

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA
FACULTAD DE INGENIERIA GEOLOGICA, MINERA Y
METALURGICA



**“ANALISIS DEL PROCESO
PRODUCTIVO EN LA FUNDICION DE
LA OROYA – DOE RUN PERU”**

**INFORME DE COMPETENCIA PROFESIONAL
PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO METALURGISTA**

**Presentado por:
FERNANDO MARCIAL JIMENEZ CHACON**

**LIMA – PERU
2010**

DEDICATORIA

A Dios por todas las bendiciones que me ha dado y me sigue dando.

A Dilmer y Norma, mis padres por todo el apoyo y dedicación que me brindaron a lo largo de mi vida, el cual hasta ahora me lo siguen brindando.

A Richard, mi hermano por su apoyo y atención brindada.

A Anni, mi novia por su paciencia, comprensión y apoyo.

A mis maestros en todos los niveles, quienes me dieron una excelente orientación.

RESUMEN

TRATAMIENTO PIRO-METALÚRGICO DE POLVOS DE FUNDICIÓN PARA DRENAJE DE CADMIO

En el Complejo Metalúrgico de La Oroya (CMLO), los polvos Lead Blast Furnace Fume (LBFF) producidos en los Hornos de Plomo, eran tratados por un proceso hidrometalúrgico de donde se obtenían dos productos: una esponja de cadmio de donde se recuperaba el cadmio en forma metálica (99.997%) y un lodo de plomo, el cual era recirculado a lechos de fusión para recuperar el plomo.

La recuperación de cadmio mediante el proceso hidrometalúrgico, se vio afectada por la falta de oxidación del cadmio durante su captura (baghouse) dificultando su lixiviación en medio ácido reduciendo su recuperación desde 60 - 70 % hasta 1 - 10 % Cd, por lo que el inventario de esta impureza dentro del CMLO se incrementó hasta niveles de 45 t.

Por esta razón, se evaluaron nuevas alternativas para el drenaje de cadmio, tal como el tratamiento de los polvos LBFF por un proceso de fusión reductora con volatilización selectiva del cadmio, que permita su drenaje en forma de fume, estableciendo un equilibrio entre los ingresos, salidas e inventarios de esta impureza.

En la Planta Short Rotary Furnace (SRF) se desarrollaron pruebas a nivel industrial con los polvos LBFF de los Hornos de Plomo, cuyo objetivo fue mejorar la calidad del aire, drenando el cadmio del CMLO en forma de fume y así evitar riesgo de impacto a la salud.

Se trataron en total 125 toneladas de polvo con contenidos de 8.9% de Cd, 55% de Pb y 11.4% de Zn. Los parámetros óptimos del proceso logrados en las pruebas a nivel industrial, fueron: 18% de carbonato de sodio, 10% de antracita, 1050 – 1100 °C de temperatura y 7.5 horas de tiempo de proceso. Con estos parámetros se trataron 85 t de polvo.

Como producto de este proceso se obtuvieron tres fases: metal (38.2 t) con 91.3% de Pb y una recuperación de 75% Pb; escoria (40.3 t) con un contenido de 21.8% de Zinc y Fume (15.2 t) con 37.8% de Cd y recuperación de 76% Cd.

El metal obtenido fue transferido a la fundición de plomo, la escoria fue recirculada a camas de plomo, y el fume embolsado en bigbags para su disposición final en depósitos de residuos industriales por su alto contenido de cadmio.

FUSIÓN DE LODOS ANÓDICOS DE Pb Y Cu

Los objetivos propuestos fueron efectuar pruebas de fusión de lodos anódicos con el propósito de determinar la distribución de impurezas en las corrientes de entrada y salida del equipo de fusión, caracterizar los gases y material particulado generados durante el proceso, cuantificar los insumos principales y efectuar balances de masa y energía en las etapas de fusión y refinado.

Las pruebas se realizaron en la Planta de Residuos Anódicos y se utilizó un horno Top Blown Rotary Converter (TBRC) de 10 litros de capacidad, marca Tolltreck que utilizó LPG y oxígeno industrial como combustible.

La ventaja principal del horno de fusión TBRC es que por su diseño, ofrece una excelente transferencia térmica en condiciones altamente oxidantes. El oxígeno necesario para el refinado del metal dorado es aportado por una sonda metalúrgica y por la combustión oxidante del LPG, lo que sumado a la agitación del baño fundido debido a la rotación en 360° del crisol de fusión, hacen que aumente la cinética de oxidación, al renovar permanentemente la superficie de contacto entre el metal líquido y el oxígeno. Por otra parte, la operación del horno es batch por lo que no se tienen que mantener inventarios metalúrgicos de metal dorado.

Las pruebas contemplaron la fusión de lodos de plomo y cobre, seguidas de un refinado oxidante selectivo que permitió obtener escorias de antimonio, bismuto y una escoria final de selenio, telurio y cobre, antes de la obtención de Metal Doré.

De los flujos máxicos promedios de las corrientes de entrada y salida en los procesos de fusión y refinado de lodos anódicos se puede apreciar que del 100% de la carga fresca tratada, el 31,12% es evacuada a través de los gases de proceso, el 52,12% queda retenido en las escorias y el 16,76% corresponde a metal doré con contenidos de plata sobre el 95%.

La fusión de lodos anódicos genera gases y polvos con concentraciones variables de arsénico, plomo, antimonio, bismuto, selenio, telurio y otros, además emite material particulado con granulometría bajo 10 micrones (MP10) y bajo 2.5 micrones (MP2.5) por esta razón y para ser consecuente con los compromisos medioambientales que ha suscrito DRP, es necesario instalar sistemas de captación que permitan contener estos polvos para retornarlos al proceso y/o pasivarlos para su disposición final.

INDICE

| | |
|--|----|
| INTRODUCCION | 1 |
| CAPITULO I | 3 |
| 1.1. DESCRIPCION DEL COMPLEJO METALURGICO | 3 |
| 1.1.1. Descripción del circuito de cobre | 3 |
| 1.1.1.1. Preparación – Tostación | 3 |
| 1.1.1.2. Fundición de cobre | 4 |
| 1.1.1.3. Refinería de cobre | 6 |
| 1.1.2. Descripción del circuito de plomo | 7 |
| 1.1.2.1. Preparación de lechos de Fusión | 7 |
| 1.1.2.2. Aglomeración | 8 |
| 1.1.2.3. Fundición de plomo | 9 |
| 1.1.2.4. Refinería de plomo | 11 |
| 1.1.3. Descripción del circuito de zinc | 12 |
| 1.1.3.1. Tostación | 12 |
| 1.1.3.2. Lixiviación | 14 |
| 1.1.3.3. Electrodeposición de Zinc – Casa de celdas | 17 |
| 1.1.4. Diagrama de flujo de DOE RUN PERU | 19 |
| CAPITULO II | 20 |
| 2.1. DESARROLLO DE LA COMPETENCIA PROFESIONAL | 20 |
| 2.1.1. Tratamiento piro-metalúrgico de polvos de fundición para drenaje de cadmio | 20 |

| | | |
|----------|---|----|
| 2.1.1.1. | Introducción | 20 |
| 2.1.1.2. | Objetivos | 22 |
| 2.1.1.3. | Fundamento teórico | 23 |
| 2.1.1.4. | Fundamento tecnológico | 24 |
| 2.1.1.5. | Desarrollo experimental | 26 |
| 2.1.1.6. | Resultados experimentales | 29 |
| 2.1.2. | Fusión de lodos anódicos de Pb y Cu | 32 |
| 2.1.2.1. | Introducción | 32 |
| 2.1.2.2. | Marco teórico | 34 |
| 2.1.2.3. | Resultados | 41 |
| | CONCLUSIONES | 61 |
| | BIBLIOGRAFIA | 65 |
| | ANEXOS | 66 |
| | Anexo 1: Short Rotary Furnace | |
| | Anexo 2: Tabla de contenido | |
| | Anexo 3: Fotos | |

INTRODUCCIÓN

El presente informe tiene como objetivo mostrar el análisis productivo en la fundición de La Oroya, asimismo dar a conocer los principales trabajos realizados en DOE RUN PERU durante mi permanencia, los cuales están enfocados en mejorar la producción y minimizar el impacto al medio ambiente, los cuales pueden servir de referencia para trabajos futuros.

Por la naturaleza de sus procesos el Complejo Metalúrgico de La Oroya genera emisiones gaseosas, efluentes líquidos y residuos sólidos que impactan en el Medio Ambiente. Su Proceso de Adecuación Ambiental se inició desde la promulgación de las Normas Legales pertinentes, de acuerdo a estas normas se hicieron los programas de monitoreo, de evaluación preliminar y la elaboración del PAMA.

Para mitigar los impactos ambientales de las emisiones gaseosas y material particulado mientras se ejecutan los estudios, diseños, ingeniería y construcción de la Planta de Ácido Sulfúrico incluida en el PAMA, DOE RUN PERU ha desarrollado un programa de mitigación.

Las condiciones meteorológicas y topográficas de La Oroya hacen que los impactos ambientales de estas emisiones sean mayores. Por esta razón DOE RUN PERU ha ejecutado un programa de capacitación y equipamiento meteorológico para obtener mayor información al respecto. Asimismo el área de investigación y desarrollo está en la busca constante de mejora continua de los procesos para minimizar el impacto al medio ambiente.

CAPITULO I

1.1. DESCRIPCION DEL COMPLEJO METALURGICO

1.1.1 Descripción del circuito de cobre

1.1.1.1 Preparación – Tostación

El circuito de la Fundición de Cobre es alimentado con un 30% de concentrados provenientes de la mina-concentradora de la unidad de cobriza y un 70% de material, principalmente nacional e importado en menor proporción, los cuales son recepcionados, pesados y analizados para luego ser mezclados con fundentes según índices determinados en base a la capacidad de procesamiento y rendimiento económico del circuito de cobre. Los fundentes (cal, sílice) provenientes de la región, mediante un sistema de molienda son adecuados a las necesidades, para lograr una buena homogenización de la mezcla.

En el proceso de Tostación, la mezcla obtiene las condiciones necesarias de temperatura y pierde materiales volátiles de azufre, como SO_2 y Trióxido de Arsénico para ser la óptima en la etapa siguiente de fundición.

1.1.1.2 Fundición de Cobre

El objetivo del proceso de fundición es separar el metal sulfurado en la calcina de la ganga y producir una mata adecuada para ser cargada en los convertidores. Esto se realiza en el horno reverbero con un flujo de aire apropiado a una temperatura de 1 250 °C. El cobre, el cual está generalmente presente en la carga como una mixtura de sulfuros y óxidos, es convertido totalmente a sulfuro de cobre (Cu_2S). Los metales preciosos son casi completamente absorbidos por la mata producida.

El material tostado (llamado calcina) es transportado en carros calcineros hacia un horno reverbero con quemadores verticales de oxígeno-petróleo; para su fusión a 1 250 °C y la obtención de dos productos: una *meta* rica en sulfuros de cobre y fierro y una *escoria* que es granulada en agua y acumulada en el depósito de Huanchán.

Durante la fundición, la carga se separa, como ya se mencionó, en dos capas, una capa de mata pesada compuesta de metal sulfurado el cual está sumergido en el fondo del baño y una encendida capa de escoria conteniendo la ganga y materiales fundidos. La escoria es descargada en el frente final del horno opuesto a los quemadores, granulada con agua y enviada a un depósito de escorias por medio de un cable carril. La *meta* fundida al estado líquido, por medio de tazas

izadas por grúas, es transferida a los reactores de conversión para eliminar mediante el soplado con aire y el uso de fundentes el fierro y el azufre presentes, obteniéndose un cobre metálico ampoloso denominado blister, de 98.7% de Cu.

La operación de conversión consiste esencialmente de soplado de aire a través de la mata fundida recibida del horno reverbero oxy-fuel oxidando de tal modo el sulfuro de hierro u óxido de hierro, el cual es subsecuentemente escorificado con sílice, y el sulfuro cuproso a cobre. No es necesario combustible ya que todo el calor requerido es proveído por las reacciones químicas que se dan en el lugar.

La conversión de mata a cobre blister toma lugar en dos etapas. La carga es primero soplado a sulfuro cuproso puro ("Metal Blanco"), durante aquel tiempo el hierro es oxidado y se forma la escoria con la adición de sílice. Esta escoria contiene aproximadamente 3% de cobre, es retornada al horno reverbero vía dos coladas de retorno, uno sobre cualquier lado de los quemadores de aceite, en orden para recuperar el cobre valioso. Durante la segunda etapa de soplado el sulfuro remanente es oxidado a SO_2 obteniendo un cobre blister. El blister es transferido luego a hornos de retención, para ser moldeado en forma de ánodos con un peso determinado y enviado por medio del ferrocarril a la etapa de refinación en la Refinería de Huaymanta.

La planta de Cottrell Central recupera el material particulado emitido en los gases de los hornos proporcionando mejores condiciones ambientales en La Oroya.

1.1.1.3 Refinería de Cobre

El proceso de refinación electrolítica del cobre ampolloso es llevado a cabo en 23 blocks en la Refinería de Huaymanta, permitiendo obtener cobre catódico de 99.98% de pureza, el cual es comercializado en forma de cátodos y/o barras de 113 kg.

Los metales preciosos disueltos en el blister (oro y plata) son recuperados en el proceso es forma de lodos, los cuales serán tratados en una planta de residuos anódicos para la obtención metálica de los mismos.

El mercado de DOE RUN PERU, abarca un 20% de la industria nacional y el restante (80%) cubre las demandas del extranjero, siendo la capacidad de planta de 70 000 TM/anuales de cobre refinado.

1.1.2 Descripción del circuito de plomo

1.1.2.1 Preparación de Lechos de Fusión

Concentrados de plomo nacionales arriban a La Oroya, por medio de camiones y ferrocarril, a la planta de preparación, siendo pesados, muestreados y determinados por su calidad para formar con los fundentes (cal, sílice) una mezcla homogénea de acuerdo a los índices metalúrgicos predeterminados que proporcionen una alimentación uniforme a la operación de aglomeración.

La planta encargada del armado de las camas, que se extienden en dos grandes canchones de 106 x 20 m es la de preparación. Los lechos de fusión están conformados por capas de:

- ◇ Concentrados.
- ◇ Materiales recirculantes.
- ◇ Polvo de Cottrell Central.
- ◇ Escorias de refinerías.
- ◇ Limpieza de hornos.
- ◇ Fundentes y otros.

Cuando una cama queda preparada toma la forma de un prisma triangular, con un peso de 3 000 a 3 500 toneladas métricas. Para

extraer esta mezcla de manera uniforme, se utiliza una máquina especial llamada “Reclaimer”, la cual transporta este material a una faja de alimentación que va a la planta de Aglomeración.

Un ensayo típico del material de las camas se muestra en la Tabla 1:

Tabla 1. Ensayo típico de lechos de fusión de plomo

| | | | | | | |
|-------|------|-------|---------|--------|---------|-----------|
| % Ins | % Fe | % CaO | % S | % Zn | % Pb | % Cu |
| 7.85 | 9.79 | 6.58 | 17.30 | 5.10 | 38.21 | 1.67 |
| % As | % Sb | % Bi | Ag gr/t | Fe/Ins | CaO/Ins | Basicidad |
| 0.92 | 0.64 | 0.35 | 1592.33 | 1.25 | 0.84 | 1.43 |

1.1.2.2 Aglomeración

En la etapa de aglomeración la mezcla se quema para remover el azufre bajo la forma de gas SO_2 , el intenso calor generado en el reactor al insuflar aire forzado enriquecido con oxígeno funde el material formando una masa porosa llamada *sínter*, que será luego alimentada a los hornos de la fundición.

Este proceso de tostación de los lechos de fusión se realiza haciendo uso de la máquina “Lurgi” (alemana) de tipo oruga sinfín. El objetivo principal de este proceso es reducir la cantidad de azufre contenida en las camas hasta alcanzar un promedio de menos del 2% de azufre en el aglomerado, tratando de obtener la mayor cantidad de plomo en forma de óxidos. Asimismo, el aglomerado debe tener propiedades físicas y químicas adecuadas (buena dureza, porosidad, bajo

contenido de azufre). El tamaño requerido del sinter en los hornos de plomo está entre las mallas + 1.5 pulg y - 4 pulg para una normal operación.

