

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**Facultad de Ingeniería Geológica  
Minera Metalúrgica**



**"EFECTO DE LA RELACION MOLAR As/Sb EN LA REFINACION  
ELECTROLITICA DEL COBRE EN ILO"**

**T E S I S**

**Para optar el Título Profesional de  
INGENIERO METALURGISTA**

**MARCELO ERNESTO VILLEGAS DIONISIO**

**LIMA · PERU**

**1991**

# DEDICATORIA

*A mi esposa Flor por su comprensión y estímulo constante.*

*A mis hijos Néstor y Milagros que son fuente constante de motivación para el esfuerzo y superación.*

*A mi querida Madre Constantina, por su invalorable esfuerzo y dedicación a la educación de sus hijos.*

*A mis hermanos Zulema y Gustavo por su apoyo desinteresado.*

# R E S U M E N

*Desde que la Refinería inició sus operaciones, han ocurrido periódicas apariciones de problemas de calidad catódica, que luego desaparecían sin que se hubiera tenido un conocimiento cabal de las causas, que se conocen como pasivación anódica que limitan el uso efectivo del rectificador a solo 93.33% de su capacidad nominal y, lodo sensible de escasa adherencia al ánodo, con desprendimiento masivo y abundante, provocando la formación de lodo flotante y/o el atrapamiento mecánico del lodo en la superficie catódica.*

*Como consecuencia de ello, se obtuvieron bajas eficiencias de corriente, mayor consumo de energía, alto índice de cátodos contaminados, que eran separados para su retratamiento originando grandes pérdidas económicas.*

*En el año de 1984, luego de realizada la investigación bibliográfica, análisis estadístico, correlación de variables operacionales, pruebas a nivel experimental, a nivel piloto, y finalmente la aplicación a nivel industrial, se determinó que la mayor incidencia sobre la actividad del lodo anódico en el proceso de refinación electrolítica estaba siendo causada por la interacción molar entre el arsénico y antimonio, en condiciones muy particulares de ánodos de pureza relativamente alta, como es el caso de la Refinería de Cobre de Ilo.*

*Actualmente, se controla la actividad del lodo conservando dentro de parámetros definidos, la relación molar As/Sb, mediante la adición de trióxido de arsénico (  $As_2O_3$  ) al cobre anódico. Este método permitirá incrementar la densidad de*

*corriente permisible y, al mismo tiempo, reducir drásticamente los demás problemas anteriormente mencionados.*

*Desde Octubre de 1984, con la aplicación de este método, se ha superado la capacidad de producción de diseño (150,000 TM/año) batiendo record de producción el año 1986 con 150,687 TM; el consumo de energía ha disminuído en un 14.13%; la eficiencia de corriente oscila entre 97 y 98%, habiendo obtenido el año 1986 una eficiencia de 98.9%; el rechazo catódico ha sido reducido al 1%.*

*Adicionalmente, el incremento de la densidad de corriente permisible, dará lugar a una mayor utilización de la capacidad instalada de la Refinería, e incluso facilitaría la aplicación del Método de Corriente Periódica Reversible.*

*El análisis económico permite demostrar el respectivo beneficio con indicadores muy favorables como son: Valor Actual Neto V.A.N de US\$ 3'463,692 y una Tasa Interna de Retorno T.I.R. de 25,009%.*

# P R E S E N T A C I O N

La realización del presente trabajo ha sido posible mediante dos aspectos que considero fundamentales:

A) Se ha considerado todos los antecedentes teóricos, resultados de Planta y bibliográficos, que nos permitieron definir el motivo principal del " **alto índice de cátodos rechazados** " ; así como también referencias de otras refineries.

B) La selección de variables independientes, que afectan la respuesta y los valores que les daremos a estas variables, han sido posible determinarlas con el análisis estadístico y la aplicación del lenguaje FORTRAN para encontrar el grado de correlación parcial y múltiple de las variables estudiadas, que luego llevada a una relación matemática nos permitiera predecir el índice de cátodos rechazados.

Este segundo aspecto, ha sido determinante y vital para encontrar el **EFEECTO DE LA RELACION MOLAR As/Sb EN LA REFINACION ELECTROLITICA DEL COBRE EN ILO.**

En el Primer Capítulo, se expone los motivos de la realización del presente trabajo, los antecedentes existentes con los problemas de calidad catódica y producción; así como los alcances y objetivos del presente estudio.

En el Segundo Capítulo, se realiza una revisión de la Tecnología Actual sobre Refinación Electrolítica de Cobre. Como punto importante, se analiza el comportamiento de las

*impurezas, obteniendo el diagnóstico de las variables de influencia negativa en la Refinación Electrolítica.*

*En el Tercer Capítulo, se presentan las alternativas para disminución de los cátodos rechazados, mediante pruebas a nivel experimental, a nivel piloto y las consideraciones para la adición del  $As_2O_3$  al circuito de refinación.*

*En el Cuarto Capítulo, se desarrolla la aplicación industrial, indicando el método y procedimiento de ejecución. También se analizan los resultados obtenidos de la experiencia realizada.*

*En el Quinto Capítulo, se detalla los resultados del análisis económico que considera la inversión requerida, costos de operación, estado de pérdidas y ganancias e indicadores económicos respectivos.*

# **INDICE DE TESIS**

## INDICE DE TESIS

# EFFECTO DE LA RELACION MOLAR As/Sb EN LA REFINACION ELECTROLITICA DEL COBRE EN LA REFINERIA DE ILO

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTO

RESUMEN

PRESENTACION

### CAPITULO 1           INTRODUCCION

1.1 EXPOSICION DE MOTIVOS QUE ORIGINO LA TESIS

1.2 ANTECEDENTES

1.2.1 LODO FLOTANTE

a) Causas de su Formación

b) Forma de Detección y Cuantificación

1.2.2 CONTAMINACION CATODICA

1.2.3 PASIVACION ANODICA

1.2.4 PATENTES USADAS EN OTRAS REFINERIAS

1.3 ALCANCES Y OBJETIVOS DEL ESTUDIO

### CAPITULO 2           TECNOLOGIA ACTUAL DE LA REFINACION ELECTROLITICA DEL COBRE EN ILO

2.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA REFINERIA DE COBRE

2.2 PIRO - REFINACION

2.2.1 PERIODOS DEL PRE - REFINADO EN LOS HORNOS

a) Etapa de carguío

b) Etapa de Fusión

c) Etapa de Oxidación



- d) Etapa de Escorificación
- e) Etapa de Reducción
- f) Etapa de Colada
- 2.2.2 COMPOSICION TIPICA DE LOS ANODOS
- 2.2.3 CARACTERISTICAS FISICAS DE LOS ANODOS
- 2.2.4 BALANCE TERMICO
  - a) Balance de Materia
  - b) Análisis de Gases y Consumo de Petróleo
  - c) Balance Térmico del Horno Maerz
- 2.3 ELECTRO - REFINACION
  - 2.3.1 CATODOS INICIALES
  - 2.3.2 CATODOS COMERCIALES
  - 2.3.3 BALANCE DE ENERGIA
- 2.4 PURIFICACION DEL ELECTROLITO
  - 2.4.1 PURIFICACION EN PRIMERA LIBERADORA
  - 2.4.2 PURIFICACION EN SEGUNDA LIBERADORA
  - 2.4.3 PURIFICACION DEL ELECTROLITO POR EVAPORACION
- 2.5 COMPORTAMIENTO DE IMPUREZAS
  - 2.5.1 IMPUREZAS EN EL ANODO
  - 2.5.2 IMPUREZAS EN LA REFINACION ELECTROLITICA
  - 2.5.3 SOLUBILIDAD DE IMPUREZAS EN EL ELECTROLITO
  - 2.5.4 DIAGNOSTICO DE LOS PARAMETROS DE INFLUENCIA NEGATIVA EN LA REFINACION ELECTROLITCA
    - a) Influencia de elementos en los rechazos de cátodos
    - b) Correlación de Variables
  - 2.5.5 BALANCE METALURGICO DEL As Y Sb
- 2.6 CONCLUSIONES
- 2.7 ANEXOS
  - 2.7.1 ANEXO 2.1 .- CALCULO DEL BALANCE TERMICO
  - 2.7.2 ANEXO 2.2 .- DESARROLLO DE LA CORRELACION DE VARIABLES
  - 2.7.3 ANEXO 2.3 .- RESULTADOS DEL ANALISIS DE LA CORRELACION DE VARIABLES

### **CAPITULO 3      ALTERNATIVAS PARA LA DISMINUCION DE CATODOS RECHAZADOS**

- 3.1 PRUEBAS A NIVEL DE LABORATORIO**
  - 3.1.1 ADICION DEL  $As_2O_3$  AL ELECTROLITO**
  - 3.1.2 ADICION DEL  $As_2O_3$  A LOS ANODOS**
- 3.2 PRUEBAS A NIVEL PILOTO**
  - 3.2.1 ADICION DEL  $As_2O_3$  AL ELECTROLITO**
  - 3.2.2 ADICION DEL  $As_2O_3$  A LOS ANODOS**
- 3.3 CONSIDERACIONES PARA LA ADICION DEL  $As_2O_3$  AL CIRCUITO DE REFINACION**
  - 3.3.1 DETERMINACION DEL INCREMENTO DEL ARSENICO EN EL CIRCUITO ELECTROLITICO**
  - 3.3.2 DETERMINACION DEL INCREMENTO DE ANTIMONIO EN LOS ANODOS**
  - 3.3.3 CALCULO DE LA MAXIMA CANTIDAD DE ANTIMONIO QUE PUEDE SER RECIRCULADO**
  - 3.3.4 CUIDADOS PARA LA ADICION DEL  $As_2O_3$**
- 3.4 CONCLUSIONES**
- 3.5 ANEXOS**
  - 3.5.1 ANEXO 3.1 .- DETERMINACION DEL INCREMENTO DE As EN EL CIRCUITO ELECTROLITICO**
  - 3.5.2 ANEXO 3.2 .- DETERMINACION DEL INCREMENTO DE Sb EN LOS ANODOS**
  - 3.5.3 ANEXO 3.3 .- CALCULO DE LA MAXIMA CANTIDAD DE Sb QUE PUEDE SER RECIRCULADA**

### **CAPITULO 4      APLICACION INDUSTRIAL**

- 4.1 METODOS DE APLICACION**
  - 4.1.1 MUESTREO Y DETERMINACION DE IMPUREZAS DE LA CARGA INICIAL**
  - 4.1.2 PROGRAMA DE CARGA DE LOS HORNOS**

**4.1.3 CALCULO DEL PESO DE  $As_2O_3$  A ADICIONAR**

- a) Programa para Cálculo de As y Sb en la Carga Inicial
- b) Deducción de la Fórmula de la Cantidad de  $As_2O_3$  a adicionar

**4.1.4 PROCEDIMIENTO DE ADICION DEL  $As_2O_3$  A LOS HORNOS**

- a) Pesado del  $As_2O_3$  a adicionarse
- b) Adición del  $As_2O_3$  a los hornos
- c) Eficiencia de Adición

**4.2 RESULTADOS OBTENIDOS**

**4.2.1 CATODOS RECHAZADOS**

**4.2.2 PRODUCCION DIARIA**

**4.2.3 EFICIENCIA DE CORRIENTE**

**4.2.4 LODOS FLOTANTES**

**4.2.5 INCREMENTO DE DENSIDAD DE CORRIENTE PERMISIBLE**

**4.2.6 CONSUMO DE ENERGIA**

**4.2.7 PRODUCTO OBTENIDO - CONTROL DE CALIDAD**

**4.2.8 CALIDAD DEL CATODO DE ILO Y DE OTRAS REFINERIAS**

**4.2.9 METODOLOGIA A SER USADA EN OTROS PROCESOS**

**4.2.10 PROYECCION A SER USADA EN OTRAS REFINERIAS**

**4.3 ANEXOS**

- 4.3.1 ANEXO 4.1 .- DEDUCCION DE LA FORMULA DE LA CANTIDAD DE  $As_2O_3$  A ADICIONAR**

**CAPITULO 5 EVALUACION ECONOMICA**

**5.1 INVERSION**

**5.2 COSTOS OPERATIVOS**

**5.3 ANALISIS ECONOMICO**

**5.4 FLUJO ECONOMICO**

**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

**BIBLIOGRAFIA**

# **CAPITULO 1**

## **CAPITULO 1**

### **INTRODUCCION**

#### **1.1 EXPOSICION DE MOTIVOS QUE ORIGINO LA TESIS**

El primer semestre de 1984, fue una etapa muy crítica para la Refinería de Cobre de Ilo, acentuándose en los meses de mayo, junio y julio el incremento del número de cátodos rechazados, teniendo como causa principal el atrapamiento del lodo anódico sobre la superficie catódica y la presencia de la pasivación anódica.

Desde la puesta en operación de la Refinería, el proceso de refinación ha sido afectado durante períodos que no tenían límites de tiempo ni frecuencia definida, por la presencia de la pasivación anódica y lodo sensible y/o lodo flotante.

Como consecuencia de ello, se obtuvieron bajas eficiencias de corriente, mayor consumo de energía, alto índice de cátodos contaminados, que necesariamente eran separados para su retratamiento. Tal situación ocasionaba grandes pérdidas económicas, debido al menor volumen de producción y a la elevación de los costos.

En el mes de julio de 1984, luego de realizada la investigación bibliográfica, se realizó la evaluación estadística de datos históricos del proceso, para analizar los parámetros y variables más importantes relacionadas con la formación del lodo anódico y la pasivación anódica.

Es propósito desde ya evitar la contaminación del cátodo, controlando el efecto de las variables de mayor incidencia en la formación de lodo flotante y/o pasivación anódica, para conseguir los siguientes objetivos: mejorar la eficiencia de corriente, disminuir la cantidad de cátodos rechazados, incrementar la densidad de corriente, disminuir el consumo de energía, mejorar la calidad catódica, aumentar la producción y productividad.

Los objetivos mencionados, fueron los principales motivos que me llevaron a realizar el Estudio del Efecto de la Relación Molar del Arsénico/Antimonio (As/Sb), en la Refinería de Cobre de Ilo.

## 1.2 ANTECEDENTES

Durante los primeros años de operación de la Refinería de Cobre de Ilo, el proceso de electro-refinación iniciado en 1975, se encontró con varios problemas específicos y frecuentemente exclusivos como todas las plantas electrolíticas de cobre existentes, derivadas principalmente de las características típicas de su materia prima y algunas particularidades del diseño de cada planta.

Han ocurrido periódicas apariciones de problemas de calidad, que luego desaparecieron sin que se hubiera tenido un conocimiento cabal de sus causas, no obstante que la investigación era permanente

Uno de los primeros problemas detectados fue la aparición de lodo flotante, posteriormente se presentó el atrapamiento de lodo, concentrado mayormente en las zonas más bajas del cátodo, y finalmente se encontró una extremada susceptibilidad a la pasivación anódica, que limitó el uso efectivo del rectificador a niveles más provechosos.

Los estragos causados por los problemas mencionados en el párrafo anterior, motivaron diversos intentos de solución, que serán analizados a continuación.

### 1.2.1 LODO FLOTANTE

Durante el arranque de la Planta, se hicieron presentes los lodos flotantes, inicialmente estos lodos se formaban en cantidades tan abundantes que llegaban a cubrir completamente la superficie del electrolito, causando graves problemas de contaminación en los cátodos y fuertes caídas en la eficiencia de corriente, como consecuencia de la proliferación de los cortocircuitos.

En el lapso de los primeros 04 años de operación, se trató de encontrar soluciones a estos problemas, adicionando incluso algunos floculantes, pero sin éxito; mientras tanto solo se aplicaba el paliativo de evacuar los lodos mediante el rebose del electrolito sobre las paredes de la celda, además se tenía que restringir la revisión de las celdas, para evitar el trajín y movimientos sobre la celda, ya que ello originaba mayor formación del lodo flotante.

También se hicieron análisis químicos comparativos entre el lodo flotante y el que asentaba normalmente, pero no se encontraron diferencias indicativas.

Más adelante, en el año 1980, se encontró cierta relación entre la formación del lodo flotante y la mayor presencia de aire disuelto en el electrolito; entonces, se recurrió a modificar el diseño con respecto al paso del electrolito por los tanques de recirculación y a instalar tubos y chimeneas desaireadoras en la línea colectora de reboses.

Estos cambios tuvieron un sensible beneficio sobre el circuito, haciendo evidente una disminución en las cantidades de lodo flotante formado.

En el año 1978, se intentó eliminar el lodo flotante aumentando el peso específico de los mismos, mediante la adición de plomo al cobre electrolítico. Se llegó a tener 1,000 ppm de plomo en el ánodo, mucho mayor de la ley típica que no era superior a 50 ppm.

Este método resultó efectivo en la eliminación de los lodos flotantes convencionales, pero aparecieron otros lodos de consistencia mucho más fina, aunque menos dañina al proceso. Después de 19 meses, la adición de plomo debió ser descontinuada, por lo que se desencadenó una grave contaminación de los cátodos por ascenso del lodo flotante y el índice de rechazo subió a 28.47 % en ese período.

Por otro lado, se empezaron a detectar precipitaciones con alto contenido de plomo en las tuberías de circulación amenazando con obstruirlas.

El plomo dio mayor densidad a los lodos cuyos contenidos originales del 2 al 5%, fueron elevados en un 40 %, pero ocasionó un cambio en el comportamiento de los mismos, restándoles su adherencia a la superficie del ánodo corroído y provocando sus desprendimientos masivos, que aumentaban el atrapamiento de lodo anódico en el cátodo. La fotografía No 1.1 muestra los efectos del lodo flotante sobre el cátodo.

#### a) Causas de su Formación

La formación de lodo flotante depende de la concentración del arsénico, antimonio y bismuto en



el electrolito; esta concentración depende principalmente del contenido de estos elementos en el ánodo.

El mecanismo por el cual se forma el lodo flotante, ha sido establecido por el rol desempeñado por el antimonio pentavalente.

El antimonio y arsénico pasan a solución en forma trivalente y la oxidación a la forma pentavalente, es catalizada por el oxígeno disuelto en el electrolito.

Es necesario prevenir la oxidación de Sb ( III) a Sb ( V) , esto se puede lograr con la adición de As ( III) al electrolito, esto se funda en que la oxidación de As(III) a As(V) es mucho más rápida que la oxidación del Sb(III).

Los reportes de diferentes refinerías, muestran que los lodos flotantes ocurren cuando la concentración del Sb es mayor que 0.5 gr/l en el electrolito.

La solubilidad de los compuestos de arseniatos de antimonio ( $Sb As O_4$ ) y bismuto ( $Bi As O_4$ ) que son los mayores componentes del lodo flotante, está fuertemente influenciada por la temperatura.

Las investigaciones han demostrado que cuando la temperatura disminuye de 60 a 50 °C , resulta una disminución en 20% del producto de solubilidad para el arseniato de antimonio.

En la Refinería de Ilo, la aparición y/o incremento de lodo flotante, se ha producido cuando por

deficiencias en el suministro de vapor, la temperatura del electrolito ha disminuído por debajo de 55 °C y cuando era notoria la mayor presencia de aire en el electrolito.

**b) Forma de Detección y Cuantificación**

Los lodos flotantes se pueden detectar de la siguiente manera:

- En la etapa de revisión de celdas, si existe un incremento de cortocircuitos con presencia de nodulación pequeña en el borde superior de los cátodos y nodulación en la superficie catódica, tal como se puede apreciar en las fotografías Nos. 1.1 y 1.2 .
- En la producción diaria, por el incremento del rechazo de cátodos por nodulación en el borde superior y superficie del cátodo, con atrapamiento de lodos anódicos.
- También se puede apreciar a simple vista en la superficie del electrolito.

La presencia del lodo flotante se puede cuantificar de la siguiente manera:

- Es poca, cuando está localizado y sólo en el borde superior de los cátodos se presenta nodulación.
- Es abundante, cuando está generalizado, inclusive puede llegar a cubrir la superficie del electrolito, presentando nodulación en el borde superior y en la superficie de los cátodos.



**FOTOGRAFIA No 1.1**

Deterioro que causa el lodo flotante en el borde superior de los cátodos

**FOTOGRAFIA No 1.2**

Cátodo contaminado por oclusión del lodo anódico en las zonas más bajas





**FOTOGRAFIA No 1.3**

Típica superficie de un ánodo pasivado



**FOTOGRAFIA No 1.4**

Superficie de un ánodo con corrosión normal. Las zonas negras se deben a remanentes del lodo anódico



**FOTOGRAFIA No 1.5**

Superficie de ánodo corroído de un lote con RM entre 4 y 5. Obsérvese la espesa capa de lodo adherido y una zona en donde éste ha sido raspado para dar mayor perspectiva



**FOTOGRAFIA No 1.6**

Superficie de un ánodo corroído de un lote con RM menor de 3. La capa de lodo adherido es muy delgada, apenas pinta la superficie

### 1.2.2 CONTAMINACION CATODICA

El problema del atrapamiento por adhesión del lodo anódico en el cátodo fue el que más preocupación ha causado en el proceso de refinación, pues deterioraba no sólo la calidad química del producto, sino también su apariencia física.

A inicios de 1978, se implementó un control de calidad doméstico del cátodo, separando de la producción aquellos que resultaban más afectados. Este rechazo alcanzó algunas veces niveles alarmantes, llegándose a recircular hasta cerca del 50% de la producción de cátodos.

En el cuadro No 1.1, se muestra la composición típica de una zona catódica contaminada por lodos anódicos.

#### CUADRO No 1.1

##### Composición de Zona Contaminada del Cátodo ( ppm )

Ag :	9	Pb :	< 1	Fe :	< 1
Bi :	< 1	Zn :	< 1	Ni :	< 1
As :	2	Sb :	1	Te :	2
Sn :	< 1	S :	8		

En la fotografía 1.2, se puede apreciar un cátodo rechazado por contaminación del lodo anódico.

Al igual que en el caso del lodo flotante, se aplicaron algunos paliativos, para reducir los efectos negativos. Ha sido notorio también que generalmente el lodo flotante y la oclusión en el cátodo aparecían simultáneamente con mayor incidencia de uno u otro. Esta característica indicaba que era muy factible que ambos problemas tengan el mismo origen.

### **1.2.3 PASIVACION ANODICA**

La prevención de la pasivación anódica es esencial para obtener cátodos de alta calidad y alta productividad. Es generalmente aceptado que ánodos con altas impurezas tienden a pasivarse y ánodos hechos de cobre puro no se pasivan, aún a altas densidades de corriente, tal como 500 Amp/m<sup>2</sup>.

Sin embargo, también se sabe que ánodos pasivados pueden encontrarse por una carencia de constituyentes en el lodo formado en el ánodo.

La pasivación anódica ha sido el problema menos frecuente de los 3 analizados en este Capítulo; sin embargo, sus efectos indirectos han determinado una incidencia permanente en el proceso productivo de la refinería, por cuanto ha limitado una mejor utilización de su capacidad instalada.

El problema de la pasivación anódica está asociada directamente a la densidad de corriente permisible en los ánodos y éste se ha mantenido siempre por debajo de los 215 Amp/m<sup>2</sup>, lo cual significa una intensidad de corriente máxima de 19,700 amperios en la carga demandada del rectificador, que tiene una capacidad nominal de 21,000 amperios.

Cuando se ha pretendido sobrepasar el referido límite, se han obtenido problemas de pasivación, cuyas consecuencias son:

- Baja eficiencia de corriente
- Alto porcentaje de retorno de ánodos corroídos
- Incremento desmesurado en la disolución de cobre en el electrolito
- Requerimiento de mayores costos de reextracción de celdas liberadoras
- Alta concentración de cobre en los lodos anódicos
- Altos consumos de energía
- Mala deposición catódica

Inicialmente en el año 1977, se encontró que era necesario trabajar con contenidos relativamente bajos de cobre en el electrolito, como un medio para alejar el peligro de pasivación. De este modo, se fijó como parámetro una concentración de 38 a 40 gr/l de cobre en la solución, determinándose que cuando se excedían estos límites, podría ocurrir pasivación.

También se determinó que la pasivación no afectaba por igual a todos los lotes de ánodos. Esto motivó la investigación de la composición química de los ánodos en relación a este fenómeno.

Las fotografías Nos. 1.3 y 1.4 , muestran la apariencia típica de un ánodo pasivado y otro ánodo cuya corrosión es la normalmente esperada.

#### **1.2.4 PATENTES USADAS EN OTRAS REFINERIAS**

Livshit y Pazukin ( Journal Applied Chemistry of the URSS ), han realizado un estudio llegando a la conclusión de que la única manera en que el lodo

flotante pueda ser evitado, es reduciendo el contenido de antimonio en los ánodos a un valor tal que su concentración en el electrolito se encuentre debajo de los 0.5 gr/l.

