Es por eso que cualquier proceso de adsorción puede caracterizarse mediante la curva de equilibrio correspondiente. Esta vendrá dada para unas condiciones concretas de presión y temperatura, por lo que en ocasiones es denominada "Isoterma de adsorción". La eficacia del proceso depende del

equilibrio sólido-fluido, de ahí que sea imprescindible para la caracterización y modelado del proceso.

### 1.3.1 MECANISMO DE ADSORCIÓN

Para el transporte de un adsorbato desde el seno de un fluido hasta el interior de una partícula sólida antes de que la adsorción en si tenga lugar, aparecen las siguientes etapas de transferencia de materia.

- Transferencia de materia entre las partículas, se refiere a la difusión y mezcla del adsorbato en el fluido que ocupa los espacios entre las partículas. Suele resultar significativa en los que el fluido se pone en contacto con el sólido existiendo movimiento relativo entre ambos, como es el caso de operaciones de lecho fijo o lecho fluidizado.
- Transferencia de materia en la interfase, suele ser tratada como la transferencia en la película líquida del fluido que rodea a la partícula del sólido.
- Transferencia de materia en la partícula, que consiste en la difusión del adsorbato en el sólido, en principio en los poros y puede que incluso en la superficie del mismo.

La Fig. 1.3 muestra un diagrama esquemático de los distintos tipos de transferencia de materia.

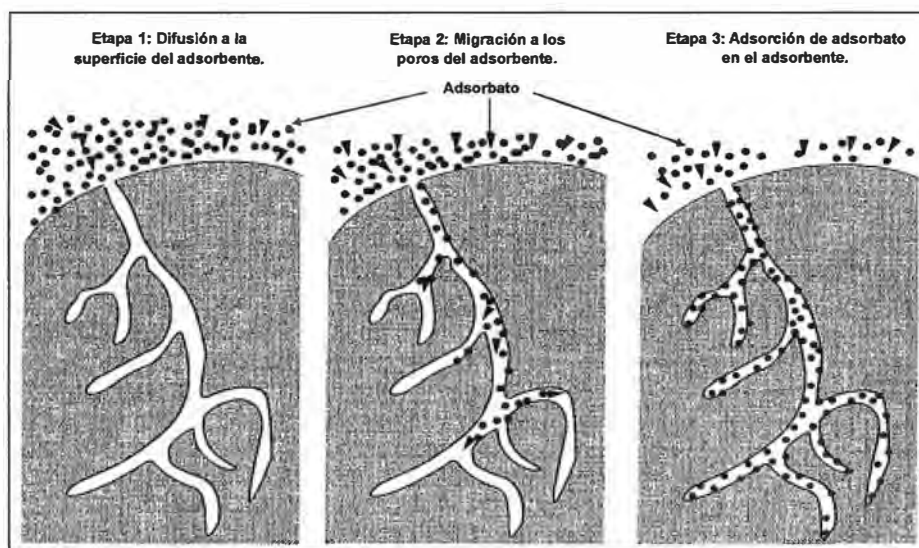


Fig. 1.3 - Mecanismo de Adsorción

### 1.3.2 EQUILIBRIO DE ADSORCIÓN

La adsorción de una sustancia de una fase líquida sobre la superficie de un sólido implica la distribución de esa sustancia entre las dos fases en equilibrio. Esta distribución generalmente se describe expresando la cantidad de sustancia adsorbida por unidad de masa de adsorbente,  $q$ , como una función de la concentración del adsorbato en el fluido,  $C$ . Esta relación depende considerablemente de la temperatura del sistema, por ello se obtiene a temperatura constante y se denomina "Isoterma de Adsorción". La isoterma de adsorción es una característica intrínseca de un sistema de adsorción adsorbente-adsorbato.

Históricamente se han descrito siempre en primer lugar las isotermas de adsorción para sistemas gas-sólido. Prácticamente todas esas expresiones pueden aplicarse por extensión a sistemas líquidos reemplazando el término de presión por el de concentración y teniendo en cuenta los correspondientes cambios en las unidades de los parámetros. La adsorción en fase líquida, en general, es un fenómeno más complejo que la adsorción en fase gas. Por ejemplo, aunque se pueda suponer que existe adsorción en monocapa, en fase líquida las moléculas adsorbidas no están necesariamente empaquetadas con idéntica orientación. La presencia de moléculas de disolvente constituye otra complicación. Por esto, no es prudente tratar de buscar un significado físico estricto a las expresiones de la isoterma; deben ser tomadas simplemente como expresiones empíricas que representan unos puntos experimentales dentro de unos rangos de concentración determinados.

Las isotermas que son convexas hacia arriba se denominan "favorables", debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada del sólido para una baja concentración de fluido. El caso límite de una isoterma muy favorable es la adsorción irreversible, donde la cantidad adsorbida es independiente de la disminución de la concentración hasta valores muy bajos. Una isoterma que es cóncava hacia arriba recibe el nombre de desfavorable debido a que se obtienen cargas de sólido relativamente bajas y que conducen a largas zonas de transferencia de materia en el lecho. En la Fig. 1.4 se pueden observar esquemáticamente estos tipos de isoterma.

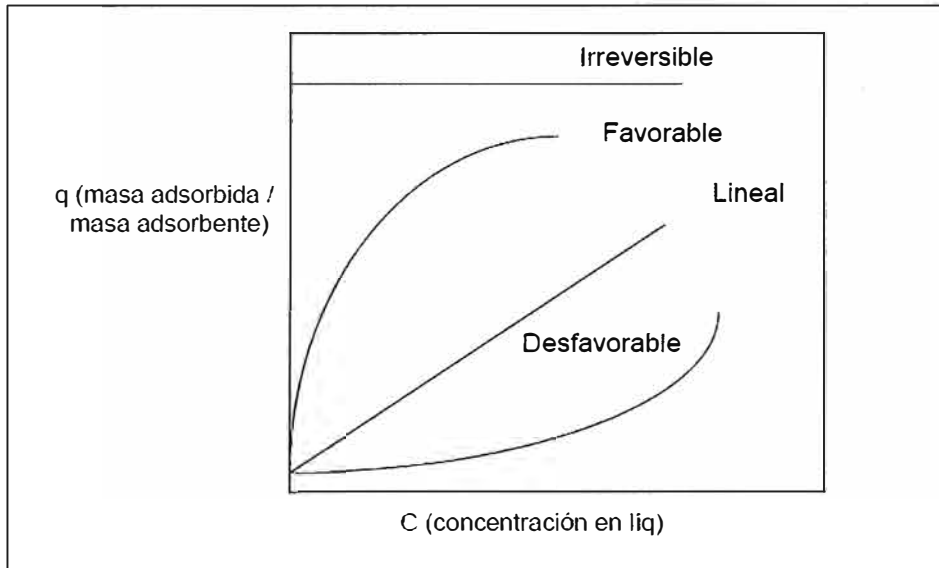


Fig. 1.4 - Isothermas de Adsorción

Se han desarrollado numerosas formas para estas isothermas de equilibrio (Do, 1998), las cuales se describen a continuación.

### 1.3.2.1 Isotherma Lineal

Este tipo de isoterma es la más simple, implica que en el equilibrio, la concentración en la fase líquida es directamente proporcional a la concentración en la fase sólida. Esta forma lineal generalmente describe correctamente el equilibrio a bajas concentraciones de la fase líquida.

$$q = A_{(\tau)}C \quad (1.1)$$

donde  $A_{(\tau)}$  es la constante de equilibrio que generalmente es una función de la temperatura del tipo Arrhenius:

$$A_{(\tau)} = A_0 \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (1.2)$$

### 1.3.2.2 Isotherma de Freundlich

La ecuación de Freundlich es una de las primeras ecuaciones empíricas empleadas para describir equilibrios de adsorción.

Este modelo de Freundlich supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que los sitios de adsorción tienen distintas afinidades, en primer lugar se ocupan las posiciones de mayor afinidad y posteriormente se van ocupando el resto; así mismo, en su aplicación se asume también que la unión es de tipo físico.

La isoterma de Freundlich puede ser representada por la siguiente expresión:

$$q = A_{(T)} C^{1/n} \quad (1.3)$$

Cuanto mayor es el valor de  $n$ , la isoterma se desvía más de la linealidad. Aunque originariamente se propuso como una expresión empírica, más adelante ha podido ser derivada de expresiones teóricas.

### 1.3.2.3 Isotherma de Langmuir

El modelo de Langmuir fue originalmente desarrollado para representar la adsorción gas-sólido con carbón activo y ha sido generalmente utilizado para estudiar la adsorción de un adsorbato desde una fase líquida. En este modelo, la atracción entre el adsorbato y adsorbente se basa principalmente en fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o Van der Waals). Esta teoría se basa en que la velocidad de adsorción es igual a la velocidad de desorción y su modelo presenta las siguientes consideraciones: La superficie es homogénea, lo que implica que la energía de adsorción es la misma en todos los puntos. La adsorción está localizada en determinados puntos de la superficie. Cada punto de la superficie solo puede acomodar a una molécula o átomo.

Teniendo en cuenta estas consideraciones Langmuir propuso la siguiente expresión:

$$q = \frac{q_{\max} K_a C}{1 + K_a C} \quad (1.4)$$

Donde  $q_{\max}$  es la concentración máxima y  $K_a$  es una constante del equilibrio de adsorción. A muy bajas concentraciones la ecuación de Langmuir es lineal. Para el caso de líquidos esta expresión se generaliza:

$$q = \frac{aC}{1 + bC} \quad (1.5)$$

Donde  $a$  y  $b$  no tienen que ser  $q_{\max}$  y  $K_a$ ; pero ajustarán los datos experimentales.

### 1.3.3 ADSORBENTES

Los adsorbentes más empleados son el gel de sílice, la alúmina y, sobre todo, el carbón activo y determinadas resinas sintéticas. Estas últimas son particularmente interesantes para la eliminación de compuestos polares. Además, son fácilmente regenerables, lo que las hace competitivas frente al carbón activo en muchos casos.

Los materiales sólidos empleados como adsorbentes son productos naturales o sintéticos. En cualquier caso, el proceso de fabricación ha de asegurar un gran desarrollo superficial mediante una elevada porosidad. Los adsorbentes naturales (arcillas, zeolitas) tienen pequeñas superficies. Los adsorbentes industriales y los carbones activados de buena calidad pueden llegar a tener entre 1 000 y 1 500 m<sup>2</sup>/g.

La selección del adsorbente más indicado para una aplicación concreta puede estar sujeta a diversos criterios. Entre las propiedades que destacan encontramos su capacidad de adsorción, propiedades físicas y tamaño de partículas, coste bajo, fácil regeneración y vida. Aunque estos factores dependen del sistema a adsorber.

Dado que el adsorbente que ha sido empleado en este trabajo es el Carbón Activado, se discutirán sus características en mayor profundidad.

#### 1.3.3.1 Carbón Activado

El carbón activo se fabrica a partir de diversas sustancias carbonosas de origen animal, vegetal o mineral. Frecuentemente, se emplea antracita, carbones grasos o bituminosos, coque de petróleo, turba, madera, cáscara de nuez, coco o almendra, huesos, así como otros productos residuales de naturaleza lignocelulósica. La materia de partida es amorfa y la estructura porosa se produce durante la activación. Las propiedades del carbón activo final dependen tanto de la materia prima como del método de activación empleado. Por ejemplo, los carbones obtenidos a partir de cáscara de coco tienen mayor densidad y

presentan distribución de tamaño de poro más estrecha, lo que hace que estos carbones sean muy adecuados para la adsorción de moléculas pequeñas, como en las aplicaciones de purificación de gases.

En la preparación se aplican procesos térmicos que implican la deshidratación del material y la calefacción en ausencia de aire (carbonización), seguidos por el tratamiento oxidante (activación) a alta temperatura (200-1000°C), que desarrolla una estructura porosa en el carbón y crea una gran superficie interna. La activación consiste, esencialmente, en una oxidación selectiva de los hidrocarburos residuales en el sólido, que se realiza con anhídrido carbónico, vapor de agua, aire u otro agente oxidante. También se puede emplear un tratamiento químico húmedo a temperaturas más bajas mediante agentes tales como el ácido fosfórico, el hidróxido potásico o el cloruro de zinc.

El carbón activo se puede considerar constituido por un aglomerado rígido de microcristales, cada uno de los cuales está formado por una pila de planos grafiticos. Cada átomo dentro de un determinado plano está unido a cuatro átomos de carbono adyacentes. Así, los átomos de carbono en los bordes de los planos presentan una alta actividad disponible. En estos "sitios", que consisten en una serie compleja de planos de base y bordes de microcristalitos, tiene lugar la adsorción. A medida que los sitios se van llenando, se va alcanzando el equilibrio de adsorción y la calidad del efluente va disminuyendo. La química de la superficie de un carbón influye sobre la velocidad y la capacidad de la adsorción debido a la interacción entre superficie y adsorbatos. Los grupos funcionales sobre esta superficie tienen gran influencia sobre las propiedades adsorbentes respecto de los posibles adsorbatos. Estos grupos pueden ser carboxílicos, fenólicos, hidroxilo, carbonilo o peróxidos, entre otros.

El carbón activo se utiliza en forma de gránulos y de pastillas, o en polvo. El diámetro de las partículas del carbón en polvo es generalmente inferior a 0,1 mm, siendo normales carbones en polvo con partículas comprendidas entre 10 y 50  $\mu\text{m}$ , mientras que en los carbones granulares comerciales el tamaño medio de partícula varía usualmente entre 0,2 y 1,7 mm.

Para los carbones granulares (GAC) las propiedades físicas más importantes son la dureza y el tamaño de partícula. Buena parte del coste de operación con los carbones en grano se debe a las pérdidas por atrición durante el manejo y la regeneración. Las pérdidas son menores en los carbones más duros. También la



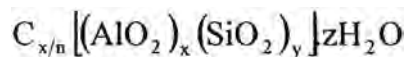
friabilidad del carbón usado en los lechos determina la velocidad con que las partículas se rompen y se hacen más pequeñas, perdiéndose durante la operación de lavado del lecho o escapando del mismo durante el funcionamiento normal, como sucede con otros medios porosos.

Las propiedades físicas de un carbón activo en polvo (PAC) más importantes son la filtrabilidad y la densidad global o aparente. Si el carbón atraviesa un filtro, contamina el agua tratada. La capacidad de un carbón para ser separado por filtración se controla a través de la forma de sus partículas y de la distribución de tamaños. La densidad aparente es la masa de carbón por unidad de volumen. A mayor densidad global, mayor capacidad para eliminar un adsorbato por unidad de volumen de adsorbente.

Las propiedades adsorbentes de un carbón han de ser consideradas a la hora de elegir el carbón y hacer el estudio de diseño.

### 1.3.3.2 Zeolitas

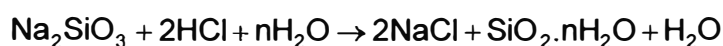
Las zeolitas son aluminosilicatos cristalinos porosos que responden a la fórmula general:



En esta fórmula  $x$ ,  $y$ ,  $n$ ,  $z$  son números enteros e  $y \geq x$ .  $n$  es la valencia del catión  $C$  mientras que  $z$  es el número de moléculas de agua por unidad estructural cristalina. Existen zeolitas naturales que se comercializan; pero también existen muchas que se pueden sintetizar. Estos compuestos son muy útiles en algunas ocasiones ya que se puede disponer de una estructura en tres dimensiones rígida y de dimensiones exactas en la que sólo quepan moléculas de un tamaño determinado y las mayores no se adsorberán. Este tipo de adsorbente se emplea, por ejemplo, para el secado de gases o líquidos, eliminación de  $CO_2$  o  $H_2S$ , separaciones de alcohol y agua o  $N_2$  y  $O_2$  del aire.

### 1.3.3.3 Gel de Sílice

El gel de sílice es un sólido amorfo compuesto de partículas esféricas de sílice,  $SiO_2$ . Se produce a partir de la siguiente reacción:



La superficie de la sílice tiene gran afinidad por el agua por lo que el uso más habitual del gel de sílice es para secar gases y líquidos. Además, es más barata y fácil de regenerar que las zeolitas, aunque no es óptima para secar gases a altas temperaturas. Es recomendable evitar su contacto con agua líquida porque puede dañarla.

#### **1.3.3.4 Alúmina Activada**

En la práctica industrial la alúmina activada se fabrica calcinando una alúmina hidratada. Cuando se calcina el hidróxido de aluminio a óxido de aluminio, se pueden formar diferentes tipos de alúminas activadas dependiendo de las condiciones en que se realice este proceso. Estas alúminas presentan grandes valores de superficie específica, bajos grados de cristalinidad y grandes volúmenes de poro con una distribución de tamaños de poro definida. Como consecuencia de este rango de propiedades físicas, pueden tener diversos usos. Los dos grandes campos de aplicación son: como catalizador y como adsorbente.

Una de las primeras aplicaciones del empleo de alúmina activada, fue la deshidratación de líquidos orgánicos.

#### **1.3.3.5 Resinas Sintéticas**

Las resinas sintéticas tienen la capacidad, en contacto con una solución acuosa, de eliminar selectivamente los iones disueltos, mantenerlos temporalmente unidos en combinación química, y cederlos de nuevo frente a una solución fuerte de regenerante. Las resinas se comportan como un electrólito cualquiera, con la particularidad que todos los grupos reactivos están unidos a un polímero insoluble que forma la matriz de la resina.

Existen en el mercado diversas resinas adsorbentes, que ofrecen algunas ventajas frente al carbón activado: matriz de estructura estable y duradera, mayor facilidad de regeneración mediante disolventes apropiados, posteriormente recuperables, posibilidad de disponer de productos de distinta polaridad, lo que se traduce en mayor selectividad en sus aplicaciones.

En la actualidad se desea que las resinas sean capaces de lograr una gran facilidad para la adsorción de los iones metálicos y su posterior elusión y

regeneración de la resina, todo ello con cinética muy rápida y con gran reversibilidad.

En el caso de Uranio se ha logrado en forma bastante generalizada, con numerosas aplicaciones de gran éxito técnico y económico, sobre todo desde soluciones muy diluidas. Por otra parte, particularmente en Sudáfrica, en el caso del oro, el proceso de adsorción por resinas se ha convertido desde hace un tiempo en una alternativa válida a los tradicionales procesos de adsorción con carbón activado.

#### **1.3.4 EQUIPOS DE ADSORCIÓN**

La adsorción es una operación de contacto sólido-líquido que conlleva ciclos de adsorción y desorción del metal. Así, la solución que contiene el metal entra en contacto con la fase sólida mediante un sistema de flujo discontinuo o continuo. El contacto apropiado entre la solución y la fase sólida puede ser llevado a cabo en contactores de tanque agitado o de flujo continuo. A continuación se resumen algunas particularidades de ambos tipos de contactos.