El análisis químico del aglomerado actual, tiene el siguiente resultado promedio, Tabla 2:

Tabla 2. Análisis químico del aglomerado

| | | | | | | |
|------|-------|---------|---------|---------|----------------------------------|----------------------------------|
| % Cu | % Pb | Ag gr/t | Au gr/t | % As | % Sb | % Fe |
| 2.14 | 42.98 | 1564.60 | 0.84 | 1.01 | 0.74 | 11.44 |
| % S | % Bi | % Zn | % CaO | % Si O2 | % Al ₂ O ₃ | % Fe ₃ O ₄ |
| 2.01 | 0.40 | 5.54 | 8.69 | 7.72 | 0.51 | 1.40 |

1.1.2.3 Fundición de Plomo

Hornos de fusión tipo manga, uno de ellos con toberas automatizadas de inyección de aire enriquecido con oxígeno, reciben la mezcla de *sinter* producido por aglomeración y el coque metalúrgico de la planta respectiva, que proporciona la energía necesaria para fundir los materiales y producir en forma continua el plomo de obra y la escoria.

El plomo producido es transferido a la etapa de eliminación de cobre, denominada decoperizado, realizada en ollas, para ser posteriormente moldeado en una tornamesa en forma de ánodos y transportado por medio de ferrocarril a la Refinería de Plomo de Huaymanta.

La escoria producida es granulada usando chorros de agua, filtrada y enviada al depósito de Huanchán.

Un sistema de ductos y Cottrell Central captan los polvos de las emisiones gaseosas producidas por los hornos, asegurando una operación que esté de acuerdo a los estándares de control ambiental.

Principales reacciones

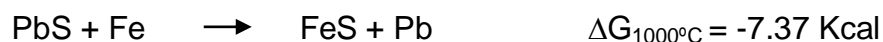
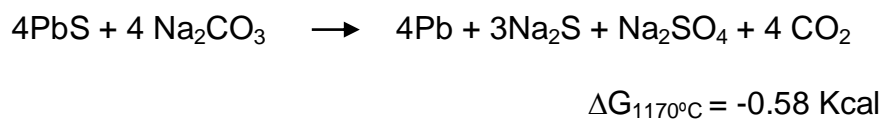
Fusión reducción



(Bouduard)



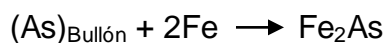
Mata Sódica



Estas reacciones proceden sólo bajo fuertes condiciones reductoras.

Speiss

La formación de desarzenizado da lugar a la formación del speiss que es una fase altamente estable.



Debido a que el hierro posee mayor afinidad por el azufre que por el arsénico, esta reacción procederá hasta que todo el azufre haya sido asociado en la mata sódica.

1.1.2.4 Refinería de Plomo

El plomo decoperizado es refinado electrolíticamente en la Refinería de Plomo de Huaymanta en un baño de ácido flúor-sílico para producir Plomo para la venta de 99.99% de pureza, mientras que los contenidos metálicos de plata presentes son recuperados en forma de lodos y retornados hacia la fundición de La Oroya para ser tratados en la Planta de Residuos Anódicos.

El mercado de plomo refinado de DOE RUN PERU, constituye un 40% en industria nacional y el restante está cubriendo demanda de mercado externo, siendo la capacidad de la refinería de 115 300 TM/anuales.

1.1.3 Descripción del circuito de zinc

1.1.3.1 Tostación

Los concentrados de zinc recepcionados en La Oroya son mezclados, de esta mezcla el 60% es perdigonado y alimentado a los FBR y el restante 40% pasa, sin perdigonación, al TLR.

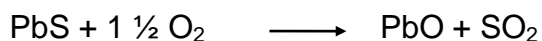
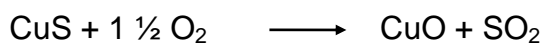
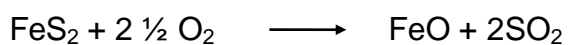
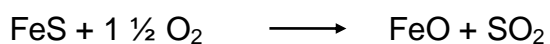
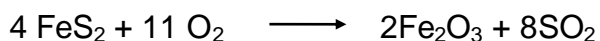
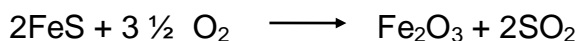
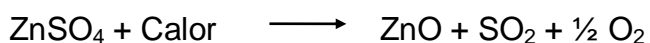
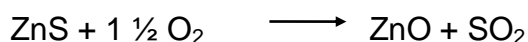
Dos tipos de Tostadores: de cama fluida (FBR) y de cama turbulenta (TLR) eliminan gran parte del azufre de los concentrados como SO_2 y proporcionan un óxido de zinc (llamado calcina) que es tratado en la etapa de lixiviación o disolución.

La tostación transforma los sulfuros de Zinc en óxidos de Zn los cuales son fácilmente solubles en las operaciones subsiguientes de lixiviación, generándose durante la tostación gas SO_2 para la producción de ácido sulfúrico de 98.5%. La alimentación a los Tostadores de Cama Fluida debe ser en forma de perdigones duros. El concentrado es mezclado en una mezcladora de paletas con la adición de solución de sulfato de zinc, ácido sulfúrico y polvos oxidados de Zinc de los ciclones y del Cottrell Central reaccionando el óxido de Zinc de estos últimos productos con el ácido sulfúrico para formar sulfato de zinc, el cual actúa como agente aglomerante. La mezcla es perdigonada en un perdigonador cilíndrico.

Los perdigones son secados en un horno rotatorio, clasificados por medio de una zaranda para separar los finos que son regresados al mezclador y los gruesos son transportados a las tolvas de alimentación de los tostadores de cama fluida por medio de transportadores de baldes. Los perdigones son alimentados por medio de una compuerta situada a un lado del horno. La temperatura de 980° C se mantiene en cámara de combustión controlando la velocidad de alimentación y el exceso de aire usado. Las reacciones en el tostador son exotérmicas no siendo necesaria la adición de calor externo.

La calcina es enfriada en un sistema de transporte de eslabones previstos de chaquetas de enfriamiento con agua y luego bombeada neumáticamente a la tolva de almacenamiento.

Principales reacciones



1.1.3.2 Lixiviación

El objetivo principal del proceso de lixiviación, llevado a cabo en tanques agitadores, es disolver el zinc presente en la calcina con electrolito gastado (spent) proveniente de la casa de celdas para obtener un filtrado de dos productos: una solución de sulfato de zinc para purificarlo y un residuo del cual una parte es tratada en la Planta de Zileret para recuperar el zinc remanente e indio, y la otra restante se almacena en Huanchán como ferritas.

El proceso de lixiviación se lleva a cabo en tanques agitadores donde se carga el electrolito gastado, calcina fina y el requerido ácido sulfúrico concentrado. El hierro presente se oxida con bióxido de manganeso para precipitar como hidróxido de fierro junto con el cual coprecipitan también otras impurezas, tales como el arsénico y antimonio, etc. permaneciendo insoluble las ferritas de zinc. La pulpa obtenida pasa a través de un hidrociclón para separar las partículas finas (que pasan a la unidad de separación de sólidos), de las partículas gruesas (arenillas) que serán retratadas en una nueva lixiviación.

La planta de separación de sólidos está constituida por 4 espesadores de los cuales 3 están en operación y conforman una batería de sedimentación y lavado en contracorriente (CCD); aquí se separaran

inicialmente en un clarificador la solución (over flow) que es la solución impura y el residuo (under flow) que será lavado en los sedimentadores lavadores 1 y 2. De la última etapa de lavado, el residuo es enviado hacia los filtros al vacío EIMCO, en donde se realiza la última etapa de lavado para asegurar la máxima extracción del sulfato de zinc. El residuo obtenido en forma de queque es repulpado nuevamente y enviado a la planta de flotación; en esta planta se hace una nueva separación en una batería de pequeños hidrociclones; las partículas finas pasan a la Unidad de Residuos para ser sedimentados (50 TM/día) y ser enviado a la Planta de Tratamiento de residuos lixiviados y el resto al depósito de Huanchán. Las partículas gruesas pasan a las celdas de flotación en donde se obtiene el concentrado zinc-plata que será retratado en el circuito especial; posteriormente, el relave es enviado directamente al depósito de Huanchán.

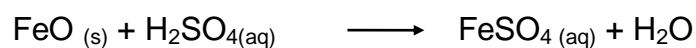
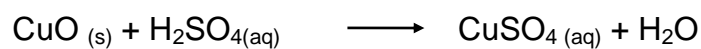
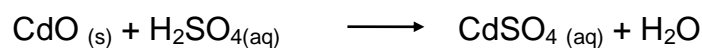
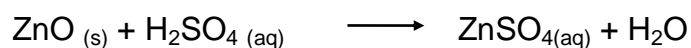
La solución impura de sulfato de zinc pasa a unos tanques de almacenamiento de donde se bombea a la unidad de purificación. En esta unidad las impurezas tales como el cobre, cadmio y pequeñas cantidades de arsénico y antimonio son precipitados usando polvo de zinc. La solución tratada con polvo de zinc es filtrada en filtros prensa tipo Shriver, enviándose el queque obtenido a la planta de cadmio para su tratamiento posterior. La solución pura es almacenada en

tanques de confrontación (check) de donde es alimentado a la casa de tanques de acuerdo a las necesidades de operación.

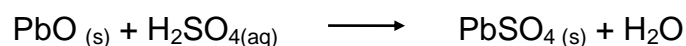
El polvo de zinc requerido en la unidad de purificación es producido por destilación en retortas pequeñas ubicadas en la unidad de polvo de zinc. En un horno Ajax Northrup se cargan cátodos de zinc o barras de zinc para ser fundidos, el producto obtenido se transfiere a las retortas en donde el zinc se vaporiza y condensa en una cámara contigua. El producto que se obtiene se zarandea a malla - 200 para su empleo en la unidad de purificación. El exceso de producción se vende en el mercado nacional o en el extranjero.

Principales reacciones

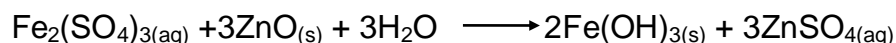
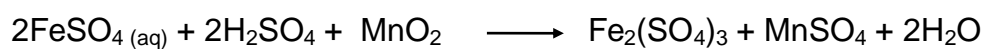
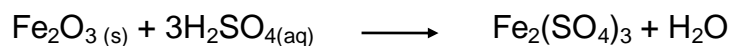
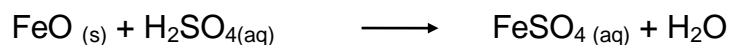
Soluciones



Precipitados



Reacciones de Eliminación de Impurezas



1.1.3.3 Electrodeposición de Zinc – Casa de Celdas

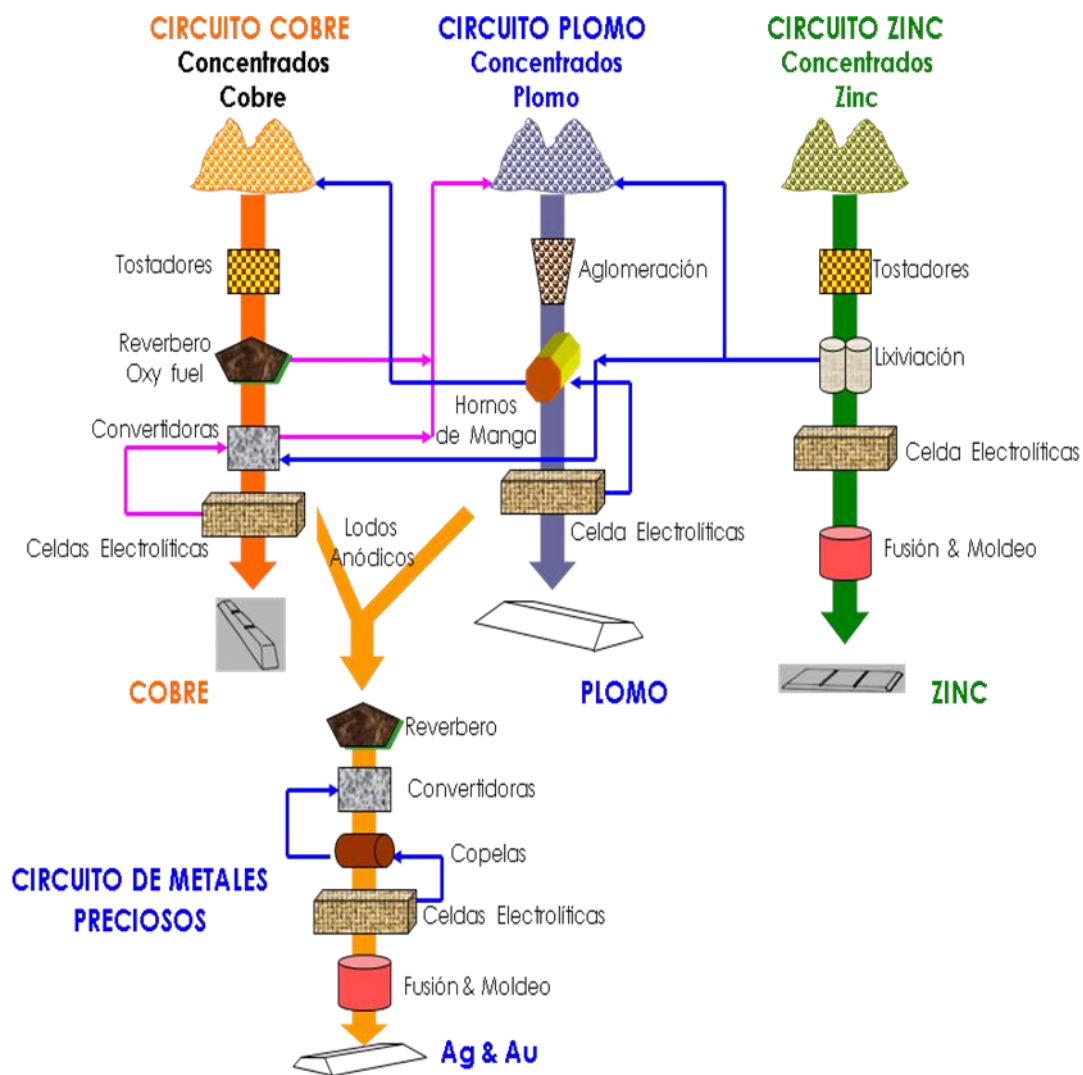
Luego de un ciclo de deposición de 16 horas, en 19 *blocks*, con ánodos de plomo en forma de rejilla y cátodos de aluminio donde se deposita el zinc, éste es deslaminado y enviado al área de fusión.

La electrólisis de la solución de sulfato de zinc ocurre entre cátodos de aluminio y ánodos de plomo-plata. Los ánodos son en forma de rejilla para permitir una mejor distribución de la corriente eléctrica. Los ánodos de plomo moldeados en la planta contienen 0.75% de plata para reducir la solubilidad del plomo durante la electrólisis. Los cátodos son planchas de aluminio de 3/16 (0.48 cm) remachado en su parte superior a barras de cobre con las que se suspenden en las celdas y a la vez son los conductores del circuito. Para facilitar el delaminado cada cátodo tiene dos filetes de polipropileno laterales removibles.

Luego de un ciclo de deposición de 16 horas los cátodos son extraídos de las celdas y el zinc es delaminado y enviado para su fusión. La fusión se efectúa en un horno de inducción Ajax Magnathermic de baja frecuencia. El zinc líquido se transfiere por medio de una bomba de grafito a unos moldes elefante o a una máquina moldeadora automática Morward la cual moldea barras de 24 kg. Para reducir la oxidación del zinc durante la fusión del cátodo se usa cloruro de amonio el cual junto con los óxidos formados (dross) son retirados de la superficie del baño y tratado en la Planta de Tratamiento de escorias en donde se clasifican las escarchas de la escoria propiamente dicha: La escoria es molida en un molino de barras con lo que se consigue separar el zinc metálico (granallas) de la escoria fina la que es recuperada en filtros de bolsas y se envía a la Planta de Tostación para su dosificación con los concentrados de zinc.

En un horno de inducción se funden las láminas de zinc, que por medio de una bomba de grafito se transfiere a la máquina moldeadora, que da forma a bloques de 24 kg de zinc refinado, listo para la venta. DOE RUN PERU satisface con un 40% de su producción de zinc refinado al mercado nacional y un 60% se destina a exportación, siendo su capacidad de planta de 75 200 TM/anuales.

1.1.4 Diagrama de flujo de DOE RUN PERU



CAPITULO II

2.1. DESARROLLO DE LA COMPETENCIA PROFESIONAL

2.1.1 Tratamiento piro-metalúrgico de polvos de fundición para drenaje de cadmio

2.1.1.1 Introducción

El Complejo Metalúrgico de La Oroya cuenta con cuatro circuitos principales (Cobre, Plomo, Zinc y Metales Preciosos), donde se producen 11 metales y 9 subproductos mediante el tratamiento de concentrados polimetálicos de Cu, Pb y Zn a través de procesos piro, hidro y electrometalúrgico, en cuyas etapas intermedias se producen materiales recirculantes, polvos de fundición, gases, escorias entre otros; por lo que es importante conocer el comportamiento y distribución de los metales secundarios e impurezas a fin de controlar su recuperación y/o drenaje, para evitar riesgos ambientales o acumulación de inventarios.