C. Graf y A. Langue también discuten las razones para la formación de lodos flotantes y reportan que esto depende de la formación de arsenato de antimonio en forma amorfa. Así mismo recomiendan una cantidad restringida de antimonio en el ánodo.

Ninguna de estas publicaciones indica o muestra un método para producir cátodos de cobre de alto grado, a partir de ánodos de cobre con alto contenido de antimonio.

El Boliden Process, para la eliminación de los lodos anódicos se basa en la prevención de la oxidación del Sb(III) a Sb(V). Esto se funda en que la oxidación del As(III) a As(V) es más rápida que la oxidación del antimonio.

Así, la adición de As(III) al electrolito, reducirá a un mínimo la formación de Sb(V) y como tal, la cristalización de arseniatos.

El proceso Nor - Deutsche, está basado en la absorción selectiva del As, Sb y Bi desde el electrolito, con ácido estánico. Este proceso es diferente que el Boliden, en que no solamente es eliminada la formación del antimonio, sino también se rompe el equilibrio de los compuestos  $Sb As O_4$  y  $Bi As O_4$ .

En la Refinería de Kahoshima, N. Umetzu y J. Shiga, estudiaron la pasivación anódica agregando arsénico a



los ánodos comerciales, ambos reportaron que la adición de arsénico no tuvo efectos en la pasivación de ánodos.

En la tabla siguiente se presentan algunos resultados obtenidos de la Refinería de Kahoshima.

ANODOS	As (ppm)	Dc (amp/m <sup>2</sup> )	Pasivación
A	40	300	Si
B	390	350	No
C	5,400	350	No

Los resultados indican que bajos contenidos de arsénico en el ánodo pueden causar pasivación; adiciones adecuadas de arsénico pueden tener un efecto de prevención en la pasivación.

En la Refinería de Kahoshima, N. Umetzu estudió el efecto de altos contenidos de azufre y reportó presencia de pasivación ( 600 - 11,700 ppm ). El contenido de azufre en ánodos normales es 50 ppm.

La misma tendencia reportada por Umetzu se halla aún para bajos contenidos de azufre.

### 1.3 ALCANCES Y OBJETIVOS DEL ESTUDIO

El manejo de la relación molar As/Sb en la refinación electrolítica del cobre permite controlar la formación del lodo flotante y reduce la tendencia a producirse pasivación anódica.

Esto es posible manteniendo los otros parámetros dentro de los rangos de trabajo, tales como: flujo, temperatura, composición química de electrolito, verticalidad de láminas, acondicionamiento de electrodos, método de revisión, etc. Aún con variaciones fuera de los parámetros, se logra evitar la formación del lodo flotante.

Anteriormente cuando no se tenía establecida la relación molar As/Sb , en el ánodo y el electrolito, las ligeras variaciones fuera de los parámetros establecidos originaban la presencia del lodo flotante en el circuito, incrementándose el número de cátodos rechazados por atrapamiento de lodo flotante, disminuyendo la eficiencia de corriente y calidad catódica.

El presente trabajo muestra un procedimiento a seguir para realizar una investigación metalúrgica. El rol del análisis estadístico es grande en cualquier tecnología, donde se desea estimar la validez de un conjunto de datos de resultados experimentales y donde se requiere tomar decisiones.

En nuestro caso, fueron determinantes los resultados obtenidos del análisis de la correlación de variables, de la composición química del ánodo y del electrolito para determinar, que la relación molar As/Sb en el ánodo era la variable que tenía mayor incidencia en la formación del lodo flotante.

## **CAPITULO 2**

## CAPITULO 2

### TECNOLOGIA ACTUAL DE LA REFINACION

#### ELECTROLITICA DEL COBRE EN ILO

##### 2.1 DIAGRAMA DE FLUJO DE LA REFINERIA DE COBRE

En la figura No. 2.1 se aprecia el diagrama de flujo de la Refinería de Cobre de Ilo perteneciente a Minero Perú, siendo sus principales etapas:

- Piro-refinación
- Electrorefinación
- Tratamiento de lodos anódicos

##### 2.2 PIRO - REFINACION

La piro-refinación es un proceso piro-metalúrgico, mediante el cual se trata de eliminar impurezas de fácil separación como: azufre, oxígeno, arsénico, antimonio, etc. Esta eliminación parcial de impurezas, fundamentalmente azufre y oxígeno, se refleja las características físicas del producto de este pre-refino que al ser moldeado, presenta una superficie lisa, lo que facilita su posterior refinación electrolítica.

El fundamento de esta piro-refinación está en la poca afinidad existente entre el cobre y el oxígeno, mientras que entre las impurezas y el oxígeno si existe una gran afinidad.

El cobre blister en barras que llega a la refinería , es cargado diariamente en dos hornos MAERZ OFENBAU tipo basculante de 330 TM de capacidad cada uno; el proceso de refinación dura 24 horas.

### 2.2.1 PERIODOS DEL PRE - REFINADO EN LOS HORNOS

#### a) Etapa de Carguío

El carguío a los hornos Maerz, se realiza en tres etapas. En la Primera etapa, se carga el material recirculante (ánodos corroídos, ánodos rechazados, desechos refinados), hasta una fusión parcial; este carguío es aproximadamente un 20% de la carga total.

El segundo y tercer carguío que es prácticamente el 80% de la carga total, se realiza aproximadamente en igual tiempo y carga.

En promedio el tiempo total de carguío es de siete horas. A continuación presentamos en el cuadro No. 2.1 una de carga típica.

#### CUADRO No 2.1

##### CARGA TIPICA DEL HORNO

<u>C A R G A</u>	<u>PESO TM</u>
Blister	260.00
Anodos corroídos	45.00
Cobre en hornos	10.00
Molde fuera de uso	5.00
Anodos rechazados	3.50
Desechos planta ánodos	4.50
Desechos refinados	2.00
<b>TOTAL</b>	<b>330.00</b>

#### b) Etapa de Fusión

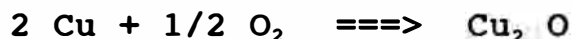
La fusión total de la carga es realizada en un promedio de 5 horas, con un exceso de 10% de aire, teniendo una temperatura alrededor de 1,250 °C.

c) **Etapa de Oxidación**

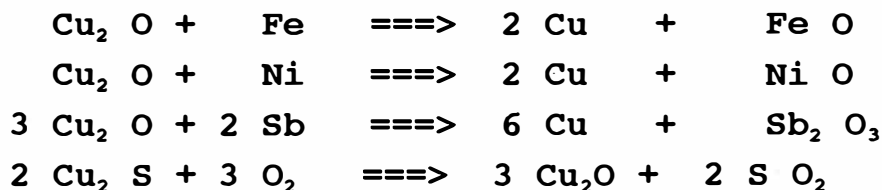
Una vez fundido el cobre, comienza el período de soplado oxidante al cual se somete el cobre para eliminar las impurezas. El petróleo es quemado con gran exceso de aire, lo cual asegura un contenido excesivo de oxígeno en los gases del horno y contribuye a la oxidación del cobre, de las impurezas y el paso de éstas a la escoria.

El aire es introducido por medio de tubos de fierro negro de 1" de diámetro, sumergidos en el baño de cobre líquido. Esta etapa dura aproximadamente una hora y a una temperatura entre 1,150 - 1,200 °C.

Teniendo en cuenta que en el baño, predomina la fase líquida, transcurre la reacción de oxidación del cobre según:



El óxido cuproso que tiene menor afinidad con el oxígeno, cede éste a las impurezas, según:



d) **Etapa de Escorificación**

Durante el afino ígneo, el cobre pasa a la escoria junto con las impurezas en forma de óxido cuproso. El contenido de cobre es de 30 a 35 % .

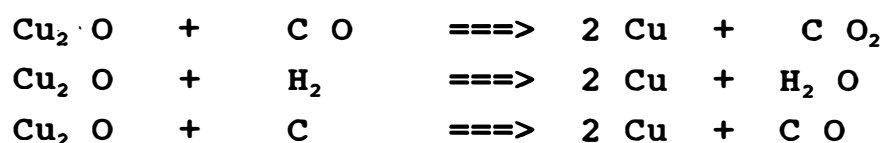
Para realizar la operación de escorificación se bascula el horno un máximo de 5°, con el objeto de facilitar el vaciado de la escoria con unos rastrillos especiales; esta operación debe realizarse con mucho cuidado. La duración de esta etapa es de dos horas.

e) Etapa de Reducción

El cobre sometido a la etapa de oxidación para la eliminación de impurezas está saturado de oxígeno el cual debe ser regulado en la etapa de reducción.

Actualmente se utiliza el poligaseoso, que es una mezcla de petróleo - vapor, el cual es inyectado por medio de dos lanzas al fondo del horno, y al reaccionar se obtiene monóxido de carbono e hidrógeno principalmente. Estos gases se originan en la lanza antes de su introducción en el cobre fundido.

La reducción del cobre se verifica según las reacciones siguientes:



Una medida práctica de conocer que el cobre no tiene exceso de oxígeno es el llamado **control del set**, que consiste en tomar una muestra con una cuchara de fierro, moldeando el cobre líquido en un molde cónico, que al enfriarse deberá tener una superficie plana que sería en este caso la muestra ideal.

A veces se alterna para la reducción del cobre el poligaseoso con troncos de eucalipto. Esta etapa dura tres horas aproximadamente.

**f) Etapa de Colada**

Terminada la etapa de reducción se realiza la colada de los ánodos en una rueda de moldeo DEMAG, de 80 TM/hr de capacidad.

La rueda de moldeo tiene 26 moldes, el tipo de molde se utiliza de acuerdo a las necesidades operativas, normalmente cada vuelta produce 25 ánodos comerciales y un ánodo stripper. Los ánodos comerciales son utilizados en las celdas electrolíticas para producir cátodos y los ánodos stripper para producir láminas de arranque.

El método de llenado de cobre líquido a los moldes es a través del sistema OUTOKUMPU que utiliza una cuchara intermedia y dos cucharas de llenado directo a los moldes.

Durante una vuelta de la rueda de moldeo, los ánodos deben enfriarse y solidificarse, por ello los moldes cuentan con un sistema de refrigeración; para acelerar el proceso de solidificación, los ánodos son mojados por agua.

Para evitar que el ánodo vaya soldado al molde, a este último se le adiciona una solución de silicato de aluminio como desmoldante. Todo este tiempo se mantiene en el horno una atmósfera reductora.



Los ánodos luego son prensados y almacenados para ser cargados a las celdas electrolíticas. La duración de esta etapa es de cinco horas.

### 2.2.2 COMPOSICION TIPICA DE LOS ANODOS

En el cuadro No 2.2 se detalla las composiciones químicas de ánodos provenientes de diferentes refinerías de cobre en el mundo.

#### CUADRO No 2.2

#### COMPOSICION QUIMICA DE LOS ANODOS

Análisis	RCu-Ilo	Tamano	Takehara	Boliden	Damianov
Químico	PERU	JAPON	JAPON	SUECIA	BULGARIA
Cu %	99.7	99.6	99.5	98.5	99.3
O ppm	1900	2000	7500	7500	1000
S ppm	30	50-80	-	-	1000
Au ppm	0.5	15-40	-	100	-
Ag ppm	274	400-600	400-600	7500-5000	300
As ppm	50	700-1200	500-800	2000	500
Sb ppm	50	150-400	300-500	300-450	600
Se ppm	120	-	-	100	700
Fe ppm	30	-	-	-	300
Ni ppm	160	400-700	-	3000	1000
Pb ppm	30	500-2500	-	1500	600
Bi ppm	5	50-100	80-130	100-200	5
Te ppm	13	-	-	200	250

### 2.2.3 CARACTERISTICAS FISICA DE LOS ANODOS

En el cuadro No 2.3 se describe la característica física de los ánodos comerciales y stripper que son empleados en la Refinería de Cobre de Ilo.

**Cuadro No. 2.4**

**BALANCE DE MATERIA**

ELEMENTO	CARGA, Kg	ANODOS, Kg	ESCORIA, Kg	GASES, Kg
	<b>BLISTER-RECIRCULANTE</b>			
	<b>(330 TM)</b>			
Cu	327,777.18	327,205.59	571.59	CO2 = 98,740.20
Au	0.18	0.17	-.-	
Ag	89.39	89.39	-.-	CO = 1,965.20
S	66.51	7.19	7.06	
Fe	83.92	4.91	79.01	O2 = 3,555.95
As	23.21	22.99	0.22	
Sb	17.05	16.66	0.39	N2 = 404,588.70
Bi	0.89	0.66	0.23	
Ni	35.78	34.20	1.58	H2O = 55,263.35
Se	52.74	52.27	0.47	
Te	2.22	1.17	1.05	SO2 = 782.60
Pb	6.93	6.54	0.39	
O2	1,268.71	406.79	110.00	
SiO2	260.31	-.-	260.30	
Al2O3	207.50	-.-	207.50	
Otros	107.49	711.47	200.21	
	<b>PETROLEO (27,666)</b>			
C	24,318.4			
H	2,849.6			
O	138.3			
N	27.7			
S	332.0			
	<b>EUCALIPTO (24,000)</b>			
C	1,152.0			
H	96.0			
O	960.0			
N	24.0			
H2O	168.0			
	<b>AIRE (534,830)</b>			
N2	404,588.7			
O2	122,219.3			
H2O	8,022.0			
<b>TOTAL</b>	<b>894,896.0</b>	<b>328,560.0</b>	<b>1,440.0</b>	<b>564,896.0</b>

**CUADRO No 2.3**  
**Características Físicas de los Aodos Comerciales**  
**y Stripper**

<b>DESCRIPCION</b>	<b>COMERCIALES</b>	<b>STRIPPER</b>
Pesos, Kgs.	380 ± 2	420 ± 2
Dimensiones, mm		
Oreja derecha	37 ± 3	40 ± 2
Oreja izquierda	37 ± 3	40 ± 2
Cuerpo inferior	43 ± 5	48 ± 5
Cuerpo medio	43 ± 5	48 ± 5
Cuerpo superior	43 ± 5	48 ± 5
Distancia oreja-oreja	1,320 ± 10	1,320 ± 10

**2.2.4 BALANCE TERMICO**

**a) Balance de Materia**

En el cuadro No 2.4 se resume el Balance de Materia del horno Maerz de la Planta de Anodos de la Refinería de Cobre de Ilo.

**b) Análisis de Gases y Consumo de Petróleo**

En el cuadro No 2.5 se resume el Análisis de Gases y Consumo de Petróleo del horno Maerz de la Planta de Anodos de la Refinería de Cobre de Ilo.

**c) Balance Térmico del Horno Maerz**

En el cuadro No 2.6 se resume el Balance Térmico del Horno Maerz de la Planta de Anodos.

En el Anexo 2 - 1, que se adjunta al final de este capítulo presenta los Cálculos Metalúrgicos del Balance Térmico efectuado al horno Maerz de la Planta de Anodos de la Refinería de Cobre de Ilo.

### 2.3 ELECTRO - REFINACION

La obtención de un cobre refinado con una ley mínima de 99.9% de cobre es posible por un proceso de electrólisis. Los ánodos producidos en la piro-refinación son procesados en celdas electrolíticas de 6 m<sup>3</sup> de capacidad volumétrica, durante 28 días, ciclo en el cual se obtienen dos cosechas de cátodos de cobre refinado. El proceso se lleva a cabo usando una solución electrolítica regulada a una temperatura de 62 - 63°C.

Las impurezas contenidas en el cobre impuro (ánodo) son separadas por electrólisis, usando como electrolito una solución que contiene ácido sulfúrico de 175 - 180 gr/l y sulfato de cobre de 38 - 40 gr/l.

El cobre es suficientemente electropositivo con referencia al hidrógeno en esta solución. Las impurezas metálicas más nobles que el cobre ( electropositivos ), como la plata, el oro y el platino, no entran al electrolito por sus potenciales ánódicos altos, en relación a las densidades de corriente utilizadas en este proceso (200 - 260 Amp/m<sup>2</sup>).

Las impurezas menos nobles que el cobre ( Sb, As, Bi, Ni, Fe, Zn, etc. ) con referencia al potencial anódico si se disuelven en el electrolito.

#### 2.3.1 CATODOS INICIALES

Los cátodos iniciales son fabricados a partir de un depósito delgado de 6.5 kg/cátodo inicial, que se logra en una plancha madre de cobre, en procesos de refinación donde se tiene un control especial; éstas celdas son conocidas como **celdas de láminas iniciales** y están en un lugar aparte a las celdas comerciales, teniendo un circuito propio e independiente del manejo de electrolito, electrodos, temperatura, aditivos, etc.

Cuadro No. 2.5

**ANALISIS DE GASES Y CONSUMO DE PETROLEO**

ETAPA	PETROLEO GI/Etapa	Tiempo Hr/Día	ANALISIS GASES PESO				FLUJO Kg/Hr	FLUJO GASES Kg/día			
			CO2	O2	CO	N2		CO2	O2	CO	N2
Cargufo	3,650	7.5	14.4	0.7	--	84.9	27,900	50,132.0	1,464.8	--	177,653.3
Fusión	1,550	3.0	14.4	0.7	--	84.9	29,200	22,614.4	613.2	--	74,372.4
Oxidación	710	2.0	14.7	0.9	--	84.4	22,100	6,497.4	397.8	--	37,304.8
Escorificación	410	2.0	14.1	0.8	1.7	83.4	3,500	3,807.0	216.0	459.0	22,518.0
Reducción	340	3.0	14.1	0.8	1.7	83.4	6,200	2,622.6	148.8	316.2	15,512.4
Moldeo	1,120	5.0	14.1	0.8	1.7	83.4	14,000	9,870.0	560.0	1,190.0	58,380.0
Espera	265	1.5	14.1	0.7	--	84.9	14,800	3,196.8	155.4	--	18,847.8
<b>TOTAL</b>	<b>7,945</b>	<b>24.0</b>					<b>Total Kg</b>	<b>98,740.2</b>	<b>3,556.0</b>	<b>1,965.2</b>	<b>404,588.7</b>
							<b>Total m3</b>	<b>34,995.0</b>	<b>2,489.2</b>	<b>1,572.2</b>	<b>323,670.9</b>

Cuadro No. 2.6

**BALANCE TERMICO DEL HORNO MAERZ**

CALOR SUMINISTRADO	Kcal/día	%	CALOR DISTRIBUIDO	Kcal/día	%
Combustión del Petróleo	267,269,800	97.1	Formación Cobre Líquido	58,671,682.0	21.3
Calor Sensible Petróleo y Aire	3,471,574	1.3	Sensible Carga y Gases	196,149,421.0	71.3
Calor Sensible Carga	1,008,000	0.4	Pérdidas Radiación y Otros	20,348,795.0	7.4
Calor Reacciones Exotérmicas	3,420,524	1.2			
<b>TOTAL</b>	<b>275,169,898</b>	<b>100.0</b>		<b>275,169,898</b>	<b>100.0</b>

Las celdas de láminas iniciales tienen como ánodos al cobre pre-refinado de la misma composición química que los ánodos comerciales, pero de mayores dimensiones y pesos.

El electrolito es de una composición química garantizada, al cual se le añade aditivos tales como: cola 38 gr/TM Cu y thiourea 40 gr/TM Cu, que permite obtener un depósito resistente y compacto.

### CUADRO No 2.7

#### Composición Típica del Electrolito de Láminas de Arranque (g/l)

Cu :	38	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	172	Cl :	0.021
As :	0.59	Sb :	0.25	Bi :	0.008
Ni :	4.2	Ca :	0.003	Fe :	0.42
Te :	0.004	Se :	0.007		

Para facilitar el desprendimiento de las láminas iniciales a las planchas madres se les cubre con Cheelex y una solución jabonosa de Electrostripper N. Por otro lado, las planchas madres llevan marcos de PVC para darle una forma definida a las láminas iniciales.

Para tener listo el cátodo inicial necesita de orejas auxiliares que permita su suspensión, las que son colocadas mediante un remache junto con el cross bar en forma automática en una máquina preparadora de láminas, que también le da un estampado para darle una rigidez y buena verticalidad.

La sección de láminas de arranque cuenta con 44 celdas cada una conteniendo 46 ánodos y 45 planchas madres, siendo el deslaminado cada 24 horas.

El cuadro No. 2.8, muestra las características físicas de las láminas iniciales empleadas en la Refinería de Ilo.

**CUADRO No 2.8**

**Características Físicas de las Láminas Iniciales**

<b><u>Descripcion</u></b>	<b><u>Unidad</u></b>	<b><u>Valores</u></b>
<b>Peso</b>	<b>Kg</b>	<b>6.0 ± 0.5</b>
<b>Espesor</b>	<b>mm</b>	<b>0.7 ± 0.1</b>
<b>Dureza</b>	<b>Rc F</b>	<b>63.5 ± 2.0</b>
<b>Verticalidad</b>	<b>%</b>	<b>96.0 ± 1.0</b>

**2.3.2 CATODOS COMERCIALES**

La casa de celdas del circuito comercial consta de 384 celdas/nave ( 128 celdas adicionales por ampliación de la Nave AB ) en dos naves. Cada celda de 6 m<sup>3</sup> de capacidad volumétrica, contiene 46 ánodos y 47 cátodos y por ellos pasa una corriente eléctrica de 19,600 amperios, con lo cual se consigue una densidad de corriente de 213 amp/m<sup>2</sup>.

El tiempo de vida de los cátodos es de 14 días, al cabo de los cuales los cátodos son retirados por una grúa de 22 TM de capacidad. Estos cátodos son sometidos a un lavado con agua a 50 °C para eliminar la posible presencia de lodos anódicos y el electrolito remanente.

La regulación del contenido de cobre e impurezas en el electrolito, se realiza por una purga continua que recircula a través de celdas liberadoras equipadas con ánodos insolubles de Pb - Sb. Los cátodos producidos

alcanzan un promedio de 160 kgs. de peso cada unidad y la calidad química se detalla en el cuadro No. 2.9 .

**CUADRO No 2.9**

**Composición Química del Cátodo ( ppm )**

Cu :	99.99 %	Ag :	7	S :	7
Pb :	< 1	Fe :	< 1	Bi :	< 1
As :	< 1	Sb :	< 1	Ni :	< 1
Se :	< 1	Te :	< 1	Sn :	< 1

Algunas impurezas y los metales preciosos se precipitan hacia el fondo de las celdas formando el lodo anódico, que después de 28 días es evacuado y procesado para la obtención de plata, oro y selenio.

**Electrolito**

El electrolito constituye el medio difusor de los iones de cobre del ánodo al cátodo, en términos de electricidad es el conductor de corriente que completa un ciclo entre dos electrodos ( ánodo y cátodo ).

El electrolito está básicamente conformado por sulfato de cobre y ácido sulfúrico y tiene la composición química que se describe en el cuadro No. 2.10 .

**CUADRO No 2.10**

**Composición Típica del Electrolito  
de la Casa de Celdas ( gr/l )**

Cu :	45.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	170.0	Cl :	0.020
As :	0.5	Sb :	0.3	Bi :	0.05
Ni :	5.0	Ca :	0.004	Fe :	1.0
Te :	0.008	Se :	0.009		



El flujo del electrolito es de  $25 \pm 2$  lt/min., y el rango de temperatura es de  $62 - 63$  °C. Los aditivos utilizados son: la cola 38 gr/TM de Cu y la thiourea 75 gr/TM de Cu.

En el cuadro No 2.11, se presenta los parámetros y características principales de Refinerías de Cobre.

### **2.3.3 BALANCE DE ENERGIA**

En el cuadro No. 2.12 se resume el Balance de Energía correspondiente a la Casa de Celdas.

## **2.4 PURIFICACION DEL ELECTROLITO**

En el transcurso del proceso de refinación electrolítica del cobre, las impurezas solubles del ánodo se van acumulando en el electrolito, de igual forma que va aumentando la concentración del cobre por diferentes reacciones químicas, por lo que es necesario la purificación del electrolito.

### **2.4.1 PURIFICACION EN PRIMERA LIBERADORA**

El objeto de la purificación en esta etapa es recuperar solamente al exceso de cobre, que se va incrementando por disolución directa del cobre metálico en presencia del oxígeno atmosférico; los ánodos que contienen óxido cuproso también aportan con el incremento de la concentración del cobre en el electrolito, ya que es disuelto por el ácido sulfúrico. Se realiza en 4 secciones con 4 celdas/sección, las celdas son de 6 m<sup>3</sup> de capacidad, el electrolito utilizado es una purga constante del circuito comercial 192 lt/min.

Cada celda trabaja con 44 ánodos insolubles de plomo-antimonio y 44 cátodos, el flujo de electrolito es 12 lt/min, y la corriente aplicada es 9,800 amperios.