##### **1.3.4.1 Adsorción por Lotes**

El adsorbente granulado se pone en contacto con la solución que contiene el adsorbato, manteniéndolo en suspensión mediante agitación en un grado que asegure la homogeneidad y la buena transferencia de materia entre las fases sólida y líquida. Para conseguir una buena mezcla en la suspensión se debe tener en cuenta la geometría del tanque y la agitación, con el objetivo de evitar la aparición de efectos indeseables que puedan dañar las partículas sólidas del adsorbente. El tiempo necesario para retirar el metal deseado dependerá de la cinética del proceso de retención del adsorbato.

Una vez que el adsorbato es retenido por el adsorbente, debe ser retirado de la suspensión mediante un sistema de separación sólido-líquido, lo que, en algunos casos, puede ser problemático, convirtiéndose en una desventaja para este tipo de proceso.

### **1.3.4.2 Adsorción en Columnas de Lecho Fijo**

El sistema de lecho fijo consiste en una columna donde el adsorbente granulado se deposita en su interior como un lecho, que normalmente no se mueve; el líquido atraviesa la columna en sentido ascendente o descendente. El adsorbente debe tener un tamaño adecuado para evitar una presión excesiva a lo largo de la columna, si bien hay que tener en cuenta que partículas demasiado grandes provocan un descenso en la superficie útil del adsorbente. En el caso de flujo ascendente, en la parte inferior del lecho se encuentra la mayor concentración en el líquido por lo que el adsorbente se satura primero ahí. La parte superior de la columna, relativamente más descargada, retiene el adsorbato residual de la solución con baja concentración. Cuando el lecho entero queda saturado, la columna deja de estar en servicio para la retención y el adsorbente puede ser regenerado "in situ" o por separado. La carga de trabajo puede ser compartida entre dos o más columnas como usualmente se hace en las operaciones de adsorción, donde una columna esta en el ciclo de retención mientras que la otra u otras son regeneradas o cargadas con el adsorbente.

La columna también puede operar en serie para llevar un mejor control sobre el rendimiento del adsorbente o en paralelo para incrementar la capacidad del sistema, pudiendo ser usadas tantas columnas como sea necesario para optimizar el diseño del proceso completo.

#### **1.3.4.2.1 Concentración de la Curva de Avance**

Los procesos de adsorción a gran escala se llevan a cabo de un modo continuo, generalmente en columnas de lecho fijo. En estos sistemas, la concentración en la fase líquida y en la fase sólida varía tanto en el espacio como en el tiempo, por lo que el diseño y optimización de columnas de lecho fijo tiene especial dificultad si no se cuenta con un modelo de aproximación cuantitativo. En este sentido, el comportamiento dinámico de una columna de lecho fijo es descrito en términos de perfil "Concentración del Efluente vs. Tiempo", es decir lo que se conoce como Curva de Avance.

Una Curva de Avance típica es la que es muestra en la Fig. 1.5 y representa la relación entre las concentraciones del adsorbato a la salida y entrada de la columna frente al tiempo. La zona de transferencia de materia es la superficie del lecho en la que ocurre la adsorción. El fluido entra en la columna y circula a

través de un lecho que no contiene adsorbato de forma que, cuando entra en contacto con el adsorbente, el adsorbato es rápidamente retenido durante el primer contacto. Este fluido abandona la columna prácticamente libre de adsorbato. Cuando el volumen de fluido comienza a atravesar la columna, empieza a definirse una zona de transferencia de materia que varía desde el 0% de la concentración inicial (correspondiente al adsorbente sin adsorbato) hasta el 100% de la concentración inicial (correspondiente a la saturación total). De esta forma, cuando el adsorbato ya no puede ser retenido completamente, comienza a aparecer en el fluido que abandona la columna. En el momento en que la concentración de adsorbato en el efluente alcanza un determinado valor, generalmente relacionado con el límite de vertido permitido para ese adsorbato, se llega al llamado punto de ruptura y se corresponde con un tiempo llamado tiempo de servicio o de ruptura,  $t_r$ , que permite determinar el volumen de efluente tratado. A partir de este punto, la representación muestra la evolución de la concentración durante el tiempo de funcionamiento de la columna, lo que se corresponde con la llamada Curva de Avance.

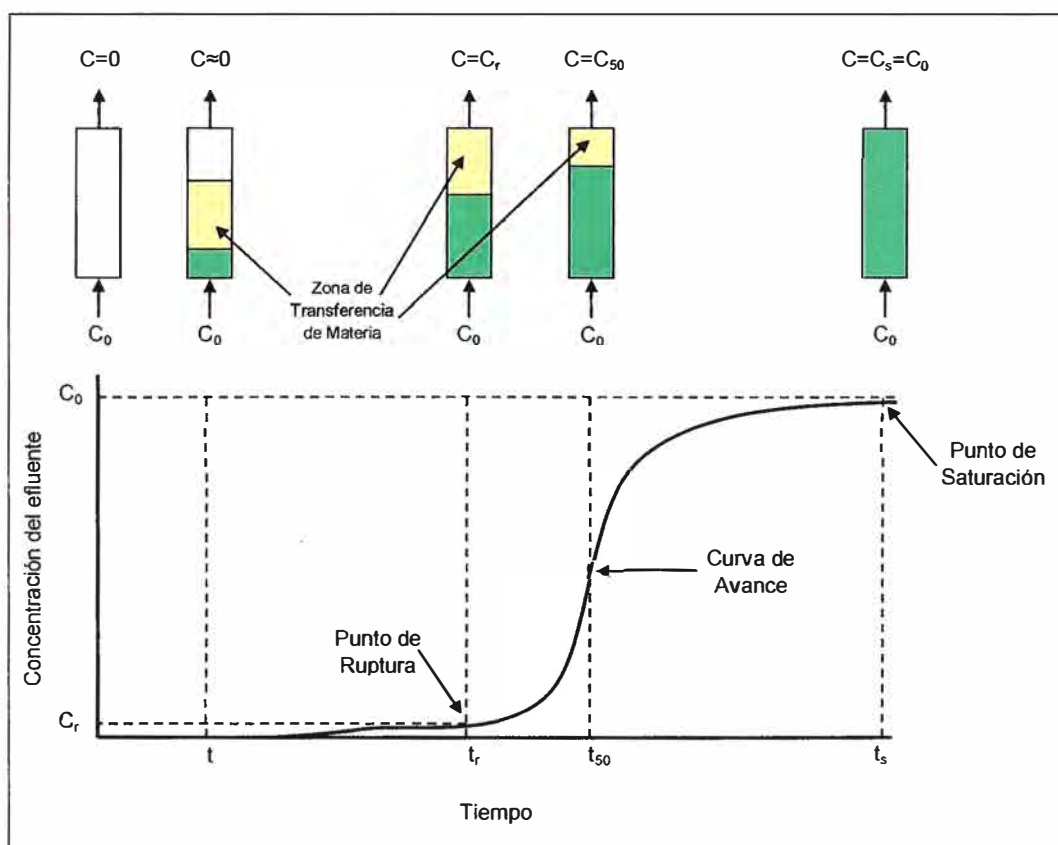


Fig. 1.5 - Curva de Avance

### 1.3.4.2.2 Capacidad de Adsorción de la Columna

Como se ha mencionado anteriormente el funcionamiento de las columnas de lecho fijo se describe mediante el concepto de Curva de Avance. El tiempo de operación y la forma de la curva son características muy importantes para determinar la respuesta de una columna de adsorción. La Curva de Avance muestra el comportamiento de una columna de lecho fijo desde el punto de vista de la cantidad de adsorbato que se pueda retener, expresada en términos de una concentración normalizada definida como el cociente entre las concentraciones de metal en el líquido a la salida y entrada de la columna ( $C/C_0$ ), en función del tiempo para una altura de lecho fija.

El volumen de efluente,  $V_{ef}$ , puede ser calculado mediante la siguiente expresión:

$$V_{ef} = Q \times t_{total} \quad (1.6)$$

Donde  $t_{total}$  es el tiempo total y  $Q$  es el caudal que circula por la columna.

El área bajo la curva de ruptura entre los límites apropiados, representa la cantidad total de adsorbato retenido (o capacidad máxima de la columna),  $W_{total}$ , para una determinada concentración de la alimentación y puede determinarse por integración.

$$W_{total} = Q \times C_0 \times \int_0^{t_{total}} \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) dt \quad (1.7)$$

Donde  $Q$  es el caudal,  $C_0$  concentración de entrada,  $C$  concentración de salida.

La cantidad total de adsorbato que pasa por la columna,  $m_{total}$  puede ser calculada mediante la siguiente expresión.

$$m_{total} = C_0 \times Q \times t_{total} \quad (1.8)$$

Y, por lo tanto el % de adsorbato retenido durante la operación de la columna se obtendría como,

$$\% \text{Retenido} = \frac{W_{\text{total}}}{m_{\text{total}}} \times 100 \quad (1.9)$$

## **1.4 ALTERNATIVAS PARA LA EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO DEL SULFATO DE COBRE**

### **1.4.1 ELECTROLISIS**

Esta técnica consiste en el uso de dos electrodos, cátodo y ánodo que, mediante la acción de un campo eléctrico los iones se movilizan hacia los electrodos, los cationes cargados positivamente hacia el cátodo y los aniones cargados negativamente hacia el ánodo.

Actualmente en la refinería de Ilo, se procede a la separación de antimonio del electrólito por electrolisis mediante ánodos insolubles de Pb-Sb, donde además se extrae arsénico y bismuto como ya se explicó en el apartado (1.2).

### **1.4.2 PRECIPITACIÓN QUÍMICA**

La tecnología de precipitación química consiste en la adición de reactivos capaces de precipitar los metales pesados en la solución. Esta técnica es considerada como el tratamiento estándar para la eliminación de metales de todo tipo de soluciones, si bien los tratamientos químicos que se realizan pueden generar elevados costes dado que los agentes usados no pueden ser recuperados para una posterior reutilización. Además, el producto final es un lodo de bajo volumen y alta concentración de metales que es difícil su eliminación. Así mismo esta técnica presenta el inconveniente añadido de un aumento importante en la cantidad de aguas de desecho, además de grandes tiempos de reacción.

Por otra parte la capacidad de eliminación de los metales depende de dos factores: (a) la solubilidad de la especie más soluble del metal que puede formarse, la cual es función del producto de solubilidad, pH del medio y

concentración de la especie precipitante. (b) separación del sólido de la disolución acuosa.

Estos factores hacen que la precipitación sea poco efectiva cuando el metal se encuentra en concentraciones muy bajas, ya que se necesita un exceso de agente precipitante para llegar a formar un precipitado y, en muchos casos, la partícula sólida formada no tiene estabilidad suficiente para separarse de la dilución.

Un ejemplo es la neutralización en donde el antimonio es retirado bajo la forma de hidróxido por la hidrolización en presencia del carbonato de sodio. También el antimonio es retirado bajo la forma de sulfuro precipitado inyectando el gas sulfuro de hidrógeno en el electrólito. Estos métodos por ejemplo se describen en el Libro del Cobre, La ciencia y la Tecnología del Metal, sus Aleaciones y Compuestos, publicados por Reinhold Publishing Corp. (1954), el diario de la explotación Minera y del Instituto metalúrgico de Japón, el volumen 97, N°1122, y el manual de Técnica Metalúrgica, publicado por Co. Ltd. (1963) de Asakura Shoten. Sin embargo, estos métodos quitan invariablemente el antimonio conjuntamente con el cobre, el arsénico, el bismuto, etc.

### **1.4.3 INTERCAMBIO IÓNICO**

La operación de intercambio iónico consiste en el tratamiento de soluciones, para extraer de ellas uno o más compuestos, mediante la utilización de resinas sólidas, altamente reticuladas y con iones intercambiables. Se trata de un mecanismo de interacción electrostática, debido a las fuerzas de atracción de Coulomb que tiene lugar cuando un ión de una disolución se intercambia por otro ión de igual signo que se encuentra unida a una partícula sólida inmóvil.

Sin perder de vista la creciente importancia que el proceso tiene para otras industrias, como son los alimentos, los productos farmacéuticos y las drogas especiales, las resinas de intercambio iónico continúan y continuarán jugando un papel de primera importancia entre las técnicas para la separación, purificación y concentración de metales desde soluciones.

Los primeros intentos de aplicar el sistema de intercambio iónico en la recuperación de metales fueron realizados en relación con el reciclaje secundario de algunos metales a partir de residuos y desechos industriales. Por ejemplo, del cobre, desde residuos de procesamiento de rayón cupro-amonio y



del recorte de la industria del bronce, de la plata, desde películas fotográficas, y del cromo, a partir de soluciones del cromado electrolítico, entre otros.

Las principales ventajas que potencialmente se obtienen al usar las resinas de intercambio iónico son: (a) Permiten una alta recuperación del metal de interés, la cual puede alcanzar el 99%. (b) Presentan una gran selectividad, si se elige adecuadamente una resina específica.

Sin embargo frente a las ventajas que ofrecen las resinas de intercambio iónico, se encuentra su elevado coste de instalación, que puede llegar a ser prohibitivo para las plantas de menor tamaño, las resinas son vulnerables a la oxidación por agentes químicos y son afectadas por la presencia de iones magnesio y calcio, a lo que se le suma la posibilidad de quedar inactivas ante la presencia de precipitados y compuestos orgánicos.

Para la eliminación de metales pesados se han usado diferentes tipos de resina de intercambio iónico; así, se ha comprobado la eficacia de clinoptilolita para la recuperación de cadmio y plomo. También puede eliminarse zinc y cadmio usando amberlita IR 120, así como otros cationes específicos de metales pesados mediante el empleo de zeolitas.

Desde 1996 Codelco Chile, viene estudiando a escala banco la remoción de antimonio desde el electrólito de cobre por intercambio iónico. Los estudios de Codelco han llevado a escoger y utilizar la resina UR 3300S de Unitika, considerando: (a) capacidad dinámica de fijar el antimonio por adsorción; (b) eficacia dinámica de desorber el antimonio; (c) características mecánicas bajo cambios y condiciones osmóticas fuertes de la fluidez para consideraciones de la limpieza; y (d) ensuciamiento de las características de las resinas.

#### **1.4.4 TECNOLOGIA DE RECONOCIMIENTO MOLECULAR**

Otra aplicación reciente la constituye, esta nueva tecnología, que consiste en el uso de moléculas especialmente diseñadas para “reconocer” selectivamente un determinado ión, basado en la característica del tamaño del ión, de su química y geometría. Se forman enlaces coordinados sin intercambio de iones, lo que permite capturar el ión deseado aun a muy pequeñas o altas concentraciones, resultando en productos finales, después de la elusión, muy puros. Para la elución - en cada caso se usa lo más apropiado - se cambian algunas de las

condiciones físico químicas de la etapa de adsorción (sea el pH, concentración del medio disolvente, etc.) y se libera fácilmente el ión de interés.

Estas moléculas o “ligantes”, pueden adherirse a diferentes sustratos, tales como membranas, o partículas como las tradicionales de poliestireno, poliacrilato o silica gel. Incluso pueden incluirse en un medio solvente líquido para usarse en la modalidad de extracción por solvente. Existen aplicaciones propuestas y, algunas, probadas a nivel piloto para: la captura selectiva de paladio, y otros metales del grupo platino, en refinerías de metales preciosos. Recuperación selectiva de oro, desde soluciones cianuradas diluidas contaminadas con complejos cianurados de otros metales. Recuperación de cobre, fierro, aluminio, zinc y manganeso desde soluciones acidas efluentes de minas o botaderos. Remoción de ferrico, del manganeso, o del cloruro – aplicación probada a nivel piloto por Chuquicamata – desde electrólitos de electrodeposición de cobre, eliminando los descartes usados habitualmente para control de impurezas. Remoción de mercurio y otras impurezas, desde ácido sulfúrico concentrado. Remoción de cloruros u otros haluros, desde soluciones de sulfato, por ejemplo, en circuitos de lixiviación bacteriana que no toleran altas concentraciones de cloruros.

# **CAPITULO 2: METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE LA EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO A NIVEL DE LABORATORIO**

## **2.1 INTRODUCCIÓN**

Después de haber realizado un seguimiento a los procesos y operaciones de la refinería, hasta la purificación de impurezas del electrólito de cobre y evaluado las posibles alternativas de extracción de antimonio del electrólito, es necesario realizar una serie de experimentos a nivel laboratorio de nuestra alternativa seleccionada que es la Adsorción. En este capítulo se va a describir la metodología experimental que se ha seguido para la realización de estos experimentos.

## **2.2 REACTIVOS EMPLEADOS**

En el proceso de adsorción objeto de nuestro interés hay dos reactivos principales: el electrólito de cobre, que es la fase líquida que incluye el antimonio (adsorbato) que es el metal a eliminar y el carbón activado granular que será el adsorbente.

### **2.2.1 ELECTRÓLITO**

El electrólito es una solución acuosa de sulfato de cobre y ácido sulfúrico, la cual también contiene impurezas. Las concentraciones de sulfato de cobre y ácido sulfúrico son de gran importancia para el proceso de electrorefinación del cobre.

La concentración de un electrólito de cobre ordinario esta en 40 a 50 g/l de ión  $\text{Cu}^{2+}$  y 180 a 200 g/l de ácido sulfúrico libre a una temperatura de 50 °C a 60 °C.

Para nuestro proceso de electrorefinación de cobre, el electrólito posee la siguiente composición:

Cuadro 2.1 - Composición del electrolito de cobre (g/l)

<b>Cu</b>	<b>Sb</b>	<b>Bi</b>	<b>As</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>
40.88	0.250	0.289	5.470	170.0



Fig. 2.1 - Electrolito

La solubilidad del sulfato de cobre se ve afectado por la concentración de ácido sulfúrico contenida en el electrolito, como se observa en el Cuadro 2.2.

La solubilidad del sulfato de cobre aumenta con el aumento de la temperatura. El electrolito es periódicamente enfriado a la temperatura ambiente, la concentración de sulfato de cobre debe mantenerse con el subsidio para estas variaciones de temperatura. Si la concentración de sulfato de cobre se incrementa, se cristaliza cuando el electrolito se enfría y deposita en el fondo y en las paredes de las celdas, en los tanques de reserva, en los tubos, y en los electrodos desconectados de las celdas.

La solubilidad del sulfato de cobre también se reduce por la presencia de impurezas en el electrolito.

Cuadro 2.2 - Solubilidad de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C en función de la concentración de Ácido Sulfúrico.