La obtención de plomo refinado consta de 3 etapas fundamentales: Sínterización, Fusión Reductora y Electrorefinación. El proceso se inicia con la mezcla de concentrados, fundentes y materiales

recirculantes que conforman los lechos de fusión, que son oxidados para eliminar el azufre y formar un producto denominado sínter, el cual es fundido y reducido en los hornos de manga para obtener plomo de obra y escorias, además de los polvos de proceso que son evaluados en el presente trabajo. Finalmente, se obtiene plomo bullón luego de drosar las impurezas, el mismo que es moldeado en forma de ánodos que son enviados a la Refinería de Huaymanta para la obtención de un plomo con 99.997% de pureza.

Los polvos del proceso de fusión reductora del sínter denominados LBFF por sus siglas en inglés (Lead Blast Furnace Fume), contienen aproximadamente 55% de Plomo y 9% de Cadmio, por lo que eran tratados por un proceso hidrometalúrgico para la recuperación de cadmio en forma de esponja y el plomo en forma de lodo, el cual era recirculado a los lechos de fusión de plomo perjudicando la energía de las camas, así como generando altos inventarios de este material.

El problema de drenaje de cadmio en el Complejo vía hidrometalúrgica se vio afectado por el reemplazo de un precipitador electrostático (recuperación de los polvos de hornos de plomo) por un baghouse, ya que este último tiene un sistema aislado, que no permite la oxidación del cadmio contenido en el polvo y gases del horno; por lo tanto, la extracción en el proceso de lixiviación en medio ácido se vio drásticamente reducida desde niveles de 60 - 70%

Cd hasta 1 - 10 % Cd, por lo que el inventario de esta impureza en el Complejo Metalúrgico se incremento hasta niveles de 45 t.

Por esta razón, surgió la necesidad de evaluar nuevas alternativas para el drenaje de cadmio, tal como el tratamiento de los polvos LBFF por un proceso de fusión reductora con volatilización selectiva del cadmio, que permita su drenaje en forma de fume, estableciendo un equilibrio entre los ingresos, salidas e inventarios de este elemento.

2.1.1.2 Objetivos

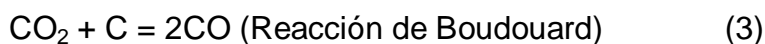
- Recuperar el cadmio en forma de fume y consecuentemente garantizar en las emisiones un contenido de cadmio dentro de los niveles establecidos en los ECAS, reduciendo así el riesgo de impacto a la salud mediante el drenaje de cadmio del Complejo Metalúrgico de La Oroya en forma de fume.
- Garantizar la adecuación de Doe Run Perú al estándar nacional de calidad ambiental de aire con respecto al cadmio.

2.1.1.3 Fundamento teórico

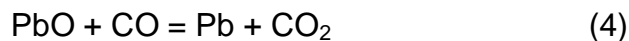
El proceso de fusión-reducción se basa en la separación selectiva de los elementos contenidos en el polvo de fundición producido en los Hornos de Plomo mediante la formación de las siguientes fases:

Plomo bullón

Obtenido mediante la reducción del óxido y sulfato de plomo con coque.



El CO producido comienza a reaccionar de la siguiente forma:



Escoria

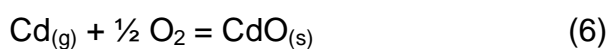
Formada por la disociación del carbonato de sodio, tal como se aprecia en la Eq. 5, en la cual se asocia el azufre, así como otras impurezas.



Fume

El desplazamiento del cadmio se debe principalmente a su alta volatilidad basada en su bajo punto de fusión (321 °C) y ebullición

(765 °C). El cadmio esfumado, reacciona con el oxígeno del sistema generando su oxidación, alcanzando concentraciones por encima del 30% con menores contenidos de plomo y arsénico.



2.1.1.4 Fundamento tecnológico

Debido a la flexibilidad del Horno Corto Rotatorio (SRF por sus siglas en inglés) en la fusión de un amplio rango de materiales bajo condiciones oxidantes o reductoras, este reactor ha conseguido amplia aceptación en la industria del plomo secundario a nivel mundial. Este horno puede ser empleado para procesar materiales complejos tales como reciclaje de baterías, sulfato de plomo de baterías, drosses de refinación, precipitados de tratamiento de efluentes así como polvos metalúrgicos.

El SRF tiene también varias aplicaciones en la industria primaria del plomo, no como unidad primaria de fusión, sino como unidad de recuperación de valores metálicos a partir de productos intermedios, o como una unidad de separación pirometalúrgica de recirculantes a fin de asegurar el drenaje de elementos volátiles tales como cadmio y arsénico de los circuitos de fundición.

Al comparar el horno de Reverbero convencional con el SRF, este último presenta varias ventajas, las cuales pueden ser descritas como un proceso de reforzamiento de factores, que se alcanzan gracias a la rotación del horno, que expone continuamente las superficies frescas y realiza una buena mezcla la carga, conllevando a:

Incremento de la velocidad de transferencia de calor: El calentamiento uniforme de la carga incrementa la velocidad de fusión y previene altas temperaturas superficiales así como la volatilización del plomo, y otros elementos volátiles. Pueden emplearse quemadores de oxi-fuel en el procesamiento de materiales de plomo sin temor a una excesiva volatilización.

Incremento del contacto interfacial: Favorece el contacto entre la carga y los reactivos, regula amplias diferencias de densidad, favoreciendo el desplazamiento y cinética de las reacciones.

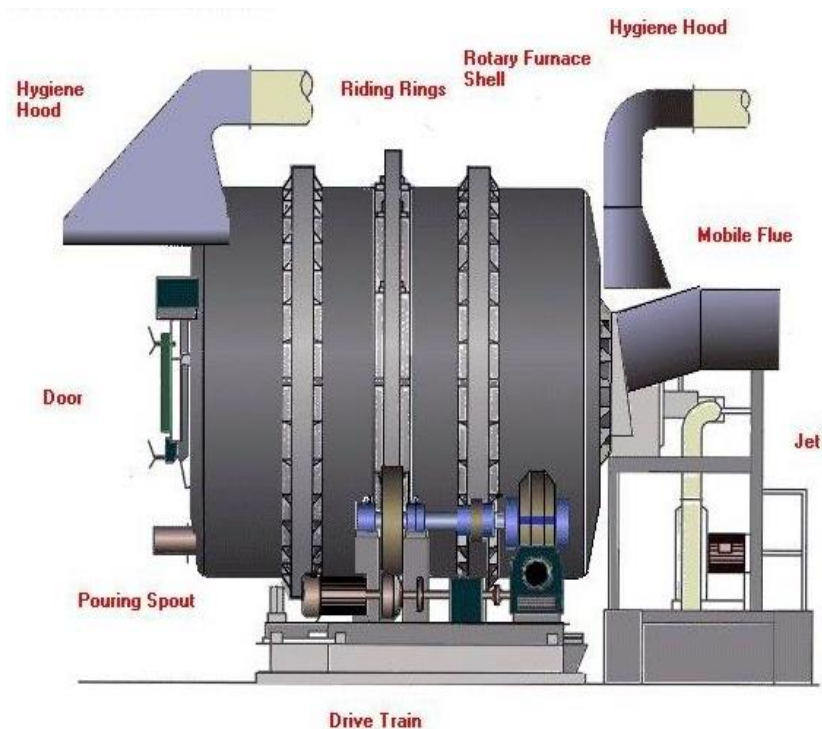


Figura 1. Horno Corto Rotatorio (SRF)

2.1.1.5 Desarrollo experimental

A fin de determinar los parámetros y condiciones óptimas para el esfumado selectivo del cadmio contenido en los polvos de hornos de plomo, se desarrollaron pruebas experimentales a nivel de laboratorio e industrial.

Las pruebas de laboratorio se efectuaron en un horno de crisol a gas propano, donde se evaluó el efecto de la adición de antracita y carbonato de sodio sobre la recuperación del plomo en el metal y cadmio en el fume, obteniendo los mejores resultados con el empleo

de 5 y 18% de antracita y carbonato de sodio respectivamente tal como se muestra en los Gráficos 1 y 2, empleando una temperatura de 1100 °C y 2 horas de proceso.

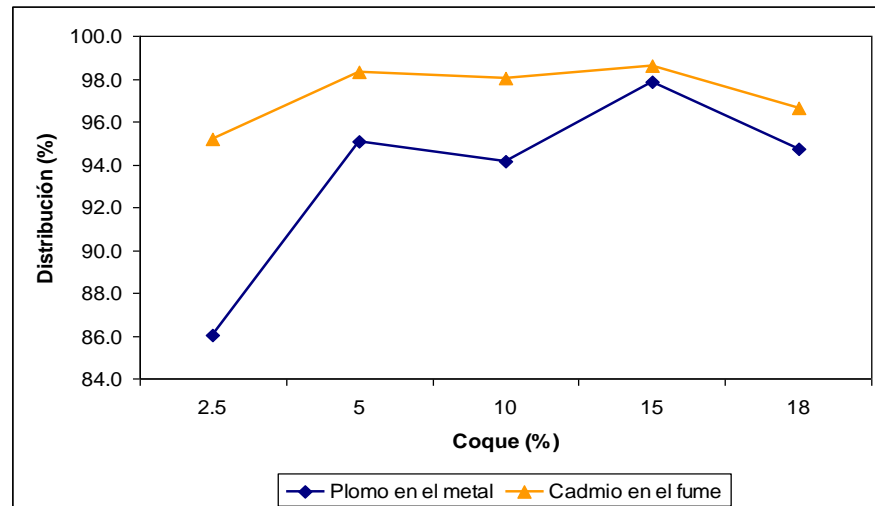


Gráfico 1. Efecto de la antracita sobre la recuperación de plomo y cadmio.

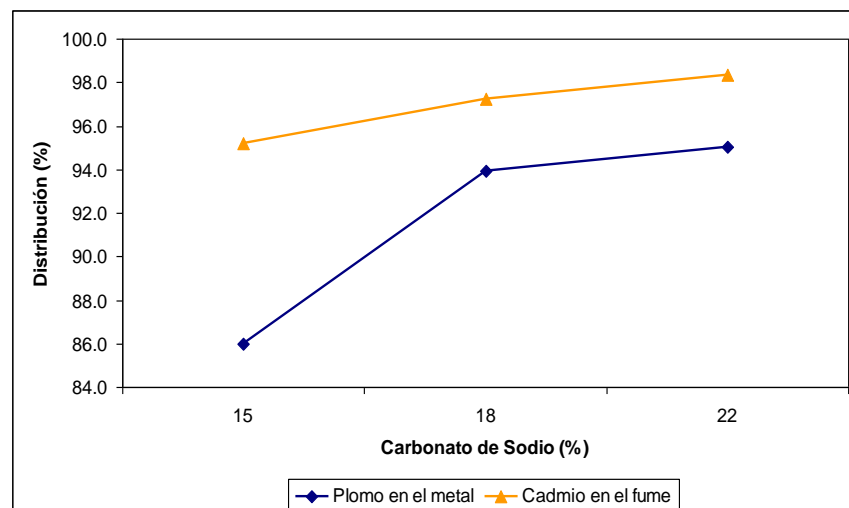


Gráfico 2. Efecto del carbonato de sodio sobre la recuperación de plomo y cadmio.

Con estas condiciones obtenidas a nivel de laboratorio se escalaron pruebas a nivel industrial en el horno SRF, procesando 125 t de polvos de hornos de plomo en 25 batchs, alimentados junto con los reactivos a 1 150 °C.

La rotación del horno durante el carguío de polvo, carbonato y coque fino se mantuvo en 0.2 rpm para reducir las pérdidas por arrastre de los materiales indicados, mientras que durante el proceso la rotación se incrementó a 0.5 rpm.

La temperatura del proceso se midió directamente dentro del horno mediante el empleo de una termocupla y un pirómetro óptico. La rotación del horno fue continua hasta finalizar el esfumado del cadmio, estimado preliminarmente por el color amarillento de los gases de proceso.

Al término del proceso, la carga fundida se coló en tazas de 2.0 t de capacidad. El desmoldaje se realizó luego de solidificar el material a fin de favorecer la segregación de metal y escoria. Los productos obtenidos fueron transferidos y/o dispuestos de la siguiente manera:

- *Plomo bullón*: hacia la Planta de espumas, para la remoción de talio y posterior adición a la línea principal de plomo.

- *Escoria Sódica*: hacia las camas de plomo, para recuperar el plomo remanente y desechar la escoria.
- *Fume*: hacia depósitos de residuos industriales por su alto contenido de cadmio.

2.1.1.6 Resultados experimentales

Durante las pruebas industriales se procesaron 25 batches equivalentes al tratamiento de 125 t de polvos de hornos de plomo. Los parámetros óptimos del proceso se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros Óptimos del procesamiento del Polvo de Hornos de Plomo

| PARAMETRO | VALOR |
|--------------------|------------------|
| Carbonato de Sodio | 18 % wt |
| Antracita | 10 % wt |
| Temperatura | 1 050 – 1 100 °C |
| Tiempo | 7.5 horas |

Tal como se aprecia en la Tabla 3, los parámetros óptimos del proceso obtenidos en las pruebas a nivel industrial, fueron: 18% de carbonato de sodio, 10% de antracita, 1 050 – 1 100 °C de temperatura y 7.5 horas de tiempo de proceso. También se evaluó la rotación, tiraje del horno y método de carguío del material, tratando bajo estas condiciones 85 t de polvo.

En la Tabla 4, se presenta el balance de materia resumido de las pruebas a nivel industrial.

Tabla 4. Balance de materia de las pruebas industriales con el Polvo de Hornos de Plomo – Planta SRF

| Ingreso | | Peso | Cd | Pb | Zn |
|--------------|---|------|------|------|------|
| Polvo | % | | 8.9 | 54.9 | 11.4 |
| | t | 85 | 7.5 | 46.7 | 9.7 |
| Salida | | | Cd | Pb | Zn |
| Metal | % | | 0.4 | 91.3 | 0.1 |
| | t | 38.2 | 0.1 | 34.9 | 0.0 |
| Escoria | % | | 0.8 | 4.8 | 21.8 |
| | t | 40.3 | 0.3 | 1.9 | 8.8 |
| Fume | % | | 37.8 | 17.2 | 10.9 |
| | t | 15.2 | 5.8 | 2.6 | 1.7 |
| Distribución | | | Cd | Pb | Zn |
| Metal | | | 2 | 75 | 0 |
| Escoria | | | 5 | 4 | 91 |
| Fume | | | 76 | 6 | 17 |
| TOTAL | | | 83 | 84 | 108 |

De acuerdo a la Tabla 4, el polvo tratado presentó una concentración inicial de cadmio de 8.9%, 54.9% de plomo y 11.4 % de zinc.

En cuanto a los productos, se puede mencionar que el plomo bullón obtenido (38.2 t) alcanzó una concentración de 91.3% Pb, con 75% de recuperación en esta fase, el mismo que fue transferido a la línea principal de plomo.



Figura 2. Botones de Plomo Bullón – Planta SRF

En el fume (15.2 t) se obtuvo una concentración de 37.8% de Cd con 76% de recuperación, por lo que fue drenado del Complejo. La baja concentración de plomo en el fume (17% Pb), se logró mediante el control de la temperatura, tiraje y rotación del SRF, cuyas condiciones operativas se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Condiciones Operativas Optimas del SRF Procesamiento del Polvo de Hornos de Plomo

| CONDICIONES | VALOR |
|---------------------|----------------|
| Polvo | 5 000 kg/batch |
| Flujo de petróleo | 60 gl/hora |
| Rotación del Horno | 0.2 r.p.m |
| Tiraje del Horno | - 0.01 " H2O |
| Presión diferencial | < 4.5 " H2O |
| Adiciones por batch | 1 |



Figura 3. Fume de Cadmio – Planta SRF

2.1.2 Fusión de lodos anódicos de Pb y Cu

2.1.2.1 Introducción

Los objetivos propuestos fueron efectuar pruebas de fusión de lodos anódicos con el propósito de determinar la distribución de impurezas en las corrientes de entrada y salida del equipo de fusión, caracterizar los gases y material particulado generados durante el proceso, cuantificar los insumos principales y efectuar balances de masa y energía en las etapas de fusión y refinado.