Cuadro No 2.11

**PARAMETROS OPERATIVOS DE REFINERIAS DE COBRE**

Nº	DESCRIPCION	RCu-Ilo	Tamano	Takehara	Bolden	Nordeusch Al.	Damianov	Brtdegg	Rfo-Tinto
		PERU	JAPON	JAPON	SUECIA	ALEMANIA	BULGARIA	AUSTRIA	ESPAÑA
1.	<b>Aspectos Generales</b>								
	Producción Anual (TM/Año)	150,000	102,000	84,000	64,000	240,000	72,000	33,000	105,000
	Eficiencia de Corriente	93.5	95.0-96.0	94.0		94.0	95.0	90.0	94.0
	Kwh/T Cátodo (Electrolisis)	280	320-350	305	300-350	300	350	430	400
	TM Vapor/TM Cátodo	0.4	0.14	0.20	1.0		0.6	0.7	0.6
	Número de Navas	2	1	1	1	2	2	1	3
	No. Sistemas de Circulación	3	3	2	2	2	3	3	6
	Número de Secciones	48-4	20-2	44-62	26-4		48-4	34-3	20
	No Celdas/sección	16	18	7-7	14-14		10-14	10	17-19
	Número de Celdas	852	418	434-308	308-56	2,408	664	340	796
	Producción de Cátodos	768	352	372-308	280-56	54	664	310	688
	Producción de Láminas	44	36	62	28		42	30	68
	Liberación de Cobre	16-24	18-12		24			13	46
	<b>Dimensiones de Celdas</b>								
	Longitud	4,830	4,860	3,800	4,640	3,200	3,850	2,490	4,100
	Ancho	1,230	1,200	1,000	1,100	820	1,100	890	1,080
	Profundidad	1,250/1,400	1,250/1,400	1,100	1,200	1,200	1,150	1,100	1,280
	<b>Materiales de Construcción</b>								
	Estructura	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto	Concreto
	Revestimiento	PVC	PVC Flex	PVC	Pb-Sb	Pb-Sb	Pb-Sb	Pb-Sb	Pb-Sb
	Número de Anodos/celda	46	47	35	36	34	32	25	33
	Número de Cátodos/celda	47	46	34	37	33	33	26	34
	Sist. Conexión Eléctrica	Walker	Walker	Walker	Walker	Walker	Walker	Baltimore	Walker
	Producción lodos Kg/TM Cát.	0.5	7.20	5.70		3-6		9.1	
2.	<b>Anodos</b>								
	<b>Para producción de cátodos</b>								
	Longitud mm	980	980	910	950		820	830	915
	Ancho mm	960	960	690	875		820	760	910
	Espesor mm	43	45	40	40		35	40	42
	Peso Kg	375	350	222	305		270	212	300
	Vida días	28	20	20/16	20/16		18	16	16
	Retorno en corroídos %	16	15	16	18		16	16	16
	Espaciamiento mm	100	100	100	120	90	108	96	115
	<b>Para producción de láminas</b>								
	Longitud mm	1,040	1,040	910	1,030	920	950	900	1,040
	Ancho mm	1,040	1,040	690	950	700	920	800	1,040
	Espesor mm	43	42	40	40		43	40	40
	Peso Kg	420	390	232	330		363	245	335
	Vida días	28	28		20		18	16	28
	Retorno en corroídos %	16	15		22		16	16	16
	Espaciamiento mm	100	100	100	120		114	125	115

Nº	DESCRIPCION	RCu-Ilo PERU	Tamano JAPON	Takehara JAPON	Boliden SUECIA	Nordeuech Af. ALEMANIA	Damianov BULGARIA	Brixlegg AUSTRIA	Río-Tinto ESPAÑA
	<b>Análisis químicos</b>								
	Cu %	99.7	99.6	99.5	98.5		99.3	98.8	99.4
	O ppm	1,900	2,000	2,500	2,500		1,000	500-3,50	1,500
	S ppm	30	50-80				100		30
	Au ppm	0.5	15-40		100			1.7	25
	Ag ppm	274	400-600	400-600	2,500-5,000		300	280	775
	As ppm	50	700-1,200	500-800	2,000		500	700	1,480
	Sb ppm	50	150-400	300-500	300-450		600	300	405
	Se ppm	120			100		700		205
	Fe ppm	30		3			300		55
	Ni ppm	160	400-700		3,000		1,000	3,500	340
	Pb ppm	30	500-2,500		1,500		600	3,100	540
	Bi ppm	5	50-100	80-130	100-200		5		25
	Te ppm				200		250		
3.	<b>Producción Láminas arrangue</b>								
	<b>Planchas madres</b>								
	Material	Cobre	Cobre	Cobre	Titanio	Cobre	Cobre	Cobre	Cobre
	Longitud	1,080	1,060	1,020	1,060	1,020	1,020	950	995
	Ancho	1,080	1,080	640	1,000	740	940	820	990
	Espesor	4	4	4	3	4	4	4	4
	Deslaminante	Chelex + Jabón	Chelex + Jabón	Chelex + Jabón	Ninguno	Aceite	Aceite	Aceite	Aceite
	Marcos, bordes	PVC	PVC	PVC	Ranura	Ranura	Ranura/Pb	Ranura	Plástico/Pb
	<b>Láminas</b>								
	Longitud mm	1,000	1,000	920	1,000	920	950	900	965
	Ancho mm	1,000	1,000	620	960	700	920	810	960
	Espesor mm	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6
	Peso Kg	7.0	7.0	4.3	6.0	5.5	6.0	6.0	6.0
	Producción/día	3,872	3,312	4,216	1,960	5,000	3,200	1,140	2,312
	<b>Electrolito</b>								
	Cu g/l	45	40	44	42	41	42	50	44
	H2SO4	170	185	187	170	150	175	150	160
	Cl	0.020	0.025	0.060	0.040	0.060		0.030	0.030
	As	0.5	3.5-6.0	4.0	8-15	4.2		2.4	3.5
	Sb	0.3	0.3-0.5	0.4	0.3-0.45	0.35	0.5	0.3	0.3
	Fe	1.0		0.3					
	Ni	5.0	12-15	11	15-20	12		18.2	8
	Te								
	Circulación lt/min	25	20 B T	20 B T	16 BT			15 BT	15 BT
	Temperatura °C	63	55	55	62	62	62	60-65	62
	<b>Aditivos</b>								
	Cola gr/TM	40			65			115-140	
	Thiourea	33						50	
	Avitone gr/TM								
	Amperaje Amps.	19,600	20,240	14,960	16,500	18,750	13,500	15,770	23,100
	Densidad corriente A/m2	214	220	222	245	250	260	290	350
	Voltaje/celda mV	280	280	290	300	300	350	500	

N°	DESCRIPCION	RCu-Bo PERU	Tamano JAPON	Takehara JAPON	Bolden SUECIA	Nordeusch Af. ALEMANIA	Dzmiranov BULGARIA	Brtzdegg ALISTRIA	Río-Tinto ESPAÑA
4.	<b>Producción de Cátodos</b>								
	Peso Kg.	165	150	85			140	60	120
	Vida días	14	9-10	9-10	8		9	4-6	8
	<b>Análisis químicos</b>								
	Cu %	99.99	99.99	99.99	99.9	99.95	99.99	99.95	99.98
	O ppm	70					200		
	S ppm	6					10		No
	Ag ppm	7	6-10	6-10	12-14		7	10	5
	As ppm	1	1	1	20		1	1	1
	Sb ppm	1	1	1	1.3		1	1	<0.5
	Fe ppm	1	2	2	0.3		3	3	0.5
	Ni ppm	1	1	1	1.5		3	3.7	1
	Pb ppm	1	1	1	2.5		2	4	1
	Bi ppm	1	1	1	0.3		0.1	1	1
	Te ppm	1	1	1	0.3		1	0.9	
	Se ppm	1	0.5	1	1		2	0.9	0.5
	<b>Electrolito</b>								
	Cu g/l	40	44-48	44.00	40-43	41.00	40.00	44.00	40.00
	H2SO4	180	180-200	187.00	170.000	160.00	170.00	170.00	175.00
	Cl	0.025	0.030	0.060	0.040	0.060	0.040	0.030	0.035
	As	0.8	3.5-6.0	4.00	8-15	4.20	5.20	2.40	5.00
	Sb	0.34	0.3-0.5	0.40	0.3-0.45	0.35	0.35	0.30	0.30
	Fe	1.3	0.06-0.1	0.30					
	Ni	7	12-15	11	10	12	8	18-20	2
	Te	0.0004							
	Circulación lt/min	23	40 T B	20 T B	16 BT	16 BT	20 B T	20 B T	20 B T
	Temperatura °C	63	65	60-65	62	60.00	63.00	60-65	63
	<b>Aditivos</b>								
	Cola gr/TM	35	120	109-82	65			115-140	
	Thiourea	70	70	96-64	35			50	
	Avitone gr/TM				10				
	Amperaje Amps.	19,600	31,740	15,000	21,000	18,750	13,500	18,500	23,100
	Densidad corriente A/m2	214	345	310	330	250	350	370	350
	<b>Rectificadores</b>								
	<b>Producción cátodos</b>								
	Número	01 CD	01 CPR	02 CPR	01 PRC	01 CD	01	02 CPR	01 PRC
	Tipo	Thyristor	Thyristor	Thyristor	Thyristor	Diodo	Thyristor	BBC/ABG	Thyristor
	potencia Kw	6,930	5,440	2,160	4,480		3,500	1,875/2,550	78,800
	Capacidad Amp.	21,000	32,000	18,000	22,400	18,750	13,500	2,500/15,00	26,000
	Voltaje	330	170	120	330		245	150/170	300
	<b>Producción de Láminas</b>								
	Número	l mismo T	01 CD	01 CD	01 CD				
	Tipo		Thyristor	Thyristor	Silicon				
	Potencia Kw		4,500	3,000	4,000				
	Capacidad		22,500	15,000	16,650				

NOTA: Hay datos que no ha sido posible conseguir.

## Cuadro No. 2.12

### BALANCE DE ENERGIA

<b>Balance De Energía Kw-h/TM Cátodo</b>					
<b>ENERGIA SUMINISTRADA</b>			<b>ENERGIA DISTRIBUIDA</b>		
<b>Rubros</b>	<b>Kw-h/TM</b>	<b>%</b>	<b>Rubros</b>	<b>Kw-h/TM</b>	<b>%</b>
<b>Energía Eléctrica</b>	<b>309</b>	<b>100.0</b>	<b>Celdas Electrolíticas Comerciales y Láminas de Arranque</b>	<b>220</b>	<b>71.2</b>
			<b>Celdas Liberadoras</b>	<b>25</b>	<b>8.1</b>
			<b>Barras de Transferencia</b>	<b>15</b>	<b>4.9</b>
			<b>Pérdidas de Conversión CA/CC ( 95 % Eficiencia de Conversión )</b>	<b>14</b>	<b>4.5</b>
			<b>Equipo Auxiliar</b>	<b>35</b>	<b>11.3</b>
<b>T O T A L</b>	<b>309</b>	<b>100.0</b>	<b>T O T A L</b>	<b>309</b>	<b>100.0</b>

Los cátodos obtenidos contienen Cu 99.95 %, formando lotes especiales para su despacho. El 38 % del electrolito descobrizado retorna directamente a la nave central del circuito comercial y, el 62 % restante es conducido al circuito de Segunda Liberadora para terminar de extraer el cobre y eliminar las impurezas.

El control de la emanación de gases originados en este proceso es realizado con el espumante EMAL 10.

En el cuadro No 2.13 se describe la composición típica del electrolito de Primera Liberadora de la Refinería de Cobre de Ilo.

**CUADRO No 2.13**

**Composición Típica del Electrolito  
de Primera Liberadora ( gr/l )**

Cu :	26.0	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	200.0	Cl :	0.020
As :	0.8	Sb :	0.4	Bi :	0.05
Ni :	7.0	Ca :	0.004	Fe :	0.9
Te :	0.008	Se :	0.009		

**2.4.2 PURIFICACION EN SEGUNDA LIBERADORA**

El objetivo de la purificación en esta etapa es extraer el cobre, a menos de 1 gr/t, del electrolito descobrizado proveniente de Primera Liberadora, de las aguas madres de la lixiviación del lodo anódico y extraer impurezas.

Consta de cuatro secciones, con 6 celdas/sección, 45 ánodos insolubles Pb-Sb, y 46 cátodos por celda; el

flujo del electrolito es en cascada, a 18 lt/min con descubrizado de primera liberadora para tres secciones, la cuarta sección trabaja con 12 lt/min de agua madre más 14 lt/min de descubrizado de primera liberadora. La corriente aplicada es 11,000 amperios.

En las tres primeras celdas, se obtiene cátodos que son recirculados a la planta de ánodos; en las tres últimas celdas se depositan las impurezas, obteniéndose el lodo de Segunda Liberadora.

El descubrizado de Segunda Liberadora es retornado al circuito comercial. Es utilizado para la lixiviación del lodo anódico y también es la alimentación al evaporador cuando hay que extraer el níquel bajo la forma de  $\text{Ni SO}_4$ . En el cuadro No 2.14, se describe la composición típica del electrolito de Segunda Liberadora de la Refinería de Cobre de Ilo.

#### CUADRO No 2.14

##### Composición Típica del Electrolito de Segunda Liberadora ( gr/l )

Cu :	0.10	$\text{H}_2\text{SO}_4$ :	220.0	Cl :	0.040
As :	0.29	Sb :	0.052	Bi :	0.004
Ni :	6.1	Ca :	0.020	Fe :	0.950
Te :	0.004	Se :	0.007		

#### **2.4.3 PURIFICACION DEL ELECTROLITO POR EVAPORACION**

Este proceso se utiliza cuando el contenido de níquel en el electrolito comercial es mayor de 10 gr/lt. Se utiliza como alimentación el electrolito descubrizado de Segunda Liberadora.

El objetivo es extraer el níquel, por el método de evaporación de agua del descubrizado con la consiguiente concentración del licor llegando hasta concentraciones de 1,000 gr/lt de ácido, y a estas nuevas condiciones varía el producto de solubilidad del sistema, obteniendo cristales de sulfato de níquel, la solución madre es una solución de ácido fuerte que contiene fierro, zinc, arsénico, antimonio y otras impurezas, que son almacenados en unas celdas recubiertas con plomo, donde son decantados, luego, centrifugados y almacenados. El ácido recuperado es recirculado a la Casa de Tanques.

## 2.5 COMPORTAMIENTO DE IMPUREZAS

En el cuadro No 2.3, tenemos la composición química de los ánodos producidos en diferentes refinerías, donde se puede apreciar que los ánodos producidos en refinerías extranjeras son más impuros.

La Refinería de Cobre de Ilo es muy particular entre las plantas industriales de este tipo que operan en el mundo. El cobre ampolloso o blíster procesado proviene exclusivamente de dos minas Toquepala y Cuajone, cuyas características son muy similares y además son mezcladas convenientemente antes de su fusión en hornos reverberos, de tal manera que el blister obtenido resulta relativamente homogéneo y sus contenidos de impurezas son muy bajas, tal como se expone en el cuadro No 2.15 .

### CUADRO No 2.15

#### Composición Típica del Cobre Ampollosos ( ppm )

Cu :	99.1 %	Ag :	240	Fe :	50.0
As :	48.0	Sb :	34.0	Bi :	2.0
Zn :	< 1.0	Ni :	86.0	Se :	108.0
Te :	8.0	S :	250.0	O <sub>2</sub> :	4,500



Este hecho, *a priori*, puede ser considerado como una gran ventaja que deberá dar una enorme facilidad de procesamiento y menores costos de producción. Sin embargo, en la práctica dicha materia prima no ha resultado tan fácil de procesar.

Se ha encontrado que no solamente es importante tener un baja cantidad de impurezas sino que éstas deben guardar cierta conveniente relación entre si, para que durante el proceso de refinación electrolítica, ocurran las reacciones químicas adecuadas y se forme en los lodos anódicos los compuestos convenientes que no interfieran en el proceso.

La relación de As, Sb y Bi con el lodo flotante fue conocida ya desde el inicio de las operaciones a través de la información procedente de otras refinerías, pero todos los estudios están referidos a ánodos mucho más impuros y a electrolitos bastante más contaminados.

Por tal motivo hasta llegó a descartarse el efecto de tan baja concentración de impurezas en la formación de lodo flotante en la Refinería de Cobre.

La distribución de impurezas contenidas en el ánodo, en el electrolito y en los lodos, según Fatty Habashi muestra la siguiente clasificación:

- a) Disolución de metales del ánodo.
  - Soluble en el electrolito; Fe, Zn, Ni, As
  - Parcialmente soluble en el electrolito : Sn, Bi
  - Precipitación del electrolito
  - Hidrólisis: As, Sb, Bi, Sn
  - Formación de Sulfato Insoluble: Pb
  
- b) Impurezas que no se disuelven anódicamente
  - Soluble en el electrolito:  $\text{Cu}_2\text{O}$

Insoluble en el electrolito

Impurezas metálicas: Au, Ag, Pt y aleado con Se, Te

Impurezas no metálicas:  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{NiO}$ ,  
 $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

### 2.5.1 IMPUREZAS EN EL ANODO

Las impurezas en el ánodo normalmente no se encuentran al estado atómico, sino formando compuestos entre ellos, cuya complejidad aún no ha sido descifrada.

En el siguiente cuadro No. 2.16, se exponen los compuestos que han sido detectados en el cobre anódico, en los cuales participan el Cu, Sb, Bi y Pb.

#### CUADRO No 2.16

##### Compuestos Presentes en el Cobre Anódico

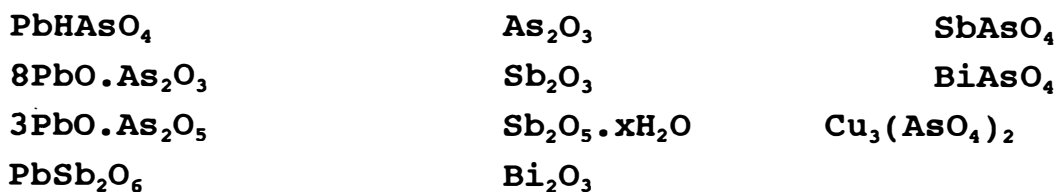
Cu O	Pb O <sub>2</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Cu <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Pb O	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bi O <sub>3</sub>

En el caso de la Refinería de Ilo, debe considerarse todos ellos, pero con una menor gravitación de los compuestos de bismuto, debido a la escasa concentración de este elemento. Sin embargo, la experiencia acumulada si señala a los restantes como factores preponderantes en el comportamiento general de las impurezas.

### 2.5.2 IMPUREZAS EN LA REFINACION ELECTROLITICA

Las cantidades de impurezas como el As, Sb y Bi en los lodos, no sólo son función de la concentración de estos en los ánodos, sino también de la composición del electrolito.

Los compuestos de As, Sb, y Bi, que han sido detectado en los lodos ánódicos son:



El origen de estos compuestos en los lodos es:

- Compuestos del ánodo y compuestos formados en la región del anolito.
- Precipitados formados en el electrolito debido a efectos de solubilidad.

Pruebas realizadas por la Kennecott, indican que los arsenatos de antimonio y bismuto pueden ser los principales responsables de la presencia de As, Sb y Bi en los lodos ánódicos, en los cátodos, y también en los precipitados en tanques y tuberías.

Estas pruebas concluyen que, cuando se mantiene constante la composición en los ánodos, una mayor concentración del arsénico en el circuito se manifiesta directamente en un incremento en la cantidad de lodos producidos, y las diferencias siempre corresponden a la composición estequiométrica de los arseniats.

Pruebas posteriores también han demostrado que, si en los ánodos se incrementa el contenido de Sb y/o Bi manteniendo el resto de impurezas constantes, el contenido de As en los lodos es obligado a incrementarse. Este incremento otra vez corresponde a la composición de los arseniats.

### 2.5.3 SOLUBILIDAD DE IMPUREZAS EN EL ELECTROLITO

Las solubilidades de los arseniatos de antimonio ( $\text{SbAsO}_4$ ) y arseniatos de bismuto ( $\text{BiAsO}_4$ ), puede ser aproximada como:



Donde  $C$ , son las concentraciones que se dan en gr/l y  $S$ , son los productos de solubilidad.

Datos de solubilidad de diferentes fuentes son graficadas en el diagrama de estabilidad ( fig No. 2.1) para los cuales, el producto de solubilidad ha sido estimado en 1.4 y 0.8 para el  $\text{SbAsO}_4$  y  $\text{BiAsO}_4$ , respectivamente.

Tambien en la fig No. 2.1, esta la línea que limita la región de la formación de los lodos flotantes.

Los lodos flotantes han sido reportados como compuestos amorfos de Sb ( III ), Sb(V) , Bi ( III) y As ( V). La linea dibujada, la cual es dificilmente definida, esta basada en la observación que los lodos flotantes ocurren cuando la concentración de Sb es mayor que 0.5 gr/l.

La solubilidad de los compuestos de arsénico es fuertemente influenciada por la temperatura. Las investigaciones han demostrado que, cuando la temperatura disminuye de 60 a 50 °C, resulta una disminución en 20 % del producto de solubilidad para el arseniato de antimonio.

Para el control de estas impurezas, se han desarrollado dos procesos que son: El Proceso BOLIDEN y el Proceso NORDEUTSCHE.

El proceso BOLIDEN, el cual se aplica para la eliminación de los lodos flotantes, esta basado en la prevención de la oxidación del Sb (III) a Sb (V), se ha observado que la cinética de la oxidación del As (III) a As (V), es más rápida que la oxidación del antimonio.

Así, la oxidación del As (III) en el electrolito previene o minimiza la formación del Sb (V) y se forma arseniato cristalino. Adiciones de arsénico al electrolito tiene un efecto similar en la concentración del bismuto.

El proceso NORDEUTSCHE, esta basado en la absorción selectiva de As, Sb y Bi del electrolito con ácido estánico. Este proceso es diferente del Boliden, en que no sólo la formación del lodo flotante es eliminado por reducción de las concentración de iones de antimonio sino que además, que el equilibrio entre el  $SbAsO_4$  y  $BiAsO_4$  es roto, resultando que el electrolito se vuelve no saturado y se elimina la precipitación de arseniato.

#### **2.5.4 DIAGNOSTICO DE LOS PARAMETROS DE INFLUENCIA NEGATIVA EN LA REFINACION ELECTROLITCA**

Partiendo de la premisa de que en todo proceso electrolítico intervienen ciertas variables que guardan una cierta relación de dependencia que está gobernada por principios físicos, físico-químicos, electroquímicos, etc, se establecen ciertas relaciones y se encuentra su formulación matemática, que luego es

traducida a lenguaje Fortran para ser procesado en una computadora; paralelamente se analiza el grado de relación entre las variables que se estudia, para determinar en que medida las ecuaciones matemáticas de regresión lineal y multiple, explica en forma adecuada las relaciones entre las variables estudiadas y la cantidad de cátodos rechazados.

**a) Influencia de elementos en los rechazos de cátodos**

El proceso de refinación comprendido entre los meses de mayo, junio y julio de 1984, fue uno de los más críticos de la historia en la Refinería en cuanto a calidad y producción de cátodos se refiere; el número de cátodos rechazados por atrapamiento de lodo en la zona inferior se habían incrementado notablemente.

Conocida la relación As, Sb y Bi con el lodo flotante, a través de información procedente de otras refinerías, se procedió a evaluar los lotes de ánodos cargados y la cantidad de cátodos rechazados comprendidos en los meses de mayo, junio y julio.

**Análisis de la Relación Molar As/Sb del Anodo y el Número de Cátodos Rechazados**

El cálculo de la relación molar As/Sb se efectúa de la siguiente manera:

$$R = \frac{\text{As}}{\text{Sb}} \cdot 1.625$$

Donde:

As ó Sb es la concentración en %, ppm ó gr/lt y el factor  $1.625 = 121.75 \text{ gr/mol sb} / 74.9216 \text{ gr/mol As}$ .

Se realizó la evaluación de 74 lotes de ánodos para la primera cosecha y 44 lotes para la segunda cosecha. La relación entre sus contenidos de As y Sb y el número de cátodos rechazados se detalla en el cuadro No. 2.17.