$\text{H}_2\text{SO}_4$ g/l	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eqv/l	$\text{H}_2\text{SO}_4$ g/l	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ eqv/l
0.149	2.784	7.291	347.40
0.421	2.634	20.619	328.67
0.868	2.457	42.532	306.59
1.345	2.320	65.905	289.50
1.876	2.181	91.924	272.15
1.914	2.153	93.786	268.06
3.077	1.837	150.773	229.23
3.659	1.649	179.291	205.77

### 2.2.2 CARBÓN ACTIVADO GRANULAR

El carbón utilizado para este estudio es de origen bituminoso, fabricado por Calgon Carbón Corporation, modelo FILTRASORB 200, cuyas características se muestran en el Cuadro 2.3.

Cuadro 2.3 - Especificaciones del Carbón Activado Granular

Número de Yodo	mg/g (min)	0,85
Humedad	%Peso (max)	2,00
Tamaño Efectivo	mm	0,55 - 0,75
Número de Abrasión	(min)	75
Coefficiente de Uniformidad	max	1,9
Ceniza	%Peso (max)	8
Densidad Aparente	$\text{g/cm}^3$	0,48 - 0,62
Granulometría	Malla	12 x 40



Fig. 2.2 - Carbón Activado Granular

### 2.3 EQUIPOS EXPERIMENTALES

Los equipos utilizados para este estudio a nivel laboratorio, son los siguientes:

- 01 Bomba dosificadora de pulsos.
- 03 Planchas con agitador magnético – regulables.
- 01 Termómetro.
- 03 Fiolas de 200 ml.
- 03 Agitadores magnéticos.
- 03 Columnas de CPVC, cuyas dimensiones se muestran a continuación.

Cuadro 2.4 - Dimensiones de las columnas

N° Columna	Diámetro cm	Altura cm
Columna 1	2,54	17,5
Columna 2	5,08	30,0
Columna 3	5,08	90,0

### 2.4 DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

En este apartado se procederá a describir como se han efectuado los experimentos realizados a nivel laboratorio. Estos han sido diferenciados en dos categorías: Experimentación en Continuo y Experimentación Batch.

### 2.4.1 EXPERIMENTACIÓN EN CONTINUO

El objetivo de esta experiencia es obtener la evolución de la concentración del cobre, arsénico, antimonio, bismuto y ácido sulfúrico en función del tiempo.

El modo de operación para realizar esta experiencia es la siguiente: el equipo experimental se dispone tal como se muestra en la Fig. 2.3. En la parte inferior de la columna se coloca una tela sintética que servirá de soporte para el carbón activado. A continuación se llena la columna dando golpes para asegurarse que las partículas de sólido se colocan del modo más compacto posible y finalmente, en la parte superior se coloca otra tela sintética para evitar que el electrolito de cobre pueda arrastrar partículas de sólido. La columna se cierra aplicando silicona entre las empaquetaduras de jebe y las telas sintéticas, con lo que el sistema queda perfectamente cerrado y sellado para que no pueda existir fuga de electrolito.

Antes de comenzar la experiencia, se calienta el electrolito en la plancha eléctrica hasta alcanzar una temperatura de 60°C.

Una vez que todo esta preparado, se acciona la bomba de pulsos y el electrolito comienza a pasar a través de la columna en sentido ascendente.



Fig. 2.3 - Montaje experimental en continuo a nivel de laboratorio

La toma de muestra para medir el contenido de los metales se realiza a la salida del tope de la columna, para luego ser analizada por absorción atómica.

### 2.4.2 EXPERIMENTACIÓN EN BATCH

El objetivo de esta experiencia es la obtención de las isothermas de adsorción.

El método de obtención de isothermas para esta experiencia es la siguiente: el equipo experimental se dispone tal como se muestra en la Fig. 2.4. En el interior de la fiola se introduce 1,0 g de carbón activado (adsorbente) y el agitador magnético. Antes de adicionar el electrólito (100,0 ml) este se calienta hasta alcanzar la temperatura de prueba. Ya con los reactivos adicionados, se tapa la fiola para evitar pérdidas de volumen por evaporación, que puedan influir en el resultado del experimento. Luego el sistema es sometido a agitación y temperatura constante por un lapso de tiempo establecido, con la finalidad que el sistema alcance al equilibrio.



Fig. 2.4 - Montaje experimental batch a nivel laboratorio

Al finalizar la prueba se extrae el carbón de la fase líquida mediante filtración, desechándose el carbón utilizado.

Finalmente se analiza la concentración de antimonio en el electrólito final, junto con una muestra de electrólito inicial.

La cantidad de antimonio que pasa a la fase sólida se obtendrá mediante un balance de masa, que conociendo las cantidades de antimonio al inicio y final de la prueba, tal como se indica en la ecuación 2.1.

$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (2.1)$$



Donde:

- q : cantidad adsorbida, en g Sb / kg de Carbón.  
 $C_0, C_e$  : concentración de antimonio inicial y en equilibrio, en g/l.  
 V : volumen de electrólito, en l.  
 m : masa de carbón activado, en kg.

## 2.5 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS

### 2.5.1 SELECTIVIDAD DE ADSORCIÓN DE ANTIMONIO SOBRE CARBON ACTIVADO

En esta experiencia se ha utilizado la Columna 1, cuyas condiciones de operación se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 2.5 - Condiciones de operación - Selectividad de adsorción de antimonio

Caudal de alimentación	ml/min	7,5
Concentraciones iniciales en electrólito:		
Cu	g/l	40,82
As	g/l	4,753
Sb	g/l	0,215
Bi	g/l	0,317
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	g/l	171,2
Temperatura de electrólito	°C	60

La evolución de la concentración del cobre, arsénico, antimonio, bismuto y ácido sulfúrico, se muestran en las siguientes figuras.

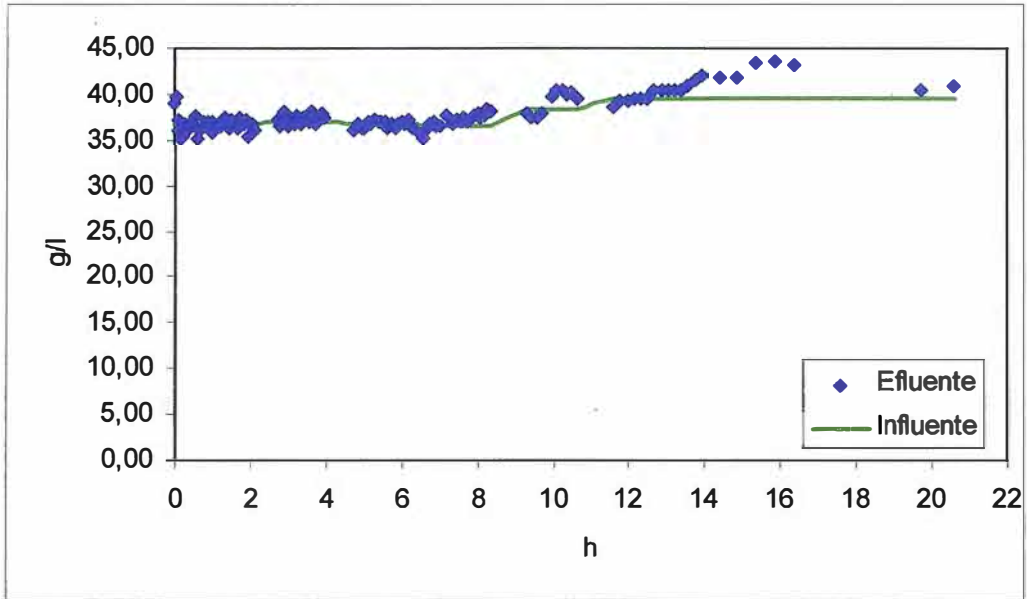


Fig. 2.5 - Evolución del cobre

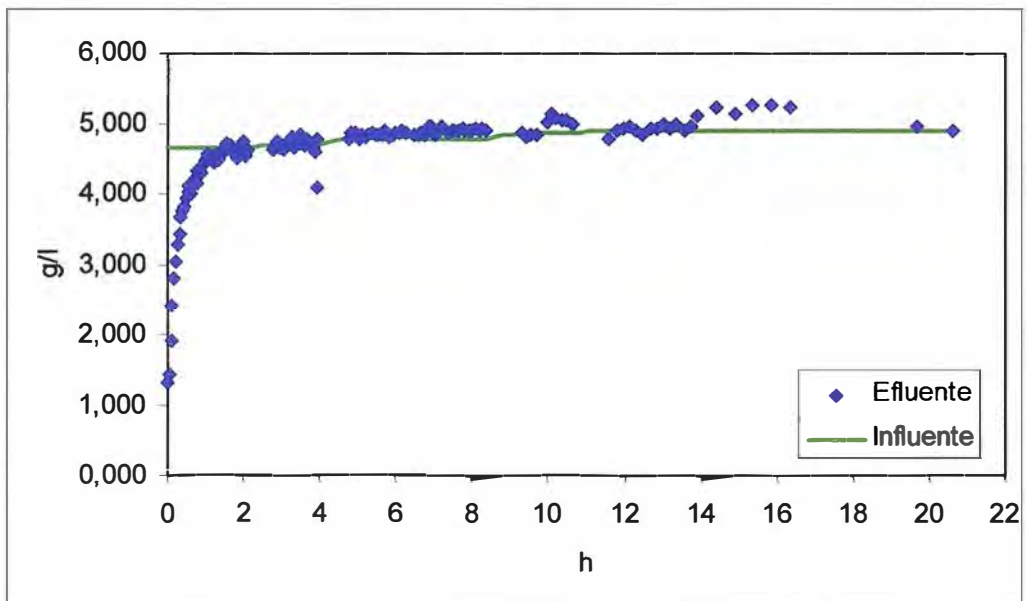


Fig. 2.6 - Evolución del arsénico

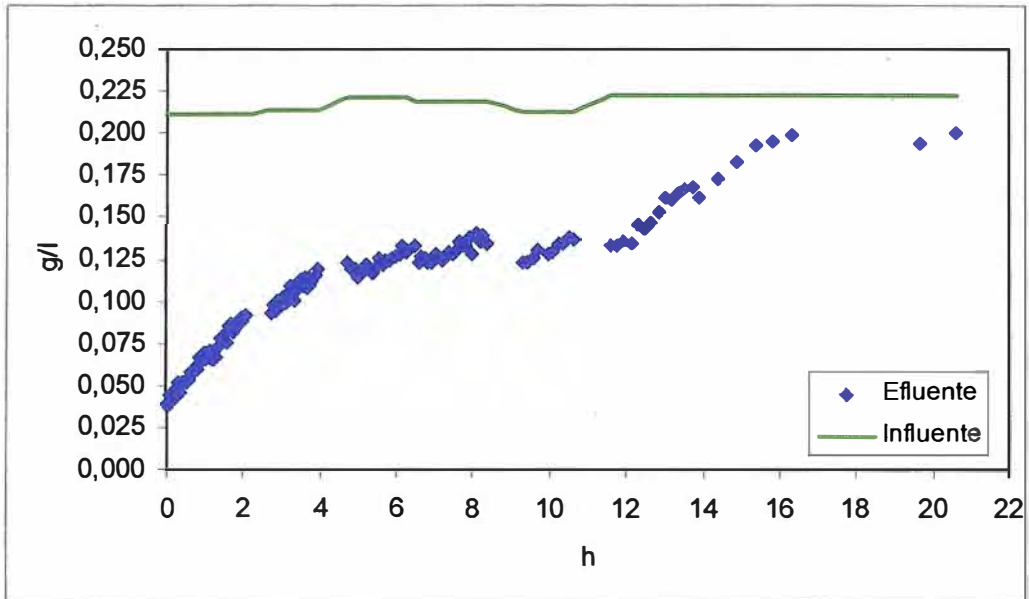


Fig. 2.7 - Evolución del antimonio

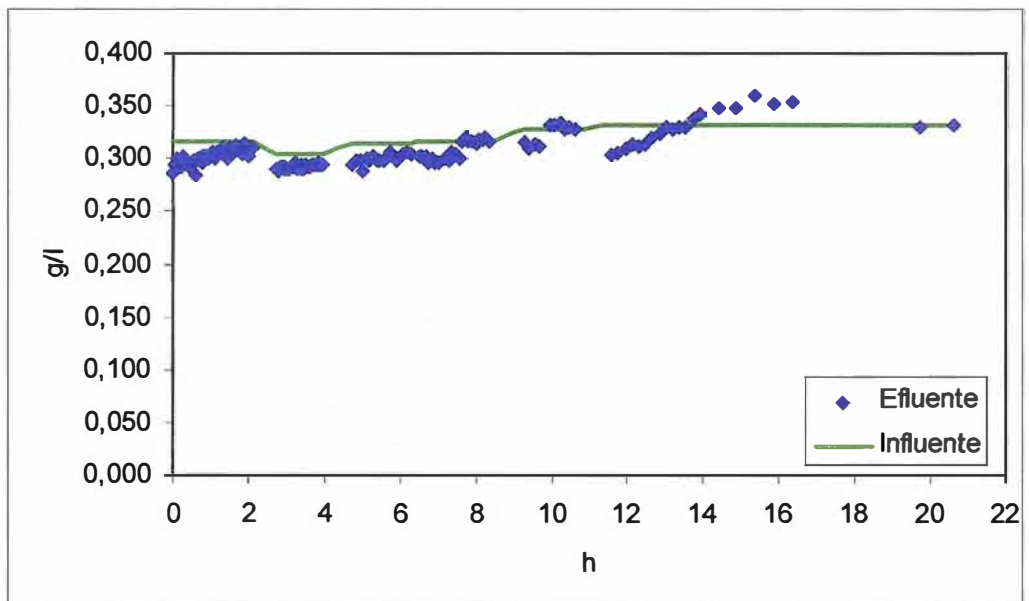


Fig. 2.8 - Evolución del bismuto

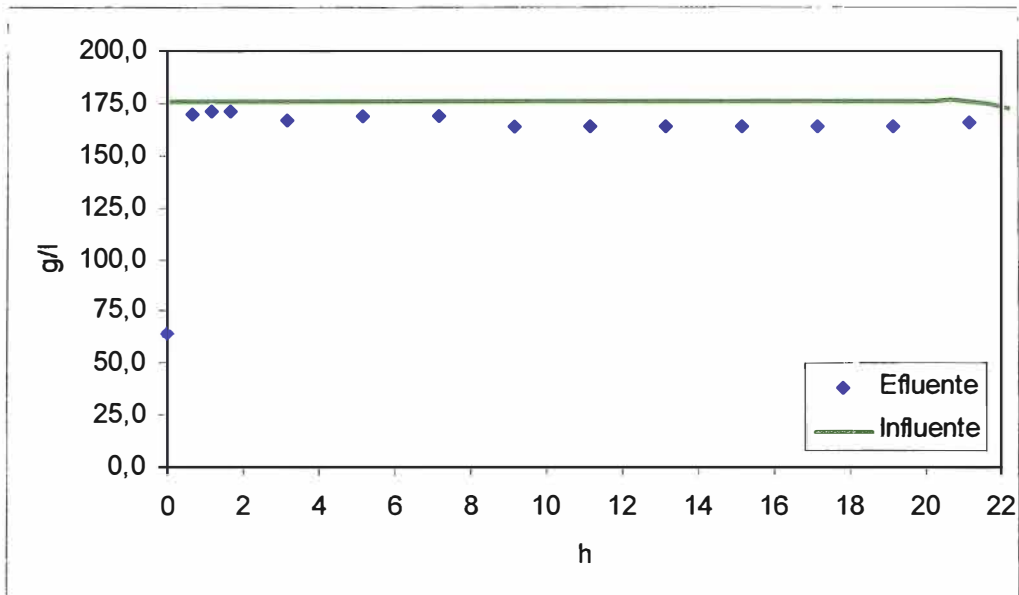


Fig. 2.9 - Evolución del ácido sulfúrico

De las figuras anteriores podemos observar la selectividad de adsorción del antimonio en carbón activado, frente al cobre, arsénico, bismuto y ácido sulfúrico.

El electrólito efluente presenta una diferencia de color respecto al electrólito de alimentación, como se aprecia en la Fig. 2.10.



Fig. 2.10 - Electrólito inicial (izquierda) y final (derecha)

## 2.5.2 DETERMINACIÓN DE ISOTERMA DE ADSORCIÓN

La metodología experimental para esta experiencia se explico en el ítem 2.4.2, los resultados han sido representados en la siguiente figura.

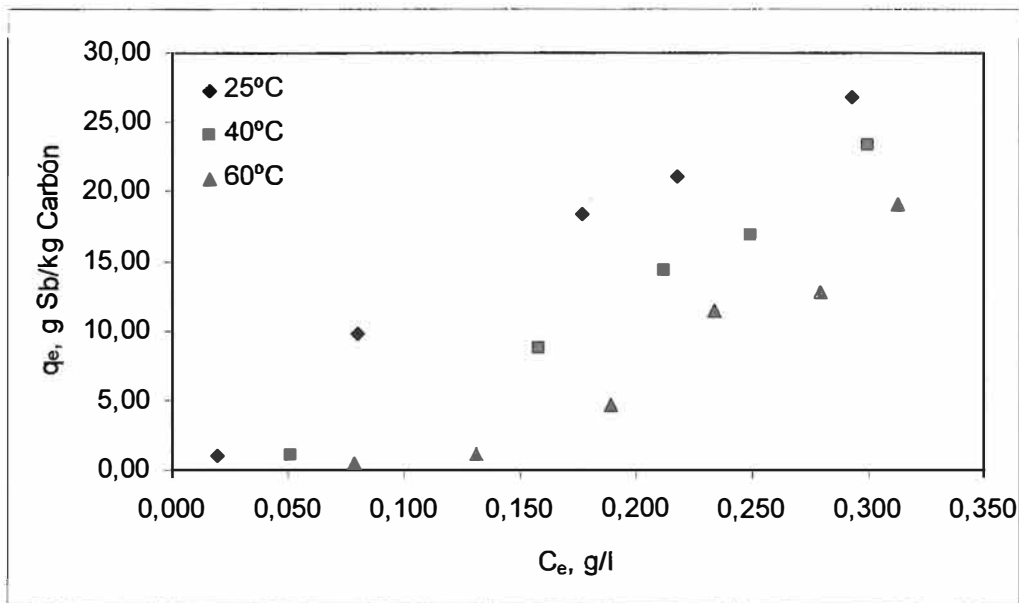


Fig. 2.11 - Isotermas de adsorción

Se observa como ha medida que aumenta la temperatura, la capacidad de adsorción disminuye.

A continuación para los resultados experimentales se han ajustado a las isotermas de adsorción mencionadas en el ítem 1.3.2.

### 2.5.2.1 ISOTERMA LINEAL

La isoterma lineal se puede representar mediante la siguiente ecuación, para rangos determinados de la concentración en equilibrio.

$$q_e = A \times C_e + B \quad (2.2)$$

al graficar  $q_e$  frente a  $C_e$ , de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se obtienen los parámetros A y B de la isoterma lineal.

En la Fig. 2.12 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma lineal para las tres temperaturas ensayadas y en el cuadro 2.6 los valores obtenidos para sus parámetros.