Las pruebas se realizaron en la Planta de Residuos Anódicos y se utilizó un horno Top Blown Rotary Converter (TBRC) de 10 litros de

capacidad, marca Tolltreck que utilizó LPG y oxígeno industrial como combustible.

Los criterios de diseño para la fusión de lodos anódicos en el horno TBRC, se estableció a partir de antecedentes técnicos que privilegiaron en primer término mantener la razón de fusión de lodos utilizadas en la actualidad (Pb:Cu = 5:1) optimizar la capacidad de fusión, obtener una alta concentración de antimonio y bismuto en las escorias, reducir las pérdidas de plata por atrapamiento o arrastre al retirar las escorias de proceso y aumentar la recuperación de plata en el metal doré.

La ventaja principal del horno de fusión TBRC es que por su diseño, ofrece una excelente transferencia térmica en condiciones altamente oxidantes. El oxígeno necesario para el refinado del metal doré es aportado por una sonda metalúrgica y por la combustión oxidante del LPG, lo que sumado a la agitación del baño fundido debido a la rotación en 360° del crisol de fusión, hacen que aumente la cinética de oxidación, al renovar permanentemente la superficie de contacto entre el metal líquido y el oxígeno. Por otra parte, la operación del horno es batch por lo que no se tienen que mantener inventarios metalúrgicos de metal doré.

2.1.2.2 Marco teórico

Según la calidad química que presenta el lodo anódico a tratar, se puede predefinir el tratamiento a que debe ser sometido este producto para la recuperación de los metales preciosos involucrados, gracias al respaldo de la información teórica existente.

En relación a lo anterior, los fundamentos teóricos que sustentan y se utilizan para la realización de las pruebas son los siguientes:

Diagrama de Ellingham

En el diagrama de Ellingham de la Figura 4, se encuentran graficadas las curvas que relacionan la energía libre estándar en función de la temperatura para la cual el óxido y su elemento se encuentran en equilibrio. Basados en este diagrama se predice con bastante exactitud el orden en que se oxidarán las impurezas contenidas en los lodos anódicos y si lo harán vía escorificación y/o volatilización.

Este diagrama nos indica si termodinámicamente es posible oxidar una impureza, pero no da información respecto al tiempo en que esto ocurrirá. Del tiempo involucrado en la reacción se encarga la cinética.

Los óxidos más estables se encuentran en la parte inferior del diagrama, mientras que los elementos más estables se encuentran en la parte superior. Así por ejemplo, el primer elemento en oxidarse es el antimonio ya que su óxido es más estable y se encuentra en la parte inferior del diagrama, por el contrario en la parte superior se encuentra el oro el cual es un metal noble que no se oxidará.

La excepción al diagrama de estabilidad de los óxidos, lo constituye el cobre por cuanto se debiera oxidar y eliminar antes que el selenio y telurio, pero lo hace al final del proceso de refino siendo la última impureza en escorificarse. Esto podría atribuirse a los coeficientes de actividad en el metal o a la mayor afinidad de los fundentes por los óxidos de selenio y telurio.

Adicionalmente se puede ver que los óxidos de selenio y arsénico volatilizan a temperaturas más bajas a las empleadas en la práctica operacional, es decir, se predice una mayor eliminación a través de la fase gaseosa; mientras que los óxidos de antimonio, bismuto, telurio y cobre funden a temperaturas más altas por lo que su eliminación es por escorificación.

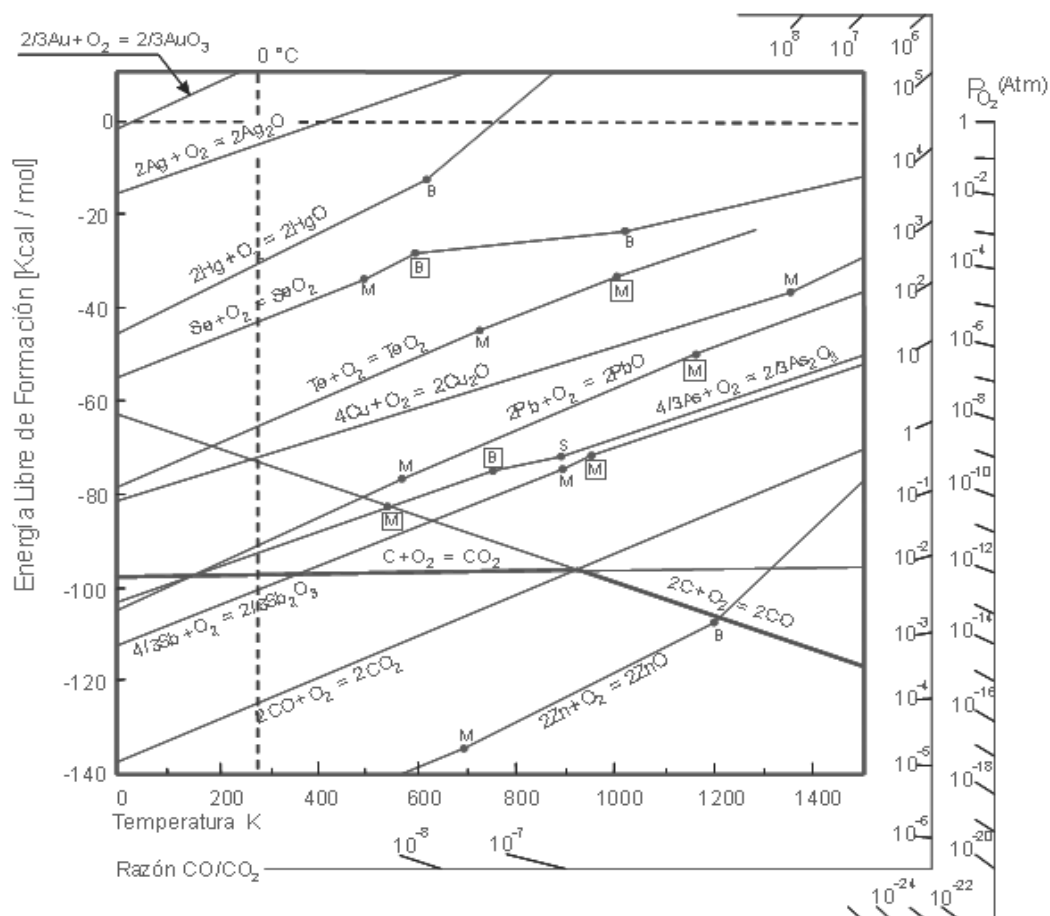


Figura 4. Diagrama de Ellingham para Fusión y Refino de Lodos Anódicos.

Se deduce también del diagrama que las pérdidas de plata y oro en la escoria no son por oxidación sino que por arrastre y/o atrapamiento en la escoria.

En el análisis termodinámico de estabilidad de los óxidos se debe tener presente que el diagrama de Ellingham fue construido para un óxido en equilibrio con su elemento, y lo que en la práctica ocurre en la fusión de lodos anódicos, es un fundido polimetálico con múltiples componentes compitiendo por el oxígeno disponible.

Una de las reacciones más importantes para la remoción de impurezas vía oxidación es la reacción de disolución de oxígeno gaseoso en el metal fundido:



Por lo tanto la oxidación de las impurezas quedaría representada por la siguiente ecuación:



Entonces, aún cuando en el horno TBRC se dan todas las condiciones oxidantes, la reacción de eliminación de impurezas está limitada por la velocidad de disolución de oxígeno gaseoso en el metal fundido. No existe reacción de remoción en la superficie líquida en contacto con el oxígeno gaseoso, la reacción ocurre en el seno del líquido entre oxígeno disuelto e impureza fundida.




Fundentes

El concepto de mayor utilidad para describir la eficiencia química de un fundente es la basicidad de sus óxidos constituyentes (Na_2O) en relación a la de los óxidos de las impurezas que se desean oxidar a la escoria.

Los óxidos básicos son aquellos que proporcionan iones oxígeno que tienden a romper las redes cristalinas de los óxidos ácidos. Esta

característica se debe a la menor energía metal-oxígeno. Una escala relativa de la fuerza de enlace metal-oxígeno es:

Tabla 6. Escala relativa de la fuerza de enlace Metal-Oxígeno.

| FUERZA DECRECIENTE DEL ENLACE METAL - OXIGENO | | | | | | | | | | |
|--|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---|-----|-----|-----|-------------------|-------------------|
|  | | | | | | | | | | |
| P ₂ O ₅ | SiO ₂ | As ₂ O ₃ | Sb ₂ O ₃ | Bi ₂ O ₃ | MgO | FeO | PbO | CaO | Cu ₂ O | Na ₂ O |
|  | | | | |  | | | | | |
| ACIDEZ CRECIENTE | | | | | BASICIDAD CRECIENTE | | | | | |

Los óxidos ubicados a la derecha de la Tabla 6 reaccionarán como una base con respecto a los óxidos ubicados al lado izquierdo.

La adición de fundentes se realiza entre otros para facilitar la fusión y formar una escoria que tenga las siguientes características:

- Bajo punto de fusión
- Baja densidad
- Alta fluidez
- Alta solubilidad de las impurezas
- Insolubilidad de los metales preciosos
- Bajo desgaste refractario
- Fácil de romper para volver a ser tratada

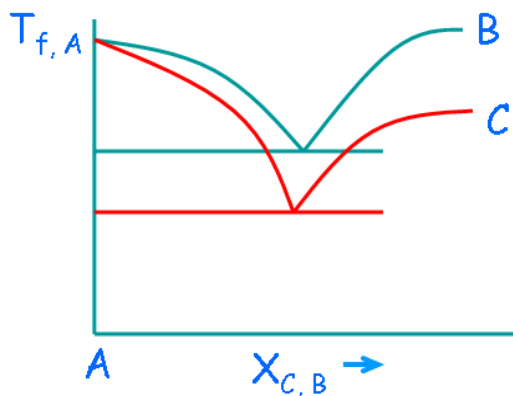


Figura 5. Efecto del fundente en el Punto de fusión de la escoria (línea roja).

Metal Doré

El Metal Doré es una aleación de Ag-Au en proporciones variables, cuyo diagrama de fases se muestra en la Figura 6. En este diagrama se puede observar una completa solubilidad en las fases sólidas y líquidas, con una pequeña región de coexistencia entre estas fases. El metal doré siempre tendrá un punto de fusión cercano al de la plata ya que es su componente mayoritario al finalizar el refinado.

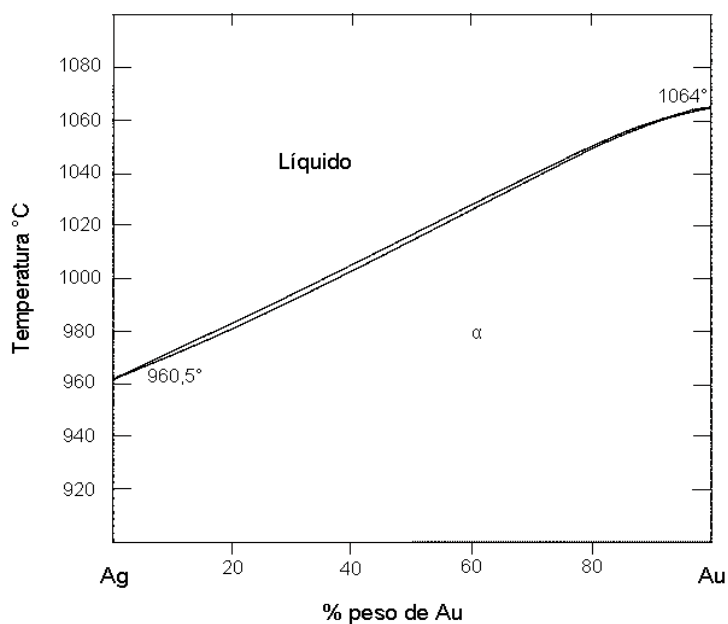


Figura 6. Diagrama binario Ag-Au.

Inmiscibilidad Metal Doré y Escoria

El metal doré es inmiscible en la escoria y la separación entre ellas se debe a la diferencia de densidades. La escoria por tener una densidad más baja, se mantiene en la superficie del metal fundido, mientras que las gotas de metal doré atrapadas en la escoria fundida tienden a desplazarse hacia abajo atravesando la capa de escoria para incorporarse al metal líquido.

Las pérdidas de metal doré se debe a una deficiente separación de las fases, ya sea por falta de fluidez en la escoria, baja temperatura de escorificación, o bien por falta de tiempo de sedimentación de las

gotas de metal doré retenidas en la escoria líquida como consecuencia de la rotación del horno.

Algunos datos de interés son los siguientes:

- Densidad del Oro: 19.3 g/cm³
- Densidad de la Plata: 10.5 g/cm³
- Densidad del Metal Doré: 10.8 a 11 dependiendo del contenido de oro.
- Densidad de la Escoria: 1.6 a 2.0 g/cm³

2.1.2.3 Resultados

Las pruebas contemplaron la fusión de lodos de plomo y cobre, seguidas de un refinado oxidante selectivo que permitió obtener escorias de antimonio, bismuto y una escoria final de selenio, telurio y cobre, antes de la obtención de Metal Doré. Paralelamente al muestreo de las corrientes sólidas y líquidas propias del proceso, se efectuaron muestreos isocinéticos para cuantificar el caudal de gases y el material particulado evacuado en cada una de las etapas descritas anteriormente.

Criterios de diseño de pruebas

Los criterios técnicos de planificación de las pruebas, contemplaron fundir en una primera etapa lodo de plomo, que por sus contenidos de antimonio y bismuto, entre 31% y 26% respectivamente, permitían obtener escorias más concentradas en estos elementos. Posteriormente, se adicionó en la etapa de remoción de bismuto lodo de cobre con un contenido de plata del orden del 38%, lo que permitiría una mejor recuperación de plata al reducir las pérdidas de metal doré por arrastre y/o atrapamiento en las etapas de escorificación anteriores. Un diagrama simplificado del proceso se presenta en la Figura 7.

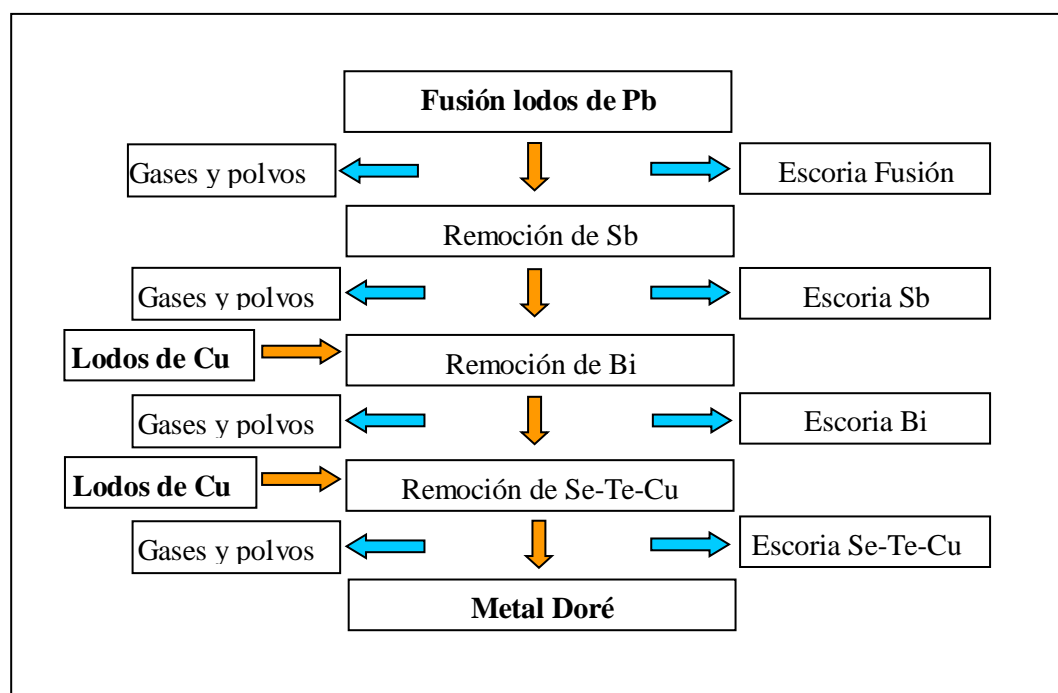


Figura 7. Diagrama simplificado de procesos de fusión de lodos anódicos en horno TBRC.

En las pruebas se utilizó lodos secos de plomo y cobre en razón aproximada 5:1, ceniza de soda y bórax como fundentes, mezcla propano-butano-oxígeno como combustible e incorporación adicional de oxígeno industrial para el refinado con sonda metalúrgica.