**CUADRO No 2.17**

**Relación Molar As/Sb y el Número e Cátodos Rechazados**

RELACION MOLAR As/Sb	CATODOS RECHAZADOS $\times 10^{-2}$	
	CELDA.# LOT. CARGADOS I COSECHA	II COSECHA
1.0 - 1.5	- . -	- . -
1.5 - 2.0	117.5	- . -
2.0 - 2.5	101.0	160.0
2.5 - 3.0	72.0	82.0
3.0 - 3.5	64.0	80.0
3.5 - 4.0	6.0	32.0
4.0 - 4.5	- . -	- . -

Deduciéndose por tanto, una clara relación entre el radio molar As/Sb anódica y el número de cátodos rechazados. Mayor número de cátodos rechazados se obtuvo para una relación molar de 2.0 a 3.0 tanto en primera como en segunda cosecha, tal como se puede apreciar en la fig No. 2.3.

**Relación Molar As/Sb en el Blister, Anodo y Electrolito**

Siendo la baja relación molar As/Sb una de las causas principales para el elevado número de cátodos rechazados, se efectuó una investigación estadística en el blister, ánodo y electrolito.

Los resultados se muestran en la fig No 2.4. Se observa en este diagrama que apartir de la primera semana del mes de mayo, el blister presenta una disminución progresiva del radio molar As/Sb,

siendo sus menores valores de 1.7 en el mes de julio.

Como consecuencia, es notoria también una progresiva disminución del radio molar As/Sb anódica desde la primera semana del mes de mayo, obteniéndose en el mes de julio radios molares As/Sb menores de 2.0.

Las observaciones de éstos ánodos en proceso, indicaron pasivación anódica. En el electrolito comercial, por ser un volumen mayor, es notoria la disminución recién en la tercera semana del mismo mes.

Es evidente que, ante un contenido menor de As en el ánodo, se ha ido consumiendo el As del electrolito para precipitar el Sb del ánodo y del electrolito.

Consecuentemente, el efecto sobre los cátodos se produce, cuando el contenido de As en el blíster, el ánodo y el electrolito han disminuído.

La relación molar As/Sb anódica, tiene una gran incidencia sobre el número de cátodos rechazados, este análisis y los diagramas No 2.3 y 2.4 dieron origen a la realización del presente estudio.

Otras variables pueden disminuir o agravar el efecto de la relación As/Sb; era necesario correlacionar las variables más conocidas del proceso encuadradas dentro del aspecto químico y comparadas con el factor de la cantidad de cátodos rechazados.



**b) Correlación de Variables**

Del análisis preliminar obtenido de la influencia de la relación molar As/Sb en los cátodos rechazados, se tenía que correlacionar las principales impurezas de los ánodos como son el As, Sb, O y S, así mismo el As, Sb y  $H_2SO_4$  del electrolito, los cuales fueron procesados con el número de cátodos rechazados producidos en su primer y segundo periodo de vida.

Se evaluaron 138 lotes de ánodos para la nave AB y 113 lotes de ánodos para la nave CD. Estos lotes de ánodos corresponden a la etapa crítica de los meses de mayo a julio de 1984, en el cual el incremento de cátodos rechazados fue notable teniendo como causa principal el atrapamiento del lodo anódico sobre la superficie catódica y la presencia de pasivación anódica.

El procedimiento realizado para el desarrollo de la correlación de variables se encuentra en el Anexo 2.2.

**Resultados Obtenidos**

El efecto de la relación molar As/Sb del ánodo, la relación molar As/Sb en el electrolito, el  $H_2SO_4$  (en ese orden), son los de mayor incidencia en el número de cátodos rechazados en Primera Cosecha para las naves AB y CD.

Para Segunda Cosecha de ambas naves, el orden anterior no permanece, observándose además que la incidencia del  $H_2SO_4$ , supera a la relación molar As/Sb del ánodo. Esta observación debe ser motivo de nuevas evaluaciones e investigaciones.

Correlaciones parciales : En las primeras cosechas de naves AB y CD la incidencia de la correlación de las relaciones molares As/Sb del ánodo y del electrolito sobre el número de cátodos rechazados, es lo más importante para este grupo de variables. Sin embargo, la relación molar As/Sb del ánodo en interacción con el  $H_2SO_4$ , el azufre y el oxígeno del ánodo presenta una alta incidencia.

En las segundas cosechas, nuevamente se observa que el  $H_2SO_4$ , interactuando con la relación As/Sb anódica y/o del electrolito, muestra las mayores incidencias sobre el número de cátodos rechazados.

El contenido de oxígeno y azufre en el ánodo es variable; sin embargo, su incidencia no supera o iguala a la incidencia de la relación molar As/Sb del electrolito. Es importante observar en ambas naves la gran relación existente entre el  $H_2SO_4$  y la relación molar As/Sb del electrolito y del ánodo. La dependencia de esta relación es obvia.

El orden y el porcentaje de incidencia vienen dados por las ecuaciones de regresión lineal, coeficientes de correlaciones parciales y múltiples, cuyos diagramas se encuentran adjuntos. Por tanto, es importante observarlos y de acuerdo a ellos, definir los contenidos de  $H_2SO_4$ , As y Sb en el electrolito a usarse para determinadas concentraciones de As, Sb,  $O_2$  y S del ánodo. Lo inverso puede también hacerse.

En el Anexo 2.3, se detalla los resultados del análisis de la correlación de variables, obteniendo las respectivas ecuaciones de regresión, que son mostradas en las figuras del 2.5 al 2.9

### **2.5.5 BALANCE METALURGICO DEL As Y Sb**

En el cuadro 2.18 se presenta el Balance Metalúrgico del arsénico y antimonio del período comprendido de Enero a Julio de 1984.

Este balance indica que durante el período referido se estaba extrayendo más arsénico y antimonio que lo que ingresaba.

### **2.6 CONCLUSIONES**

Del estudio se concluye que el efecto de la relación molar As/Sb del ánodo, el  $H_2SO_4$  y la relación molar As/Sb en el electrolito, en ese orden, son las de mayor incidencia sobre la cantidad de cátodos rechazados.

Así mismo, de las curvas obtenidas se deduce que la relación molar adecuada en el ánodo está en el rango de 4 a 5, el contenido de azufre no debe ser mayor de 30 ppm para el rango de 1,500 a 2,000 ppm de oxígeno, y el contenido de ácido entre 175 - 180 gr/l.

A mayor contenido de ácido disminuye la relación molar As/Sb en el electrolito, es decir su solubilidad.

Estos resultados estaban muy distantes de la realidad, pues la relación molar As/Sb en el ánodo y el electrolito para la etapa crítica estaba en 2.

Por otro lado, se debe considerar que el presente análisis corresponde a un período de tres meses, en que se trabajó en rangos más o menos similares a los que funcionaron dentro de los primeros nueve años de operación de la refinera, exceptuando el periodo 1979 - 1980 en que se incrementó el contenido de plomo en los ánodos a niveles muy por encima de los normales.

## Cuadro No. 2.18

**BALANCE METALURGICO DE As y Sb**  
**Enero - Julio 1984**

	MATERIAL	PESO TM	ENSAYES (%)		CONT.METALICO T		DISTRIBUCION %		
			As	Sb	As	Sb	As	Sb	
Material de Ingreso	ANODOS (TM)	55,669.98	0.00780	0.00520	4.342	2.895	100	100	
Material de Salida	CATODOS (TM)	55,534.99	0.00005	0.00004	0.028	0.022	0.64	0.76	
	LODOS ANOD. (TM)	40.20	0.08200	1.08000	0.033	0.434	0.76	14.99	
	CATODOS 2DA LI (TM)	296.42	0.28800	0.15300	0.854	0.455	19.67	15.72	
	LODO 2DA LIB. (TM)	94.92	4.16100	2.05200	3.950	1.948	90.97	67.29	
	LODO Ni (TM)	26.91	0.08400	0.19300	0.023	0.052	0.53	1.79	
	<b>TOTAL</b>					<b>4.888</b>	<b>2.911</b>	<b>112.57</b>	<b>100.55</b>
	Variación Electrolito (gr/lt)	5,000 m3	- 0.109	- 0.003	- 0.546	- 0.016	- 12.57	- 0.55	
Electrolito (gr/lt) en Diciembre 1983	5,000 m3	0.702	0.333						
Electrolito (gr/lt) en Julio 1984	5,000 m3	0.593	0.327						

**NOTA :** El Balance Metalúrgico indica que durante Enero-Julio 1984, se estaba extrayendo más arsénico y antimonio, respecto a lo que ingresaba.

**Arsénico = 0.546 TM y Antimonio = 0.016 TM**

Por esa razón se da énfasis a la incidencia de la acidez del electrolito, la cual en algunos casos es comparable o supera el efecto de la relación molar As/Sb en los ánodos.

Esto quiere decir específicamente dos cosas:

- a) Que la relación molar As/Sb en el ánodo primero y en electrolito después, siempre ha sido determinante en la calidad del cátodo.
- b) Que el contenido de  $H_2SO_4$  en el electrolito ha sido un poderoso condicionante de la calidad con mayor incidencia aún en las segundas cosechas que en las primeras.

El análisis efectuado involucra solo lotes de ánodos de relativa baja relación molar, la máxima alcanzable difícilmente supera el valor de 3.5; pues fue necesario realizar las evaluaciones a nivel experimental y piloto elevando la relación molar.

## **ANEXO 2.1**

**ANEXO 2.1****CALCULOS DEL BALANCE TERMICO****I. CALORES DE ENTRADA****I.1 Calor de Combustión del Petróleo**

Poder calorífico del petróleo diesel #2 = 33,640 Kcal/gal  
 Consumo de petróleo = 7,945 galones  
 Calor de combustión = 267'269,800 Kcal

**I.2 Calor Sensible del Combustible y aire**

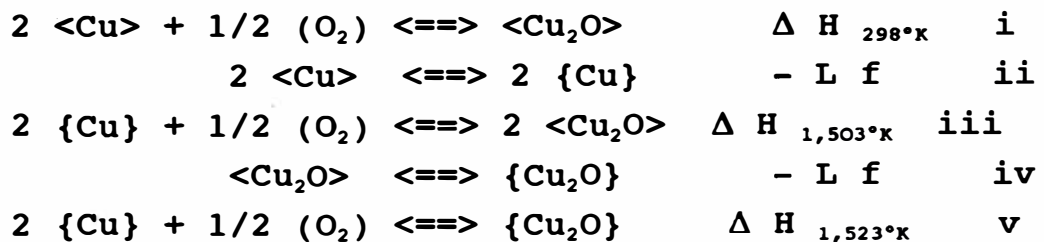
Petróleo =  $27,666.1 \text{ kg} \times 0.5 \text{ Kcal/Kg} \times 28^\circ\text{C}$  = 387,375 Kcal  
 Aire =  $409,710 \text{ m}^3 \times (0.302 + 0.000022 \times 28) \text{ Kcal/m}^3 \times 28^\circ\text{C}$   
 = 3'471,574 Kcal

**I.3 Calor Sensible de la Carga del Horno**

Cobre en la carga del horno = 327,777.18 Kgs  
 $327,777.18 \text{ Kg} \times (0.92 + 0.0000125 \times 28) \text{ Kcal/Kg} \times 28^\circ\text{C} = 8'446,752 \text{ Kcal}$   
 Cobre remanente en el horno = 10,000 Kg a 900 °C  
 $10,000 \text{ Kg} \times 0.112 \text{ Kcal/Kg} \times 900^\circ\text{C} = 1'008,000 \text{ Kcal}$

**I.4 Calor Producido por las reacciones exotérmicas**

Tenemos como reacciones exotérmicas: Las reacciones de oxidación del Cu, y del Cu<sub>2</sub>O, reacciones de oxidación de las impurezas, etc. Pero solamente consideramos las de oxidación del Cu y Cu<sub>2</sub>O, dada la cantidad reaccionante de éstas con relación a las otras reacciones.

**a) Calor Liberado por Oxidación del Cobre a 1,250 °C**

**Cálculo de  $\Delta H_{1,503^\circ\text{K}}$** 

$$= \Delta H_{298^\circ\text{K}} + \int_{298}^{1,356} \Delta C_p(\text{R-i}) dt + \Delta H(\text{R-ii})$$

$$+ \int_{1,356}^{1,503} \Delta C_p(\text{R-iii}) dt$$

$$- \Delta H_{298^\circ\text{K}} \text{ de } \langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle = -40 \text{ Kcal/mol}$$

$$- \int_{298}^{1,356} [C_p\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle - 2C_p\langle \text{Cu} \rangle - 1/2 C_p(\text{O}_2)] dt$$

$$= 2,454 \text{ Cal/mol}$$

$$C_p\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle = 14.9 + 5.7 \times 10^{-3} T$$

$$C_p\langle \text{Cu} \rangle = 5.41 + 1.5 \times 10^{-3} T$$

$$C_p(\text{O}_2) = 7.16 + 1 \times 10^{-3} T$$

$$- \Delta H(\text{R-ii}) = \Delta H_{1,083} = -L f \text{ Cu} = -3,100 \text{ Cal/mol}$$

$$- \int_{1,356}^{1,503} [C_p\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle - 2 C_p\langle \text{Cu} \rangle - 1/2 C_p(\text{O}_2)] dt$$

$$= + 552 \text{ Cal/mol}$$

$$C_p\langle \text{Cu} \rangle = 7.5 \text{ Cal/mol}$$

$$\Delta H_{1,503^\circ\text{K}} = (-40,000 + 2,454 - 2(3,100) + 552) \text{ Cal/mol}$$

$$= 43,194 \text{ Cal/mol}$$

**Cálculo de  $\Delta H_{1,523^\circ\text{K}}$** 

$$= \Delta H_{1,503} + L f + \int_{1,503}^{1,523} \Delta C_p (\text{R-v}) dt$$

$$L f \text{ Cu} = 3,100 \text{ Kcal/mol}$$

$$= \Delta H_{1,503} + L f + \int_{1,503}^{1,523} [C_p\langle \text{Cu}_2\text{O} \rangle - 2 C_p\langle \text{Cu} \rangle - 1/2 C_p(\text{O}_2)] dt$$

$$\Delta H_{1,523^\circ\text{K}} = (-43,194 + 3,100 + 84) \text{ Cal/mol} = -29,710 \text{ Cal/mol}$$

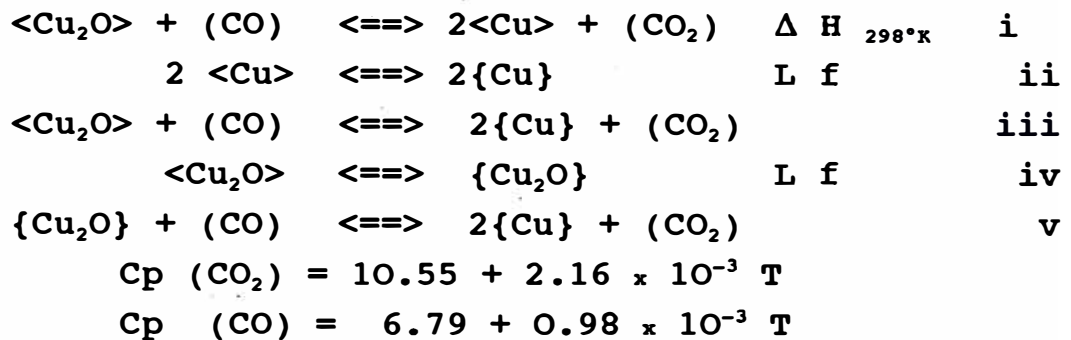
**Finalmente:**

$$= -29,710 \text{ Cal/mol Cu}_2\text{O} \times 1 \text{ mol Cu}_2\text{O} / 143 \text{ gr} \times 11,683.7 \text{ Kg} \times 1,000 \text{ gr/kg} \times 1$$

$$= -2'427,432 \text{ Kcal}$$



**b) Calor Liberado por la Reducción del  $\text{Cu}_2\text{O}$  por el CO a  $1,250^\circ\text{C}$**



**Cálculo de  $\Delta H_{1,523^\circ\text{K}}$**

$$\begin{aligned}
 &= \Delta H_{298^\circ\text{K}} + \int_{298}^{1,356} \Delta C_p(\text{R-i})dt + \text{L f}(\text{R-ii}) \\
 &+ \int_{1,356}^{1,503} \Delta C_p(\text{R-iii})dt - \text{L f}(\text{R-iv}) \\
 &+ \int_{1,503}^{1,523} \Delta C_p(\text{R-v})dt \\
 &= - 37,604 \text{ Cal/molCu}_2\text{O} \\
 &= - 37,604 \text{ Cal/molCu}_2\text{O} \times 1 \text{ molCu}_2\text{O} / 143 \text{ grCu}_2\text{O} \times 3,767 \text{ KgCu}_2\text{O} \times 1,000 \text{ gr/Kg} \\
 &= - 993,092 \text{ Kcal}
 \end{aligned}$$

**Calor Total Producido por**

**las Reacciones Exotérmicas = + 3'420,524 Kcal**

## **II. CALORES DE SALIDA**

### **II.1 Calor Necesario para Fundir el Cobre y llevarlo a $1,250^\circ\text{C}$**

**a) Calor Necesario para llevar el Cu hasta  $1,083^\circ\text{C}$**

$$\begin{aligned}
 Q &= 327,777.18 \text{ Kg} \times (0.092 + 0.0000125 \times 1,083)(1,083 - 25) \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C} \\
 Q &= 36'599,166 \text{ Kcal}
 \end{aligned}$$

**b) Calor Requerido para Fundir el Cobre**

$$\begin{aligned}
 Q &= 327,777.18 \text{ Kg} \times 48.97 \text{ Kcal/Kg} \\
 Q &= 16'051,249 \text{ Kcal}
 \end{aligned}$$

c) **Calor Requerido para llevar el Cu desde 1,083 a 1,250°C**

$$Q = 327,777.18 \text{ Kg} \times 0.11 \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C} \times 167 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Q = 6'021,267 \text{ Kcal}$$

$$\text{Calor Total} = 58'671,682 \text{ Kcal}$$

## II.2 Calores Sensibles de los Materiales de Salida

a) **Calor Llevado por el Cobre a Moldearse**

$$Q = 328,440 \times 0.11 \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C} \times 1,250^\circ\text{C} = 45'160,500 \text{ Kcal}$$

b) **Calor LLevado por la Escoria**

$$Q = 1,440 \text{ Kg} \times 0.3 \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C} \times 1,250 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$Q = 540,000 \text{ Kcal}$$

c) **Calor Llevado por los Gases**

. Calor llevado por el  $\text{CO}_2 = 34,995 \text{ m}^3$  y  $\text{SO}_2 = 148.82 \text{ m}^3$

$$Q = 35,143.82 \text{ m}^3 (0.406 + 0.00009 \times 1,220^\circ\text{C}) \text{Kcal/m}^3^\circ\text{C} (1220 - 25)^\circ\text{C}$$

$$Q = 21'661,983 \text{ Kcal}$$

. Calor Llevado por el  $\text{N}_2 = 323,670.92 \text{ m}^3$  y  $\text{O}_2 = 2,489.2 \text{ m}^3$

$$Q = 326,160.12 \text{ m}^3 (0.302 + 0.000022 \times 1,220^\circ\text{C}) \text{Kcal/m}^3^\circ\text{C} (1220 - 25)^\circ\text{C}$$

$$Q = 128'169,120 \text{ Kcal}$$

. Calor llevado por el  $\text{CO} = 1,572.2 \text{ m}^3$

$$Q = 1,572.2 \text{ m}^3 (0.302 + 0.000022 \times 1,220^\circ\text{C}) \text{Kcal/m}^3^\circ\text{C} (1220 - 25)^\circ\text{C}$$

$$Q = 617,818 \text{ Kcal}$$

$$\text{Calor Sensible Total} = 196'149,421 \text{ Kcal}$$

## **ANEXO 2.2**

**ANEXO 2.2****CORRELACION DE VARIABLES EN LA  
REFINACION ELECTROLITICA DEL COBRE**

El objetivo de este análisis estadístico es encontrar el grado de correlación entre las variables a estudiar y el número de cátodos rechazados, que luego llevado a una relación matemática nos permitirán predecir el índice de cátodos rechazados.

- R1 = No. de cátodos rechazados por celda en I cosecha  
 R2 = No. de cátodos rechazados por celda en II cosecha  
 A = Relación molar As/Sb en el ánodo  
 O = Contenido de oxígeno (ppm), en el ánodo  
 S = Contenido de azufre (ppm), en el ánodo  
 B1 = Relación molar As/Sb en el electrolito en I cosecha  
 B2 = Relación molar As/Sb en el electrolito en II cosecha  
 = Contenido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el electrolito (g/l)  
 a, b, c, d, e, f, g, h = constantes

**I) CORRELACION ENTRE R1, R2, A, O, S**

$$- \quad R1 = f ( A, O, S )$$

$$R1 = a_1 + b_1 A + c_1 O + d_1 S$$

$$\sum R1 = a_1 N + b_1 \sum A + c_1 \sum O + d_1 \sum S$$

$$\sum R1A = a_1 \sum A + b_1 \sum A^2 + c_1 \sum OA + d_1 \sum SA$$

$$\sum R1O = a_1 \sum O + b_1 \sum AO + c_1 \sum O^2 + d_1 \sum SO$$

$$\sum R1S = a_1 \sum S + b_1 \sum AS + c_1 \sum OS + d_1 \sum S^2$$

$$- \quad R2 = f ( A, O, S )$$

$$R2 = a_2 + b_2 A + c_2 O + d_2 S$$

$$\sum R2 = a_2 N + b_2 \sum A + c_2 \sum O + d_2 \sum S$$

$$\sum R2A = a_2 \sum A + b_2 \sum A^2 + c_2 \sum OA + d_2 \sum SA$$

$$\sum R2O = a_2 \sum O + b_2 \sum AO + c_2 \sum O^2 + d_2 \sum SO$$

$$\sum R2S = a_2 \sum S + b_2 \sum AS + c_2 \sum OS + d_2 \sum S^2$$

## II) CORRELACION ENTRE R1, R2, A, C, B1, B2

$$- \quad R1 = f ( A, C, B1 )$$

$$R1 = e_1 + f_1 A + g_1 C + h_1 B1$$

$$\sum R1 = e_1 N + f_1 \sum A + g_1 \sum C + h_1 \sum B1$$

$$\sum R1A = e_1 \sum A + f_1 \sum A^2 + g_1 \sum CA + h_1 \sum B1A$$

$$\sum R1C = e_1 \sum C + f_1 \sum AC + g_1 \sum C^2 + h_1 \sum B1C$$

$$\sum R1B1 = e_1 \sum B1 + f_1 \sum AB1 + g_1 \sum CB1 + h_1 \sum B1^2$$

$$- \quad R2 = f ( A, C, B2 )$$

$$R2 = e_2 + f_2 A + g_2 C + h_2 B2$$

$$\sum R2 = e_2 N + f_2 \sum A + g_2 \sum C + h_2 \sum B2$$

$$\sum R2A = e_2 \sum A + f_2 \sum A^2 + g_2 \sum CA + h_2 \sum B2A$$

$$\sum R2C = e_2 \sum C + f_2 \sum AC + g_2 \sum C^2 + h_2 \sum B2C$$

$$\sum R2B2 = e_2 \sum B2 + f_2 \sum AB2 + g_2 \sum CB2 + h_2 \sum B2^2$$

## III) SOLUCION DE LOS SISTEMAS DE ECUACIONES

Explicamos para el sistema  $R1=f(A,o,s)$  detallado en la parte I.