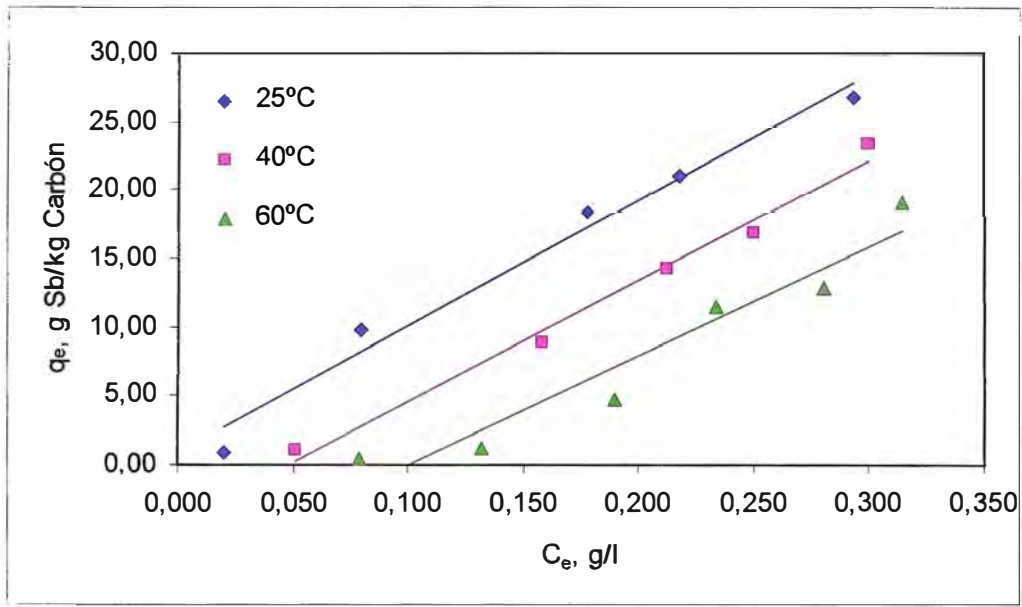


Fig. 2.12 - Isotermas lineales

Cuadro 2.6 - Parámetros de isoterma Lineal

T °C	A l/kg C	B g Sb/kg C	r <sup>2</sup>
25	92,1444	0,8589	0,9805
40	88,0174	-4,2507	0,9876
60	79,9776	-8,0494	0,9300

El modelo Lineal reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, para rangos de Ce comprendidos entre 0,020 a 0,030 g/l Sb para la isoterma de 25°C y 0,050 a 0,030 g/l Sb para la isoterma de 40°C, como se pone de manifiesto por los valores de r<sup>2</sup> obtenidos.

Así mismo, se observa que los valores de A y B disminuyen de manera significativa al aumentar la temperatura.

### 2.5.2.2 ISOTERMA DE FREUNDLICH

La isoterma de Freundlich se representa como se indicó en la ecuación 1.3,

$$q_e = A_{(T)} C_e^{1/n}$$

Esta ecuación puede ser linealizada tomando logaritmos:

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}(A) + \frac{1}{n} \times \text{Log}(C_e) \quad (2.3)$$

de forma que representando  $\text{Log}(q_e)$ , frente a  $\text{Log}(C_e)$ , de los valores de la pendiente y la ordenada en el origen se obtendrían los parámetros de la isoterma de Freundlich, A y n.

En la Fig. 2.13 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich para las tres temperaturas ensayadas y en el cuadro 2.7 los valores obtenidos para sus parámetros.

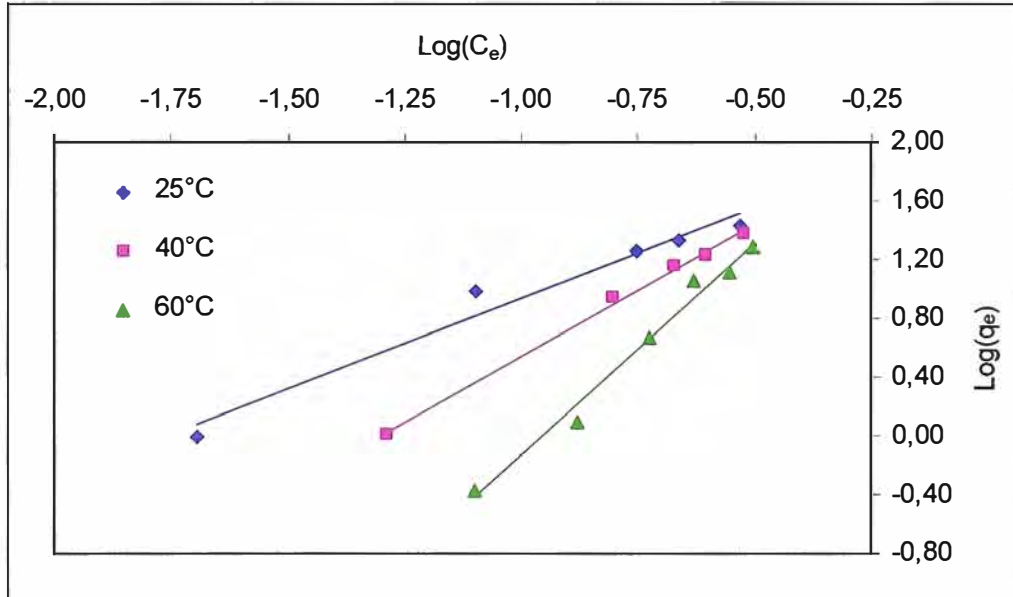


Fig. 2.13 - Linealización de la isoterma de Freundlich

Cuadro 2.7 - Parámetros de la isoterma de Freundlich

T °C	A (g/kg)*(l/g) <sup>1/n</sup>	n	r <sup>2</sup>
25	147,02	0,8113	0,9663
40	212,17	0,5611	0,9961
60	548,13	0,3492	0,9827

El modelo de Freundlich reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, como se pone de manifiesto por los valores de  $r^2$  obtenidos, sobre todo a las temperaturas de 40 y 60°C.

Así mismo, se observa que el valor de  $n$  disminuye al aumentar la temperatura, mientras que  $A$  aumenta significativamente a medida que se eleva la temperatura.

### 2.5.2.3 ISOTERMA DE LANGMUIR

La isoterma de Langmuir se representa como se indicó en la ecuación 1.5,

$$q_e = \frac{aC_e}{1 + bC_e}$$

Esta ecuación puede ser linealizada de la siguiente forma:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{b}{a} + \frac{1}{C_e} \times \frac{1}{a} \quad (2.3)$$

Por lo que representando  $1/q_e$  frente a  $1/C_e$ , se obtendrá una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen, se determinarían los parámetros  $a$  y  $b$ .

En la Fig. 2.14 se ha representado el ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Langmuir para las tres temperaturas ensayadas y en el cuadro 2.8 los valores obtenidos para sus parámetros.



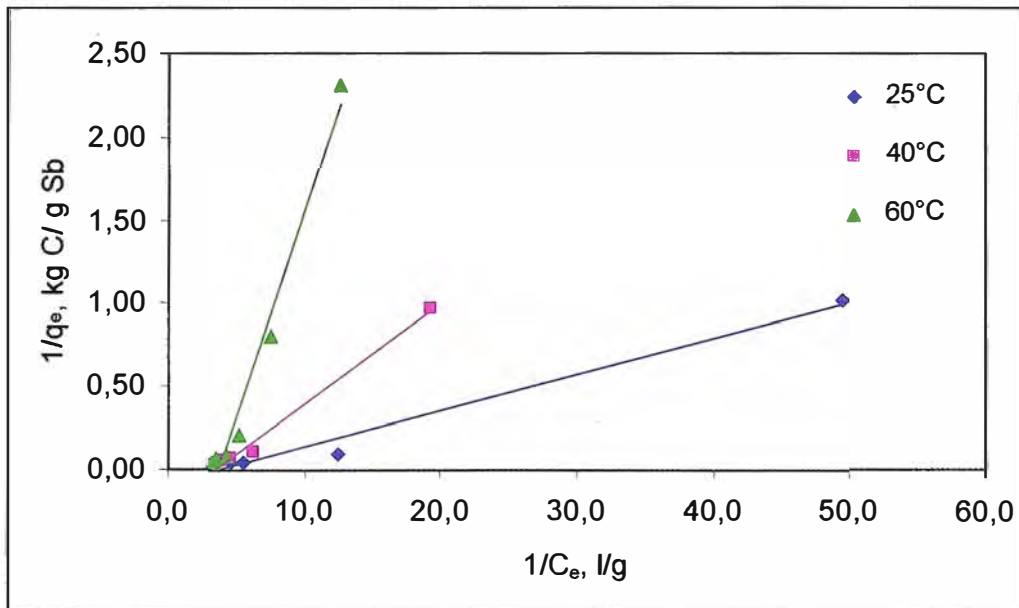


Fig. 2.14 - Linealización de la isoterma de Langmuir

Cuadro 2.8 - Parámetros de la isoterma de Langmuir

T °C	a l/kg C	b kg C/g Sb	r <sup>2</sup>
25	45,9320	-3,5633	0,9847
40	16,7577	-3,3421	0,9897
60	4,0750	-3,6834	0,9710

El modelo de Langmuir presenta  $r^2$  bastante favorables lo que hace pensar que reproduce de forma aceptable los resultados experimentales, sobre todo a las temperaturas de 25 y 40°C. Se observa como a medida que aumenta la temperatura, el valor de "a" disminuye de manera significativa, desde 45,9320 l/kg C a 25°C hasta 4,0750 l/kg C a 60°C. Así mismo, los valores de "b" se hacen más negativos a medida que aumenta la temperatura.

Con objeto de comparar conjuntamente el ajuste de los resultados a los tres modelos utilizados, en las Figuras 2.12, 2.13 y 2.14, se han representado los datos experimentales y los resultados obtenidos de las isotermas, a las tres temperaturas ensayadas.

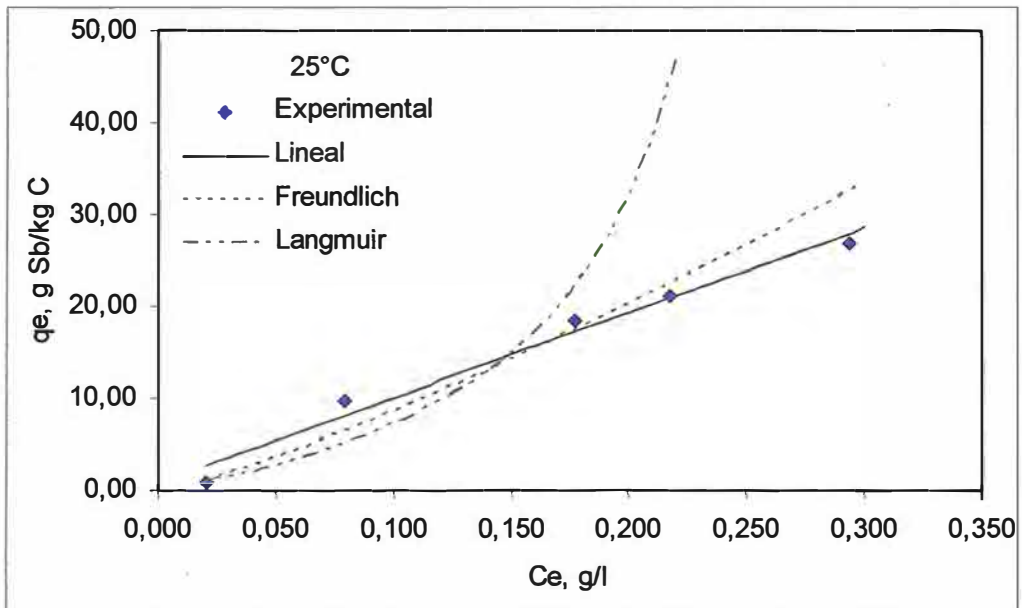


Fig. 2.15 - Isotermas a 25°C

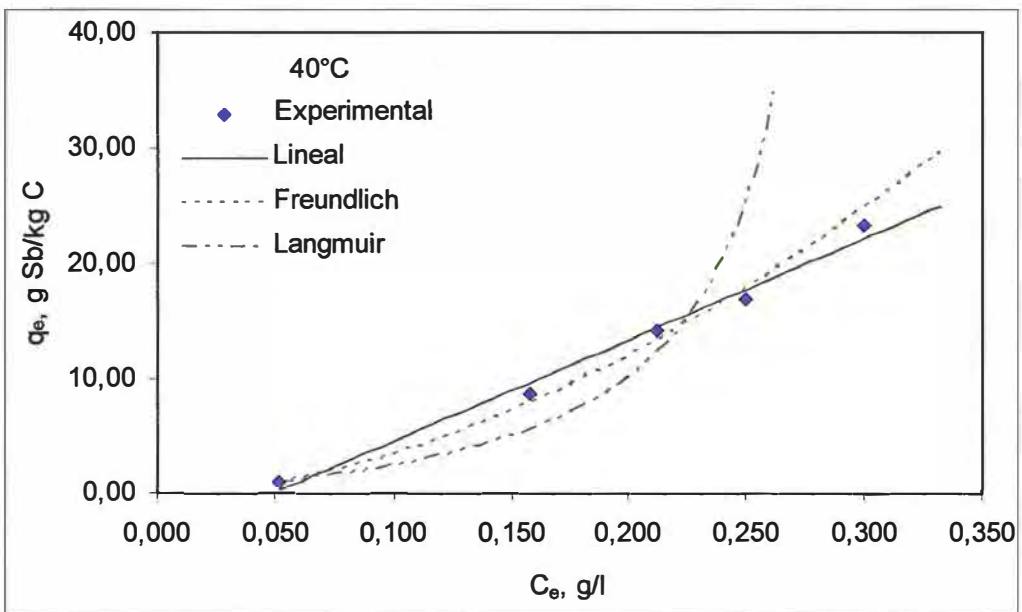


Fig. 2.16 - Isotermas a 40°C

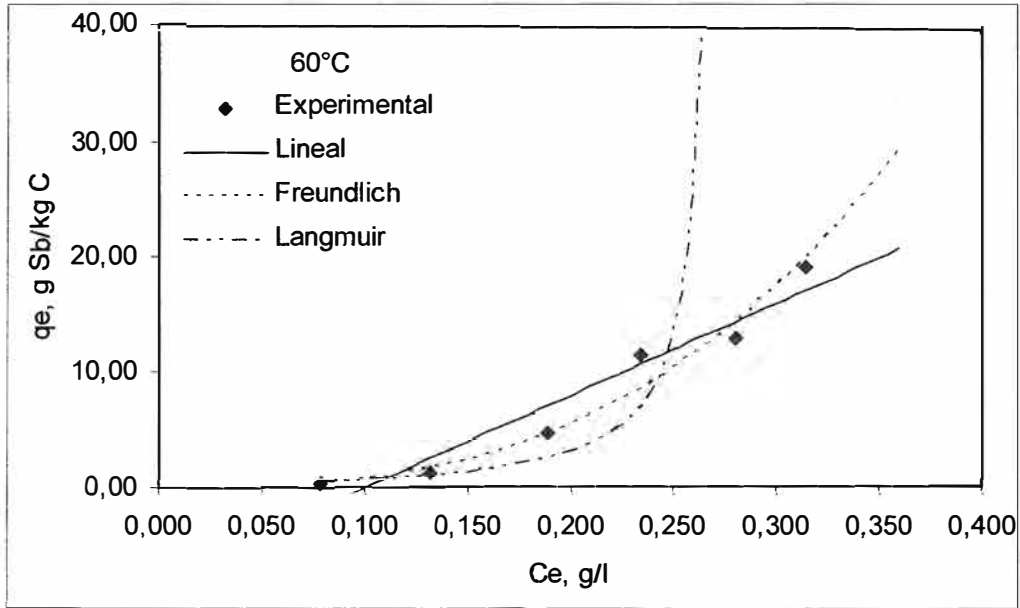


Fig. 2.17 - Isothermas a 60°C

Puede observarse con claridad que la isoterma de Langmuir, no se ajusta a ninguna de las tres isothermas de manera aceptable, quedando descartado este modelo para nuestro sistema. A continuación se presenta el cuadro de coeficientes de correlaciones de las isothermas Lineal y Freundlich.

Cuadro 2.9 - Coeficientes de correlaciones

T °C	$r^2$	
	Lineal	Freundlich
25	0,9805	0,9663
40	0,9876	0,9961
60	0,9300	0,9827

Del cuadro anterior se observa que el modelo Lineal se ajusta con bastante precisión a la isoterma de 25°C, mientras que el modelo de Freundlich se ajusta de manera aceptable a las isothermas de 40 y 60°C, como ya se había mencionado anteriormente.

### 2.5.3 INFLUENCIA DEL CAUDAL DE ALIMENTACIÓN

En esta experiencia se ha utilizado la columna 1, cuyas condiciones se muestran en el siguiente cuadro.

Cuadro 2.10 - Condiciones de operación - Influencia del caudal de alimentación

Caudal de alimentación 1	ml/min	7,5
Caudal de alimentación 2	ml/min	14,3
Concentración inicial de Sb en electrolito	g/l	0,225
Temperatura de electrolito	°C	60

La evolución de la concentración de antimonio en función del tiempo se muestra en la siguiente figura.

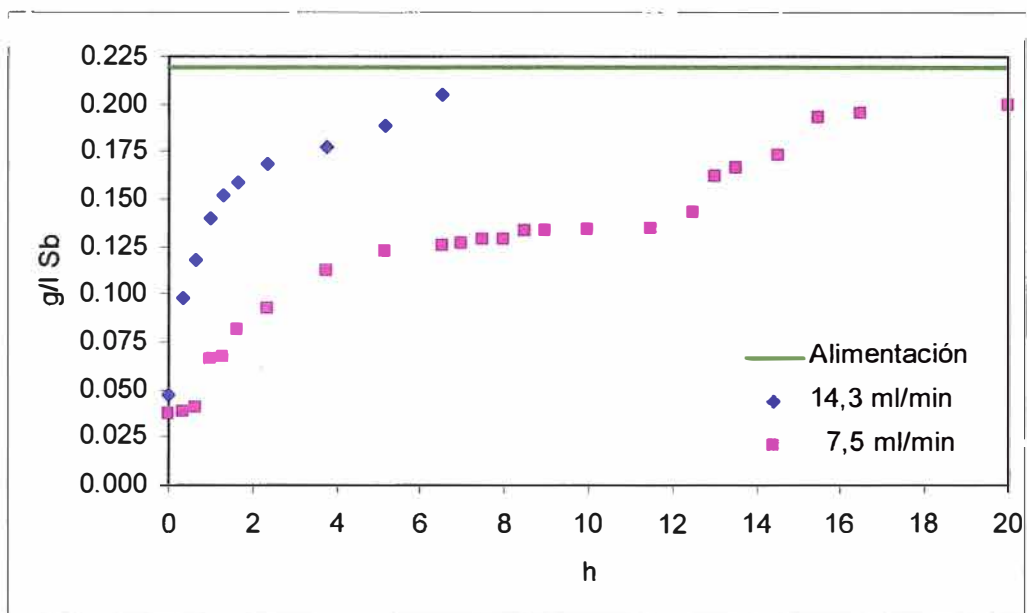


Fig. 2.18 - Influencia del caudal de alimentación

De la figura anterior se puede observar que cuanto menor es el caudal de alimentación más tiempo se demora en lograr la saturación del lecho.