En la etapa de fusión de lodos, el quemador fue regulado con un 10% en exceso de oxígeno, de tal forma de trabajar cercano a la razón estequiométrica y así obtener la mayor temperatura de llama. Una vez fundida la carga el quemador operó en condiciones oxidantes y se activó el ingreso de oxígeno a través de la sonda metalúrgica.

La adición de fundentes durante la fusión y refinado de lodos anódicos, tienen al menos tres aplicaciones. En primer lugar al ser compuestos congruentes de bajo punto de fusión aportan su calor latente al sistema cuando se funden. Segundo, otorgan las condiciones de basicidad a la escoria para facilitar el acomplejamiento de los óxidos ácidos y tercero dan fluidez a las escorias reduciendo las pérdidas de plata por arrastre al facilitar la separación de fases escoria y metal.

Basados en estos antecedentes, en la Prueba 2 se adicionó ceniza de soda en cantidad igual a la estequiométrica para acomplejar los óxidos de arsénico y antimonio. Esta práctica produjo efectos negativos en el proceso por cuanto el exceso de fundente ocasionó un desgaste prematuro del refractario del horno, aumentó la cantidad

de escoria y el tiempo de fusión. Posteriormente, se adicionaron cantidades menores de fundentes, en concentraciones entre 3% y 4% de la carga con buenos resultados operacionales.

Tabla 7. Programa de ejecución de pruebas de fusión de lodos anódicos en horno TBRC.

| Pruebas N° | Carga total kg | Carguío de lodos a fundir Lodo Pb (Pb) - lodo Cu (Cu) kg | Adición de fundentes Ceniza (C) Bórax (B) kg |
|------------|--|---|--|
| 2 | Lodo Pb = 83.2 Lodo Cu = 17.0 Fundentes= 53.3 Total =153.5 | Fusión = 83.2 (Pb) Remoción Bi = 17.0 (Cu) | Fusión = 16.8 (C) Remoción Sb= 24.0 (C) Remoción Bi = 8.5 (B) Remoc Se, Te y Cu = 4.0 (C) |
| 4 | Lodo Pb = 90.0 Lodo Cu = 18.0 Fundentes = 9.0 Total=117.0 | Fusión = 90.0 (Pb) Remoción Bi = 18.0 (Cu) | Fusión = 3.6 (C) Remoción Sb= 1.8 (C) Remoción Bi = 0.6 (B) Remoc Se, Te y Cu = 3.0 (C) |
| 6 | Lodo Pb = 90.0 Lodo Cu = 18.0 Fundentes= 8.0 Total=116.0 | Fusión = 90.0 (Pb) Remoc. Se-Te-Cu = 18.0 (Cu) | Fusión = 3.6 (C) Remoción Sb= 1.8 (C) Remoc Se, Te y Cu = 0.6 (B) Remoc Se, Te y Cu = 2.0 (C) |
| 7 | Lodo Pb = 90.0 Lodo Cu = 18.0 Fundentes = 8.4 Total=116.4 | Fusión= 90.0 (Pb) Fusión= 18.0 (Cu) | Fusión = 4.3 (C) Remoción Sb= 2.1 (C) Remoción Bi = 0.0 Remoc Se, Te y Cu = 2.0 (C) |
| 8 | Lodo Pb = 90.0 Lodo Cu = 18.0 Fundentes = 5.4 Total=113.4 | Fusión = 90.0 (Pb) Remoción Bi = 18.0 (Cu) | Fusión = 2.7 (C) Remoción Sb= 1.8 (C) Remoción Bi = 0.9 (B) Remoc Se, Te y Cu = 2.0 (C) |
| 9 | Lodo Pb = 90.0 Lodo Cu = 18.0 Fundentes = 6.5 Total=114.5 | Fusión = 90.0 (Pb) Remoc. Se-Te-Cu = 18.0 (Cu) | Fusión y Remoc. Sb= 3.6 (C) Remoción Bi = 0.0 Remoc Se, Te y Cu = 2.0 (C) Remoc Se, Te y Cu = 0.9 (B) |

En la Tabla 7 se presenta un resumen de las pruebas realizadas y en las cuales se obtuvo Metal Doré. Las pruebas 1, 3, 5 y 10 fueron consideradas pruebas exploratorias en donde se determinó la capacidad de fusión (P1), el efecto del uso de sondas metalúrgicas sin pasivar químicamente (P3), uso de refractario con bajo contenido

de alúmina (P5) y oxidación del metal doré crudo sin rotación del crisol (P10).

Resultados de balances de masa

El Balance de Masa General especifica el total de los flujos de entrada y salida, mientras que el Diagrama de Procesos muestra la secuencia de operación del horno y las cantidades de cada flujo en las etapas del proceso.

La caracterización y distribución por elementos detalla la composición química y distribución de los elementos en los principales flujos: Lodo de Plomo, Lodo de Cobre, Escorias, Polvos y Metal de cada etapa. También permite cuantificar las desviaciones que existen en los resultados de los análisis químicos por elemento en cada etapa del proceso (pérdidas o ganancias) atribuibles al sesgo del muestreo, preparación mecánica reducción de tamaño de la muestra y a las desviaciones propias de las caracterizaciones químicas, factores que imposibilitaron la ejecución de un balance ajustado.

Por otra parte, la determinación de la composición y pesos de los polvos se realizó a través de mediciones isocinéticas en el ducto que une la campana del horno con el sistema de captación (bag house).

Tabla 8. Flujos másicos de las corrientes de entrada y salida en las distintas etapas del proceso de fusión y refinado de lodos anódicos.

| Alimentación, kg | | | | | | | | |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|----------|---------------|
| Pruebas | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | Promedio | Distrib. % |
| Lodos de Pb | 83.20 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 90.00 | 88.87 | 67.89 |
| Lodos de Cu | 17.00 | 18.00 | 18.00 | 18.00 | 18.00 | 18.00 | 17.83 | 13.62 |
| Ceniza | 26.20 | 4.91 | 4.33 | 4.91 | 2.63 | 3.28 | 7.71 | 5.89 |
| Bórax | 4.49 | 0.32 | 0.32 | 0.00 | 0.48 | 0.48 | 1.01 | 0.77 |
| Lanzas | 9.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 1.50 | 1.15 |
| Refractario | 18.32 | 33.73 | 6.70 | 9.97 | 4.57 | 10.60 | 13.98 | 10.68 |
| Masa Total | 158.21 | 146.96 | 119.34 | 122.88 | 115.68 | 122.35 | 130.90 | 100.00 |
| Distribución | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | |
| Material particulado (MP) | | | | | | | | |
| Fusión | 8.82 | 24.14 | 18.58 | 8.98 | 16.58 | 8.90 | 14.33 | 35.19 |
| Antimonio | 2.49 | 8.44 | 5.22 | 10.50 | 6.07 | 0.00 | 5.45 | 13.39 |
| Bismuto | 12.72 | 20.69 | 12.77 | 7.18 | 18.24 | 21.41 | 15.50 | 38.05 |
| Se-Te-Cu | 2.66 | 2.43 | 9.41 | 2.77 | 0.00 | 15.43 | 5.45 | 13.38 |
| Masa Total | 26.69 | 55.70 | 46.00 | 29.43 | 40.89 | 45.73 | 40.74 | 100.00 |
| Distribución | 16.87 | 37.90 | 38.54 | 23.95 | 35.34 | 37.38 | 31.66 | |
| Escorias | | | | | | | | |
| Fusión | 27.00 | 28.00 | 19.40 | 22.50 | 3.70 | 17.00 | 19.60 | 28.73 |
| Antimonio | 32.50 | 40.50 | 16.56 | 14.70 | 26.82 | 0.00 | 21.85 | 32.02 |
| Bismuto | 38.50 | 0.00 | 11.00 | 29.70 | 17.60 | 14.50 | 18.55 | 27.19 |
| Se-Te-Cu | 13.00 | 3.20 | 7.50 | 5.20 | 0.00 | 20.50 | 8.23 | 12.07 |
| Masa Total | 111.00 | 71.70 | 54.46 | 72.10 | 48.12 | 52.00 | 68.23 | 100.00 |
| Distribución | 70.16 | 48.79 | 45.63 | 58.67 | 41.60 | 42.50 | 51.23 | |
| Balance Metal Doré | | | | | | | | |
| Metal Doré | 20.51 | 19.56 | 18.89 | 21.35 | 26.67 | 24.62 | 21.93 | 100.00 |
| Masa Total | 20.51 | 19.56 | 18.89 | 21.35 | 26.67 | 24.62 | 21.93 | 100.00 |
| Distribución | 12.97 | 13.31 | 15.83 | 17.38 | 23.06 | 20.12 | 17.11 | |
| Resumen de Masas Totales | | | | | | | | |
| Alimentación | 158.21 | 146.96 | 119.34 | 122.88 | 115.68 | 122.35 | 130.90 | 100.00 |
| MP | 26.69 | 55.70 | 46.00 | 29.43 | 40.89 | 45.73 | 40.74 | 31.12 |
| Escorias | 111.00 | 71.70 | 54.46 | 72.10 | 48.12 | 52.00 | 68.23 | 52.12 |
| Metal Doré | 20.51 | 19.56 | 18.89 | 21.35 | 26.67 | 24.62 | 21.93 | 16.76 |

En la Tabla 8 se presenta un resumen del balance de masas y la distribución con respecto a las entradas (fusión de lodos anódicos de plomo y cobre) salidas de escorias, polvos y metal doré, al final de

ella, se puede apreciar que del 100% de la carga fresca tratada, el 31.12% es evacuada a través de los gases de proceso, el 52.12% queda retenido en las escorias y el 16.76% corresponde a metal doré con contenidos de plata sobre el 95%.

Distribución de energías en el proceso

En la Tabla 9 se presenta un resumen de los flujos de calor promedios determinados en la fusión y refinado de lodos anódicos. Se puede apreciar que el 100% del calor aportado por la combustión y las reacciones químicas el 20.4 % se va en los gases de proceso, 7.7% en las escorias y 71.9% se pierde por conducción, radiación y convección.

Tabla 9. Resumen de flujos de energía en pruebas de fusión de lodos anódicos en horno TBRC.

| Pruebas | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | Promedio | Distrib.,% |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------|-------------------|
| Entradas | -420.95 | -257.69 | -236.45 | -252.58 | -180.92 | -237.51 | -264.35 | 100.00 |
| Gases | 91.76 | 48.80 | 45.79 | 52.09 | 33.78 | 51.65 | 53.98 | 20.42 |
| Escorias | 37.75 | 28.32 | 12.36 | 17.40 | 12.94 | 13.78 | 20.42 | 7.73 |
| Pérdidas | 291.43 | 180.57 | 178.30 | 183.09 | 134.20 | 172.09 | 189.95 | 71.85 |

En la Figura 8 presenta un diagrama que resume los coeficientes de distribución porcentual de los flujos de masa y calor determinados en los procesos de fusión y refinado de lodos anódicos.

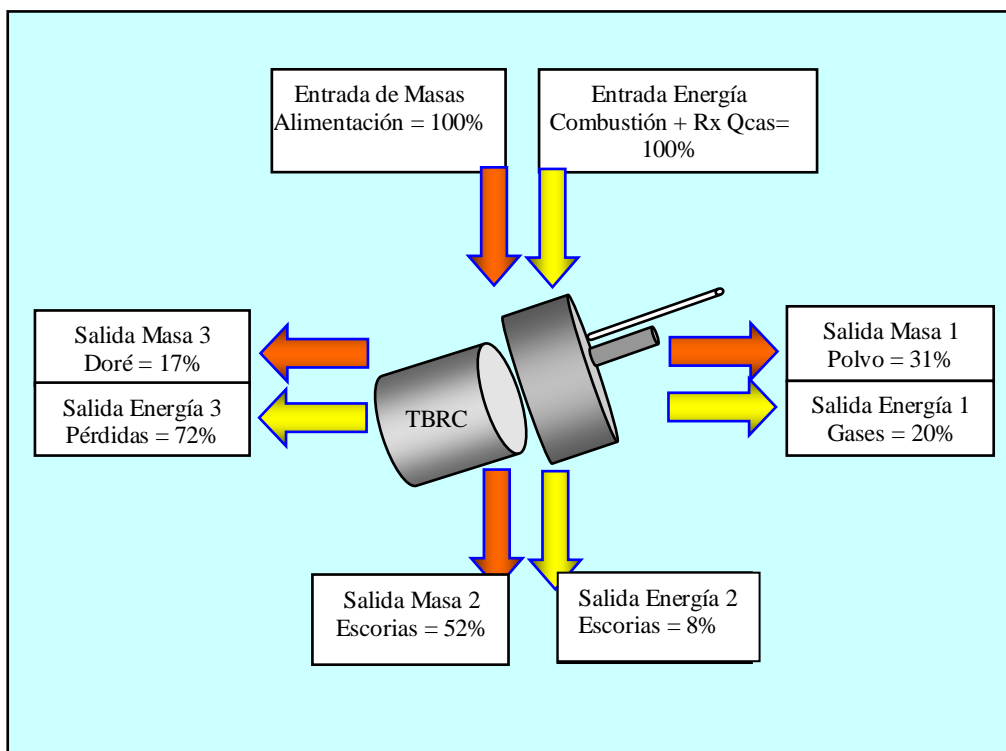


Figura 8. Resumen de Coeficientes de Distribución Promedios de masa y calor en los procesos de fusión y refinado de lodos anódicos en horno TBRC.

Distribución de antimonio

La Tabla 10 se confeccionó considerando las corrientes de salida de antimonio y su propósito es mostrar la distribución del antimonio desde la etapa de fusión hasta la etapa de remoción de este elemento. La salida total de antimonio del proceso, fue calculada sumando las corrientes parciales de las escorias de fusión, material particulado y remoción de antimonio.

Como se aprecia en la Tabla 10, el antimonio se encuentra preferentemente y casi en la misma proporción en la escoria de fusión y en los polvos contenidos en los gases evacuados en esa etapa del proceso, es probable que el antimonio volatilizado no se haya oxidado y es evacuado del sistema en los gases de proceso. Quizás se hace recomendable estudiar un proceso alternativo de remoción del antimonio desde el barro anódico antes de su tratamiento pirometalúrgico, o bien someter el lodo anódico a un proceso de oxidación controlado antes de su fusión y refino.

Un periodo más prolongado de oxidación no aumenta significativamente el contenido de antimonio y probablemente el proceso se extienda y traslape hacia la eliminación de bismuto. Es preciso, entonces estimar adecuadamente el término de cada proceso, para concentrar de mejor forma el elemento de interés en la escoria.

Si se mezclan las escorias de fusión con la escoria de antimonio y los polvos contenidos en los gases del proceso de fusión, se obtendría una muestra final de 336 kilos con un contenido de antimonio del 37.72% (Masa total de escorias más polvos= 336.48 kg, masa de Sb = 126.92 kg, concentración de Sb = $126.92 \cdot 100 / 336.488 = 37.72\%$).

Tabla 10: Distribución de antimonio en las corrientes de salida considerando como inicio la etapa de fusión y término la remoción de antimonio.

| Pruebas | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | Total, kg | Distrib., % |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------------|--------------------|
| <i>Escoria Fusión</i> | 10.90 | 5.94 | 10.75 | 15.53 | 2.05 | 10.61 | 55.78 | 43.95 |
| <i>Polvo fusión</i> | 2.79 | 17.84 | 13.73 | 6.24 | 11.52 | 5.87 | 57.99 | 45.69 |
| <i>Escoria Sb</i> | 5.27 | 0.12 | 3.93 | 3.56 | 0.27 | 0.00 | 13.15 | 10.36 |
| Total salidas | 18.96 | 23.90 | 28.41 | 25.33 | 13.84 | 16.28 | 126.92 | 100.00 |

Distribución de bismuto

La Tabla 11 se confeccionó considerando las etapas de fusión, remoción de antimonio y remoción de bismuto. La alimentación fue calculada como la suma de las corrientes parciales.

Se observa en la Tabla 11 que efectivamente el bismuto se concentra en la escoria y también se encuentra en una mayor proporción en el material particulado contenido en los gases de proceso asociados a la etapa de remoción de bismuto. Al unir la escoria de bismuto con el material particulado en esa misma etapa, se obtiene una masa total de 192.87 kilos y una concentración de bismuto de 32.74% (Masa total escoria de bismuto más polvo de bismuto = 192.87 Kg, masa de bismuto = 48.76 + 14.38 = 63.14 Kg, concentración de bismuto = $63.14 \cdot 100 / 192.87 = 32.74\%$).