En forma matricial se puede escribir :

$$T * L = Q$$

$$T = \begin{bmatrix} N & \sum A & \sum O & \sum S \\ \sum A & \sum A^2 & \sum OA & \sum SA \\ \sum O & \sum AO & \sum O^2 & \sum SO \\ \sum S & \sum AS & \sum OS & \sum S^2 \end{bmatrix}$$

$$Q = \begin{bmatrix} \sum R1A \\ \sum R1A \\ \sum R1O \\ \sum R1S \end{bmatrix}$$

$$L = \begin{bmatrix} a_1 \\ b_1 \\ c_1 \\ d_1 \end{bmatrix}$$

$$T * L = Q$$

$$E * T * L = E * Q, \quad E \text{ representa la inversa de } T$$

$$I * L = E * Q, \quad E * T \text{ representa la matriz idéntica de } I$$

$$L = E * Q, \quad I * L = L$$

Con el mismo procedimiento se calcula:

$$a_2, b_2, c_2, d_2, e_1, f_1, g_1, h_1, e_2, f_2, g_2, h_2$$

#### IV) CALCULOS ESTADISTICOS

##### IV.1 Determinación de la Desviación Típica ( G )

Para R1 y R2

$$GR1 = \sqrt{[(\sum R1R1/N) - (\sum R1/N)^2]}$$

$$GR2 = \sqrt{[(\sum R2R2/N) - (\sum R2/N)^2]}$$

##### IV.2 Determinación de las Correlación Parciales ( P )

$$P(x,y) = (N \sum xy - \sum x \sum y) / \sqrt{[(N \sum xx) - (\sum x)^2] [(N \sum yy) - (\sum y)^2]}$$

- Variables R1, R2, A, O, S

$$x = (R1, R2, A, O), \quad \text{cuando } x=0, y=0 \implies P(x,y)=\text{cero}$$

$$y = (A, O, S) \quad x=A, y=A \implies P(x,y)=\text{cero}$$

- Variables R1, R2, A, C, B1, B2

$$x = (R1, R2, A, C), \quad \text{cuando } x=R1, y=B2 \implies P(x,y)=\text{cero}$$

$$y = (A, C, B1, B2) \quad x=R2, y=B1 \implies P(x,y)=\text{cero}$$

$$x=A, y=A \implies P(x,y)=\text{cero}$$

$$x=C, y=C \implies P(x,y)=\text{cero}$$

**IV.3 Determinación de los Errores Típicos (GR)**

GR (V,W):

$$GR \sqrt{\{[1-(PRV)^2-(PRW)^2-(PVW)^2+2(PRV \times PRW \times PVW)]/[1-(PVW)]^2\}}$$

**- Variables R1, R2, A, O, S**

v = ( A, O ), cuando v=0, w=0 ==&gt; GR(v,w)=cero

w = ( O, S )

R = R1 ó R2

**- Variables R1, R2, A, C, B**

v = ( A, C ), cuando v=C, w=C ==&gt; GR(v,w)=cero

w = ( C, B ) Para R1 corresponde B1

R = R1 ó R2 Para R2 corresponde B2

B = B1 ó B2

**IV.4 Determinación De Coeficientes De Correlación Múltiple (MR)**

MR (V,W):

$$= \sqrt{\{1 - [GR.VW]^2 / [(GR)^2]\}}$$

**- Variables R1, R2, A, O, S**

v = ( A, O ), cuando v=0, w=0 ==&gt; MR(v,w)=cero

w = ( O, S )

R = R1 ó R2

**- Variables R1, R2, A, C, B**

v = ( A, C ), cuando v=C, w=C ==&gt; MR(v,w)=cero

w = ( C, B ) v=0, w=0 ==&gt; MR(v,w)=cero

R = R1 ó R2

B = B1 ó B2

## **ANEXO 2.3**



**ANEXO 2.3****RESULTADOS DEL ANALISIS DE LA CORRELACION  
DE VARIABLES**

Es conveniente considerar el signo, correspondiendo (+) ó (-) a una relación directa ó inversa respectivamente.

**I. Correlación de Variables del As, Sb, O, y S Contenidos en el Anodo, con el Número de Cátodos Rechazados**

**I.1 Nave AB**

R1.A = - 28.38 %	R2.A = - 16.10 %
R1.O = - 5.35 %	R2.O = - 7.68 %
R1.S = - 5.07 %	R2.S = 11.68 %
R1A.S = - 28.09 %	R2A.S = - 15.27 %
R1O.S = - 5.53 %	R2O.S = - 8.13 %
R1S.O = - 4.45 %	R2S.O = - 10.84 %
R1A.O = - 27.98 %	R2A.O = - 15.31 %
R1A.OS = - 27.66 %	R2A.OS = - 14.41 %
R1O.AS = - 2.10 %	R2O.AS = - 6.33 %
R1S.AO = - 1.90 %	R2S.AO = - 9.63 %
R1.AOS = 28.58 %	R2.AOS = 20.12 %

Donde: R1 = No. de cátodos rechazados por celda en I cosecha

R2 = No. de cátodos rechazados por celda en II cosecha

A = Relación molar As/Sb en el ánodo

O = Contenido de Oxígeno (ppm) en el ánodo

S = Contenido de Azufre (ppm) en el ánodo

$XY.Z =$  Coeficiente de correlación parcial entre x,y; manteniendo contante z

$XY.ZW =$  Coeficiente de correlación parcial entre x,y; manteniendo contante z, w

$X.YZW =$  Coeficiente de correlación múltiple entre x,y,z,w

$(X.YZW)^2 =$  Coeficiente de determinación múltiple

$(R1.AOS)^2 = 8.17 \%$                        $(R2.AOS)^2 = 4.05 \%$

Las correlaciones parciales y múltiples expuestas se explican mediante las siguientes ecuaciones de regresión.

Para I Cosecha AB :

$$R1 = 1.844 - 0.3981 A - 0.0001 \Theta - 0.0032 S$$

Si  $R1 = 0$  (óptimo)

$$\Theta = 18.444 - 3.981 A - 32 S$$

Ecuación que tiene una desviación típica de 0.9576

Para II Cosecha AB :

$$R2 = 3.7193 - 0.4944 A - 0.0005 \Theta - 0.0294 S$$

Si  $R2 = 0$  (óptimo)

$$\Theta = 7.439 - 989 A - 59 S$$

Ecuación que tiene una desviación típica de 2.3

### I.2 Nave CD

Las correlaciones de parciales y múltiples son:

R1.A = - 15.09 %	R2.A = - 4.74 %
R1.O = - 2.28 %	R2.O = 4.56 %
R1.S = - 3.46 %	R2.S = - 3.63 %
R1A.S = - 14.70 %	R2A.S = - 4.60 %
R1O.S = - 2.34 %	R2O.S = 4.50 %
R1S.O = - 2.91 %	R2S.O = - 4.88 %
R1A.O = - 14.70 %	R2A.O = - 6.02 %
R1A.OS = - 14.58 %	R2A.OS = 3.03 %
R1O.AS = 1.41 %	R2O.AS = 5.71 %
R1S.AO = 0.40 %	R2S.AO = - 3.62 %
R1.AOS = 15.15 %	R2.AOS = 6.58 %

Las correlaciones parciales y múltiples expuestas se explican mediante las siguientes ecuaciones de regresión.

Para I Cosecha CD :

$$R1 = 1.4136 - 0.2975 A - 0.0001581 \Theta - 0.0002 S$$

Si  $R1 = 0$  (óptimo)

$$\Theta = 14.136 - 2.975 A - 2 S$$

Ecuación que tiene una desviación típica de 1.0639

Para II Cosecha CD :

$$R2 = 1.6128 - 0.1882 A - 0.0004 \Theta - 0.0047 S$$

Si  $R2 = 0$  (Óptimo)

$$\Theta = 4.032 - 470.5 A - 11.8 S$$

Ecuación que tiene una desviación típica de : 1.654

## II. Correlaciones del As, Sb, y $H_2SO_4$ del Electrolito y del As y Sb del Anodo, con el Número de Cátodos Rechazados

### II.1 Nave AB

Las correlaciones de parciales y múltiples son:

R1.A	= - 28.38 %	R2.A	= - 16.10 %
R1.C	= 18.36 %	R2.C	= 27.92 %
R1.B1	= 12.54 %	R2.B2	= - 9.10 %
R1A.B1	= - 32.98 %	R2A.B2	= - 14.95 %
R1C.B1	= 18.25 %	R2C.B2	= 27.03 %
R1B1.C	= 20.32 %	R2B2.C	= 0.45 %
R1A.C	= - 23.95 %	R2A.C	= 6.60 %
R1A.CB1	= - 28.82 %	R2A.CB2	= 7.61 %
R1C.AB1	= 7.33 %	R2C.AB2	= 24.16 %
R1B1.AC	= 29.04 %	R2B2.AC	= 0.73 %
R1.ACB1	= - 35.75 %	R2.ACB2	= 29.32 %

Donde: R1 = No. de cátodos rechazados por celda en I cosecha

R2 = No. de cátodos rechazados por celda en II cosecha

A = Relación molar As/Sb en el ánodo

C = Contenido de  $H_2SO_4$  en el electrolito, gr/lt

B1 = Relación molar As/Sb en el electrolito en I cosecha

B2 = Relación molar As/Sb en el electrolito en II cosecha

Las correlaciones parciales y múltiples se expresan mediante las siguientes ecuaciones de regresión.

Para I Cosecha AB :

$$R1 = - 2.4006 - 0.4444 A + 0.0163 C + 0.3675 B1$$

Ecuación que tiene una desviación típica :  $S' = 0.9576$

Si  $R_1 = 0$  , entonces

$$C = 147.27 + 27.26 A - 22.55 B_1$$

Para II Cosecha AB :

$$R_2 = - 26.0651 - 0.2665 A - 0.1515 C + 0.3372 B_2$$

Ecuación que tiene una desviación típica :  $S' = 2.3002$

Si  $R_2 = 0$  , entonces

$$C = 172.047 + 1.759 A - 2.23 B_2$$

## II.2 Nave CD

Las correlaciones de parciales y múltiples son:

$R_{1.A}$	= - 15.09 %	$R_{2.A}$	= - 4.74 %
$R_{1.C}$	= 6.96 %	$R_{2.C}$	= 4.86 %
$R_{1.B_1}$	= 14.82 %	$R_{2.B_2}$	= 10.94 %
$R_{1A.B_1}$	= - 19.79 %	$R_{2A.B_2}$	= - 8.48 %
$R_{1C.B_1}$	= 6.04 %	$R_{2C.B_2}$	= 12.94 %
$R_{1B_1.C}$	= 19.11 %	$R_{2B_2.C}$	= 13.98 %
$R_{1A.C}$	= - 13.48 %	$R_{2A.C}$	= - 3.10 %
$R_{1A.CB_1}$	= - 19.05 %	$R_{2A.CB_2}$	= - 5.04 %
$R_{1C.AB_1}$	= 16.26 %	$R_{2C.AB_2}$	= 11.02 %
$R_{1B_1.AC}$	= 24.71 %	$R_{2B_2.AC}$	= 11.02 %
$R_{1.AC B_1}$	= 24.68 %	$R_{2.AC B_2}$	= 17.60 %

Las correlaciones parciales y múltiples se expresan mediante las siguientes ecuaciones de regresión.

Para I Cosecha AB :

$$R_1 = 1.5244 - 0.4152 A - 0.0068 C + 0.4169 B_1$$

Ecuación que tiene una desviación típica :  $S' = 1.0639$

Si  $R_1 = 0$  , entonces

$$C = 224.2 - 61.06 A + 61.3 B_1$$

Para II Cosecha CD :

$$R_2 = - 10.9449 - 0.1805 A + 0.0561 C + 0.8576 B_2$$

Ecuación que tiene una desviación típica :  $S' = 1.2526$

Si  $R_2 = 0$  , entonces

$$C = 195.1 + 3.2 A - 15.3 B_2$$

### III. Correlaciones Parciales y Múltiples de Nave AB y Nave CD

#### III.1 Correlación Parcial

NAVE AB		NAVE CD	
<b>I Cosecha</b>			
R1.A	= - 28.38 %	R1.A	= - 15.09 %
R1.C	= 18.36 %	R1.B1	= 14.82 %
R1.B1	= 12.54 %	R1.C	= 6.96 %
R1.O	= - 5.35 %	R1.S	= - 3.46 %
R1.S	= - 5.07 %	R1.O	= - 2.28 %
<b>II Cosecha</b>			
R2.C	= 27.92 %	R2.B2	= - 10.94 %
R2.A	= - 16.10 %	R2.C	= 4.86 %
R2.S	= - 11.68 %	R2.A	= - 4.74 %
R2.B2	= - 9.10 %	R2.O	= - 4.56 %
R2.O	= - 7.68 %	R2.S	= - 3.63 %

#### III.2 Correlación Múltiple

<b>I Cosecha</b>			
R1A.B1	= - 32.98 %	R1A.B1	= - 32.98 %
R1A.S	= - 28.09 %	R1A.C	= - 23.90 %
R1A.O	= - 27.98 %	R1B1.C	= 20.32 %
R1A.C	= - 23.95 %	R1C.B1	= 18.25 %
R1B1.C	= 20.32 %	R1A.S	= - 14.70 %
R1C.B1	= 18.25 %	R1A.O	= - 14.70 %
R1O.S	= - 5.35 %	R1S.O	= - 2.91 %
R1S.O	= - 4.45 %	R1O.S	= - 2.34 %
R1A.CB1	= 29.04 %	R1A.CB1	= 29.04 %
R1B1.AC	= - 28.32 %	R1B1.AC	= - 28.82 %
R1A.OS	= - 27.66 %	R1A.OS	= - 14.58 %
R1C.AB1	= 7.33 %	R1C.AB1	= 7.33 %
R1O.AS	= - 2.10 %	R1O.AS	= - 1.41 %
R1S.AO	= - 1.90 %	R1S.AO	= 0.40 %

**II Cosecha**

R2C.B2 =	27.03 %	R2B2.C =	13.98 %
R2A.O =	- 15.31 %	R2C.B2 =	12.94 %
R2A.S =	- 15.27 %	R2A.B2 =	- 8.48 %
R2A.B2 =	- 14.95 %	R2A.O =	- 6.02 %
R2S.O =	- 10.84 %	R2S.O =	- 4.88 %
R2O.S =	- 8.13 %	R2A.S =	- 4.60 %
R2A.C =	- 6.60 %	R2O.S =	- 4.50 %
R2B2.C =	0.45 %	R2A.C =	- 3.10 %
R2C.AB2 =	24.16 %	R2C.AB2 =	11.02 %
R2A.OS =	- 14.41 %	R2O.AS =	- 5.71 %
R2S.AO =	- 9.63 %	R2A.CB2 =	- 5.04 %
R2A.CB2 =	- 7.61 %	R2S.AO =	- 3.62 %
R2O.AS =	- 6.33 %	R2A.OS =	- 3.03 %
R2B2.AC =	0.73 %	R2B2.AC =	14.43 %

**NAVE AB****NAVE CD**

<b>I COSECHA</b>	R1.ACB1 =	35.75 %
	R1.AOS =	28.82 %

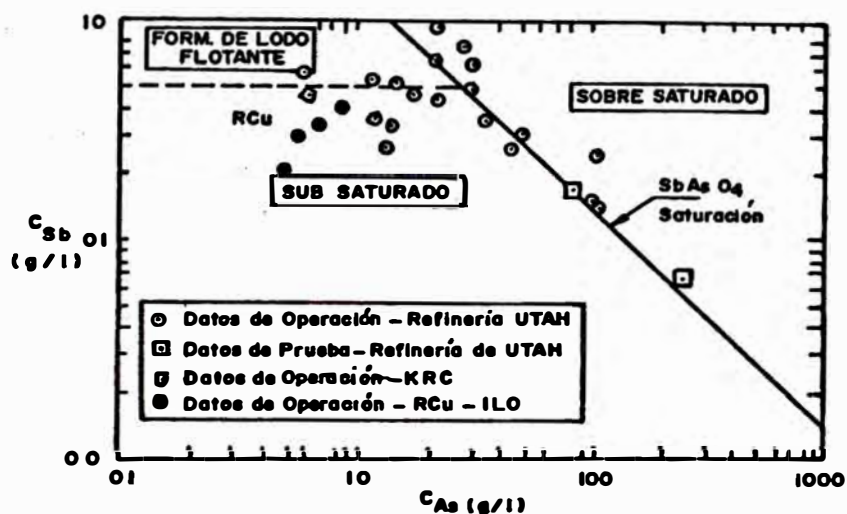
R1.ACB1 =	24.68 %
R1.AOS =	15.15 %

<b>II COSECHA</b>	R2.ACB2 =	29.32 %
	R2.AOS =	20.12 %

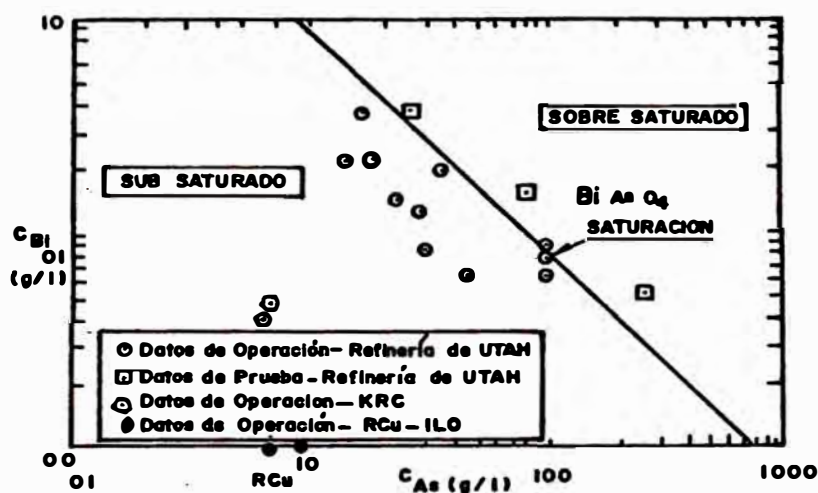
R2.ACB2 =	17.60 %
R2.AOS =	6.58 %



CALIDAD DE CATODOS DE COBRE



SOLUBILIDADES DEL ANTIMONIO Y ARSENICO EN EL ELECTROLITO

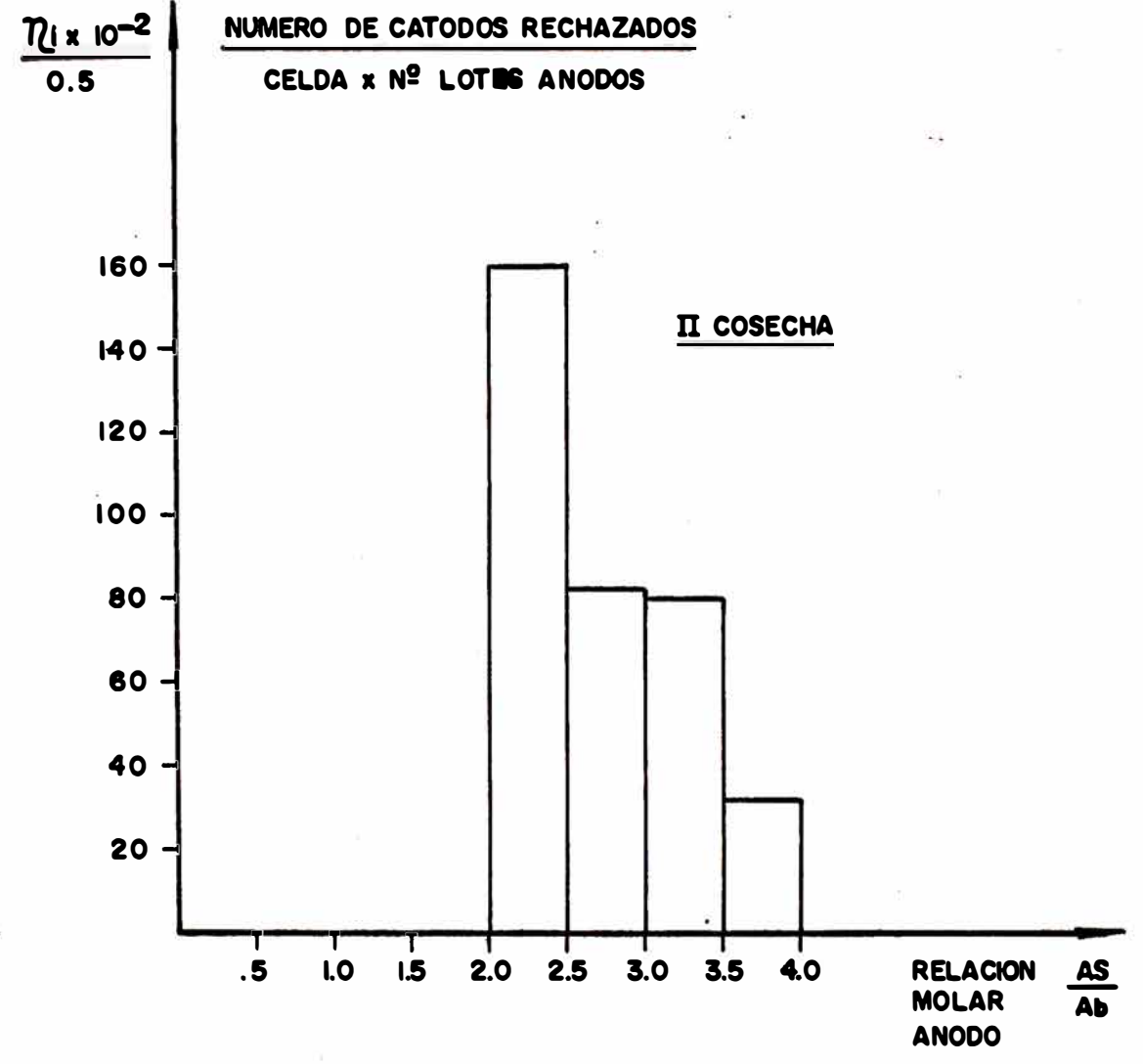
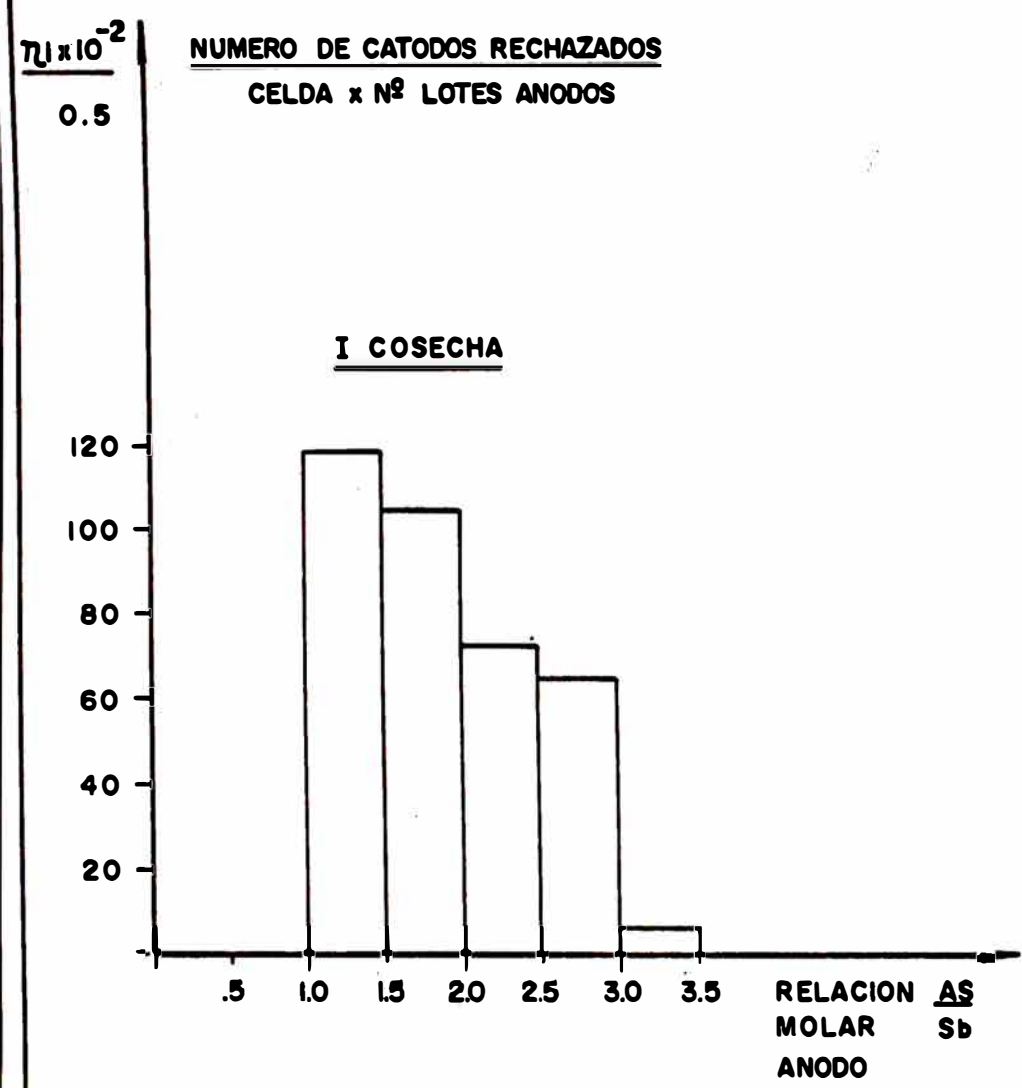


SOLUBILIDADES DE Bi y As EN EL ELECTROLITO

FUENTE: Extractive Metallurgy of Copper, Volumen I  
 Reporte de Laboratorio - MINERO PERU - RCu - ILO