También puede calcularse la cantidad de antimonio que adsorbe el carbón a medida que transcurre el tiempo. La representación de la relación entre la cantidad de antimonio adsorbida y el tiempo viene dada por la Figura 2.19.

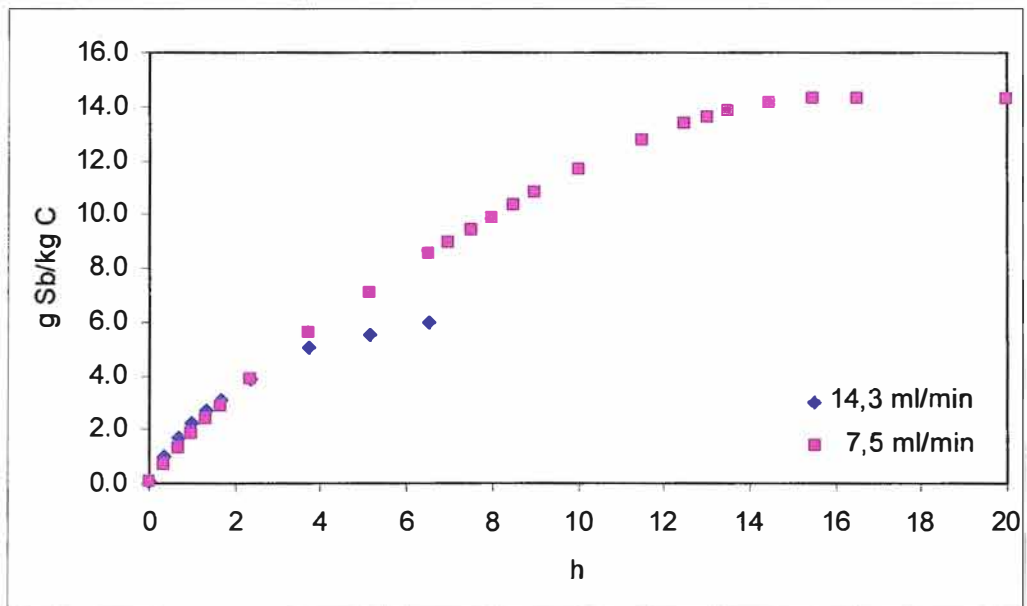


Fig. 2.19 - Antimonio adsorbido variando el caudal de alimentación

Del gráfico anterior se observa que hasta un tiempo de 3 horas, en ambas experiencias se adsorbe la misma cantidad de antimonio, a partir de este tiempo se adsorbe más antimonio con un caudal de 7,5 ml/min, adsorbiéndose 14,0 g Sb/kg C, mientras que con un caudal de 14,3 ml/min se llega a adsorber 6,0 g Sb/kg C.

#### 2.5.4 INFLUENCIA DE LA ALTURA DEL EMPAQUE

La retención de adsorbato en una columna de lecho fijo depende, entre otros factores, de la cantidad de sólido adsorbente utilizada, o lo que es lo mismo, de la altura de relleno con la que trabaja la columna. Por ello se ha analizado el efecto de la cantidad de carbón activado tiene en la operación de adsorción de antimonio, para lo cual se han realizado experimentos con dos cantidades de carbón, equivalentes a dos alturas de relleno. Las columnas utilizadas en esta experiencia son las Columnas 2 y 3, cuyas dimensiones se detallan en el Cuadro 2.4, las condiciones de operación se muestran a continuación.

Cuadro 2.11 - Condiciones de operación - Influencia de la altura de empaque

Caudal de alimentación	l/h	6,0
Promedio inicial Sb en electrólito	g/l	0,272
Temperatura de electrólito	°C	60
Peso de Carbón		
Columna 2	kg	0,31
Columna 3	kg	0,93

La evolución de la concentración de antimonio en función del tiempo, para las dos alturas se muestra en la siguiente figura.

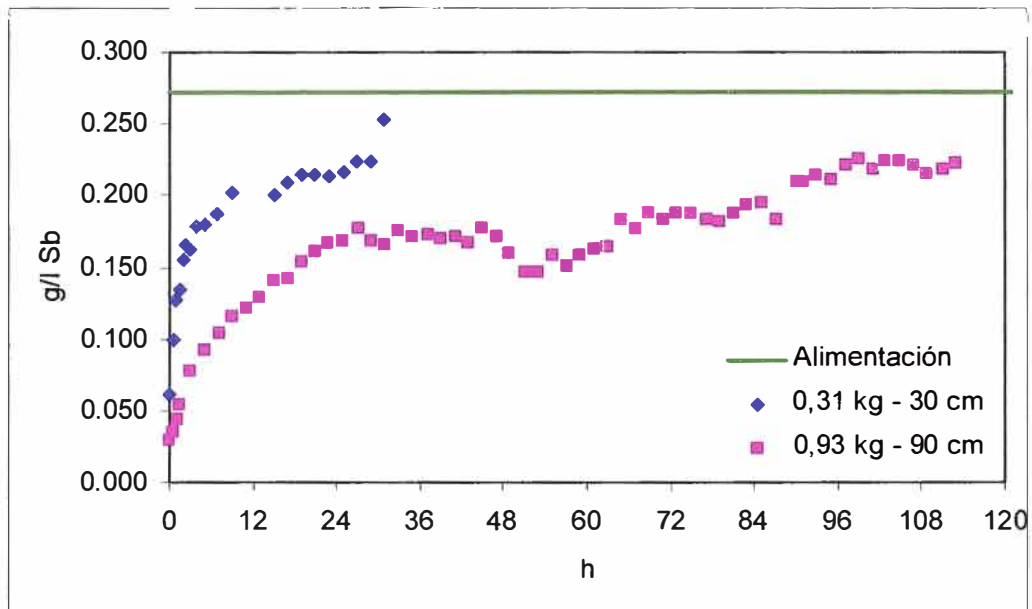


Fig. 2.20 - Influencia de la altura del empaque

De la Figura 2.20 se aprecia que, cuanto más cantidad de carbón se encuentre empacado dentro de la columna o lo que es lo mismo decir cuanto más largo es el lecho, para un mismo caudal, el lecho tarda más en saturarse.

También puede calcularse la cantidad de antimonio que adsorbe el carbón a medida que transcurre el tiempo, como se hizo en la experiencia anterior. La representación de la relación entre la cantidad de antimonio adsorbida por kg de carbón y el tiempo viene dada por la Figura 2.21.

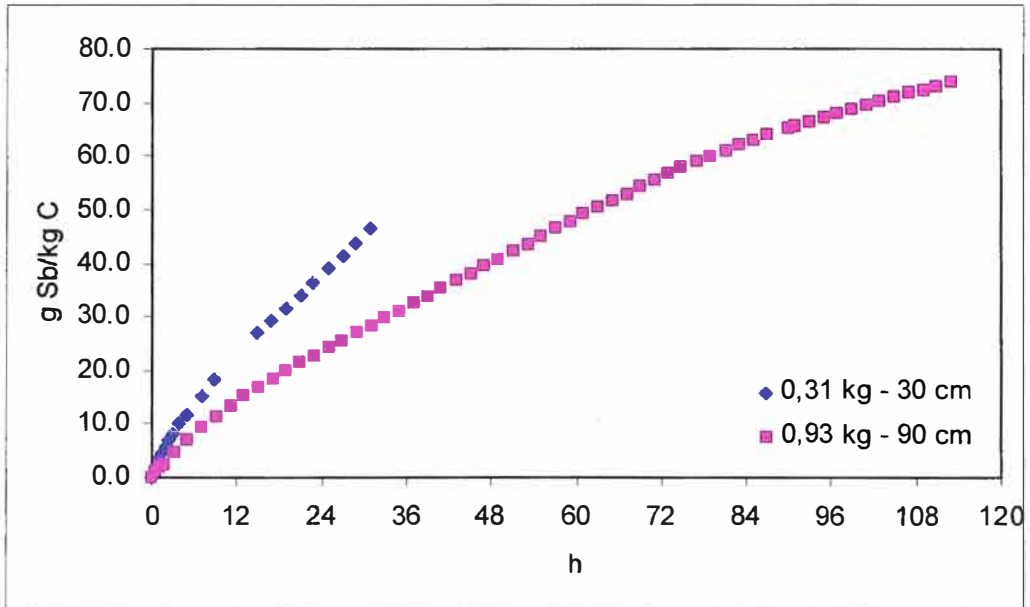


Fig. 2.21 - Antimonio adsorbido variando la altura de empaque

Del gráfico anterior observamos que el carbón adsorbe menos antimonio para una altura de 30 cm, que representa un peso de 0,31 kg de carbón, adsorbiendo antimonio en el orden de 46,0 g Sb/kg C. Trabajando con una mayor altura de empaque, para nuestra experiencia es 90 cm, que representa 0,93 kg de carbón, se adsorbe antimonio en el orden de 76,0 g Sb/kg C.

# **CAPITULO 3: METODOLOGIA EXPERIMENTAL DE LA EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO A NIVEL DE PLANTA PILOTO**

## **3.1 INTRODUCCIÓN**

Con la data experimental obtenida de las pruebas realizadas a nivel laboratorio y obteniendo resultados satisfactorios, pasamos a realizar las pruebas a nivel piloto, teniendo en consideración las principales variables estudiadas.

Las pruebas a nivel piloto se llevan a cabo en el circuito cerrado de la planta piloto de la refinería de Ilo - Southern Perú, ubicada en el sótano de la nave AB de la planta electrolítica, es por ello que a continuación se procederá a describir el circuito de la planta piloto.

### **3.1.1 DESCRIPCIÓN DEL CIRCUITO DEL MODULO PILOTO**

Las celdas del circuito del modulo piloto se encuentran ubicadas en las secciones 70 y 80 del área comercial, teniendo la opción para poder trabajar con electrólito de área comercial como también electrólito de la planta piloto.

El electrólito sale por rebose de las celdas de electrorefinación de la planta piloto, para ingresar al tanque de circulación, donde se le dosifica con cola y thiourea, los cuales son aditivos necesarios para el buen acabado superficial del cátodo de cobre, adicionalmente se agrega HCl para que precipite al ión plata en el fondo de la celda. El electrólito es extraído por medio de las bombas BC1, BC2 y BC3 (solamente una se encuentra en operación las restantes en stand-by), cierto volumen de electrólito es bombeado hacia el tanque de cabeza, pasando por un intercambiador de calor para elevar su temperatura a 64°C, el volumen restante de electrólito se envía al filtro para eliminar el lodo flotante formado. El electrólito que llega al tanque de cabeza cae por gravedad hacia las celdas electrolíticas y celda de 1° liberadora, donde se extrae el cobre excedente producto de la electrorefinación, cierto volumen del electrólito saliente de la celda de 1° liberadora se envía hacia el tanque de circulación y el volumen



restante hacia la celda de 2° liberadora, para luego ser enviada al tanque de circulación, en la actualidad la celda de 2° liberadora se encuentra fuera de operación.

A continuación se muestra el circuito cerrado de la planta piloto.

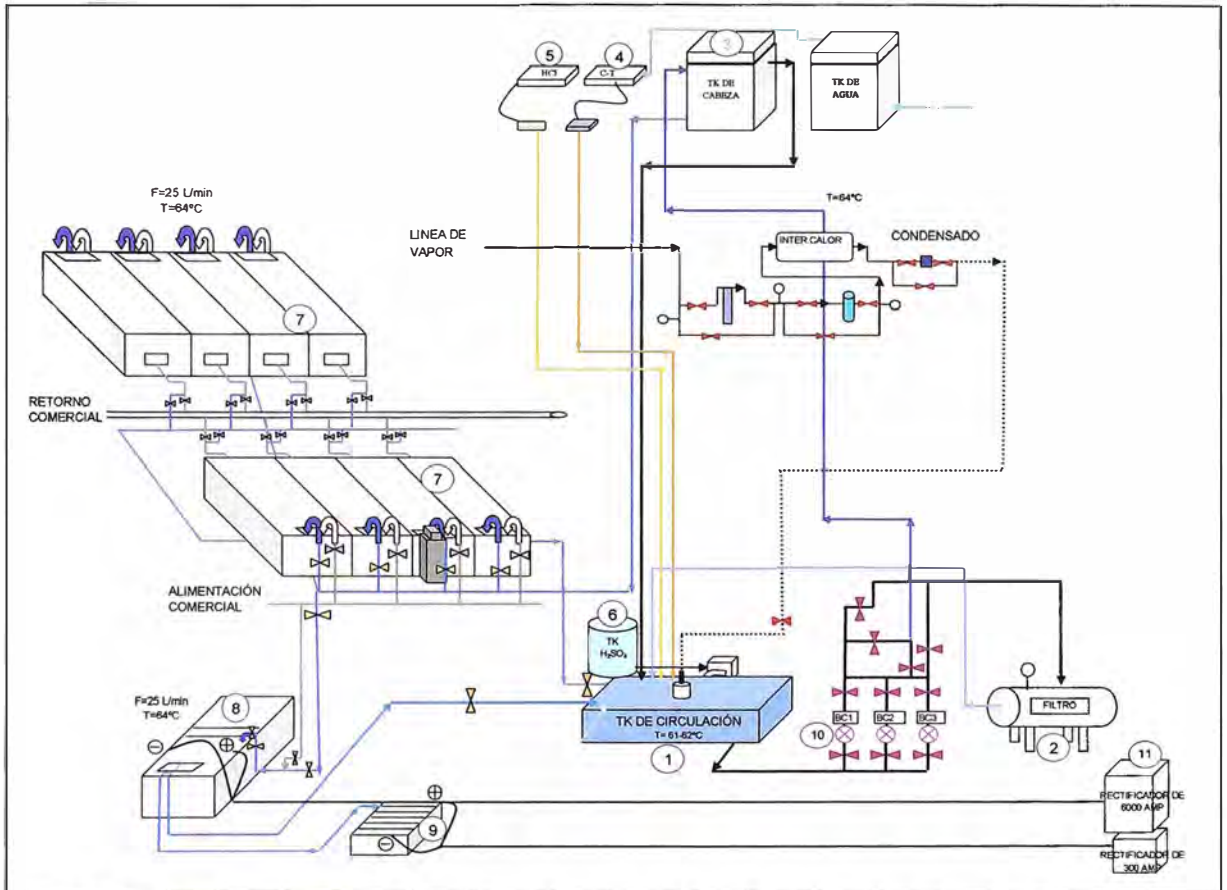



















Fig. 3.1 - Circuito de la planta piloto

Cuadro 3.1 - Leyenda de equipos del circuito de la planta piloto

1	Tanque de Circulación
2	Filtro
3	Tanque de Cabeza
4	Dosificador cola - thiourea
5	Dosificador HCl
6	Tanque de ácido sulfúrico
7	Celdas electrolíticas
8	Celdas 1° liberadora
9	Celdas 2° liberadora
10	Bombas de circulación
11	Rectificadores de 6 000 y 3 000 A

Cuadro 3.2 - Leyenda de válvulas y corrientes del circuito de la planta piloto

	Válvula de ingreso a celdas de la planta piloto
	Válvula de retorno de electrólito
	Válvula de línea de vapor y condensado
	Válvula de filtro
	Válvula de electrólito comercial
	Válvula mecánica de vapor
	Válvula automática de vapor
	Trampa de condensado
	Manómetro
	Boya
	Dosificador de copas para aditivos
	Dosificador de HCl
	Electrólito nuevo de la planta piloto
	Electrólito pobre saliente de 1L
	Electrólito pobre saliente de 2L
	Electrólito de rebose de celdas
	Electrolito de filtrado limpio
	Aditivos: cola, thiourea y HCl
	Electrólito de rebose de tanque de cabeza
	Electrólito nuevo de planta comercial
	Aditivo HCl

### 3.2 DISEÑO DEL ADSORBEDOR PARA LA ADSORCIÓN A NIVEL PILOTO

Para decidir las dimensiones de las columnas a nivel piloto y el valor de las variables del proceso, se usa el criterio de escalamiento eligiendo la velocidad superficial de ascenso del electrólito constante. Con este objetivo se eligieron el diámetro de la columna de adsorción, obteniendo el caudal de electrólito que iba a atravesarla, para poder reproducir los resultados de la curva de avance obtenida en laboratorio, a escala piloto.

Se fabricaron dos columnas de adsorción, el material que se utilizó para su fabricación se muestra en el siguiente cuadro.

Cuadro 3.3 - Material de fabricación del adsorbedor

Material	Cantidad
Tubería de CPVC, 8" Sch 80	01
Bridas CPVC, 8" Sch 80	08
Plancha CPVC, 10 mm (2x1)	01
Plancha CPVC, 5 mm	01

Las dimensiones de una sola columna se detallan en la siguiente figura.