Tabla 11. Distribución de bismuto en las corrientes de salida considerando como inicio la etapa de fusión hasta la remoción de bismuto.

| Pruebas | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | Total, kg | Distrib., % |
|-----------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|----------------------|------------------------|
| <i>Escoria Fusión</i> | 0.20 | 0.39 | 0.10 | 0.13 | 0.07 | 0.17 | 1.06 | 1.20 |
| <i>Escoria Sb</i> | 0.69 | 5.59 | 1.51 | 1.54 | 4.69 | 0.00 | 14.02 | 15.84 |
| <i>Escoria Bi</i> | 16.17 | 0.00 | 7.46 | 14.20 | 5.10 | 5.83 | 48.76 | 55.10 |
| <i>Polvo fusión</i> | 0.98 | 0.34 | 0.26 | 0.20 | 0.25 | 0.41 | 2.44 | 2.76 |
| <i>Polvo Sb</i> | 0.22 | 4.19 | 2.05 | 0.17 | 1.21 | 0.00 | 7.84 | 8.86 |
| <i>Polvo Bi</i> | 1.07 | 2.34 | 1.44 | 3.56 | 2.37 | 3.60 | 14.38 | 16.25 |
| Total salidas | 19.33 | 12.85 | 12.82 | 19.80 | 13.69 | 10.01 | 88.50 | 100.00 |

En la prueba 4, no se escorificó bismuto, probablemente se retiró toda la escoria en la etapa anterior de remoción de antimonio. En la prueba 9, se sacó una escoria correspondiente a la etapa de fusión y remoción de antimonio.

En la Figura 9, se presenta un esquema en donde se resumen los coeficientes de distribución del antimonio y bismuto desde el inicio de la fusión, hasta el término de cada una de las etapas correspondientes considerando como base la masa total de salida de Sb y Bi. Esto es, las corrientes de salida representan el 100% y las corrientes parciales están referidas a esta base.

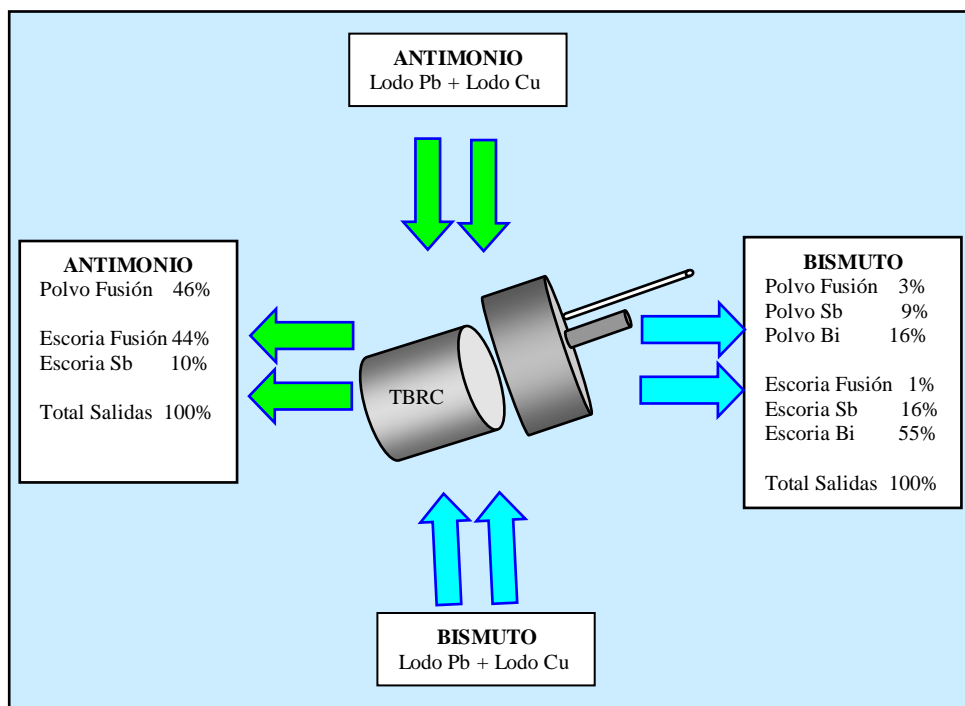


Figura 9. Distribución de antimonio y bismuto en las corrientes de salida.

Los polvos o material particulado generados y evacuados durante la operación y que son retenidos en el sistema de captación, además de cumplir con fines medioambientales, deben volver al proceso como polvo rico en antimonio o bismuto. Para ello es necesario que su captación sea selectiva y que los campos o cámaras de captación presenten la facilidad de intercambiar de una etapa a otra. Se debe tener presente también, que al recircular estos polvos y principalmente los polvos de antimonio se irán enriqueciendo en arsénico, por cuanto el arsénico siempre tenderá a volatilizarse, ya sea como elemento o como óxido.

Consumos específicos

En la Tabla 12 se presentan los consumos específicos de los insumos utilizados en las pruebas, no fueron cuantificados el consumo de energía eléctrica, los costos asociados a la operación del sistema de captación ni los recursos humanos.

Tabla 12. Consumos específicos de insumos referidos a la masa de lodo fresco fundido en horno TBRC.

| Pruebas | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | Total, gr/kg lodo |
|----------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------------------|
| <i>Lodos frescos, kg</i> | 100 | 108 | 108 | 108 | 108 | 108 | --- |
| <i>Ceniza de Soda</i> | 447 | 84 | 74 | 84 | 65 | 56 | 74 |
| <i>Bórax</i> | 85 | 6 | 6 | 0 | 9 | 9 | 5 |
| <i>Sondas Metalúrgicas</i> | 90 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| <i>Refractarios</i> | 183 | 337 | 67 | 100 | 46 | 106 | 152 |
| <i>LPG</i> | 389 | 225 | 205 | 210 | 150 | 200 | 210 |
| <i>Oxígeno combustión</i> | 1.548 | 893 | 813 | 833 | 595 | 813 | 838 |
| <i>Oxígeno sonda</i> | 271 | 202 | 207 | 198 | 142 | 197 | 201 |

Los insumos específicos de las Pruebas 2 y 8 no fueron considerados en el promedio total (g/kg lodo) debido a que sus valores están fuera del rango de control operacional. Se observa por ejemplo, que se requieren 210 g de LPG y 1 kg de oxígeno para fundir y refinar 1 kg de lodos secos.

Compromisos medioambientales

La fusión de lodos anódicos genera gases y polvos con concentraciones variables de arsénico, plomo, antimonio, bismuto, selenio, telurio y otros, además emite material particulado con granulometría bajo 10 micrones (MP10) y bajo 2.5 micrones (MP2.5) por esta razón y para ser consecuente con los compromisos medioambientales que ha suscrito DRP, es necesario instalar sistemas de captación que permitan contener estos polvos para retornarlos al proceso y/o pasivarlos para su disposición final.

Curvas Cinéticas

A partir de las composiciones químicas de los metales muestreados en las diferentes etapas del proceso y el registro de los tiempos de soplado para cada prueba, es posible conocer el comportamiento de las impurezas en un medio oxidante, graficando sus correspondientes curvas cinéticas de eliminación. Las impurezas de interés son: Sb, As, Bi, Pb, Cu, Se y Te.

Junto con lo anterior, se presenta la curva de enriquecimiento de Ag en el metal a consecuencia del progreso de oxidación durante el tiempo de soplado.

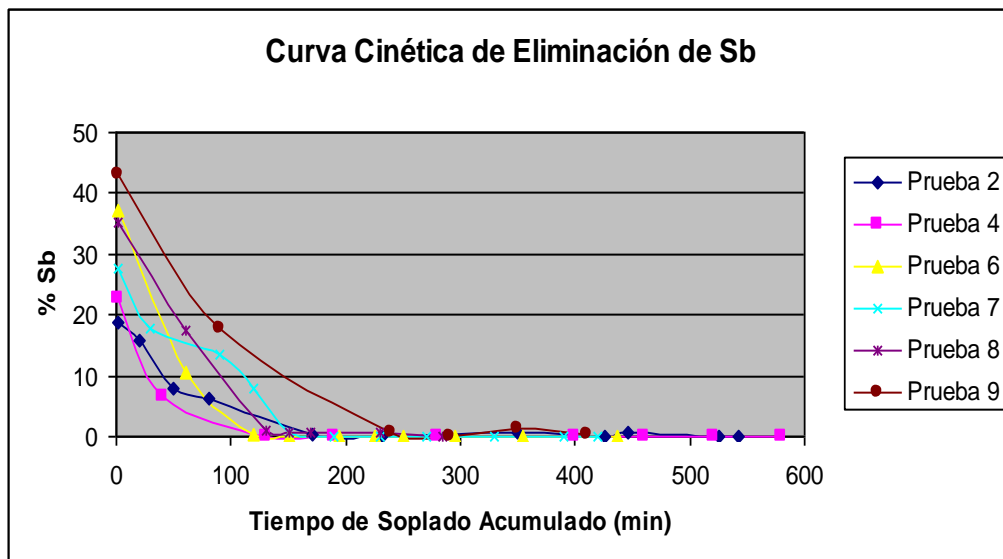


Gráfico 3. Curva cinética de eliminación de antimonio para cada una de las pruebas consideradas.

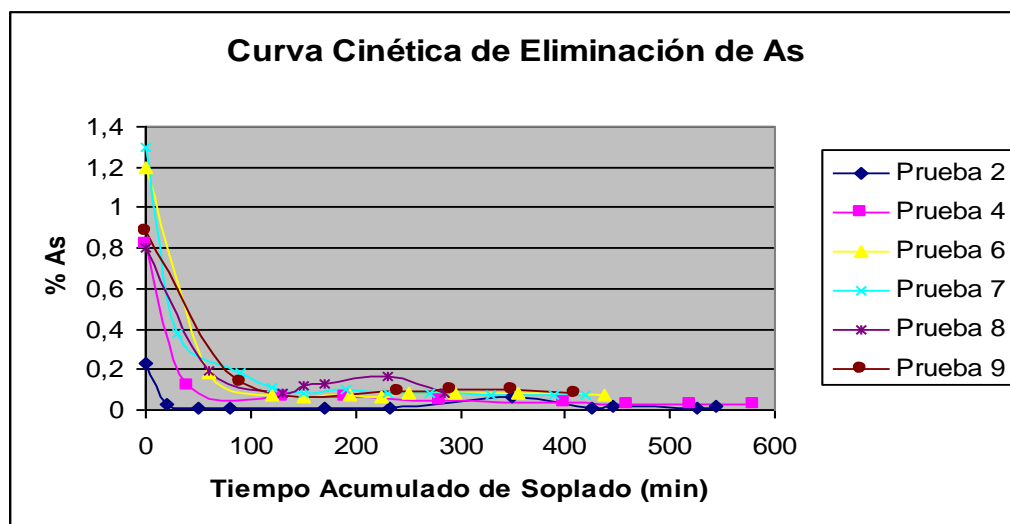


Gráfico 4. Curva cinética de eliminación de arsénico para cada una de las pruebas consideradas.

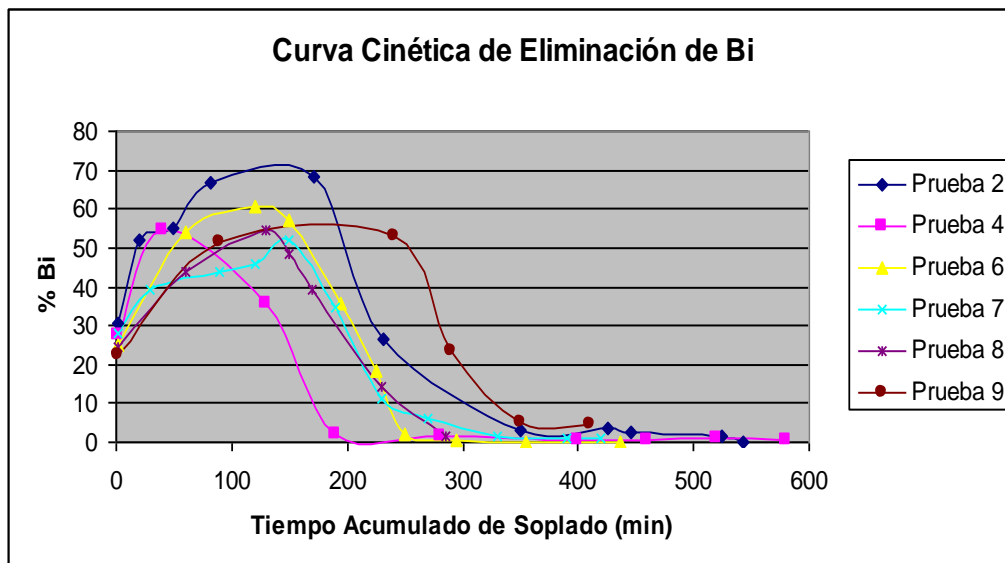


Gráfico 5. Curva cinética de eliminación de bismuto para cada una de las pruebas consideradas.

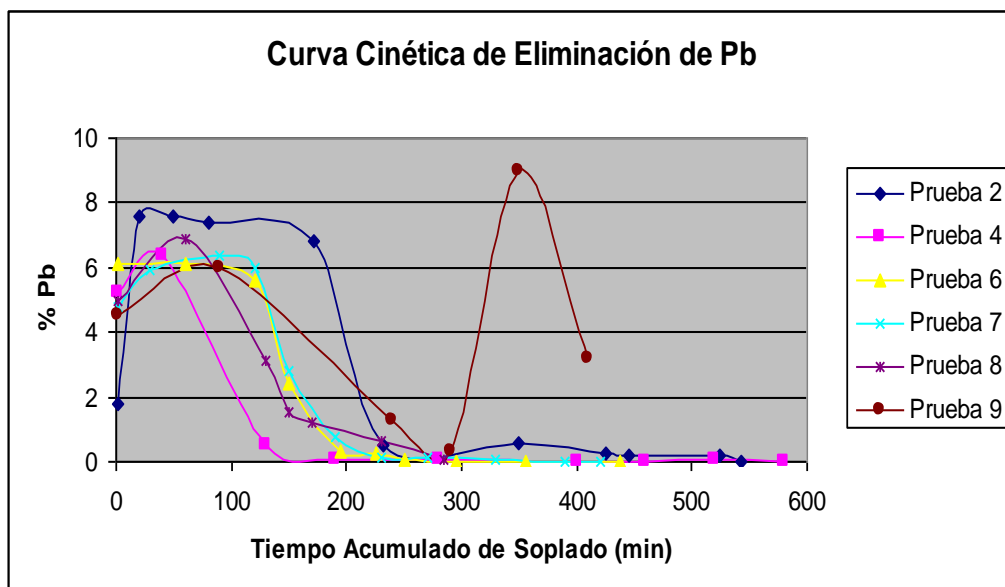


Gráfico 6. Curva cinética de eliminación de plomo para cada una de las pruebas consideradas.

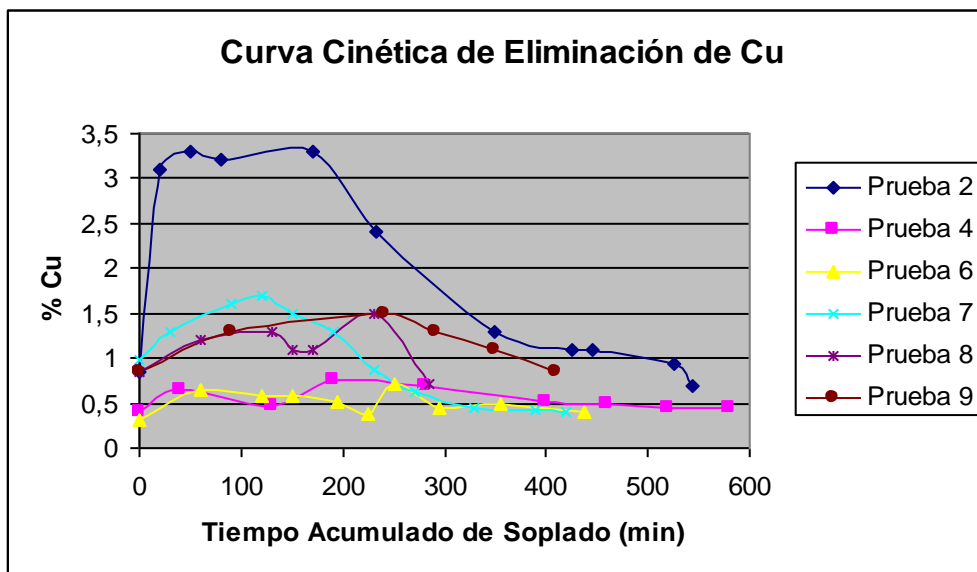


Gráfico 7. Curva cinética de eliminación de cobre para cada una de las pruebas consideradas.