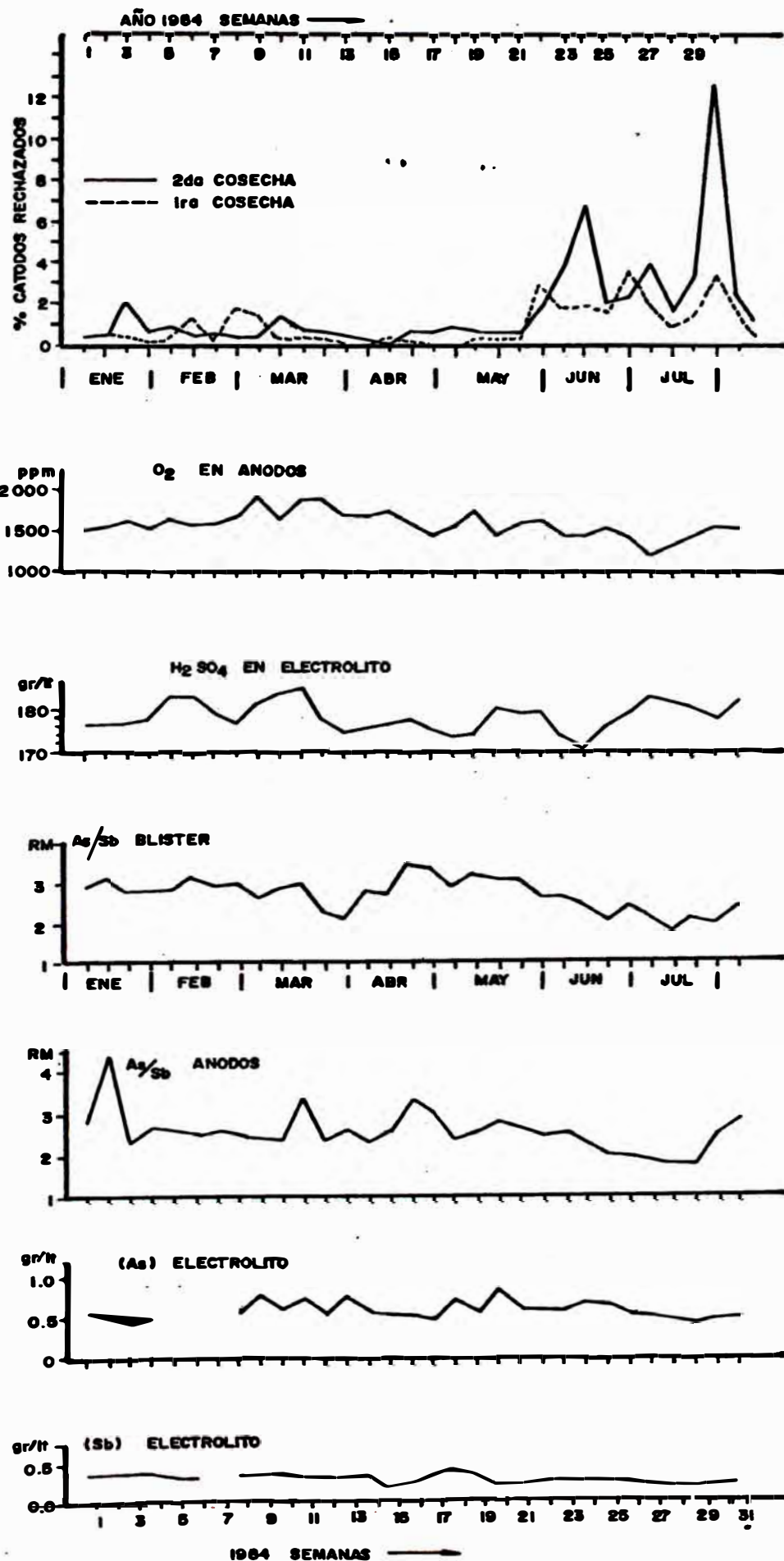


**HISTOGRAMA DE FRECUENCIAS ABSOLUTAS DE CATODOS RECHAZADOS V.S. RELACION MOLAR AS/Sb**



LOTES DE ANODOS CARGADOS DEL  
14.05.84 AL 30.06.84

Figura 2.4



$R = f(A, O, S)$

1º COSECHA

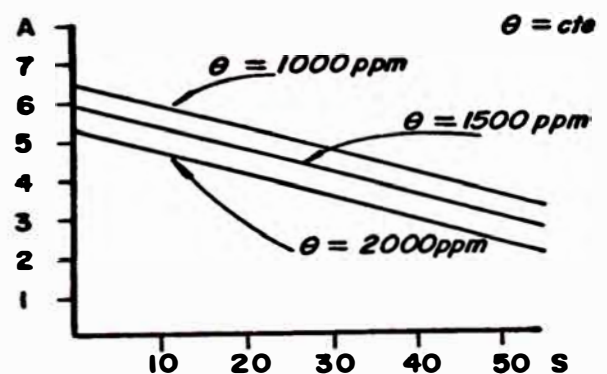
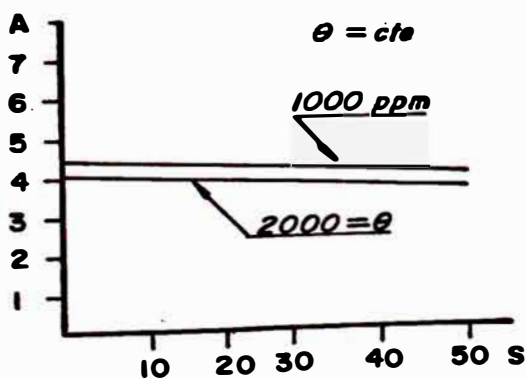
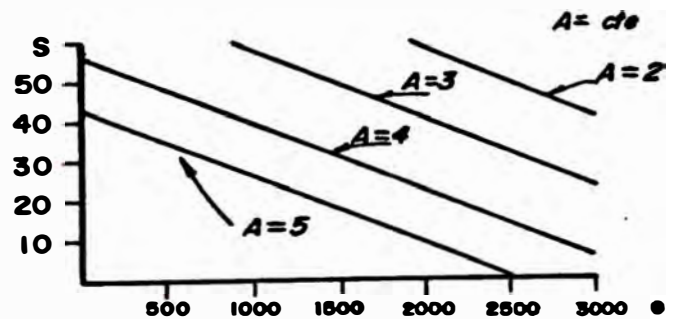
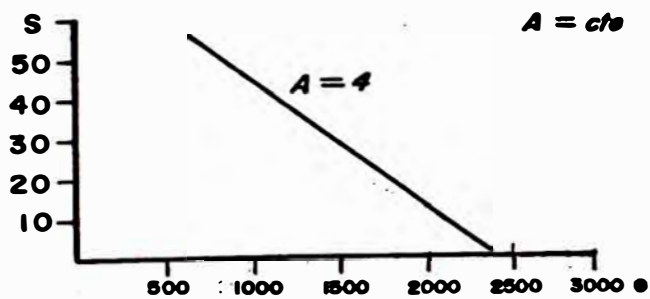
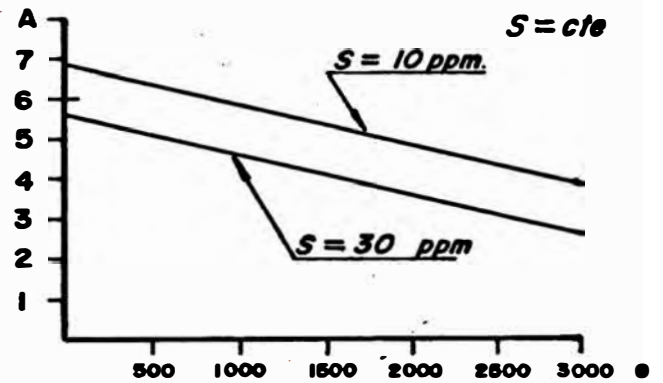
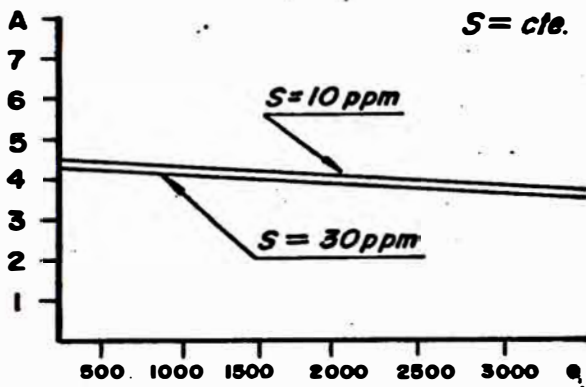
$R_1 = N^{\circ}$  DE CATODOS RACHAZADOS  
 A = RELACION MOLAR AS / Sb.  
 $\theta$  = OXIGENO EN ANODOS (ppm.)  
 S = AZUFRE EN ANODOS (ppm.)

2º COSECHA

$R_2 = N^{\circ}$  DE CATODOS RECHAZADOS  
 A = RELACION MOLAR AS / Sb.  
 $\theta$  = OXIGENO EN ANODOS  
 S = AZUFRE EN ANODOS

$R_1 = 0$   
 $\theta = 18444 - 3981 A - 32 S$

$R_2 = 0$   
 $\theta = 7439 - 989 A - 59 S$

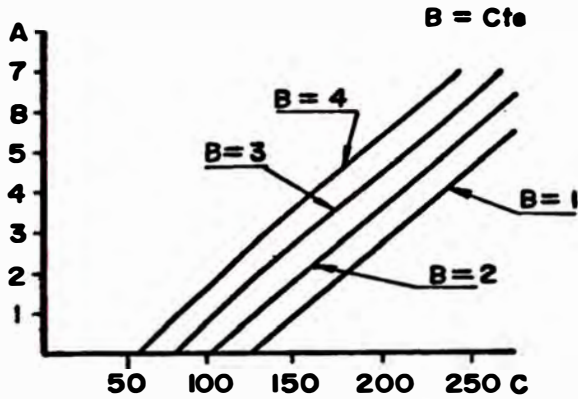


**$R = f(A, B, C)$**

**1ra COSECHA**

$R_1 = \text{N}^\circ \text{ DE CATODOS RECHAZADOS}$   
 $A = \text{RELACION MOLAR AS/Sb. ANODO}$   
 $B = \text{RELACION MOLAR AS/Sb ELECT.}$   
 $C = \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ EN ELECTROLITO}$

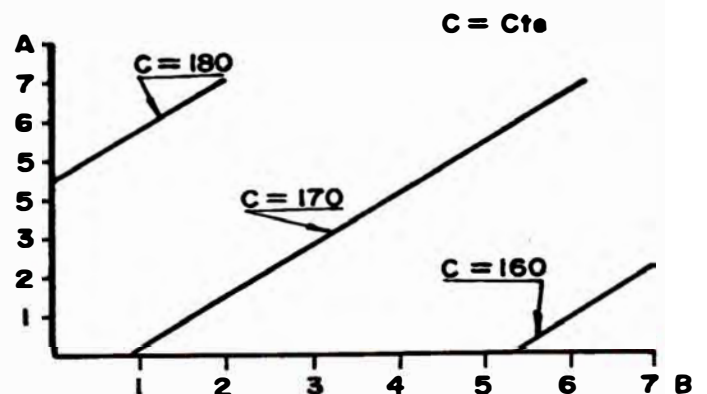
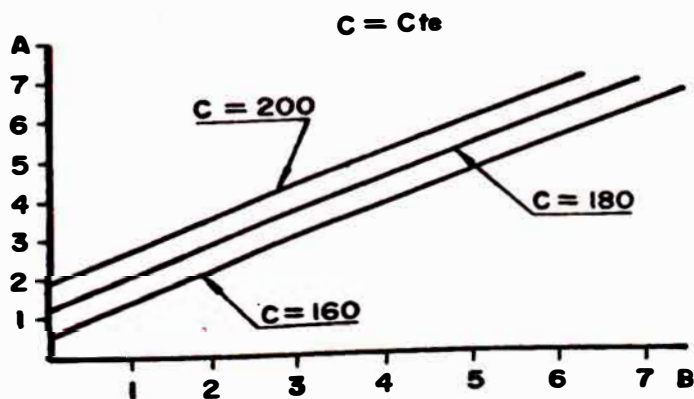
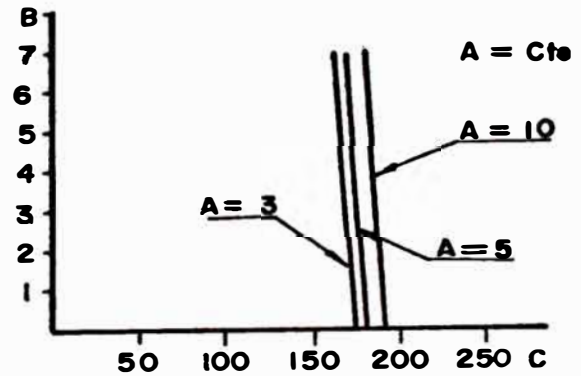
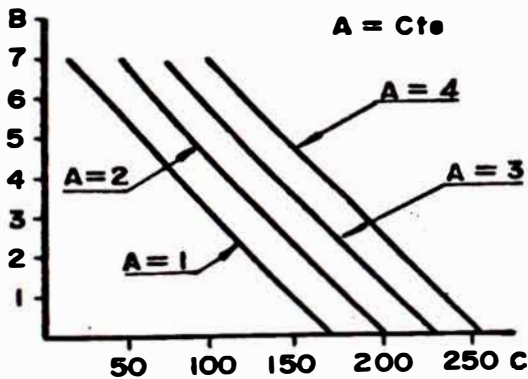
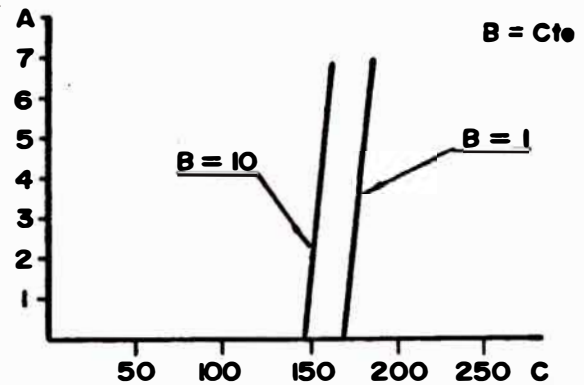
$R_1 = 0$   
 $C = 147.27 + 27.26 A - 22.55 B$



**2da COSECHA**

$R_2 = \text{N}^\circ \text{ DE CATODOS RECHAZADOS}$   
 $A = \text{RELACION MOLAR AS/Sb ANODO}$   
 $B = \text{RELACION MOLAR AS/Sb ELECT.}$   
 $C = \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ EN ELECTROLITO}$

$R_2 = 0$   
 $C = 172.047 + 1.759 A - 2.23 B$

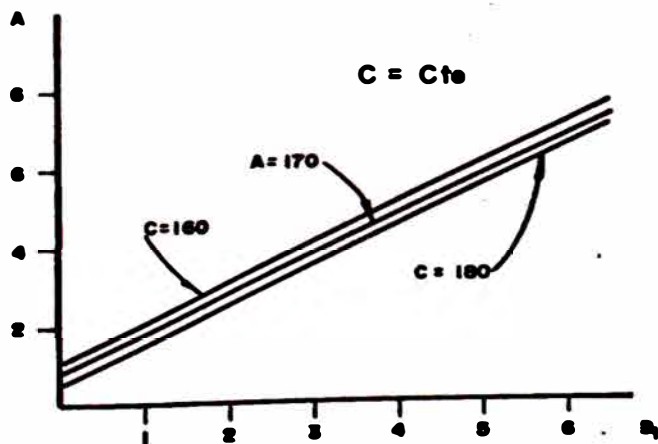
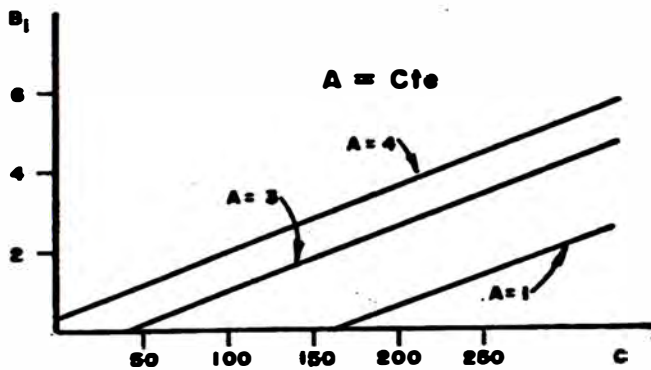
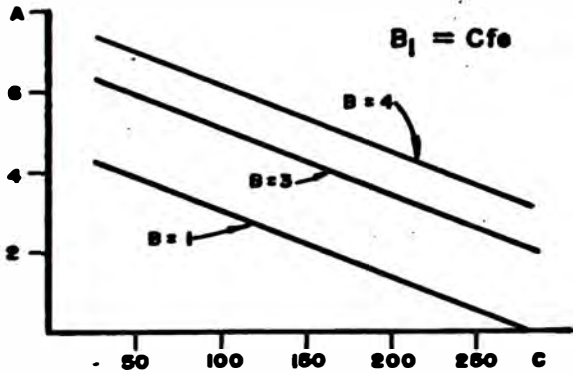


**$R = f(A, B, C)$**

**1ra COSECHA**

$R_1$  = Nº DE CATODOS RECHAZADOS  
 A = RELACION MOLAR  $As/Sb$  ANODO  
 $B_1$  = RELACION MOLAR  $As/Sb$  ELECT.  
 C =  $H_2SO_4$  EN EL ELECTROLITO

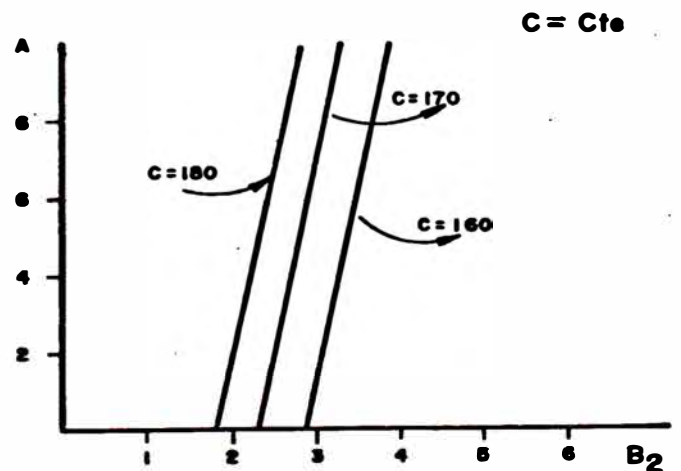
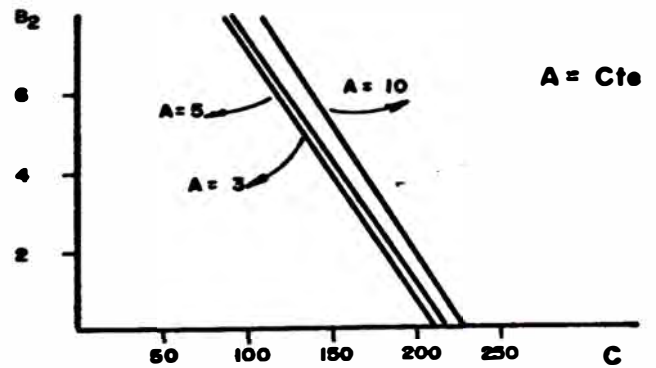
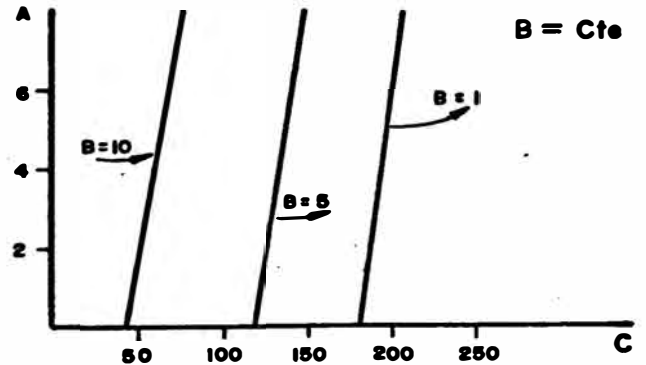
$R_1 = 0$   
 $C = 224.2 - 61.06A + 61.3 B_1$



**2a COSECHA**

$R_2$  = Nº DE CATODOS RECHADOS  
 A = RELACION MOLAR  $As/Sb$  ANODO  
 $B_2$  = RELACION MOLAR  $As/Sb$  ELECT.  
 C =  $H_2SO_4$  EN EL ELECTROLITO

$R_2 = 0$   
 $C = 195.1 + 3.2A - 15.3 B_2$



# ECUACIONES DE REGRESION LINEAL-NAVE CD

Figura 2.8

$$R = f(A, O, S)$$

## 1ra COSECHA

$R_1 =$  N° DE CATODOS RECHAZADOS

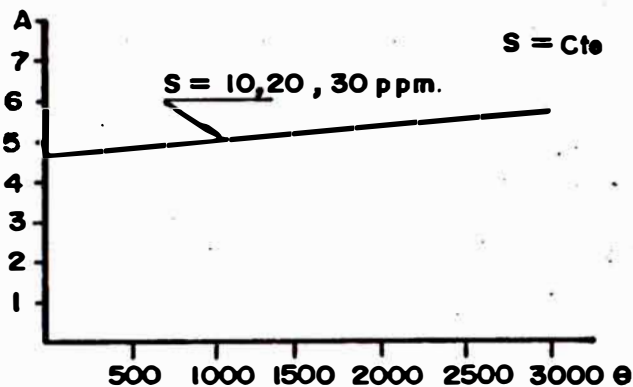
A = RELACION MOLAR AS/Sb

$\theta$  = OXIGENO EN ANODOS

S = AZUFRE EN ANODOS

$$R_1 = 0$$

$$\theta = -14136 + 2975 A + 2 S$$



## 2da COSECHA

$R_2 =$  N° DE CATODOS RECHAZADOS

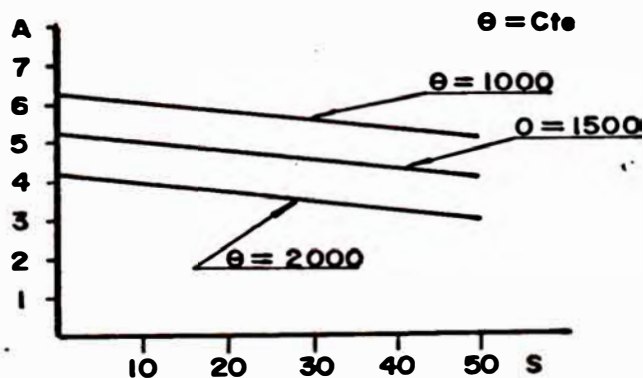
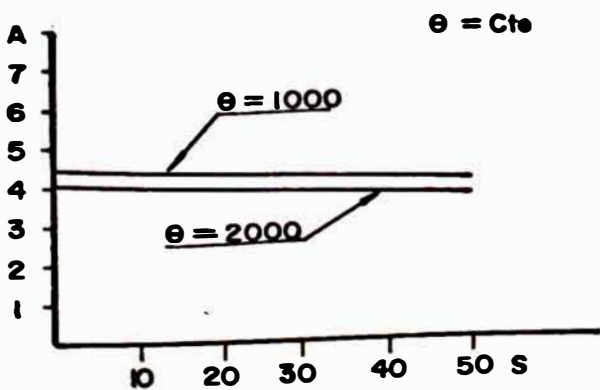
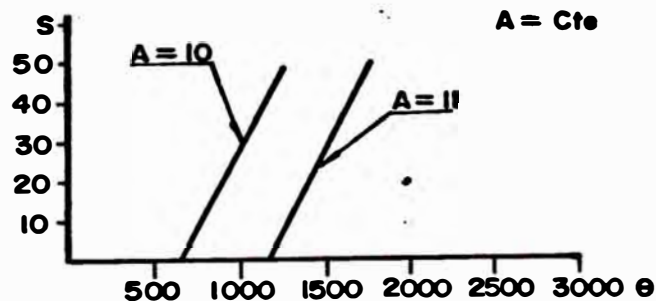
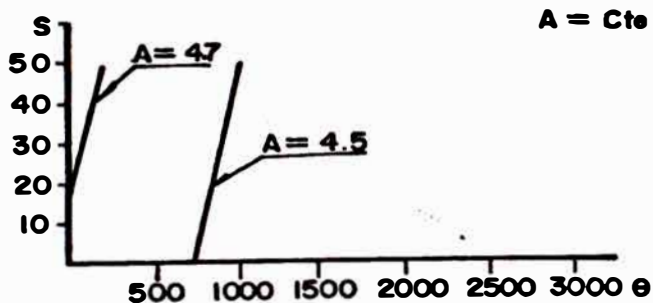
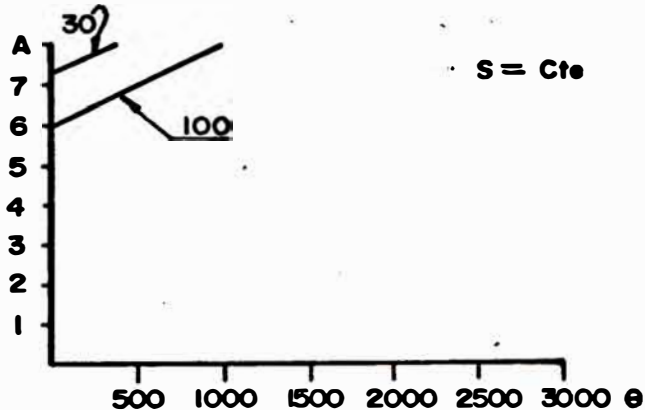
A = RELACION MOLAR AS/Sb