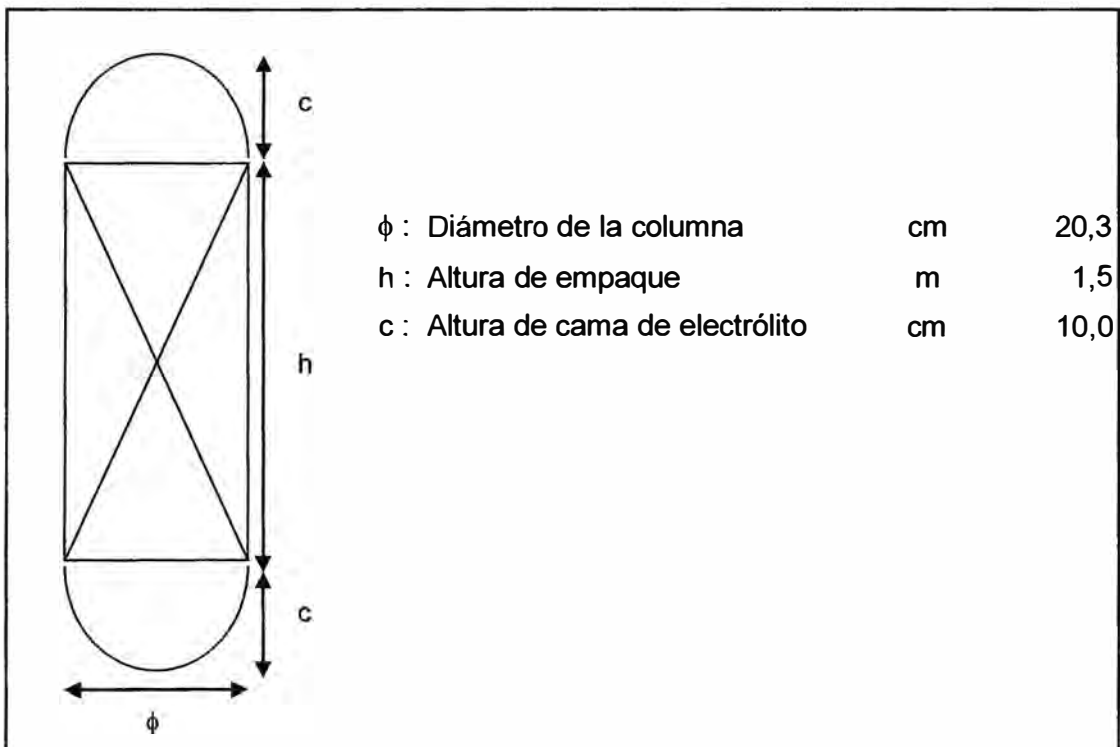


Fig. 3.2 - Dimensiones de la columna de adsorción a nivel de planta piloto

Adicionalmente, entre el lecho empacado y la cama de electrolito, existen empaques para evitar la fuga de electrolito y el posible arrastre de carbón por el electrolito efluente, las cuales se detallan a continuación:

- **Plancha circular de CPVC - Figura 3.3**

El cual sirve como soporte para contener la masa de carbón que esta empacada dentro de la columna y permita el paso de electrolito a través de los agujeros que posee.

- **Filtro tela - Figura 3.4**

Fabricado de un material sintético, su función es evitar el posible arrastre de las partículas de carbón por el electrólito efluente.

- **Empaquetadura de jebe - Figura 3.5**

Evita la fuga de electrólito hacia el exterior.

- **Cama de electrólito - Figura 3.6**

Fabricada a partir de una brida de 8,0 pulgadas y soldadas con planchas de CPVC, su función es asegurar que el electrólito ingresante al empaque de carbón lo realice ocupando toda la sección transversal del adsorbedor.

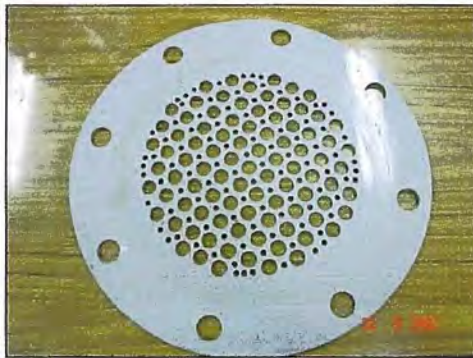


Fig. 3.3 - Plancha circular de CPVC



Fig. 3.4 - Filtro tela



Fig. 3.5 - Empaquetadura de jebe



Fig. 3.6 - Cama de electrólito

El nuevo requerimiento de carbón y caudal a operar en las nuevas columnas se muestran a continuación.

Cuadro 3.4 - Comparación a nivel laboratorio y planta piloto

<b>Dimensiones de Columna</b>		<b>Laboratorio</b>	<b>Piloto</b>
Diámetro	cm	2,4	19,4
Altura	cm	17,5	150,0
<b>Requerimiento de Carbón</b>			
Sección transversal	cm <sup>2</sup>	4,6	294,6
Empaque	cm <sup>3</sup>	81,2	44192,7
Densidad	g/cm <sup>3</sup>	0,53	0,53
Peso	g/kg	43,1	23,4
<b>Condiciones de Operación</b>			
Temperatura	°C	60	60
Caudal 1	ml/min	7,5	476
Caudal 2	ml/min	14,3	908

### 3.3 TUBERIAS Y ACCESORIOS

Adicionalmente para poder realizar el montaje e instalación de las dos columnas, como se muestran en las Figuras 3.7 y 3.8, han sido necesarios los siguientes materiales, tal como se muestra en el Cuadro 3.5.

Cuadro 3.5 - Tuberías y accesorios para montaje de las columnas

<b>Material</b>	<b>Cantidad</b>
Válvula, 1" Sch 80	09
Válvula, 2" Sch 80	01
Brida CPVC, 1" Sch 80	32
Codo CPVC, 1" Sch 80	19
Tubería CPVC, 1" Sch 80	04
Unión T CPVC, 1" Sch 80	05
Unión + CPVC, 1" Sch 80	01
Angulo de 2" - Fierro Fundido	02

### 3.4 DESCRIPCIÓN DE LOS EXPERIMENTOS

En la planta piloto que se describió anteriormente en la Figura 3.1, no cuenta con las columnas de adsorción instaladas dentro de su circuito, por lo que en primer lugar se procedió a instalar dichas columnas.

Se instalaron dos columnas de adsorción contiguas al filtro de la planta piloto, soportada de forma vertical sobre una estructura de fierro fundido. El arreglo de las válvulas e instalación de las dos columnas nos permiten realizar las experiencias trabajando en serie o en paralelo, como se muestra en la Figura 3.7

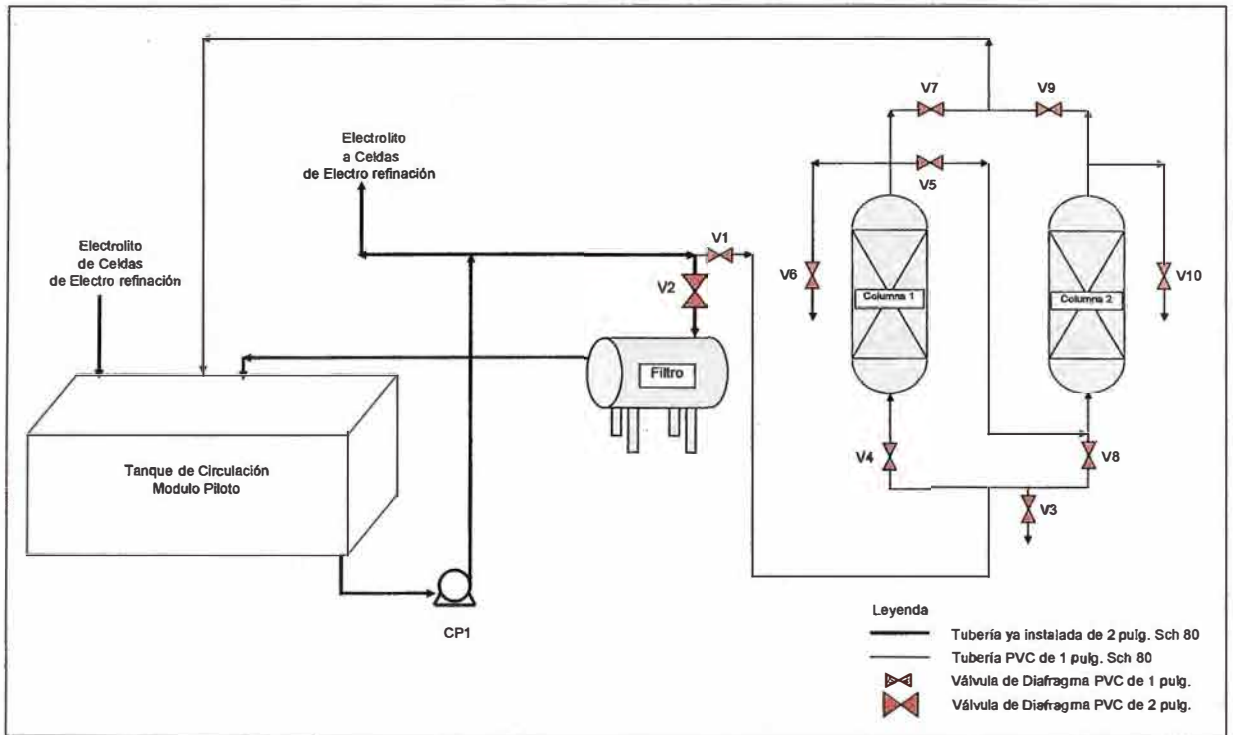


Fig. 3.7 - Esquema experimental a nivel de planta piloto



Fig. 3.8 - Montaje experimental a nivel de planta piloto

Una vez instaladas las columnas de adsorción, el modo de operación ha sido el siguiente: el primer paso es rellenar la columna con carbón activado. Para evitar que esta se caiga o pueda ser arrastrada por el electrólito se colocan los accesorios descritos anteriormente en las Figuras 3.3 a 3.6, mientras se va rellenando con el carbón, se va golpeando la columna para que se produzca una buena compactación del lecho. Los experimentos se han realizado en una sola columna y en serie, los experimentos en paralelo no se realizaron, razón que será sustentada más adelante.

Una vez cerrada toda la instalación se procede del siguiente modo:

1. Se elige el sistema a trabajar, es decir: una sola columna, en paralelo o en serie, de acuerdo a la selección se abren y cierran válvulas de la siguiente manera:

Una sola columna: se abren completamente las válvulas V1, V4, V6 y V7, mientras que las demás válvulas se mantienen cerradas.

Columnas en serie: se abren completamente las válvulas V1, V4, V5, V6, V9 y V10, mientras que las demás se mantienen cerradas.

2. Ya elegido el sistema a trabajar, se enciende la bomba centrífuga CP1 y se hace circular el electrólito por la columna o columnas de tal manera que se pueda vencer el aire contenido dentro de los equipos.

Para disminuir la presión a través de la tubería se abre parcialmente la válvula V2.

3. Cuando el electrólito comienza a salir una vez circulado a través de los equipos, se efectúa el cierre de las válvulas de acuerdo al sistema a trabajar:

Una sola columna: se cierra la válvula V6 y V4, luego se abre completamente la válvula V3, regulando el caudal a trabajar con la válvula V1.

Columnas en serie: se cierran las válvulas V6, V10 y V4, luego se abre completamente la válvula V3, regulando el caudal a trabajar con la válvula V1.

4. Regulado el caudal se cierra la válvula V3.
5. El tiempo cero se inicia desde la salida del electrólito por el tope de la columna una vez regulado el caudal de ingreso.



6. La toma de muestra se realiza a intervalos de tiempos determinados, siendo el punto de toma de muestra la descarga de electrólito al tanque de circulación, para las pruebas de una sola columna y columna en serie, mientras que para las pruebas en paralelo las tomas de muestra se realizan a través de las válvulas V6 y V10. Las muestras luego son analizadas por absorción atómica.

Inicialmente se comienza poniendo en marcha el experimento durante el día y parándolo durante la noche; pero se observa que se alteran los resultados. Entonces se decide que el experimento esté funcionando día y noche, teniendo una supervisión nocturna por parte del personal de guardia.

Cuando se acaba un experimento es necesario dejar toda la instalación perfectamente limpia para que no quede ningún resto de electrólito que pueda cristalizar dentro de la tubería. Para ello se realizan las siguientes operaciones:

1. Se para la bomba CP1.
2. Se cierra la válvula V1 y se abren todas las válvulas, de tal manera que todo el electrólito se recircule a través de baldes al tanque de circulación mediante la descarga de electrólito por la válvula V3.
3. Ya descargado todo el electrólito de las columnas se procede al desmontaje y descarga de carbón.
4. Luego se procede a lavar las columnas y tuberías con agua a presión, para eliminar cualquier remanente de electrólito.
5. Por último se procede a instalar nuevamente las columnas para las siguientes pruebas.

En el cuadro se puede ver el resumen de los experimentos realizados a nivel piloto.

Cuadro 3.6 - Resumen de experimentos a nivel de planta piloto

Condiciones de operación		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
<u>ER - Planta Piloto</u>					
Número de celdas - ER		04	04	04	04
Concentración de Sb en ánodos	ppm	62	62	62	62
Inventario de electrólito	m <sup>3</sup>	28,7	28,7	28,7	28,7
Concentración inicial Sb en electrólito	g/l	0,236	0,260	0,256	0,236
Corriente nominal	A	29450	29450	29450	29450
Densidad de corriente	A/m <sup>2</sup>	275	275	275	275
<u>CA - Modulo de Adsorción</u>					
Peso de carbón x columna	kg	23,15	23,15	23,15	23,15
Arreglo de columnas		01 Columna	01 Columna	02 en Serie	02 en Serie
Flujo de electrólito	l/min	0,5	1,0	1,0	2,0
Temperatura de electrólito	°C	60	60	60	60
Altura de empaque	cm	144	144	144	144

El primer experimento se comenzó parando todas las noches porque era la primera vez que funcionaba toda la instalación y no se contaba con personal de guardia que pueda supervisar la prueba. Pero se observó que esto no era un buen sistema de trabajo porque al volver a encenderlo por la mañana se veía que el electrólito salía con menos concentración de antimonio que con la que salía la tarde anterior. Esto provocaba que la curva se estuviera alargando de modo ficticio. Por ello, se gestionó la supervisión nocturna para mantener el sistema estable y realizar la toma de muestras. Así se trató de eliminar la influencia negativa de las paradas.

### 3.5 RESULTADOS DE LOS EXPERIMENTOS

Los resultados de las experiencias realizadas a nivel piloto, están orientados a determinar la capacidad de extracción de antimonio de los adsorbedores, el cual debe ser mayor a la disolución de antimonio en el electrólito proveniente del ánodo de cobre, debido al proceso de electrorefinación. A la vez estimar el tiempo de servicio útil de los adsorbedores, que debe ser alrededor de doce días que es lo que dura la primera vida del ánodo.

Debido a lo explicado en el párrafo anterior, se procederá a realizar el cálculo de la incremento de antimonio en el electrólito de cobre.

### 3.5.1 INCREMENTO DE ANTIMONIO EN EL ELECTRÓLITO DE COBRE

El cálculo de incremento de antimonio en el electrólito de cobre, se realizara mediante un ejemplo para la cantidad de antimonio contenido en el ánodo que se emplea en las experiencias a nivel piloto.

Para este cálculo se realiza un balance de masa de antimonio en el electrólito durante la electrorefinación. Se tiene como premisa que el incremento de antimonio en el electrólito es función proporcional del contenido de antimonio en el ánodo y a la electrodeposición del cobre. Además debido al bajo contenido de antimonio electrodepositado en el cátodo, se le considera despreciable para el balance de antimonio a realizar.

Cuadro 3.7 - Composición química anual del cátodo de cobre

AÑO	Cu %	Ag Oz/Ton	Au Oz/Ton	Se ppm	Ni ppm	S ppm	Pb ppm	As ppm	Sb ppm	Bi ppm
2004	99,998	0,455	0,001	0,10	0,1	5,3	0,1	0,10	0,04	0,02
2005	99,998	0,397	0,001	0,10	0,2	4,7	0,0	0,17	0,03	0,01
2006	99,998	0,385	0,001	0,05	0,1	4,4	0,0	0,11	0,03	0,01

El método de cálculo se describe a continuación:

#### - Electrodeposición del cobre

Para este cálculo se utiliza la Ley de Faraday, que es la que se muestra a continuación.

$$W_{Cu} = \frac{Eq - elec \times I \times t \times \eta \times N}{1000} \quad (3.1)$$

Donde:

$W_{Cu}$	:	Peso de cobre depositado en el cátodo, kg/día
Eq-elec	:	Equivalente electroquímico del cobre, g/A-h
I	:	Intensidad de corriente, A
t	:	Tiempo de proceso, h
$\eta$	:	Eficiencia de electrorefinación
N	:	Número de celdas

Los valores de estas variables utilizados en la experiencia 1, son los siguientes:

Cuadro 3.8 - Condiciones de electrorefinación

Eq-elec	g/Amp-h	1,1864
I	Amp	29450
t	h	24
$\eta$	eficiencia	0,98
N	celdas	4

Reemplazando estos valores en la ecuación 3.1, tenemos el peso de cobre electrodepositado en el cátodo.

$$W_{Cu} = 3287 \text{ kg/día}$$

- **Disolución total de Antimonio en el electrólito**

Como ya se mencionó anteriormente, el incremento de antimonio en el electrólito de cobre es función proporcional del contenido de antimonio en el ánodo y a la electrodeposición del cobre, por lo tanto la disolución total de antimonio se realiza de la siguiente manera:

$$DT_{Sb} = \frac{W_{Cu} \times C_{Sb}}{1000} \quad (3.2)$$

Donde:

$DT_{Sb}$	:	Disolución total de antimonio en electrólito, g/día
$W_{Cu}$	:	Peso de cobre depositado en el cátodo, kg/día
$C_{Sb}$	:	Concentración de antimonio en el ánodo, ppm

Reemplazando el  $W_{Cu}$  calculado anteriormente y  $C_{Sb}$ : 62,0 ppm en la ecuación 3.2, tenemos:

$$DT_{Sb} = 203,8 \text{ g/día}$$

- **Antimonio al Lodo Anódico**

Del total de antimonio disuelto en el electrólito, una cantidad se distribuye en el lodo anódico. El cálculo de la cantidad de antimonio que se va al lodo anódico se realiza de la siguiente manera:

$$LA_{Sb} = \frac{R \times W_{Cu} \times P_{Sb}}{100} \quad (3.3)$$

Donde:

$LA_{Sb}$	:	Antimonio distribuido en el lodo anódico, g/día
R	:	Relación experimental en función de la producción, kg lodo/TM Cu
$W_{Cu}$	:	Peso de cobre depositado en el cátodo, kg/día
$P_{Sb}$	:	Porcentaje en peso de antimonio en el lodo anódico, %

Reemplazando R: 1,25 kg lodo/TM Cu,  $W_{Cu}$  calculado anteriormente y  $P_{Sb}$ : 0,58% en la ecuación 3.3, tenemos:

$$LA_{Sb} = 23,63 \text{ g/día}$$

- **Incremento de Antimonio en el electrólito**

Una vez ya calculados la cantidad de antimonio total disuelto en el electrólito y la cantidad de antimonio que se distribuye en el lodo anódico, el incremento de antimonio en el electrólito se calcula mediante una simple diferencia, resultando el siguiente valor.

$$EL_{Sb} = 180,2 \text{ g/día}$$

Según los cálculos realizados, la capacidad mínima de adsorción de antimonio en los adsorbedores debe ser 180,2 g/día. Tener presente que este resultado solo es válido para una concentración de antimonio en el ánodo de 62 ppm y las condiciones de operación de electrorefinación mostradas en el Cuadro 3.8. Cualquier cambio respecto a estos valores, modificara el resultado anteriormente calculado.

### 3.5.2 ADSORCIÓN EN UNA SOLA COLUMNA

Los experimentos realizados en una sola columna han sido dos, los cuales trabajan a diferentes caudales siendo estos 0,5 y 1,0 ml/min. Las condiciones de operación en el modulo piloto de las celdas de electrorefinación para ambos experimentos son los mismos, los cuales se muestra en el Cuadro 3.9.