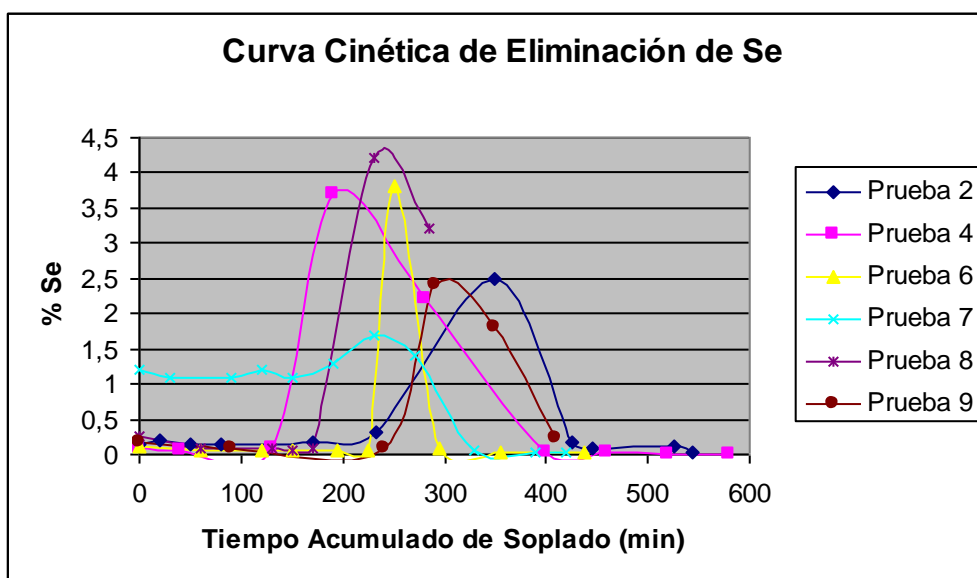


Gráfico 8. Curva cinética de eliminación de selenio para cada una de las pruebas consideradas.

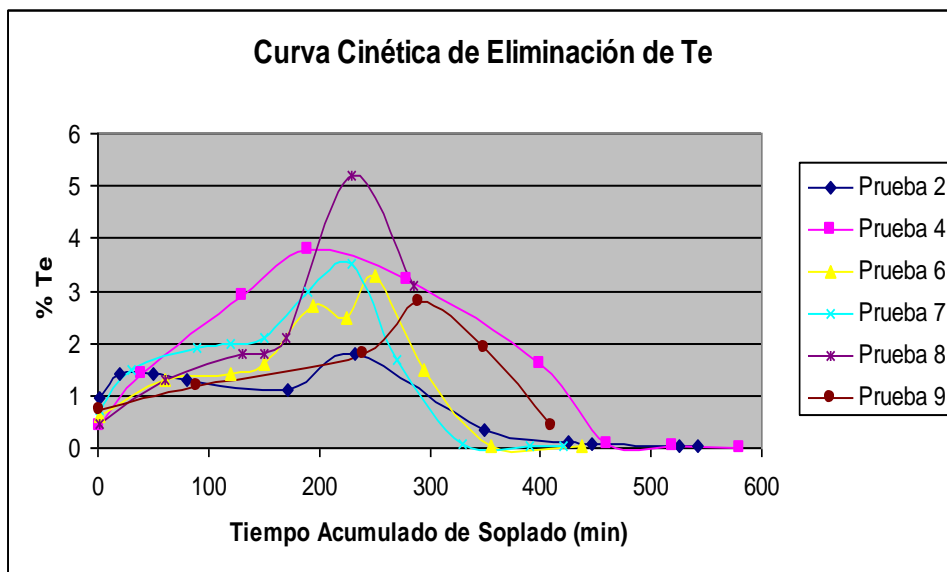


Gráfico 9. Curva cinética de eliminación de telurio para cada una de las pruebas consideradas.

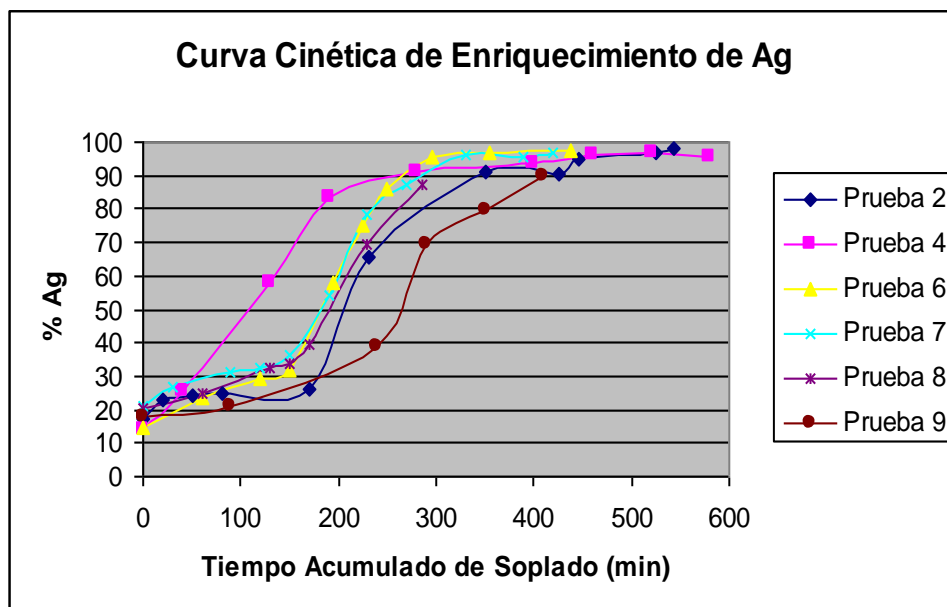


Gráfico 10. Curva cinética de enriquecimiento de plata en el metal para cada una de las pruebas consideradas.

Dimensionamiento TBRC

Cálculo de volumen de crisol

Para el dimensionamiento de un horno TBRC de capacidad de procesamiento de 10.5 ton/día de lodos de plomo y cobre se han considerado los siguientes antecedentes:

Tabla 13. Antecedentes y cálculos estimados del volumen de crisol

| Parámetros | Valores |
|----------------------|-------------------------|
| Fusión lodo de plomo | 8.5 ton/día |
| Fusión lodo de cobre | 2.0 ton/día |
| Masa total de lodos | 10.5 ton/día |
| Densidad metal | 9.44 ton/m ³ |
| Volumen estimado | 1.11 m ³ |

Cálculo de la Cinética de Fusión

La cinética de fusión queda determinada por la siguiente ecuación:

$$m = \frac{\eta * PQ}{QR} \quad (\text{kg/h})$$

| Parámetros | Símbolo | Valores |
|---|----------------|---------------------------------|
| Rendimiento térmico | η | 30% |
| Potencia quemador | PQ | 2 388 459 kcal/h (10 GJoule/h) |
| Calor requerido para 1 kilo de lodo de Pb | QR | 167 kcal/kilo |
| Calor requerido para 1 kilo de lodo de Cu | QR | 214 kcal/kilo |
| Lodo anódico de Pb procesar | m | 4 291 kg/h |
| Lodo anódico de Cu procesar | m | 3 348 kg/h |

A partir de los resultados anteriores se recalculó el volumen útil de crisol requerido y se estimaron los tiempos de fusión. Un mejor rendimiento térmico reduce el tiempo de fusión.

Tabla 14. Secuencia de carga y tiempos estimados de fusión.

| Batch | Carga | Fundente | Escoria | Polvo | Vol metal | Fusión |
|--------------|--------------|-----------------|----------------|--------------|------------------|---------------|
| N° | ton | ton | ton | ton | m3 | h |
| 1 Lodo Pb | 3.85 | 0.15 | 1.00 | 0.60 | 0.25 | 0.90 |
| 2 Lodo Pb | 2.86 | 0.11 | 0.74 | 0.45 | 0.19 | 0.67 |
| 3 Lodo Pb | 2.14 | 0.09 | 0.56 | 0.33 | 0.14 | 0.50 |
| 4 Lodo Cu | 1.59 | 0.06 | 0.41 | 0.25 | 0.11 | 0.48 |
| 5 Lodo Cu | 1.19 | 0.05 | 0.31 | 0.19 | 0.08 | 0.36 |
| 6 Lodo Cu | 0.89 | 0.04 | 0.23 | 0.14 | 0.06 | 0.27 |
| Total | 12.52 | 0.50 | 3.26 | 1.95 | 0.83 | 3.16 |

Para los cálculos descritos en la Tabla 14 se efectuaron las siguientes consideraciones:

Escoria generada: 25% de la carga

Polvos emitidos: 15% de la carga.

Volumen de crisol: 1m³

Densidad aparente lodo: 4 ton/m³

Densidad de metal: 9.44 ton/m³

El cálculo de carga del batch 1, corresponde a la máxima carga para ocupar un crisol vacío de 1m³ de capacidad.

El volumen de metal fue calculado como:

Volumen de metal = (Carga+Fundente-Escoria-Polvo)/Densidad Metal

CONCLUSIONES

Tratamiento piro-metalúrgico de polvos de fundición para drenaje de cadmio

- Los buenos resultados obtenidos indican que es FACTIBLE la remoción del Cd contenido en los polvos de fundición de los Hornos de Plomo en forma de fume mediante el proceso de fusión reductora evaluado.
- El incremento de la velocidad de transferencia de calor así como el adecuado contacto interfacial producido en el interior del SRF, han permitido la recuperación selectiva del cadmio en el fume, limitando la volatilización de otros elementos.
- Los parámetros y condiciones operativas determinadas garantizan un bajo esfumado de plomo, arsénico y zinc, mejorando la calidad química del fume con respecto al cadmio.
- Este proceso garantiza una gestión adecuada del cadmio en el Complejo, permitiendo reducir el inventario así como equilibrar el ingreso y la salida de esta impureza.
- Debido a la alta concentración de cadmio (37.8%) alcanzada en el fume, este material es embolsado y enviado a depósitos de residuos industriales, atendiendo a un mejor manejo ambiental del cadmio.
- La relación costo/beneficio por el tratamiento de este polvo en la Planta SRF, ha mejorado significativamente respecto al tratamiento anterior (proceso hidrometalúrgico), dado que ha implicado la desactivación de la

Planta de Cadmio generando un ahorro de US\$ 2.3 MM anuales por gastos operativos, los mismos que están siendo utilizados en el desarrollo de proyectos complementarios tales como la construcción de tolvas de almacenamiento de polvo y fume, Planta de destaliado, etc.

- Con la aplicación de este proceso a nivel industrial, se viene cumpliendo el compromiso ambiental de Doe Run Peru respecto a la calidad de aire referente al cadmio (0.04 ug/m^3).

Fusión de lodos anódicos de Pb y Cu

- Para reducir el consumo de sondas metalúrgicas, utilizadas en la oxidación del metal doré crudo es necesario utilizar un tubo inerte que no reaccione con el oxígeno.
- La adición de ceniza de soda y bórax permiten eliminar las emisiones nocivas de NO_x producto de la descomposición del nitrato y al mismo tiempo proporcionan una escoria suficientemente básica favoreciendo la escorificación del As_2O_3 , Sb_2O_3 y Bi_2O_3 , cuyos coeficientes de actividad disminuyen al aumentar la basicidad de la escoria.
- Las pérdidas de oro y plata en la escoria, se debe al atrapamiento y/o arrastre de metal doré y no a la disolución de óxido de plata en la escoria.
- El cobre, aún cuando presenta una mayor tendencia a la oxidación que el selenio y telurio se elimina al final del proceso. Por tal razón, su eliminación no sólo debería explicarse a la luz de lo indicado en el diagrama de Ellingham, en donde se muestran los elementos en

equilibrio con sus óxidos, puesto que en la práctica operacional coexisten una mezcla de óxidos y elementos compitiendo por el oxígeno disuelto en el líquido. Es probable que existan diferencias en los coeficientes de actividad en el metal así como diferencias en las afinidades por los agentes fundentes.

- Los óxidos de arsénico y selenio subliman a temperaturas inferiores a las de operación por lo que se predice su eliminación preferentemente por volatilización. Los óxidos de bismuto y telurio se funden a temperatura más altas por lo que su eliminación es por escorificación o acomplejamiento.
- El Sb_2O_3 siempre tenderá a volatilizar debido a su alta presión de vapor. El antimonio contenido en la escoria, puede deberse a cantidades variables de Sb_2O_3 con Na_2O y/o a la presencia de Sb_2O_5 . La adición de un oxidante enérgico permitiría oxidar el trióxido a pentóxido el cual es un compuesto mucho más estable en la escoria y con escasas posibilidades de volatilizar. El antimonio como elemento no volatiliza a la temperatura de operación.
- El bismuto es eliminado después del antimonio y se concentra adecuadamente tanto en la escoria como en los polvos evacuados. Al mezclar la escoria de bismuto con los gases generados en esta etapa se obtiene una muestra con 32.7% de bismuto.
- La presencia de bismuto en los gases evacuados se debe en gran medida a la captación de material incandescente proyectado durante el

proceso y/o al polvo arrastrado por los gases durante el carguío y fusión de lodos.

- La adición de fundentes otorgan mayor fluidez a las escorias de todas las etapas, especialmente en la etapa final de remoción de selenio, telurio y cobre en donde su efecto básico no es relevante y su objetivo principal es permitir una buena separación de las fases escoria/doré. El contenido de cobre en todas las pruebas es inferior al 1%, independiente del contenido de fundentes utilizados en esta última etapa.
- Como el tiempo de soplado requerido por el cobre es de 300 minutos y por el bismuto de 350 minutos, se puede concluir que cuando el bismuto ya es eliminado, el cobre ya ha alcanzado una concentración en el metal aceptable. Alrededor de los 400 minutos de soplado finaliza la eliminación de Se y Te, para todos los casos.
- En todas las pruebas finalizadas se tuvo una concentración de plata en el metal doré superior al 90%. Con un tiempo de soplado de 450 minutos se tiene una ley de plata en el metal doré de 95%. Sin embargo, si se alcanzan tiempos de soplado de 530 minutos, prueba 2, se tiene un metal doré con una ley de plata de 98.2%. Por lo tanto, es posible obtener un mayor contenido de plata en el metal doré si se aumenta el tiempo de soplado en la última etapa de refinación.

BIBLIOGRAFIA

- Doe Run Peru, Mejoras del Proceso de Extracción y Recuperación de Cadmio de los Polvos de Fundición de Plomo – Planta de Cadmio, Reporte Progresivo Noviembre – Enero 2007.
- John G. Lenz, Applications of the Short Rotary Furnace in the Primary Lead Industry, September 5, 1 986.
- Lurgi, Short Rotary Furnace.
- Cerro de Pasco Corporation, Oroya: Metallurgical Operations, 1 966.
- Doe Run Peru, Tratamiento Integral Piro-Hidrometalúrgico de los Polvos de Hornos de Manga (Unidades 13, 14 y 15 de Cottrell Central), 2 007.
- CIMM Tecnologías y Servicios S.A., Pruebas pilotos en horno TBRC: Lodo Anódico de Cobre y Plomo Modernización del Circuito de Metales Preciosos, 2 007.

ANEXOS

Anexo 1: Short Rotary Furnace

Debido a la flexibilidad del short rotary furnace en fundición de un amplio rango de materiales bajo una variedad de condiciones de oxidación hasta una alta reducción, el short rotary furnace tiene en su haber un extenso uso en la industria del plomo secundario en todas partes del mundo. El short rotary furnace se está usando para reciclados de batería, pasta de sulfato de plomo de batería, varios drosses de refinación y efluentes de tratamiento de lodos y polvos. El short rotary furnace también tiene varias aplicaciones en la industria de fundición de plomo secundario, no como la unidad de fundición primaria, sino como una unidad para recuperar producto metálico, o como una unidad de fundición separada de fundidos reciclados en orden, para con seguridad drenar los elementos volátiles tales como el arsénico y el cadmio de los circuitos de fundición.

Comparando con el viejo reactor, el horno reverbero estacionario, el short rotary furnace tiene varias ventajas, las cuales pueden ser descritas como “Factores de Intensificación de Procesos”. Esa presentación del balance del horno, de tal modo que continuamente se exponen superficies frescas y la carga mixta, incluye:

i). Incremento de las velocidades de transferencia de calor: calentamiento uniforme de la carga, incrementando la velocidad de fundición y previniendo altas temperaturas superficiales y la volatilización del antimonio, arsénico y otros elementos volátiles. Quemadores Oxi – fuel pueden ser usados también con aplicaciones de fundición de plomo sin miedo excesivo por la volatilización del plomo.

ii). Incremento del contacto superficial: Permite un completo contacto entre la carga y los reactivos, a pesar de que a menudo existen grandes diferencias en densidades, de tal modo incrementar el manejo de la fuerza y cinética de las reacciones.

a. Descripción

La fundición y refinación de metales pesados, productos fundidos intermedios, escorias y residuos en hornos reverberos convencionales requieren de gran cantidad de energía calorífica, tiempo y labor. Las operaciones de fundición de cada descripción por lo tanto representan una parte importante del total de costos de fundición de un metal y éstos pueden disminuir apreciablemente solamente por incrementar el tiraje y por reducir el consumo de calor de los hornos de fundición. En este aspecto, los hornos reverberos rotatorios son superiores a los hornos reverberos estacionarios.