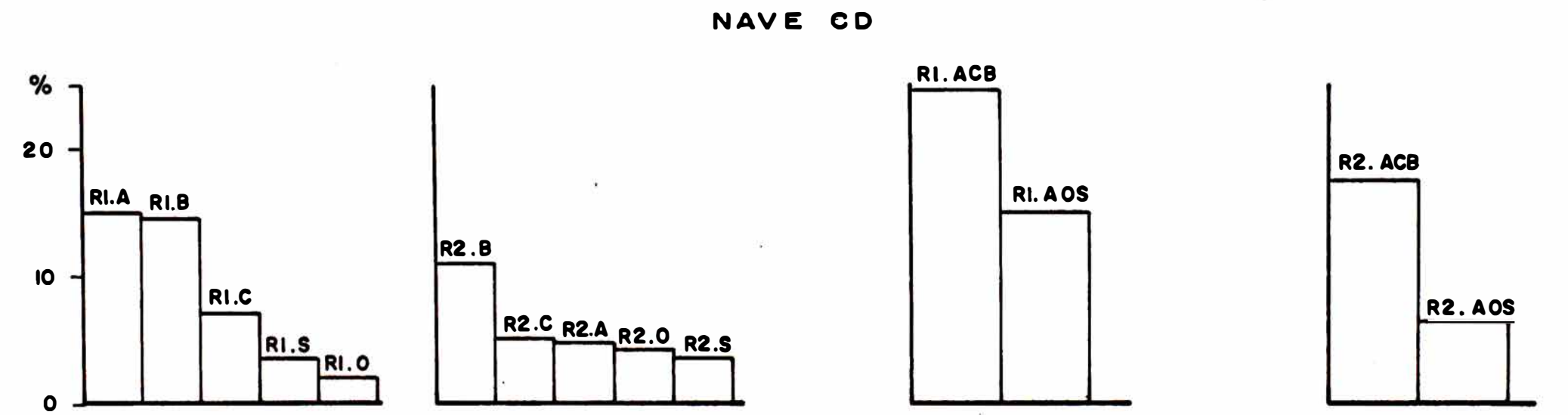
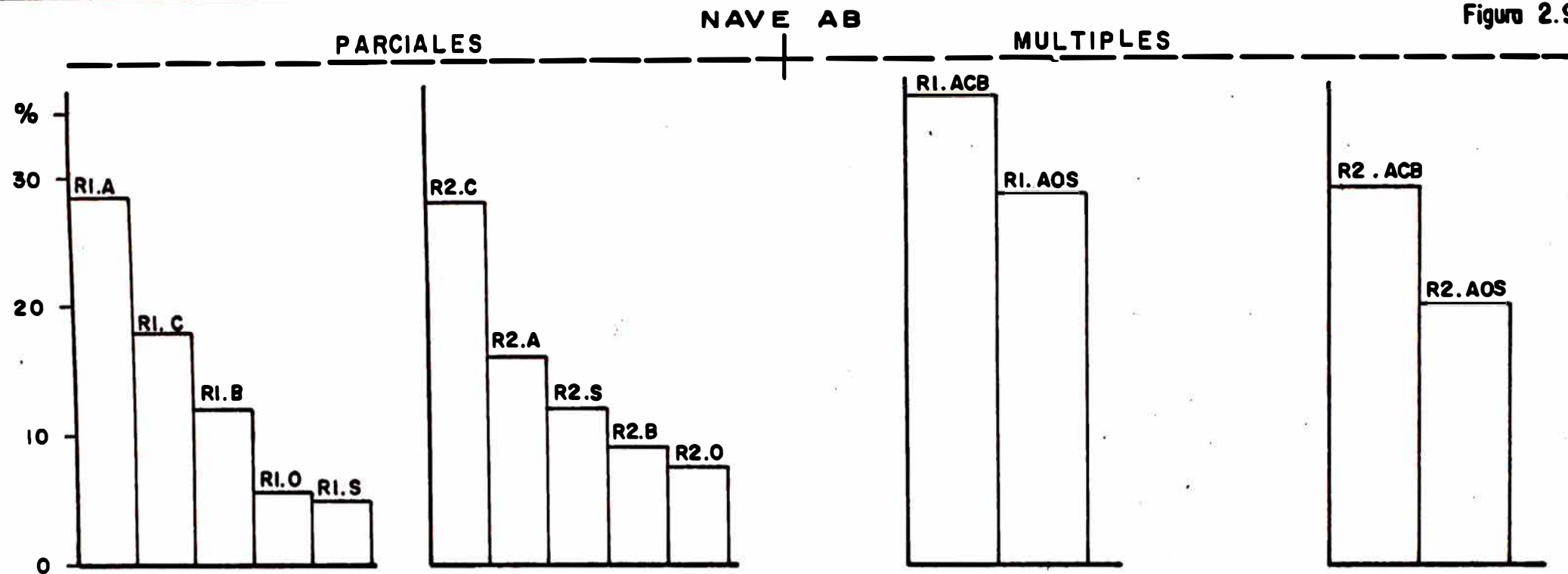
$\theta$  = OXIGENO EN ANODOS

S = AZUFRE EN ANODOS

$$R_2 = 0$$

$$\theta = -4032 + 470.5 A + 11.8 S$$





A = R.M. AS/30 ANODOS  
 B = R.M. AS/30 ELECTROLITO  
 C = H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 S = AZUFRE  
 O = OXIGENO

INCIDENCIA PARCIAL Y MULTIPLE DE LAS VARIABLES OPERACIONALES SOBRE EL NUMERO DE CATODOS RECHAZADOS

## **CAPITULO 3**



## CAPITULO 3

### ALTERNATIVAS PARA LA DISMINUCION DE

#### CATODOS RECHAZADOS

La adición del arsénico al circuito de refinación electrolítica a través de los ánodos o del electrolito, se presenta como una alternativa para solucionar casi todo el problema metalúrgico de la refinería.

Este problema se puede sintetizar en tres partes:

- Baja densidad de corriente permisible (pasivación anódica)
- Atrapamiento mecánico del lodo en el cátodo
- Lodo flotante.

Todo parece indicar del análisis estadístico y de la correlación de variables que el arsénico es el más importante, factor coadyudante para la superación de las tres partes del problema metalúrgico referido.

Para introducir el arsénico del  $As_2O_3$ , al proceso existen dos caminos vía ánodos o vía electrolito.

#### 3.1 PRUEBAS A NIVEL DE LABORATORIO

En esta etapa las pruebas estuvieron centradas a observar las solubilidades de los lodos, medir los tiempos de pasivación anódica variando la densidad de corriente, el atrapamiento del lodo sobre la superficie catódica. Las pruebas se realizaron por duplicado.

##### Equipos :

Rectificador Intelco de 50 amperios

Celda de PVC

Tanque de cabeza de acero inoxidable

Tanque de circulación de acero inoxidable

Bomba ( circulación del electrolito )

Estufa eléctrica

Dosificador de copas para aditivos

**Condiciones Experimentales:**

Anodo ( dimensión ) = 130 x 150 x 15 mm

Cátodos ( dimensión ) = 135 x 160 x 0.7 mm

Espaciamiento ( cara a cara ) = 25 mm

Electrolito :

Cu 38 - 40 gr/lt

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 180 - 185 gr/lt

Cl 20 - 21 mg/lt

Temp. 62 - 63 °C

Reactivos Orgánicos:

Cola 22 gr/TM

Thiourea 70 gr/TM

**Características del As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:**

Procedencia CENTROMIN PERU

Color Amarillo grisáceo

Composición química:

As 71.61 % Ce 0.004 %

Cu 0.07 % Bi 0.008 %

Fe 0.089 % Sb 0.521 %

Ni N.D. O<sub>2</sub> 23.050 %

Pb 0.098 %

Análisis de malla:

+ m 40 0.14 %

+ m 140 0.71 %

+ m 200 2.22 %

- m 200 96.93 %

Embalaje Cilindros

Uso Principalmente en insecticidas y herbicidas

### **3.1.1 ADICION DEL $As_2O_3$ AL ELECTROLITO**

El método de preparación y adición es el siguiente: Disolución de 400 gr de  $As_2O_3$  comercial en presencia de 100 grs. de NaOH con un litro de agua a 80°C. Filtrado de la disolución obteniendo una solución color marrón rica en contenido de arsénico 300 g/l.

Esta solución se adiciona al electrolito en forma dosificada. Parte de  $H_2SO_4$  será neutralizada por el NaOH presente. En el cuadro 3.1 se muestra la adición del  $As_2O_3$  al electrolito, así como los resultados alcanzados.

### **3.1.2 ADICION DEL $As_2O_3$ A LOS ANODOS**

Los ánodos de prueba con composición semejante a los comerciales fueron obtenidos cortando de éstos. Los ánodos de prueba de diferentes niveles de contenido de arsénico, fueron preparados por fusión de ánodos comerciales, luego cantidades medidas de  $As_2O_3$  fueron adicionados para las diferentes relaciones molares obtenidas en los ánodos.

Se realizaron pruebas para determinar el momento más adecuado de adición del  $As_2O_3$ . La eficiencia de adición obtenida en la etapa de fusión es 35.4 %, mientras que la realizada antes de la colada reporta 85.5 %.

En el cuadro No 3.2 se presenta la adición del  $As_2O_3$  a los ánodos, así como los resultados alcanzados.

La adición del  $As_2O_3$  al ánodo es mucho más efectiva sobre el comportamiento del lodo anódico, que la adición del mismo material al electrolito, en ambos casos, se reduce el porcentaje de cátodos rechazados por atrapamiento del lodo, al incrementar la relación molar aunque en proporciones diferentes.

**Cuadro No 3.1****Adición de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al Electrolito**

ELECTROLITO			ANODO			% Cátodos	Tiempo (hrs)	Densidad
As g/l	Sb g/l	Relación Molar	As ppm	Sb ppm	Relación olar Max	Rechazados	Pasivación a 230 Amp/m <sup>2</sup>	Corriente Limite Amp/m <sup>2</sup>
0.65	0.36	2.93	63	48	2.13	35.0	1.5	220
1.00	0.35	4.64	63	48	2.13	27.7	7.5	220
1.50	0.33	7.39	63	48	2.13	17.0	18.0	230
2.00	0.35	9.29	63	48	2.13	10.6	40.0	250
2.50	0.34	11.94	63	48	2.13	6.4	72.0	250
2.70	0.34	12.90	63	48	2.13	1.9	100.0	260

**Cuadro No 3.2****Adición de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a los Anodos**

ELECTROLITO			ANODO			% Cátodos	Tiempo (hrs)	Densidad
As g/l	Sb g/l	Relación Molar	As ppm	Sb ppm	Relación Molar Max.	Rechazados	Pasivación a 230 Amp/m <sup>2</sup>	Corriente Límite Amp/m <sup>2</sup>
0.650	0.360	2.93	63	48	2.185	35.00	1.5	220
0.650	0.340	3.10	68	44	2.500	14.90	13.8	245
0.690	0.350	3.20	116	58	3.150	3.80	51.0	265
0.710	0.330	3.49	148	68	3.537	1.52	96.0	290
0.738	0.317	3.78	140	57	4.000	1.10	oo	310
0.752	0.317	3.85	149	47	5.150	0.20	oo	315
0.741	0.308	3.91	147	40	5.970	0.20	oo	320
0.741	0.298	4.04	232	53	7.110	0.40	oo	320

Se evita la pasivación anódica, descontándose otras causas como consecuencia de ello la densidad de corriente límite es incrementada notablemente, adicionando  $\text{As}_2\text{O}_3$  vía ánodos. Ello es fundamental para el incremento de la producción sin mayor riesgo. Se puede apreciar en la figura 3.1

La adición vía ánodos es de práctica muy simple, mientras que por vía electrolito, es más complicada por la disolución, preparación y forma de adición. Además, para obtener un efecto similar, se requiere adiciones en peso de  $\text{As}_2\text{O}_3$  diez veces mayores cuando la adición es vía electrolito, lo que hace esta práctica más complicada y costosa.

### **3.2 PRUEBAS A NIVEL PILOTO**

De los resultados obtenidos a nivel experimental, se puede observar claramente los efectos beneficiosos de la adición del  $\text{As}_2\text{O}_3$  sobre la calidad catódica, producción y pasivación anódica.

Sin embargo es necesario confirmar dichos resultados, seguir evaluando la corrosión anódica, el tipo de lodo formado, su sensibilidad, a una escala mayor a nivel piloto.

Una de las grandes ventajas que tiene la refinería de cobre de Ilo, es contar con un módulo piloto con cuatro celdas idénticas a las celdas comerciales, pero con un circuito independiente y aislado el electrolito, temperatura y aditivos. En estas celdas se hicieron las evaluaciones de adición de  $\text{As}_2\text{O}_3$  a los ánodos y vía electrolito.

### 3.2.1 ADICION DEL As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AL ELECTROLITO

La prueba se realizó en el módulo piloto, para ello se acondicionaron ánodos del lote No 336 de baja relación molar As/Sb , cuyos análisis en ppm son:

<u>LOTE</u>	<u>O<sub>2</sub></u>	<u>S</u>	<u>As</u>	<u>Sb</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>RM</u>
336	1,300	15	57	45	23	4	1.95

El mismo lote de ánodos fueron cargados en la celda No. 2 de la sección 81 de la nave AB del circuito industrial para una evaluación comparativa.

En el lapso de un mes, se dosificó un total de 12.5 Kg. de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con solución saturada de 330 g/l de As, en forma continua al electrolito.

Se esperaba un incremento hasta en 2.0 g/l de As en el electrolito al final de la prueba, si todo el arsénico agregado quedaba incorporado al sistema. Sin embargo, los análisis del electrolito, lodo y cátodo son los que se muestran en el cuadro No. 3.3 .

Los resultados conseguidos en estas pruebas no son los más esperados, a pesar de haber realizado un consumo de 3.2 veces más del que se hubiera tenido, si la adición se hubiese hecho al cobre anódico para conseguir una relación molar de 5 a 1.

El cobre catódico presenta una ligera contaminación por arsénico, apreciándose lodo atrapado. No hubo lodo flotante, apreciándose pasivación anódica marcada.

El arsénico adicionado ayuda a precipitar el antimonio y bismuto, enriqueciendo el lodo anódico en estas impurezas, con respecto al lodo producido en la celda de referencia.

**Cuadro No 3.3****Análisis Químico del Electrolito durante las Pruebas ( gr/lt )**

Sem.	Descripción	Cu	H2SO4	As	Sb	Bi	Cl (ppm)	R.Molar
1	C. Piloto	39	185.4	0.543	0.295	0.008	19	3.0
	C.#2,S-81	38	188.2	0.615	0.288	0.008	20	3.0
2	C. Piloto	40	182.9	0.747	0.291	0.009	20	4.2
	C.#2,S-81	40	188.3	0.615	0.279	0.008	21	3.1
3	C. Piloto	40	180.0	0.859	0.305	0.009	19	4.6
	C.#2,S-81	38	188.0	0.568	0.291	0.008	20	2.8
4	C. Piloto	41	179.8	0.892	0.307	0.008	19	4.7
	C.#2,S-81	38	186.0	0.528	0.279	0.008	20	2.7

**Lodos Producidos ( % )**

Descripción	Cu	Pb	As	Sb	Bi	R.Molar
C. Piloto	40.0	0.62	1.56	0.96	0.205	2.30
C.#2,S-81	38.1	0.74	1.33	0.35	0.06	5.62

**Cátodos Producidos ( ppm )**

Descripción	Cu %	Ag	Pb	Fe	Bi	Sb	As	Rechazo
C. Piloto	99.98	7	< 1	< 1	< 1	< 1	1.5	01
C.#2,S-81	99.99	7	< 1	< 1	< 1	< 1	< 1	00

### 3.2.2 ADICION DEL $As_2O_3$ A LOS ANODOS

Para la evaluación de esta prueba se preparó diez lotes de ánodos comerciales, con 800 unidades por lote. La adición del  $As_2O_3$ , fue realizada con un equipo que se utiliza para el revestimiento del ladrillo refractario en los hornos MAERZ.

La inyección del  $As_2O_3$  se realizó por la puerta norte del horno No. 1, durante 15 minutos. Las eficiencias de adición fueron hasta 85.5 % .

Los ánodos producidos fueron procesados en la planta electrolítica, que en esos momentos presentaba un alto índice de cátodos rechazados, pasivación anódica, lodo flotante, lodo sensible muy inestable, que se deslizaba de la superficie ya pasivada del ánodo, simulando una capa de aspecto oleaginoso ( ver fotografías Nos. 1.5 y 1.6 del Cap. 1 ).

Los resultados de las pruebas fueron claros y rápidos, que se resumen en el cuadro No 3.4 así tenemos:

- Una drástica disminución del número de cátodos rechazados.
- Eliminación de la pasivación anódica en los lotes de ánodos de prueba.
- Eliminación del lodo flotante.
- Estabilización de los lodos anódicos, formando una capa porosa sobre el ánodo corroído y caída del lodo en forma de hojuelas al fondo de la celda.
- Incremento del As (III) y disminución del Sb (V), indirectamente en el electrolito.



**Cuadro No 3.4****Evaluación Comparativa, Lotes Normales de Anodos  
y Cátodos Rechazados**

Secc.	Composición Química ( ppm )								Adic. As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,Kg	Cátodos		Efecto sobre el Electrolito			
	O <sub>2</sub>	S	As	Sb	Bi	Pb	Te	RM		I Cos.	II Cos	Sem.	As	Sb	RM
23	1,443	13	122	78	3	35	5	2.54	No	17	31				
64	1,237	22	75	45	2	30	<1	0.70	No	67	35	1	0.530	0.34	2.53
24	1,338	19	65	44	2	30	<1	2.40	No	10	35				
65	1,873	8	67	44	2	26	<1	2.47	No	24	27	2	0.550	0.32	2.79
66	1,239	19	60	59	6	109	<1	1.65	No	43	34				
26	1,607	22	70	44	2	24	<1	2.58	No	21	15	3	0.500	0.35	2.46
81	1,987	27	65	47	2	36	<1	2.24	No	26	14				
31	1,448	20	67	41	2	24	<1	2.65	No	72	45	4	0.450	0.34	2.43
82	1,726	21	70	45	2	30	<1	2.52	No	40	41				
32	1,620	25	60	42	2	26	<1	2.32	No	97	46	5	0.495	0.36	2.23

**Prueba Piloto: Adición de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Vía Anodos - Cátodos Rechazados**

42	1725	15	176	63	2	38	<1	4.54	67.2	0	0				
73	1704	34	181	59	2	29	<1	4.99	67.2	0	0	1	0.495	0.32	2.51
43	1395	20	151	57	2	20	1	4.30	67.2	0	0				
44	1319	28	160	104	3	24	1	2.50	48.5	3	3	2	0.58	0.25	3.69
75	1350	32	118	59	4	30	1	3.25	48.5	1	1				
86	1942	27	140	57	2	28	<1	4.00	48.5	0	2	3	0.64	0.25	4.06
21	1559	27	140	60	2	33	<1	3.80	48.5	2	3				
61	1215	44	136	61	3	33	<1	3.60	48.5	0	4	4	0.61	0.28	3.54
22	1484	33	116	58	3	62	<1	3.30	48.5	0	2				
62	1052	49	119	60	2	33	<1	3.20	48.5	0	7	5	0.62	0.28	3.59

### **3.3 CONSIDERACIONES PARA LA ADICION DEL $As_2O_3$ AL CIRCUITO DE REFINACION**

La adición del arsénico al circuito de refinación, se presenta como una alternativa para solucionar casi todo el problema metalúrgico de la refinería.

Del análisis estadístico, correlación de variables, pruebas a nivel experimental y piloto, indican que el arsénico es el factor más importante para la superación de los problemas metalúrgicos, y la relación molar As/Sb debe ser mayor de 4 ó 5, para conseguir mejores resultados de calidad en los cátodos, eliminar el problema del lodo flotante y aumentar la densidad de corriente permisible.

En vista de la necesidad de tener que realizar una adición continua de As a los ánodos para buscar una relación molar As/Sb que oscile alrededor de 5, es necesario realizar una predicción matemática de las fluctuaciones de As y Sb en el circuito.

En el cuadro No 3.5 se presenta el balance metalúrgico del As y Sb en la purificación del electrolito en segunda liberadora.

#### **3.3.1 DETERMINACION DEL INCREMENTO DEL ARSENICO EN EL CIRCUITO ELECTROLITICO**

Desde que se inicie el carguío de ánodos con alto contenido de As ( 0.170 Kg/TM ), el aporte de este elemento al circuito se irá incrementando; debemos encontrar la relación matemática que nos permita pronosticar el incremento de As a través del tiempo. En el Anexo 3.1, se detalla el procedimiento realizado para este efecto.

**Cuadro No 3.5****BALANCE METALURGICO DEL As y Sb EN LA PURIFICACION  
DEL ELECTROLITO EN SEGUNDA LIBERADORA 2L - 1983**

<b>RUBRO</b>	<b>VOLUMEN (m3)</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>
		<b>(g/l)</b>	<b>(g/l)</b>	<b>(TM)</b>	<b>(TM)</b>	<b>(%)</b>	<b>(%)</b>
<b><u>INGRESO A 2DA LIB.</u></b>							
Electrolito Comercial	28,000	0.739	0.336	20.692	9.408		
Agua Madre	3,060	1.000	0.300	3.060	0.918		
<b>TOTAL</b>	<b>31,060</b>			<b>23.752</b>	<b>10.326</b>	<b>100.00</b>	<b>100.00</b>
<b><u>SALIDA A 2DA LIB.</u></b>							
Decoperizado al Circuito Comercial	24,060	0.379	0.133	9.119	3.200		
Decoperizado al Evaporador	7,000	0.413	0.145	2.891	1.015		
<b>TOTAL</b>	<b>31,060</b>			<b>12.010</b>	<b>4.215</b>	<b>50.56</b>	<b>40.82</b>
<b>EXTRACCION</b>				<b>11.742</b>	<b>6.111</b>	<b>49.44</b>	<b>59.18</b>

Si mantenemos constante el contenido de Sb en el electrolito y se prepara y carga ánodos con relación molar igual a 5 ( 170 ppm de As ), el electrolito incrementará paulatinamente su contenido de As, hasta alcanzar su estado de equilibrio en 1.87 gr/lt, para lo cual tardará alrededor de 3 años, según los cálculos; sin embargo, en los primeros 9 meses ya habrá alcanzado la concentración de 1.7 gr/lt. En la figura 3.2 se puede apreciar este incremento.

### **3.3.2 DETERMINACION DEL INCREMENTO DE ANTIMONIO EN LOS ANODOS**

Una de las alternativas para incrementar el contenido de arsénico en los ánodos, es cargar los cátodos y lodos obtenidos en segunda liberadora, estos materiales contienen 0.153 % y 2.052 % de Sb, respectivamente, tal como se puede apreciar en el cuadro No 2.18

Debemos estimar cuanto de antimonio retornará a los ánodos al recircular este material. Para ello se ha realizado el siguiente balance metalúrgico, para determinar la pérdida de antimonio al tratar estos recirculantes.

En el cuadro No 3.8, que es el producto de seis evaluaciones, se presenta el balance metalúrgico As-Sb de lotes de ánodos producidos con materiales recirculantes.

Con los lodos y cátodos de segunda liberadora recirculan el 83 % del antimonio que regresa a electrólisis vía ánodos y el 15 % de antimonio es retirado del circuito en los lodos comerciales ( ver cuadro No 2.18 ).

Cuadro No. 3.8

**BALANCE METALURGICO DEL As - Sb EN LOTES DE ANODOS PRODUCIDO  
CON MATERIAL RECIRCULANTE DE CATODOS Y LODOS DE 2da. LIBERADOR**

DESCRIPCION		PESO TM	As		Sb	
			%	TM	%	TM
CARGA	Blíster + Baño + Recirculante	2,064.245	0.007	0.148	0.004	0.085
	Lodos 2da. Lib. + Catodos 2da Li	8.085	3.200	0.262	1.530	0.124
	<b>Total</b>	<b>2,072.330</b>	<b>0.020</b>	<b>0.410</b>	<b>0.010</b>	<b>0.208</b>
PRODUCTO	Anodos + Remanente	2,061.112	0.016	0.341	0.007	0.141
ELIMINACION	PESO (TM)		0.069		0.067	
	%		16.80		32.10	

Estos lodos comerciales son tratados dentro de la unidad en la planta de lodos anódicos y que de esta planta una cantidad de escoria retorna al circuito a través de los hornos MAERZ; debemos estimar cuánto antimonio retornará a los ánodos.