Cuadro 3.9 - Exp. 1 y 2 a nivel planta piloto - Condiciones de operación en celdas de electrorefinación

Número de celdas - ER		04
Concentración de Sb en ánodos	ppm	62
Inventario de electrólito	m <sup>3</sup>	28,7
Corriente nominal	A	29 450
Densidad de corriente	A/m <sup>2</sup>	275

A continuación se dan los resultados de ambos experimentos.

#### 3.5.2.1 EXPERIMENTO N°1

Las condiciones de operación para esta experiencia se muestran a continuación.

Cuadro 3.10 - Exp. 1 a nivel de planta piloto - Condiciones de operación

Peso de carbón x columna	kg	23,15
Concentración inicial Sb en electrólito	g/l	0,236
Flujo de electrólito	l/min	0,5
Temperatura de electrólito	°C	60
Altura de empaque	cm	144

La evolución de la concentración de antimonio en función del tiempo se muestra en la siguiente figura.

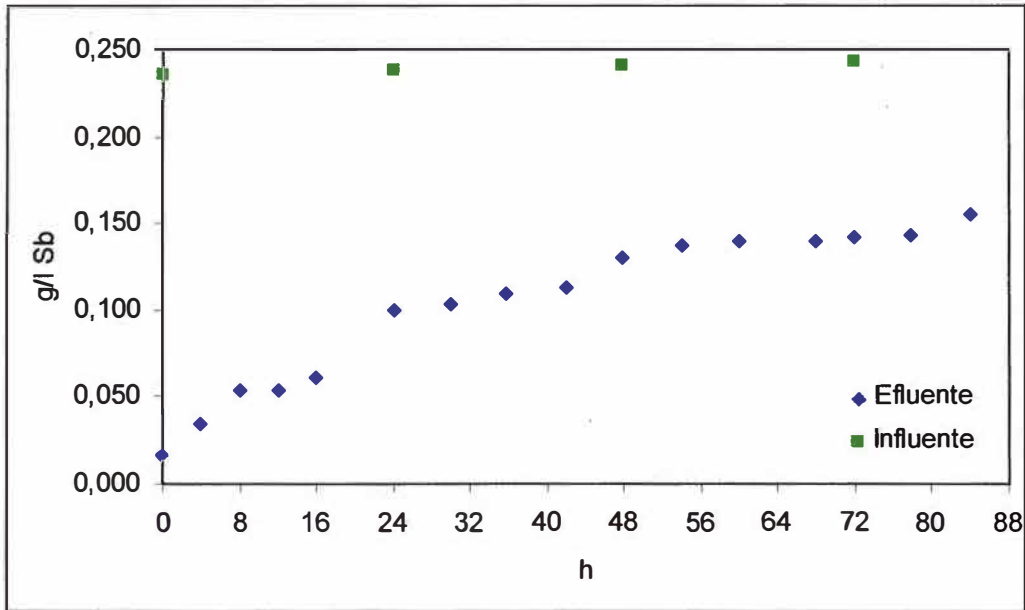


Fig. 3.9 - Exp. 1 a nivel de planta piloto, Evolución de antimonio

De la figura anterior podemos observar el incremento en la concentración de antimonio en el electrólito a la entrada del adsorbedor, desde 0,236 g/l a 0,242 g/l, estos valores representan la concentración en el tanque de circulación del modulo piloto.

Este incremento nos hace suponer que la capacidad de extracción de antimonio del adsorbedor es menor que el incremento de antimonio en el electrólito debido al proceso de electrorefinación. Para poder verificar lo anteriormente mencionado procederemos a calcular la capacidad de extracción de este adsorbedor, con las condiciones de operación mencionadas en el Cuadro 3.9.

Para realizar este cálculo haremos uso de la ecuación 1.7, descrita en el Capítulo 1, la cual se muestra a continuación.

$$W_{Sb} = Q \times C_0 \times \int_{t_1}^{t_2} \left( 1 - \frac{C}{C_0} \right) dt$$

Donde:

$W_{Sb}$	Antimonio adsorbido, g
$Q$	Caudal de alimentación al adsorbedor, l/h
$C_0$	Concentración de antimonio en la alimentación, g/l
$C$	Concentración de antimonio a la salida del adsorbedor a un tiempo determinado, g/l

t Tiempo de operación, h

En primer lugar calculamos la integral de la curva  $1-C/C_0$  vs h, para intervalos de tiempo de 0 a 24 h, 24 a 48 h, 48 a 72 h.

Reemplazando el Q: 30 l/h y  $C_0$ : 0,236 g/l, tenemos los siguientes resultados.

Cuadro 3.11 - Exp. 1 a nivel de planta piloto, Capacidad de extracción

Rango h	Día	Integral h	Extracción g
0 - 24	1	18,3	129,4
24 - 48	2	13,1	92,5
48 - 72	3	10,6	74,7

Del cálculo anteriormente realizado en el ítem 3.5.1, tenemos un incremento de antimonio en el electrólito de 180,2 g/día, lo cual sustenta nuestra hipótesis mencionada anteriormente sobre la capacidad de adsorción del adsorbedor que es menor al incremento de antimonio en el electrólito, la cual se puede apreciar en la Fig. 3.10.

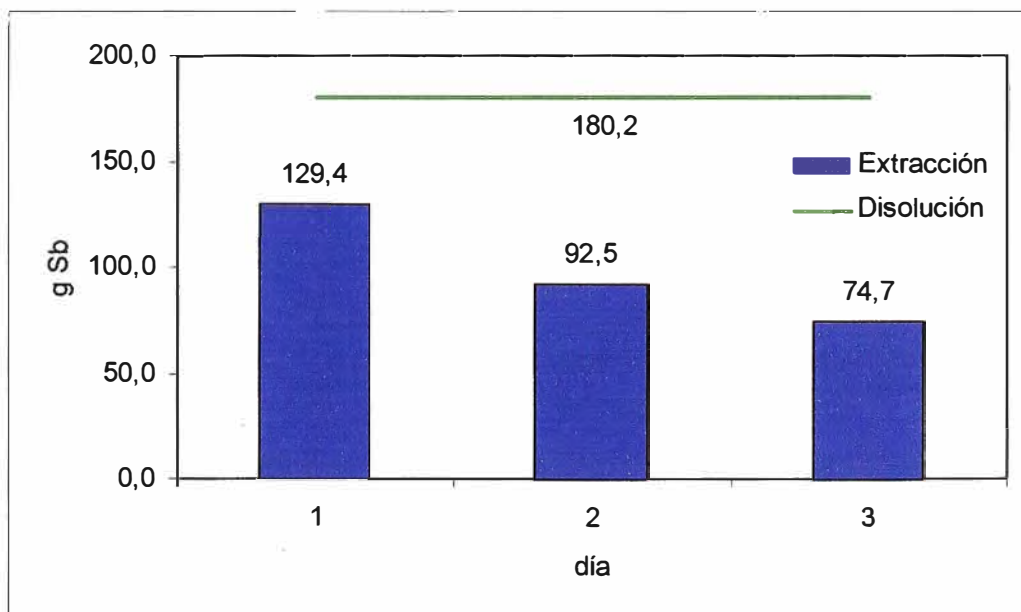


Fig. 3.10 - Exp. 1 a nivel de planta piloto, Extracción y disolución de antimonio



### 3.5.2.2 EXPERIMENTO N°2

Las condiciones de operación para esta experiencia se muestran a continuación.

Cuadro 3.12 - Exp. 2 a nivel de planta piloto, Condiciones de operación

Peso de carbón x columna	kg	23,15
Concentración inicial Sb en electrólito	g/l	0,260
Flujo de electrólito	l/min	1,0
Temperatura de electrólito	°C	60
Altura de empaque	cm	144

La evolución de la concentración de antimonio en función del tiempo se muestra en la siguiente figura.

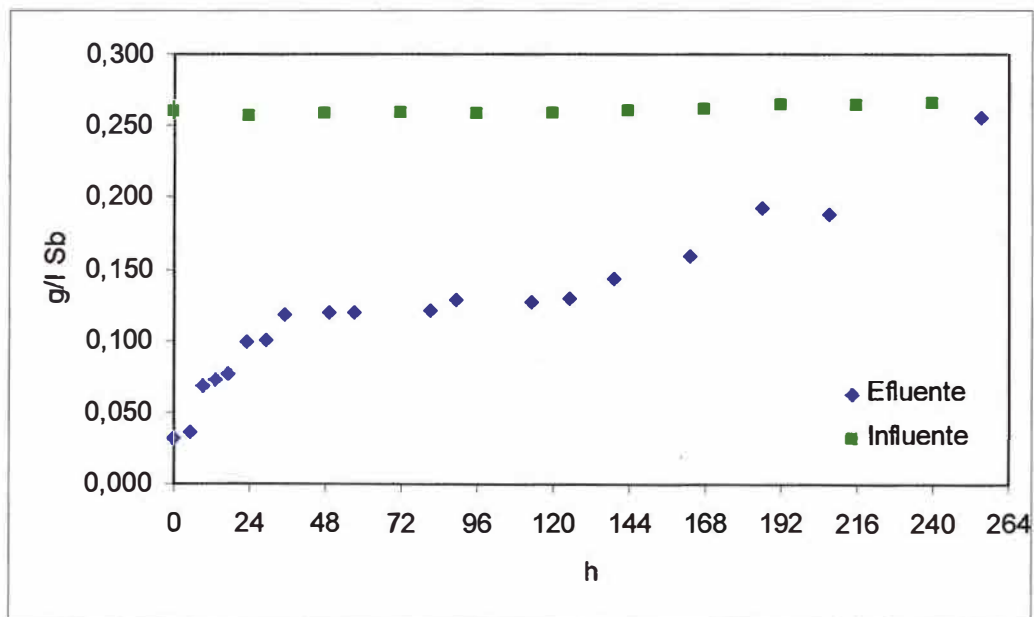


Fig. 3.11 - Exp. 2 a nivel de planta piloto, Evolución de antimonio

De la figura anterior podemos observar un leve descenso en la concentración de antimonio a la entrada del adsorbedor, teniendo como concentración inicial 0,260 g/l, pasando por 0,257 g/l como el menor valor hasta 0,266 g/l como el valor más alto.

A continuación se procederá a calcular la capacidad de adsorción del adsorbedor para este experimento.

El método de cálculo se realizara de igual manera que el experimento 1. Reemplazando el Q: 60 l/h y  $C_0$ : 0,260 g/l, tenemos los siguientes resultados.

Cuadro 3.13 - Exp. 2 a nivel de planta piloto, Capacidad de extracción

Rango h	Día	Integral h	Extracción g
0 - 24	1	17,7	276,3
24 - 48	2	13,5	210,0
48 - 72	3	12,4	192,8
72 - 96	4	12,5	195,1
96 - 120	5	12,3	192,3
120 - 144	6	11,1	173,5
144 - 168	7	9,1	142,4
168 - 192	8	7,2	112,6
192 - 216	9	6,1	95,0
216 - 240	10	5,1	79,8
240 - 264	11	0,7	10,7

Según el incremento de antimonio en el electrólito que es 180,2 g/día, y las capacidades de extracción por día mostrados en el Cuadro 3.13, tenemos un tiempo de servicio útil del adsorbedor de 5 días, a partir del cual la capacidad de extracción del adsorbedor es menor que el incremento de antimonio en el electrólito, esto se puede apreciar en la Figura 3.12.

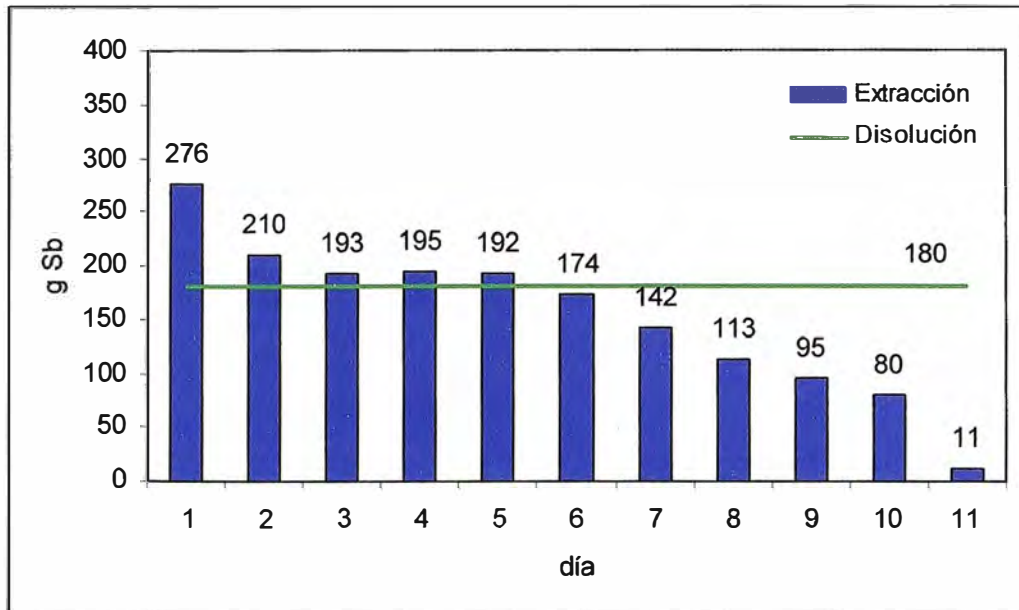


Fig. 3.12 - Exp. 2 a nivel de planta piloto, Extracción y disolución de antimonio

### 3.5.3 ADSORCIÓN EN COLUMNAS EN SERIE

El experimento 2 realizado en una sola columna nos da un tiempo de servicio útil del adsorbedor de cinco días. Con el fin de aumentar dicho tiempo de servicio se procede a realizar los experimentos en adsorbedores en serie.

Estos experimentos han sido dos, los cuales trabajan a diferentes caudales siendo estos 1,0 y 2,0 ml/min. Las condiciones de operación en la planta piloto de las celdas de electrorefinación para ambos experimentos son los mismos que para los experimentos 1 y 2, los cuales se muestra en el Cuadro 3.9.

En estos sistemas en serie, el efluente de una columna es el influente de la siguiente. Su operación permite el aprovechamiento de toda la capacidad del carbón utilizado. Al terminar la operación, el carbón de la primera columna se encuentra totalmente agotado, debido a que la zona de transferencia de materia ya finalizó de pasar por esa sección, como se comprobaba más adelante.

### 3.5.3.1 EXPERIMENTO N°3

Las condiciones de operación para esta experiencia se muestran a continuación.

Cuadro 3.14 - Exp. 3 a nivel de planta piloto, Condiciones de operación

Peso de carbón x columna	kg	23,15
Concentración inicial Sb en electrólito	g/l	0,256
Flujo de electrólito	l/min	1,0
Temperatura de electrólito	°C	60
Altura de empaque	cm	144

La evolución de la concentración de antimonio en función del tiempo para cada columna, se muestra en la siguiente figura.

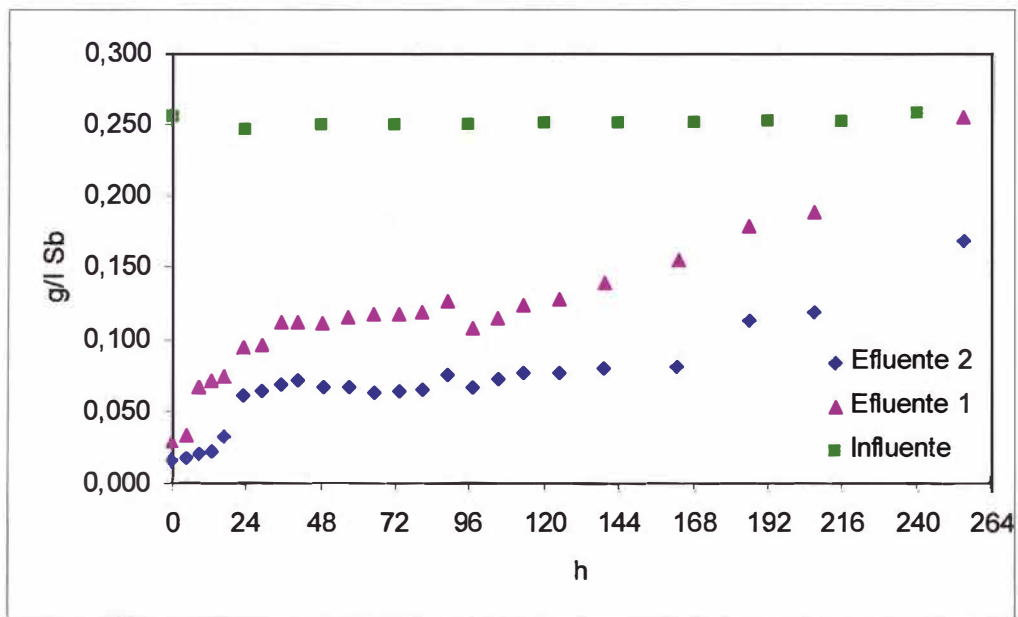


Fig. 3.13 - Exp. 3 a nivel de planta piloto, Evolución de antimonio

De la figura anterior podemos observar un descenso en la concentración de antimonio a la entrada del adsorbedor, teniendo como concentración inicial 0,256 g/l, pasando por 0,248 g/l como el menor valor hasta 0,259 g/l como el valor más alto.

Como se había mencionado anteriormente, este tipo de sistemas en serie operación permite el aprovechamiento de toda la capacidad del carbón utilizado

en la Columna 1. Al terminar la operación, el carbón de la primera columna se encuentra totalmente agotado, debido a que la zona de transferencia de materia la ha recorrido completamente.

A continuación se procederá a calcular la capacidad de adsorción del sistema de columnas en serie para este experimento.

El método de cálculo se realizara de igual manera que el experimento 1.

Reemplazando el Q: 60 l/h y  $C_0$ : 0,256 g/l, tenemos los siguientes resultados.

Cuadro 3.15 - Exp. 3 a nivel de planta piloto, Capacidad de adsorción

Rango h	Día	Integral h	Extracción g
0 - 24	1	21,0	322,9
24 - 48	2	18,2	280,3
48 - 72	3	17,5	268,4
72 - 96	4	17,4	267,3
96 - 120	5	17,3	265,3
120 - 144	6	16,7	257,2
144 - 168	7	15,7	241,8
168 - 192	8	14,4	220,4
192 - 216	9	12,7	194,9
216 - 240	10	10,8	165,3
240 - 264	11	8,4	128,4

El incremento de antimonio en el electrólito es 180,2 g/día, y las capacidades de extracción por día mostrados en el Cuadro 3.15, tenemos un tiempo de servicio útil del adsorbedor de 9 días, a partir del cual la capacidad de extracción del adsorbedor es menor que el incremento de antimonio en el electrólito, esto se puede apreciar en la Figura 3.14.