El short rotary furnace, el cual representa el último desarrollo del horno reverbero rotatorio, fue construido de acuerdo a los diseños de E. J. Kohlmeyer, Berlín. Su principal rasgo es la máxima utilización del calor introducido dentro del horno, y una importante simplificación de la operación en que el calor de la llama entra por uno de los lados, se desplaza en la cámara de fusión hasta la tapa de carguío, rebotando en la misma dirección de la entrada. El otro lado por lo tanto queda accesible para todo trabajo favorable en el horno y como resultado, la alimentación y descarga requieren menor tiempo y la utilización del calor es aprovechada. Esto lleva otra vez a una breve duración del calor, bajo consumo de combustible y alto tiraje.

b. Diseño

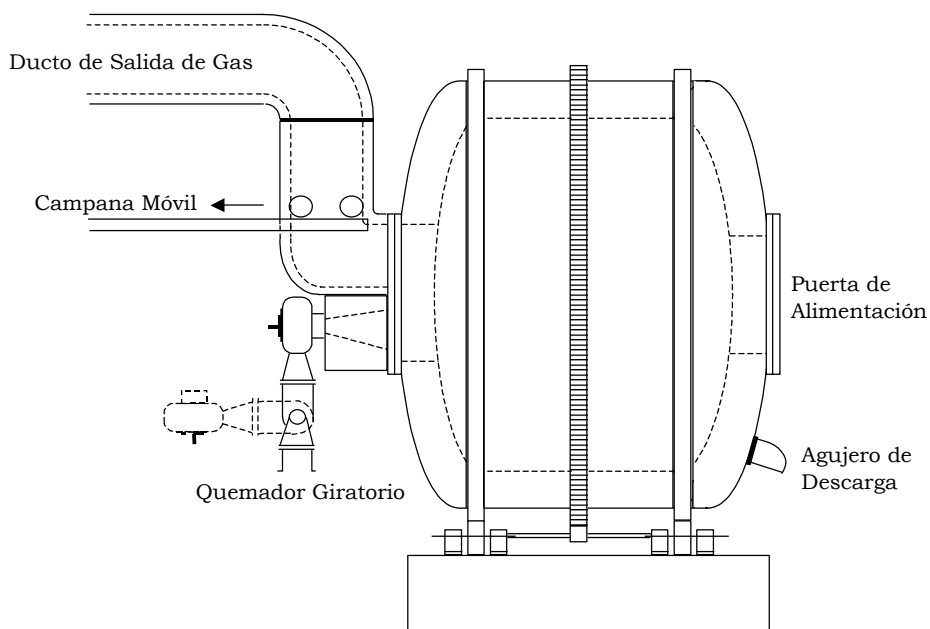
El short rotary furnace está constituido de un cilindro de acero revestido con ladrillos refractarios. El diámetro del cilindro es igual a su longitud. El horno está equipado con dos rodamientos de hierro fundido especial que giran a través de cuatro rodillos y es movido por un engranaje. El cilindro del horno gira alrededor de la circunferencia mayor sin problemas si la carga está fundida o no. El horno requiere poco espacio.

La puerta de alimentación y el agujero de salida están ubicados en el mismo lado del horno. La llama del quemador entra y sale a través de una abertura en el medio del otro lado. Los gases se marchan del horno

a través de una campana. Acreditando que en la primera parte de esta campana pueden ser fácilmente removidos a medida que esa parte es enfriada por agua.

El equipo auxiliar tal como quemador, ducto de salida de gases, dispositivo de alimentación, manipulación de equipo, cucharas de metal y escoria, caldero disipador de calor y separador de polvos, si algunos, tendrán que ser adaptado a las condiciones locales, carga fundida, y combustible en orden a asegurar su máxima eficiencia. El diseño de estos accesorios es por lo tanto determinado por los requerimientos de cada caso individual.

ESQUEMA DEL SHORT ROTARY FURNACE



c. Eficiencia Térmica

Una importante causa de las pérdidas de calor es la superficie de los hornos de fundición la cual transmiten el calor al medio ambiente. Unas combinaciones esféricas de más pequeña superficie con la más grande capacidad usada y por lo tanto pueden causar las más pequeñas pérdidas por radiación. Sin embargo un horno estrictamente esférico puede tener ciertas desventajas técnicas. El short rotary furnace no es demasiado diferente de la esfera, las pérdidas por radiación son bajas. Los lados del horno también transmiten calor a la carga. El horno es pequeño, esta porción de calor es relativamente grande y la carga fundida es rápidamente calentada.

La rotación contribuye grandemente a una intensiva utilización del calor introducido porque – además de la radiación por flama directa sobre la carga – cada parte del revestimiento refractario absorbe calor y lo distribuye dentro de la carga en pocos segundos. La temperatura del revestimiento no es muy alta que la temperatura de la carga fundida y el revestimiento no acumula mucho calor. Como resultado, el short rotary furnace puede ser calentado rápidamente. Por otro lado, puede mantenerse caliente con una pequeña llama si uno quiere evitar cambios de temperaturas en orden para preservar los ladrillos. Estas ventajas hacen al short rotary furnace particularmente adecuado para industrias que no operan en guardias nocturnas ni días domingos.

La temperatura máxima de llama usual del quemador se encuentra en el primer tercio de la longitud de la llama. La llama de retorno, cuya radiación encuentra la llama de gases entera, incrementando la temperatura máxima en toda la longitud del horno, ofreciendo así la posibilidad de alcanzar altas temperatura en corto tiempo. Por otra parte, la dirección de la llama permite al calor introducido por la llama extenderse uniformemente sobre todo el horno.

d. Metalurgia

La duración del calentamiento es corta, el horno puede llevarse rápidamente a la temperatura deseada. Adicionalmente, es fácil supervisar la carga y vaciar el horno después del carguío. Como resultado, estos hornos están bien adaptados para llevar a través realmente diferentes procesos de trabajo.

Debido a la pequeña diferencia de temperatura entre el calor transmitido de la pared interna y la carga fundida, es posible ajustar ciertas la temperatura de la carga dentro de estrechos límites, sin causar algún peligro de recalentamiento local.

El tiempo corto de fundición ofrece la posibilidad de reducir a un mínimo algunas indeseadas perdidas por volatilización. Por lo tanto, las

reacciones metalúrgicas pueden hacerse deseables para destilar ciertos componentes de la carga y coleccionarlos en una forma de polvos. Este procedimiento se satisface sin dificultad porque es siempre posible controlar la temperatura del horno, altura de la carga, y duración del calor tan bien como la proporción y adición de los flujos.

La línea baja de escoria la cual está en contacto con la mata, speiss o contenidos metálicos en muchos casos más metal que la línea superior de escoria. El short rotary furnace permite descargar esta línea separadamente del metal. Normalmente, la línea con un alto contenido metálico es retenida en el horno así que puede ser capaz de reaccionar completamente con la siguiente carga. Adoptando este método es posible obtener escorias con un contenido metálico asombrosamente bajo.

El short rotary furnace permite cargas fundidas con máximos contenidos metálicos, resultando en cortas cantidades de escorias y comparativamente bajas pérdidas de metal.

e. Operación

Como una regla, los hornos son cargados a través de la puerta en el lado opuesto al quemador. En casos especiales, el horno puede también ser cargado a través de la abertura de la salida de gases o el agujero de

descarga en posición superior. El cilindro es rotado permanentemente en orden para asegurar la rápida distribución del material dentro del horno. De acuerdo a la naturaleza del material y al tamaño del horno, la alimentación tomará 1 a 5 minutos por tonelada de material. A menos que las condiciones de fundición sean extremadamente difíciles, la fundición de la carga tomará 1 a 2 horas.

Como la puerta de alimentación puede estar abierta algún tiempo durante el proceso de fundición, el operador puede agregar material a la carga, soplar gases sobre o en el metal líquido, tomar muestras, medir temperaturas o introducir perdigones acorde a los requerimientos del proceso. Por otra parte, es posible tomar productos fundidos de alguna zona del baño fundido sin interrumpir el calentamiento.

Anterior a la descarga, el cilindro del horno es puesto en tal posición que la superficie del baño se encuentre debajo del agujero de descarga, esta operación no involucra peligro para el operador quien trabaja cerca del agujero. El agujero es entonces abierto y llevado en posición superior por rotación del cilindro. En esta posición, una parte de los gases pueden pasar a través del cilindro y salir por el orificio. Si el agujero es bajado, la línea superior de escoria conteniendo la más pequeña cantidad de metal comienza a colarse. Cuando más adelante bajado el agujero, el operador puede descargar los productos fundidos tal como mata, speiss, o metal. El operador del horno puede ajustar el nivel del agujero de la descarga

pulgada por pulgada simplemente presionando un botón. Esto ofrece la posibilidad de descargar cualquiera de los productos fundidos rápidamente o en un flujo delgado. El flujo puede ser interrumpido avisado al momento por movimiento ascendente del agujero.

El robusto impulso eléctrico permite que la velocidad de rotación sea reducida, si fuese necesario. En caso de ocurrir fallas, el horno puede ser movido en posición de descarga por medio de un rodamiento manual.

El quemador es fácilmente accesible. A medida que el horno no está rotando la campana es usualmente enfriada con agua, la boquilla del quemador y la fuente de combustible pueden ser verificadas y limpiadas sin dificultad. Las partículas de escorias llevadas adelante por los gases de llama y acumulado en la campana son enfriadas por las paredes frías de la campana, i.e. no se pegan a las paredes. La limpieza periódica del ducto de la salida de gases toma solamente tiempos pequeños puesto que el combustible del horno puede ser removido para este propósito.

Si las temperaturas de trabajo de 1 100 a 1 600 °C son alcanzadas, es recomendable el uso de combustibles de altas cualidades tal como polvo de carbón, petróleo, gas de horno de coque o gas natural. Instalando aire precalentado es posible lograr incluso temperaturas altas y para guardar combustible en algún tiempo. Para bajar las temperaturas de trabajo de

arriba de 1 100 °C uno puede también usar carbón marrón pulverizado, gas combustible, producir gas o gas del alto horno.

f. Tipos de Hornos

El tipo básico del short rotary furnace está estandarizado. Sin embargo, en pedido para adaptar el tipo estándar para condiciones locales, es posible la modificación del diseño o proveer de equipo auxiliar. El tipo y tamaño de los quemadores dependen de la naturaleza del material a ser tratado tan bueno como en el tiraje y la calidad del combustible.

| Tipo de Horno | Longitud exterior | Diámetro exterior | Capacidad útil | Tiraje aproximado metr. | |
|---------------|-------------------|-------------------|----------------|-------------------------|----------------------------|
| | | | | en m () = ft. | en cu. m. () = cu. ft. |
| KTO 25*25 | 2.50 (8.2) | 2.50 (8.2) | 1.0 (35) | 15 | 20 |
| KTO 30*30 | 3.00 (9.8) | 3.00 (9.8) | 2.2 (77) | 35 | 50 |
| KTO 35*35 | 3.50 (11.5) | 3.50 (11.5) | 4.5 (160) | 50 | 60 |
| KTO 35*30 | 3.50 (11.5) | 3.00 (9.8) | 2.6 (92) | 40 | 55 |
| KTO 40*35 | 4.00 (13.1) | 3.50 (11.5) | 5.0 (180) | 55 | 70 |

El tiraje depende de la naturaleza de la carga fundida. Los tirajes arriba mencionados son referidos al tratamiento de escorias de cobre, cenizas de plomo y desecho de batería.

g. Aplicaciones

i. Cobre

- Reducción de minerales oxidados.
- Fundición de mata de cobre.
- Fundición y aleación de chatarra de cobre, limaduras, virutas.
- Reducción de escoria de refinación de cobre.
- Refinación.

ii. Plomo

- Auto fundido de plomo de minerales de alto grado de sulfuros.
- Reducción de minerales oxidados y carbonatados.
- Reducción de polvos ricos en plomo.
- Fundición de desechos de batería.
- Descomposición de escorias de cobre.
- Reducción de dross de refinación, litargirio y plomo esfumado.
- Tratamiento de residuos y encostrados.

iii. Antimonio

- Volatilización de antimonio de minerales sulfurados.
- Reducción de trióxido de antimonio.
- Refinación.

iv. Estaño

- Fundición de minerales estanníferos y óxidos mixtos.
- Concentración a través de la volatilización y subsecuente reducción de polvos de combustibles.
- Reducción de minerales mixtos.

v. Cadmio

- Concentración a través de la volatilización.

vi. Mercurio

- Concentración a través de la volatilización.

vii. Óxido de Aluminio, Fosfato Crudo

- Calcinación, transformación de hábito cristalino o descomposición por procesos a altas temperaturas.

Anexo 2: Tabla de contenido

Figuras

Figura 1. Horno Corto Rotatorio (SRF)

Figura 2. Botones de Plomo Bullón – Planta SRF

Figura 3. Fume de Cadmio – Planta SRF

Figura 4. Diagrama de Ellingham para Fusión y Refino de Lodos Anódicos

Figura 5. Efecto del fundente en el Punto de fusión de la escoria (línea roja)

Figura 6. Diagrama binario Ag-Au

Figura 7. Diagrama simplificado de procesos de fusión de lodos anódicos en horno TBRC

Figura 8. Resumen de Coeficientes de Distribución Promedios de masa y calor en los procesos de fusión y refino de lodos anódicos en horno TBRC

Figura 9. Distribución de antimonio y bismuto en las corrientes de salida

Tablas

Tabla 1. Ensaye típico de lechos de fusión de plomo

Tabla 2. Análisis químico del aglomerado

Tabla 3. Parámetros Óptimos del procesamiento del Polvo de Hornos de Plomo

Tabla 4. Balance de materia de las pruebas industriales con el Polvo de Hornos de Plomo – Planta SRF

Tabla 5. Condiciones Operativas Optimas del SRF Procesamiento del Polvo de Hornos de Plomo

Tabla 6. Escala relativa de la fuerza de enlace Metal-Oxígeno

Tabla 7. Programa de ejecución de pruebas de fusión de lodos anódicos en horno TBRC

Tabla 8. Flujos másicos de las corrientes de entrada y salida en las distintas etapas del proceso de fusión y refinado de lodos anódicos

Tabla 9. Resumen de flujos másicos en pruebas de fusión de lodos anódicos en horno TBRC

Tabla 10: Distribución de antimonio en las corrientes de salida considerando como inicio la etapa de fusión y término la remoción de antimonio

Tabla 11. Distribución de bismuto en las corrientes de salida considerando como inicio la etapa de fusión hasta la remoción de bismuto

Tabla 12. Consumos específicos de insumos referidos a la masa de lodo fresco fundido en horno TBRC

Tabla 13. Antecedentes y cálculos estimados del volumen de crisol

Tabla 14. Secuencia de carga y tiempos estimados de fusión

Gráficos

Gráfico 1. Efecto de la antracita sobre la recuperación de plomo y cadmio

Gráfico 2. Efecto del carbonato de sodio sobre la recuperación de plomo y cadmio.

Gráfico 3. Curva cinética de eliminación de antimonio para cada una de las pruebas consideradas

Gráfico 4. Curva cinética de eliminación de arsénico para cada una de las pruebas consideradas

Gráfico 5. Curva cinética de eliminación de bismuto para cada una de las pruebas consideradas

Gráfico 6. Curva cinética de eliminación de plomo para cada una de las pruebas consideradas

Gráfico 7. Curva cinética de eliminación de cobre para cada una de las pruebas consideradas

Gráfico 8. Curva cinética de eliminación de selenio para cada una de las pruebas consideradas

Gráfico 9. Curva cinética de eliminación de telurio para cada una de las pruebas consideradas

Gráfico 10. Curva cinética de enriquecimiento de plata en el metal para cada una de las pruebas consideradas

Anexo 3: Fotos**Foto 1. Short Rotary Furnace****Foto 2. Operación del horno TBRC**



Foto 3. Operación de soplado de oxígeno en el horno TBRC



Foto 4. Operación de escoriado en el horno TBRC