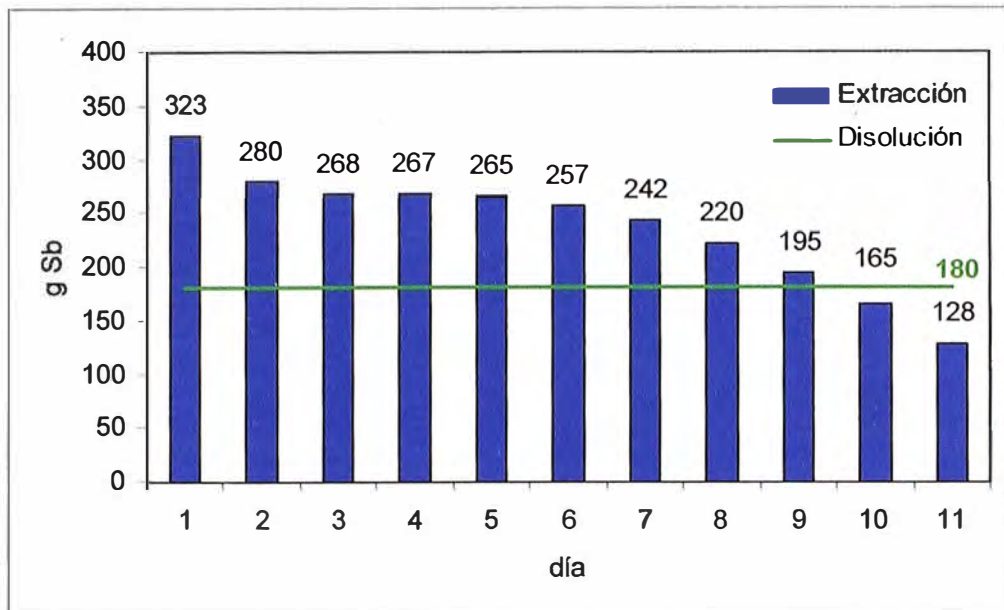


Fig. 3.14 - Exp. 3 a nivel de planta piloto, Extracción y disolución de antimonio

### 3.5.3.2 EXPERIMENTO N°4

Las condiciones de operación para este experimento se muestran a continuación.

Cuadro 3.16 - Exp. 4 a nivel de planta piloto, Condiciones de operación

Peso de carbón x columna	kg	23,15
Concentración inicial Sb en electrólito	g/l	0,236
Flujo de electrólito	l/min	2,0
Temperatura de electrólito	°C	60
Altura de empaque	cm	144

La evolución de la concentración de antimonio en función del tiempo para cada columna, se muestra en la siguiente figura.

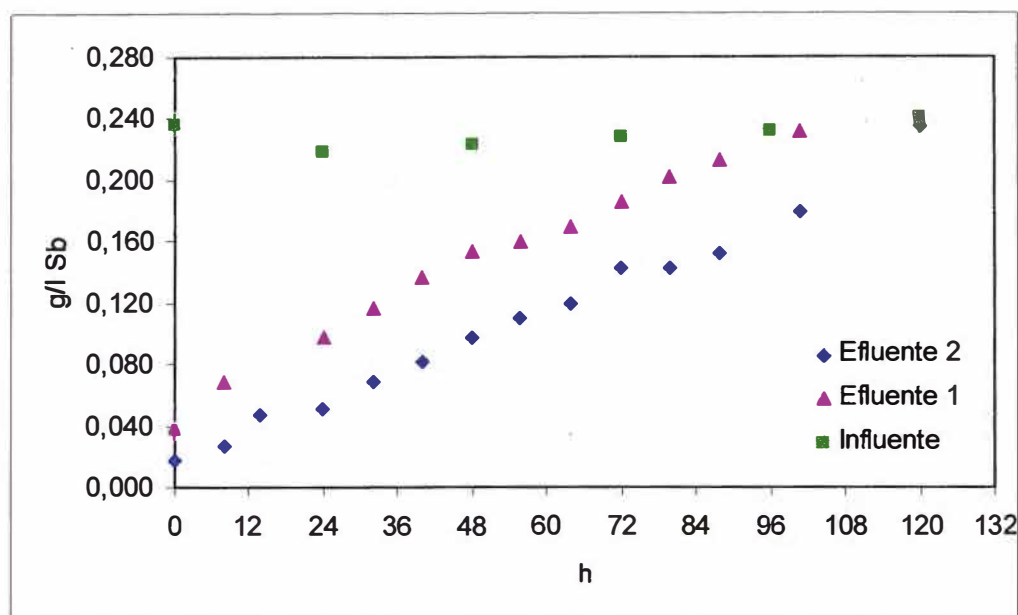


Fig. 3.15 - Exp. 4 a nivel de planta piloto, Evolución de antimonio

De la figura anterior podemos observar un descenso en la concentración de antimonio a la entrada del adsorbedor, teniendo como concentración inicial 0,236 g/l, pasando por 0,219 g/l como el menor valor hasta 0,24 g/l como el valor más alto.

A continuación se procederá a calcular la capacidad de adsorción del sistema de columnas en serie para este experimento.

El método de cálculo se realizara de igual manera que el experimento 1.

Reemplazando el Q: 12 l/h y  $C_0$ : 0,236 g/l, tenemos los siguientes resultados.

Cuadro 3.17 - Exp. 4 a nivel de planta piloto, Capacidad de adsorción

Rango h	Día	Integral h	Extracción g
0 - 24	1	20,2	572,2
24 - 48	2	16,3	460,7
48 - 72	3	12,2	344,8
72 - 96	4	8,6	244,7
96 - 120	5	4,1	117,3

El incremento de antimonio en el electrólito es 180,2 g/día, y las capacidades de extracción por día mostrados en el Cuadro 3.17, tenemos un tiempo de servicio útil del adsorbedor de 04 días, a partir del cual la capacidad de extracción del adsorbedor es menor que el incremento de antimonio en el electrólito, esto se puede apreciar en la Figura 3.18.

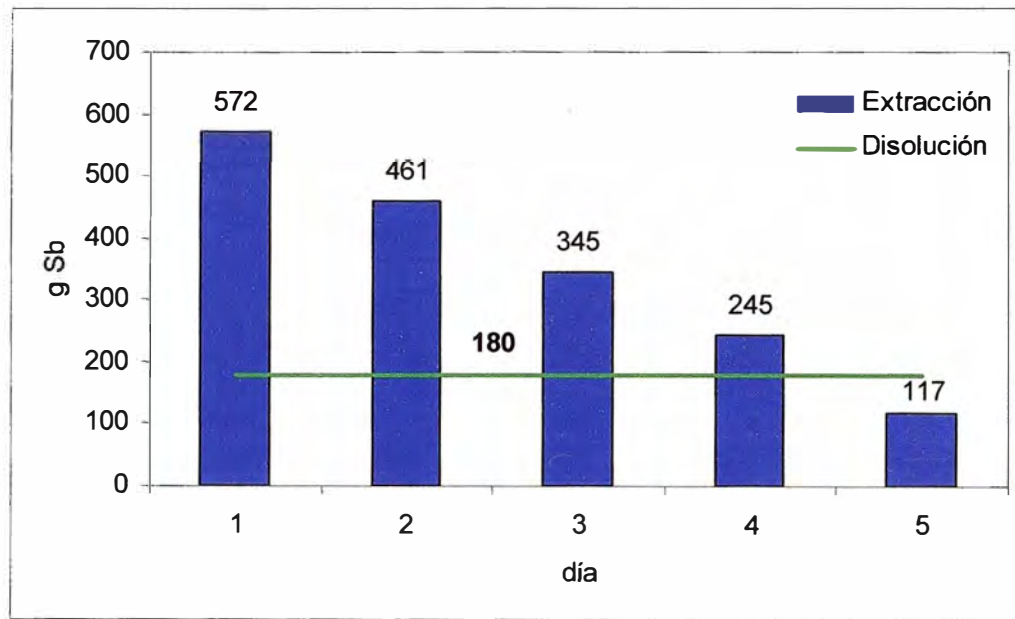


Fig. 3.16 - Exp. 4 a nivel de planta piloto, Extracción y disolución de antimonio

### 3.5.3.3 COMPARACIÓN ENTRE LAS EXPERIENCIAS N°3 Y N°4

Cuadro 3.18 - Exp. 3 y 4 - Incremento en la extracción de antimonio

día	Exp. 3 g	Exp. 4 g	incremento %
1	322,9	572,2	77,2
2	280,3	460,7	64,4
3	268,4	344,8	28,5
4	267,3	244,7	-8,5
5	265,3	117,3	-55,8



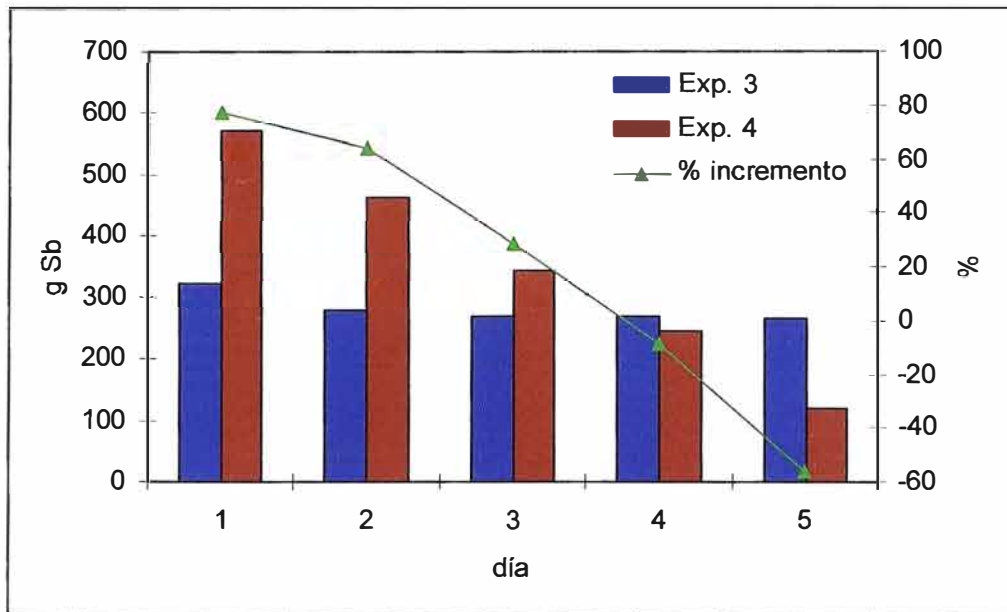


Fig. 3.17 - Exp. 3 y 4 - Incremento en la extracción de antimonio

## **CONCLUSIONES**

Este trabajo ha tenido como objetivo la extracción selectiva del antimonio del electrólito de cobre, mediante la adsorción con carbón activado y su escalamiento a nivel piloto.

El electrólito de cobre y el carbón activado en este trabajo han sido suministrados por Southern Perú Copper Corporation, siendo el electrólito de cobre empleado por dicha empresa para su proceso industrial. El carbón activado esta fabricado Calgon Carbón Corporation, modelo Filtrasorb 200.

Las principales conclusiones obtenidas en este trabajo han sido las siguientes:

### **4.1 EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO A NIVEL LABORATORIO**

En una primera etapa se han realizado experimentalmente los equilibrios de adsorción poniendo en contacto distintas cantidades de antimonio en el electrólito con carbón activado y dejando el tiempo suficiente para que se alcance el equilibrio. Así se determino que la relación entre la cantidad de soluto en el líquido y la adsorbida en el sólido, en el rango de concentraciones de trabajo, se pueden relacionar según: el modelo lineal se ajusta con bastante precisión a la isoterma de 25°C, mientras que el modelo de Freundlich se ajusta de manera aceptable a las isotermas de 40°C y 60°C, como se observa en el Cuadro 2.9.

Se comprueba la selectividad de la adsorción de antimonio del sulfato de cobre en carbón activado, respecto a los principales metales analizados: cobre, arsénico y bismuto.

La influencia del ácido sulfúrico en el electrólito sobre el carbón activado solo se ve reflejada en la primera toma de muestra de la experiencia de selectividad, donde ocurre una disminución en la concentración de ácido en el electrólito (Fig. 2.9), de 175 g/l a 64,8 g/l, esto se debe a la degradación de carbón activado dentro de la columna por el ingreso fresco del electrólito.

El sistema de adsorción en estudio se ve favorecido a bajas temperaturas, como se observa en la Fig. 2.11. En el proceso industrial de electro refinación de cobre en la refinería de Ilo, la temperatura del electrólito es 60°C. Si se desciende la temperatura para favorecer la operación de adsorción se formarían cristales de sulfato de cobre, debido a la pérdida de solubilidad de este en el electrólito, además llevaría a perder eficiencia en el proceso de refinación de cobre. También existiría la formación de lodo flotante que tapanía los poros del carbón perdiendo capacidad de adsorción de la operación de extracción de antimonio del electrólito. Por este motivo las experiencias se han realizado a 60°C.

Los resultados experimentales obtenidos en la adsorción de antimonio sobre carbón activado, indican que el tiempo de saturación aumenta con la disminución del caudal de alimentación, reteniendo mayor cantidad de antimonio, adsorbiéndose 14,0 g Sb/kg C para un caudal de 7,5 ml/min y 6,0 g Sb/kg C para un caudal de 14,3 ml/min. Este mismo efecto se consigue con el aumento de la altura de empaque, donde se logra adsorber 46,0 g Sb/kg C para una columna de 30 cm y 76,0 g Sb/kg C para una columna de 90 cm.

## 4.2 EXTRACCIÓN DE ANTIMONIO A NIVEL DE PLANTA PILOTO

El incremento de antimonio en el electrólito de cobre, se determino a partir de un balance de materia de antimonio durante el proceso de electro refinación, siguiendo la secuencia de cálculo descrita en el ítem 3.5.1, obteniéndose el valor de 180,2 g Sb/día.

Las condiciones de operación para la experiencia 1, resultaron insatisfactorias, debido a que la capacidad de extracción obtenida fue menor al incremento diario de antimonio durante la electrorefinación en el circuito de la planta piloto, como se observa en la Fig. 3.10, no logrando ningún tiempo de servicio útil en el adsorbedor.

Las condiciones de operación para la experiencia 2, da un tiempo de servicio útil de cinco días con una concentración de antimonio de 0,260 g/l, alcanzando una concentración de antimonio final de 0,266 g/l, como se observa en las Fig. 3.11 y Fig. 3.12. Aun así, al término de la experiencia (primer ciclo de vida del ánodo: doce días), la concentración de antimonio del sistema se mantiene por debajo del rango permisible ( $0,266 < 0,300$  g/l).

Las condiciones de operación para la experiencia 3, da un tiempo de servicio útil de nueve días con una concentración de antimonio de 0,253 g/l, alcanzando una concentración final de 0,261 g/l, como se observa en las Fig. 3.13 y Fig. 3.14. De igual manera que la experiencia 2, la concentración de antimonio del sistema se mantiene por debajo del rango permisible ( $0,261 < 0,300$  g/l).

Las condiciones de operación para la experiencia 4, da un tiempo de servicio útil de cuatro días con una concentración de antimonio de 0,233 g/l, alcanzando una concentración final de 0,240 g/l como se observa en las Fig. 3.15 y Fig. 3.16. En esta experiencia se trabajo al doble de caudal que la experiencia 3, obteniendo mayor porcentaje de extracción durante los tres primeros días, como se observa en el Cuadro 3.18 y Fig. 3.17.

## REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

1. Isakov, V. T; 1970; The Electrolytic Refining of Copper, Moscow – Russia; Editorial: Technicopy Limited, pp. 20 – 100.
2. Ahumada, Jorge y Lurashi Antonio; 1999; Pirometalurgia del Cobre, Antofagasta – Chile; Editorial: Codelco Chile – División Chuquicamata, pp. 650 – 672.
3. Basso M.C, Gerella, E.G, Cukierman, A.L; 2001; Remoción de Cadmio (II) de soluciones acuosas mediante carbón activado preparado a partir de caña; Buenos Aires - Argentina.
4. De Fuentes, J, Castillo R, Baricelli, P; Lujano, E, Bolivar, C; 2004; Determinación del tiempo de ruptura para la remoción de iones cromo trivalente empleando SiO<sub>2</sub>, Modificado en Columnas de Lecho fijo; Carabobo - Venezuela.
5. Domic Mihovilovic, Esteban; 2001; Hidrometalurgia, fundamentos, procesos y aplicaciones; Santiago de Chile; Editorial: Andros Impresores Ltda., pp. 615 – 681.
6. García, D, Álvarez, J, Bolado, B, Marinero, P; 2005; Predicción de Perfiles de concentración a partir de coeficientes de transporte obtenidos de curva de ruptura; Valladolid - España.
7. Geankoplis, C.J; 1998; Procesos de transporte y operaciones unitarias; Ciudad de México - México; Editorial Continental, pp. 773 – 783
8. Habashi, Fathi; 1997; Handbook of Extractive Metallurgy - Volume II; Weinheim – Alemania; Editorial: Wiley - VCH, pp. 531 – 535.
9. McCabe, Warren L., Smith, Julián C, Harriott, Peter; 1998; Operaciones Unitarias en Ingeniería Química; Madrid; Editorial: McGraw Hill; pp. 797 - 807
10. Treybal, Robert; 1990; Operaciones de transferencia de masa; Ciudad de México; Editorial: McGraw-Hill, pp. 625 -636
11. Paula Bravo, Natali; 2004; Utilización de adsorbentes para la eliminación de contaminantes en aguas y efluentes líquidos; Buenos Aires - Argentina; Editorial: Universidad de Belgrano; pp. 21 -25

12. Reyes Toriz, E, Cerino Córdova, F, Suárez Herrera, M; 2006; Remoción de metales pesados con carbón activado como soporte de Biomasa; Nuevo León - México.
13. Rivero Martínez, María José; 2002; Diseño del proceso de purificación de estireno mediante adsorción en alúmina; Santander - España; Editorial: Universidad de Cantabria; pp. 13 - 28, 100 - 109, 127 - 143
14. Rodríguez Reinoso, Francisco; 2004; Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales; Madrid; Ediciones CYTED.
15. Sarmiento, C, Sánchez J, García, C, Rincón, J, Benítez, A, Ramírez J; 2006; Preparación de Carbón activado mediante la activación química de carbón mineral; Maracaibo - Venezuela.
16. Tenorio Rivas, German; 2006; Caracterización de la Biosorción de Cromo con hueso de aceituna; Granada - España; Editorial: Universidad de Granada; pp. 34 - 40, 158 - 167, 197 - 201
17. Tomala Andrade, Cesar Enrique; 1998; Análisis de un sistema de absorción y desorción de oro de carbón activado y su electrodeposición; Guayaquil - Ecuador; Editorial: Escuela Superior Politécnica del Litoral; pp. 21 - 28