De los primeros balances en la planta de lodos anódicos y debido al tratamiento que se le da al lodo anódico deselenizado se ha calculado que el 80 % del antimonio es eliminado de los gases; por lo tanto:  $0.15 \times 0.20 = 0.03$ , es decir el 3 % del Sb contenido en los ánodos retornará en el siguiente ciclo. Así puede afirmarse que el  $83 + 3 = 86$  % del Sb regresa vía el horno de afino.

De acuerdo a los compósitos de 1,984 que se presentan en el cuadro 3.8, sentaremos las siguientes bases para el cálculo del incremento del Sb en los ánodos en el caso de que se recircule todo el lodo y cátodo de segunda liberadora.

En el Anexo 3.2 se detalla el procedimiento seguido para este efecto.

Dando valores a  $t$  para cada mes de operación, encontraremos los datos que aparecen en el cuadro No 3.9 y la figura 3.3 (II), hasta que el Sb alcanza su valor máximo de equilibrio, y este es 91 ppm de Sb en el ánodo.

Esto quiere decir que, si se recircula todo el lodo y cátodos de segunda liberadora, el antimonio en el ánodo subirá a tal valor que finalmente necesitaremos mucho más arsénico (  $91 \times 5/1.625 = 280$  ppm ) para mantener la relación molar 5 a 1 en el ánodo, necesario para asegurar una buena calidad catódica, y el electrolito

Cuadro No 3.9

**INCREMENTO DE Sb EN LOS ANODOS**

Período de Iniciado el carguío t (meses)	Contenido de Sb en los Anodos (Kg)	Concentración de Sb * en los Anodos (ppm)
0	786.0	50.0
1	1,160.5	76.0
2	1,305.6	85.5
3	1,359.0	89.0
4	1,379.9	90.3
5	1,386.5	90.8
6	1,388.0	90.9
7	1,389.6	91.0
8	1,389.6	91.0

-t

$$* \text{ p / 15.720 TM} = 1,431.3 - 645.3 \text{ e} = \text{Sb ( ppm )}$$

alcanzaría un nivel bastante más alto que los 1.8 gr/lt ya calculado.

En vista de lo expuesto, no es recomendable recircular todo el lodo y cátodos de segunda liberadora.

### **3.3.3 CALCULO DE LA MÁXIMA CANTIDAD DE ANTIMONIO QUE PUEDE SER RECIRCULADO**

Necesitamos determinar la máxima cantidad de antimonio que puede ser recirculada de los lodos y cátodos de segunda liberadora de tal manera que el contenido de antimonio no supere las 55 ppm.

En el Anexo 3.3, se detalla el procedimiento seguido para este cálculo.

Para poder mantener constante el contenido de As en los ánodos en 170 ppm, es necesario no permitir el incremento de Sb más allá de 55 ppm (promedio de ánodos), por lo cual no es posible recircular todo el material de Segunda Liberadora, sino sólo el que lleve hasta el 47% del Sb total contenido en dicho material.

### **3.3.4 CUIDADOS PARA LA ADICION DEL $As_2O_3$**

Los cuidados que deben tenerse son los siguientes:

Los compuestos arsenicales, tienen efectos irritantes en la piel, su contacto debe ser evitado. Para ello, durante el manipuleo del  $As_2O_3$ , el operador debe utilizar sus implementos respectivos de seguridad siguientes: respiradores, guantes y anteojos. Antes de la aplicación de este reactivo, durante su manipuleo el material esta a condiciones del medio ambiente.



- La inyección del  $\text{As}_2\text{O}_3$  vía ánodos, se realiza mediante un equipo a presión, a través de una lanza de fierro de una pulgada de diámetro, donde la posibilidad de contacto entre el material y el operador no se produce.
- El lugar donde se va a realizar la inyección del  $\text{As}_2\text{O}_3$  a los ánodos, es una zona de gran ventilación continua; esto debido a su ubicación en la planta.
- El tiempo de aplicación es solo 15 minutos, si el equipo está bien sellado no hay posibilidad de producción de polvos.
- La toxicidad del As fluctúa de muy bajo a extremadamente alto, dependiendo su estado químico. Los envenenamientos por inhalación son raros, más bien se producen por ingestión.
- La máxima concentración atmosférica recomendada para el arsénico en polvos, vapores, en 8 horas de exposición diaria es de  $0.5 \text{ mg/m}^3$ .

#### 3.4 CONCLUSIONES

Se arriban a las siguientes conclusiones en el presente capítulo:

- De acuerdo a las conclusiones, necesitamos adicionar As (III) para neutralizar al Sb ( V ), esto se logra con la adición del  $\text{As}_2\text{O}_3$ , además no se incrementan los ánodos con Sb, como es el caso del recirculante de Segunda Liberadora.
- La adición del  $\text{As}_2\text{O}_3$  se presenta como una alternativa para solucionar gran parte del problema metalúrgico de la

Refinería de Cobre de Ilo, como es: baja densidad de corriente permisible, pasivación anódica a 230 Amp/m<sup>2</sup>, atrapamiento mecánico del lodo en el cátodo, lodo flotante.

Por otro lado, el As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene bajo precio, es producto nacional de alta disponibilidad, fácil y rápido de transportar.

- La adición vía ánodos es la más efectiva, cuando se proceso ánodos de mayor pureza.
- En cuanto a la vía de aplicación se tiene lo siguiente:  
Vía ánodos; fácil aplicación y dosificación, mayor efectividad sobre los objetivos buscados, menor dependencia de factores como acidez del electrolito, mayor flexibilidad para determinar la composición química de cada lote de ánodos, e incremento indirecto As (III) en el electrolito.

Vía electrolito; no hay pérdidas en el ambiente, la preparación y adición es más complicada, necesitándose infraestructura adicional para ello, la efectividad es menor respecto a la adición vía ánodos. No se puede realizar variaciones rápidas de composición del electrolito, ni usar electrolitos especiales para algunos lotes de ánodos que presenten composiciones muy diversas.

- Por experiencia de muchas refinerías, el contenido de As en el electrolito puede ser muy alto, incluso pasando los 10 g/l, no así el Sb cuyo límite de solubilidad se fija en 0.5 g/l. Por lo tanto, un contenido de hasta 2.0 g/l de As no representa un peligro de codeposición de este elemento en el cobre catódico.

## **ANEXO 3.1**

**ANEXO 3.1****DETERMINACION DEL INCREMENTO DE As EN EL  
CIRCUITO ELECTROLITICO**

Número total de Bocks = 24

Retorno de Anodos Corroídos al horno = 16 %

Peso de Anodos Comerciales disuelto por día y por block

$$0.375 \text{ TM/ánodox } 46 \text{ ánodos/celdax } 32 \text{ celdas/blockx } 0.84/28 \text{ días} = 16.56 \text{ TM}$$

Más la Contribución de los Anodos Stripper

$$0.420 \text{ TM/ánodox } 46 \text{ ánodos/celdax } 11 \text{ celdas/seccx } 4 \text{ seccx } 0.84/28 \text{ díasx } 1/24 \text{ block} = 1.06 \text{ TM}$$

$$\text{TOTAL} = 16.56 \text{ TM} + 1.06 \text{ TM} = 17.62 \text{ TM}$$

Flujo Diario de Electrolito a Celdas de Segunda Liberadora

$$28,000 \text{ m}^3/365 \text{ días} = 77 \text{ m}^3/\text{día}$$

De acuerdo al Cuadro No 3.5 :

Efic. extracción de As en el circuito total = Aprox. 50 %

Efic. extracción de Sb en el circuito total = Aprox. 60 %

Contenido actual de As en electrolito = 0.620 Kg/m<sup>3</sup>

Contenido actual de Sb en electrolito = 0.260 Kg/m<sup>3</sup>

Blocks actuales con Anodos Normales  
(Contenido de As = 0.070 Kg/TM) = 24

Desde que se inicie el carguío de ánodos con alto As (0.170 kg/TM), se irán incrementando a razón de 1 block/día.

El aporte de As al circuito se irá incrementando en función de la siguiente expresión que será válida sólo para la región de los primeros 24 blocks cargados:

$$(1) \quad 17.62 \text{ TM} [ (24-t) 0.07 + 0.17t ] = \text{Kg de As/día}$$

Donde t es el No de días de iniciado el carguío de ánodos con alto As expresado en blocks cargados. Esta expresión puede ser simplificada a:

$$(2) \quad 29.6 - 1.76t = \text{kg. de As/día}$$

Y el As extraído a través del flujo a 2da. Liberadora será:

$$(3) \quad 0.5 \times 77 \text{ m}^3/\text{día} \times s/5,000 = s/130 \text{ Kg As/día}$$

Donde:

0.5 es la eficiencia de extracción de As del circuito  
 $s$  es la cantidad de As contenida en el electrolito en un instante  $t$  cualquiera.

Luego, aplicando el calculo diferencial, podemos decir que en el instante  $dt$ , la cantidad " $s$ " de As en el circuito cambia en:

$$(4) \quad ds = (29.6 + 1.76T)dt = s/130 \, dt \quad \text{ó}$$

$$- ds = (29.6 + 1.76t - s/130) \, dt$$

Antes de integrar, debemos de transformar la ecuación diferencial inexacta en una exacta por medio de la transformación:

$$(5) \quad (1.76t - s/130) = y \text{ en donde:}$$

$$(6) \quad 1.76dt - 1/130ds = dy; \text{ luego,}$$

$$(7) \quad ds = (1.76dt - dy)130$$

Sustituyendo (5) y (7) en (4) y simplificando:

$$(8) \quad dy/(199.2 - y) = dt/130$$

Integrando  $130 \ln (y - 199.2) = -t + \ln C$ , donde  $C$  es una constante de integración

$$(9) \quad y = 199.2 + C e^{-t/130}$$

Sustituyendo " $y$ " de la ecuación (5) y simplificando, obtenemos la solución general de la ecuación (4)

$$(10) \quad s = 228.8 t - 25,896 - C e^{-t/130}$$

$C$  es una constante cuyo valor debemos hallar para encontrar la solución particular de la ecuación.

Cuando  $t=0$ ,  $s$  es la cantidad total y actual de As en el electrolito =  $0.620 \times 5,000 = 3,100$  Kg.

$$(11) \quad 3,100 = - 25,896 - C ; \text{ luego, } C = - 28,996$$

Y la solución particular es :

$$(12) \quad s = 228.8t - 25,896 + 28,996 e^{-t/130}$$

Dando valores a  $t$  en intervalos de 5 días desde 0 a 24, conocemos como variará la concentración del electrolito en el primer mes de carguío de ánodos de alto contenido de As. Ver resultados en el cuadro No 3.6 y figura 3.2

A continuación, debemos buscar la función que regirá el incremento de As en el electrolito a partir del segundo mes en adelante; es decir, cuando todos los blocks ya estén cargados con ánodos de alto arsénico.

El incremento de la cantidad de arsénico/día será;

$$17.62 \text{ TM} \times 24 \text{ blocks} \times 0.170 \text{ Kg. As/TM} = 71.9 \text{ Kg/día}$$

y el decremento estará gobernado por la misma expresión (3) ( $s/130$  Kg. As/día); por lo tanto, en un instante  $dt$ , la variación de As total en el electrolito será:

$$(13) ds = (71.9 - s/130)dt \text{ ó}$$

$$(14) ds/(s - 9,347) = - dt/130$$

Integrando:

$$130 \text{ Ln} ( s - 9,347 ) = - t + \text{Ln} C$$

$$(15) s = 9,347 + C e^{-t/130}$$

Para  $t=0$ , el valor de  $s$  debe ser la cantidad de arsénico en el electrolito a fines del mes anterior: es decir, 3,703 Kg. (Del cuadro No 3.6)

$$3,703 = 9,347 + C ; \text{ luego } C = - 5,644$$

$$(16) Y: s = 9,347 - 5,644 e^{-t/130}$$

Es la solución particular buscada donde, dando valores a  $t$  desde 0 días en adelante, encontraremos los valores progresivos de arsénico en el electrolito hasta llegar al equilibrio del circuito, cuando el contenido de As se hace constante.

Estos valores y los días necesarios para alcanzarlos pueden verse en los cuadros Nos. 3.6, 3.7 y figura 3.2

Cuadro No 3.6

**INCREMENTO DEL As EN ELECTROLITO DURANTE EL PRIMER MES  
DE CARGUIO DE ANODOS CON ALTO As**

Día N°	t:blocks cargados	s:As total en electrolito	Concentración (g/l)
0	0	3,100	0.620
6	5	3,149	0.630
12	10	3,241	0.648
18	15	3,372	0.674
23	20	3,541	0.708
28	24	3,703	0.741

Cuadro No 3.7

**INCREMENTO DEL As EN ELECTROLITO A PARTIR DEL SEGUNDO MES  
DE CARGUIO DE ANODOS CON ALTO As**

Día N°	t:días ó blocks cargados	s:As total en electrolito (kg)	Concentración (g/l)
0	0	3,703	0.741
1 mes	10	4,120	0.824
2 mes	30	4,866	0.973
3 mes	60	5,789	1.158
4 mes	90	6,523	1.304
5 mes	120	7,104	1.421
6 mes	150	7,566	1.513
8 mes	210	8,225	1.645
10 mes	270	8,340	1.728
12 mes	330	8,901	1.780
2 años	720	9,324	1.865
3 años	1,080	9,346	1.869

## **ANEXO 3.2**



**ANEXO 3.2****DETERMINACION DEL INCREMENTO DE Sb**  
**EN LOS ANODOS**

	<u>Peso (TM)</u>	<u>Contenido Sb (Kg/TM)</u>
Cobre blister tratado/mes	12,770	0.060
Cobre disuelto en celda/mes	12,770	0.050 (actual)
Anodos corroídos retornados/mes	2,430	0.050 (actual)
Baño remanente en hornos/mes	520	0.050 (actual)
Eliminación de Sb en hornos	32 %	

Ahora, llamaremos p a la cantidad total de Sb en los hornos en el instante (mes cualquiera) t.

El incremento de Sb se regirá por la expresión:

$$(16) \quad (12,770 \times 0.06 + 2,950 \times p/15,720 + 0.86 \times 12,770 \times p/15,720) \quad 0.68$$

Simplificando:

$$(17) \quad 0.603 p + 521 \text{ Kg. Sb/mes}$$

Y el incremento será función de :

$$(18) \quad - 15,200 \times p/15,720 = - 0.967 p \text{ Kg/mes}$$

La variación de Sb en el instante dt será:

$$(19) \quad dp = (0.603 p + 521 - 0.967 p) dt$$

$$(20) \quad dp = (521 - 0.364 p) dt$$

$$(21) \quad dp/(0.364 p - 521) = - dt$$

Integrando:

$$p = 1,431.3 + C e^{-t}$$

Cuando  $t=0$   $p = 786 \text{ Kg.}$  Luego,  $C = - 645.3$

## **ANEXO 3.3**

### ANEXO 3.3

## DETERMINACION DE LA MAXIMA CANTIDAD DE Sb QUE PUEDE SER RECIRCULADA

El incremento de Sb se regirá por la expresión :

$$(12,770 \times 0.06 + 2,950 \times p/15,720 + 0.86 \times 12,770 \times p/15,720) \times 0.68$$

Desde aquí podemos llegar a la siguiente expresión:

$$p = \frac{521 + C e^{-t}}{0.839 - 552 R}$$

Donde pueden asignarse dos juegos de valores a p y t respectivamente.

Para t=0 , p = 786 Kg. Sb (Inicial o actual)

Para t=7 , p = 864 Kg. Sb (Valor final deseado)

Conformando dos ecuaciones simultáneas de primer grado, en donde R y C son las incógnitas, cuyos valores resultan ser:

$$R = 0.427 \quad \text{y} \quad C = - 46.81$$

Esto quiere decir que el factor R = 0.86 debe ser reducido a R=0.42, para asegurar que el Sb no pasará de los 55 ppm en el ánodo. Esto significa que sólo el  $42 - 3 = 39\%$  del Sb del Sb aportado por los ánodos puede ser recirculado, aproximadamente el  $0.39/0.83 = 47 \%$  del antimonio disponible en lodos y cátodos de segunda liberadora.

La ecuación comprobatoria es:

$$p = \frac{521 - 46.81 e^{-t}}{0.603} = 864 - 77.6 e^{-t}$$

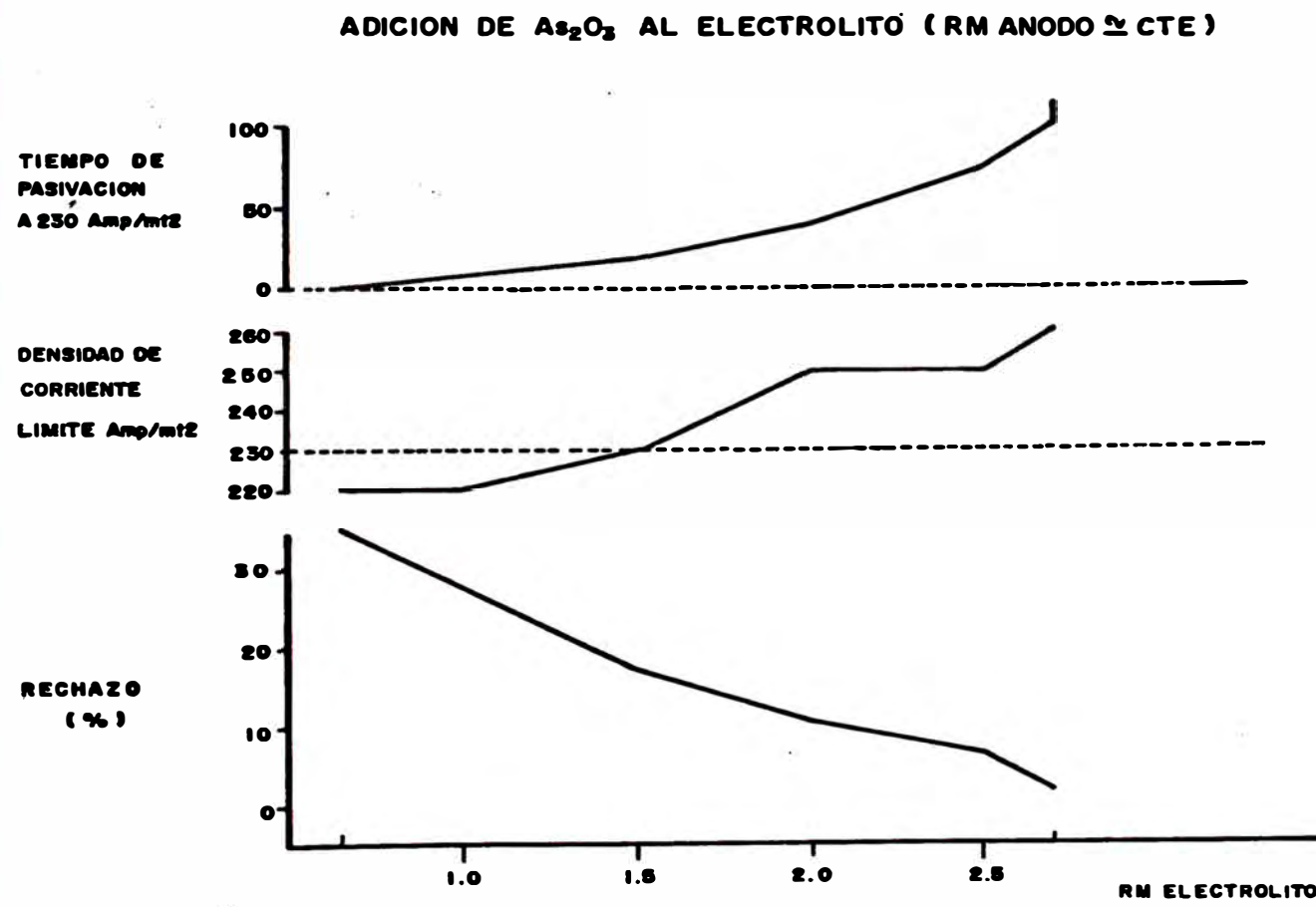
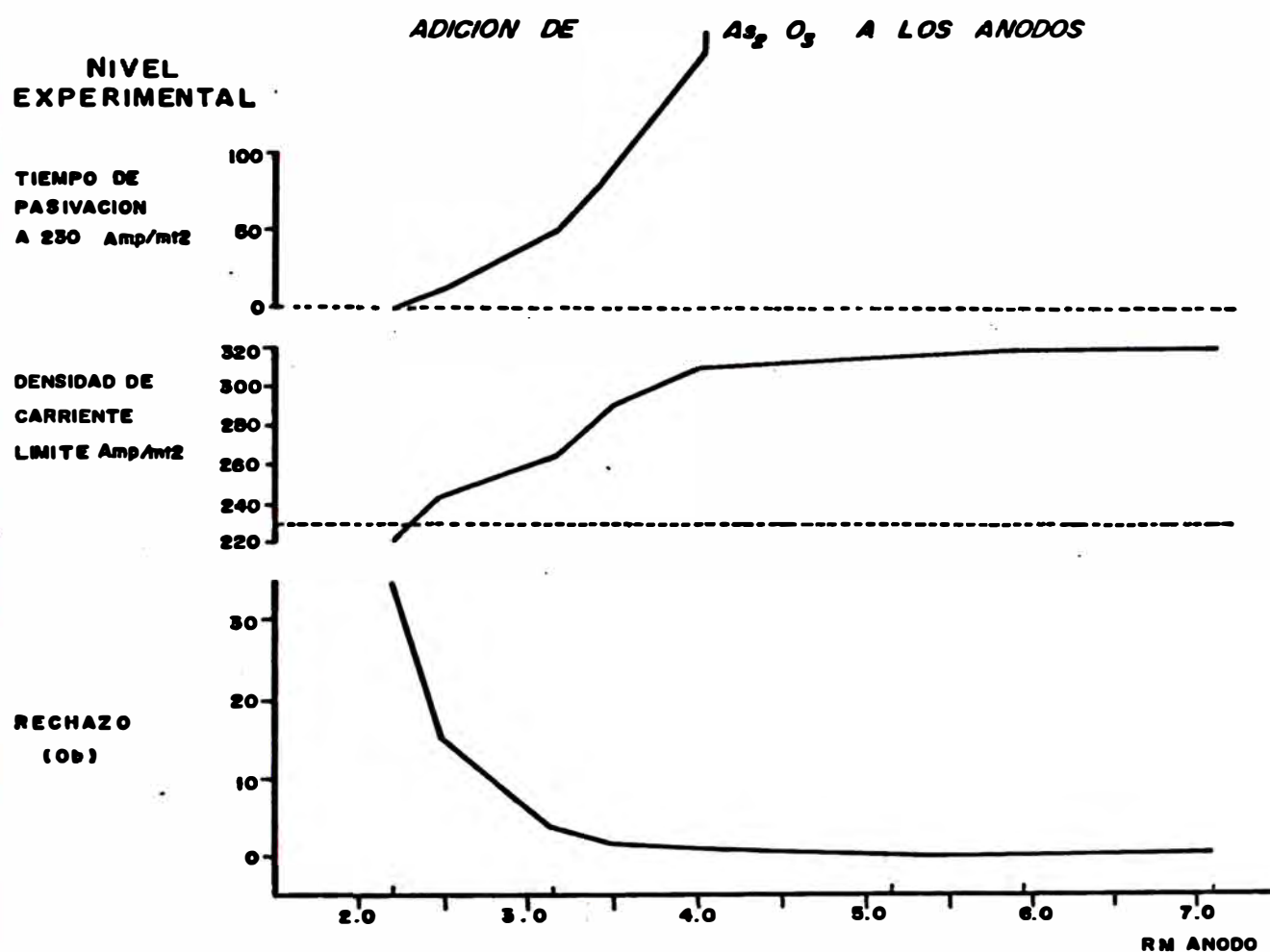
Dando valores a t, obtenemos los datos del cuadro No.3.10 y figura 3.3 (II), donde puede notarse claramente que el Sb llegará sólo a 55 ppm ( promedio en el ánodo ), valor que será el limite alcanzado al cabo de 07 meses.

Cuadro No 3.10

**MAXIMA CANTIDAD DE Sb QUE PUEDE SER RECIRCULADO**

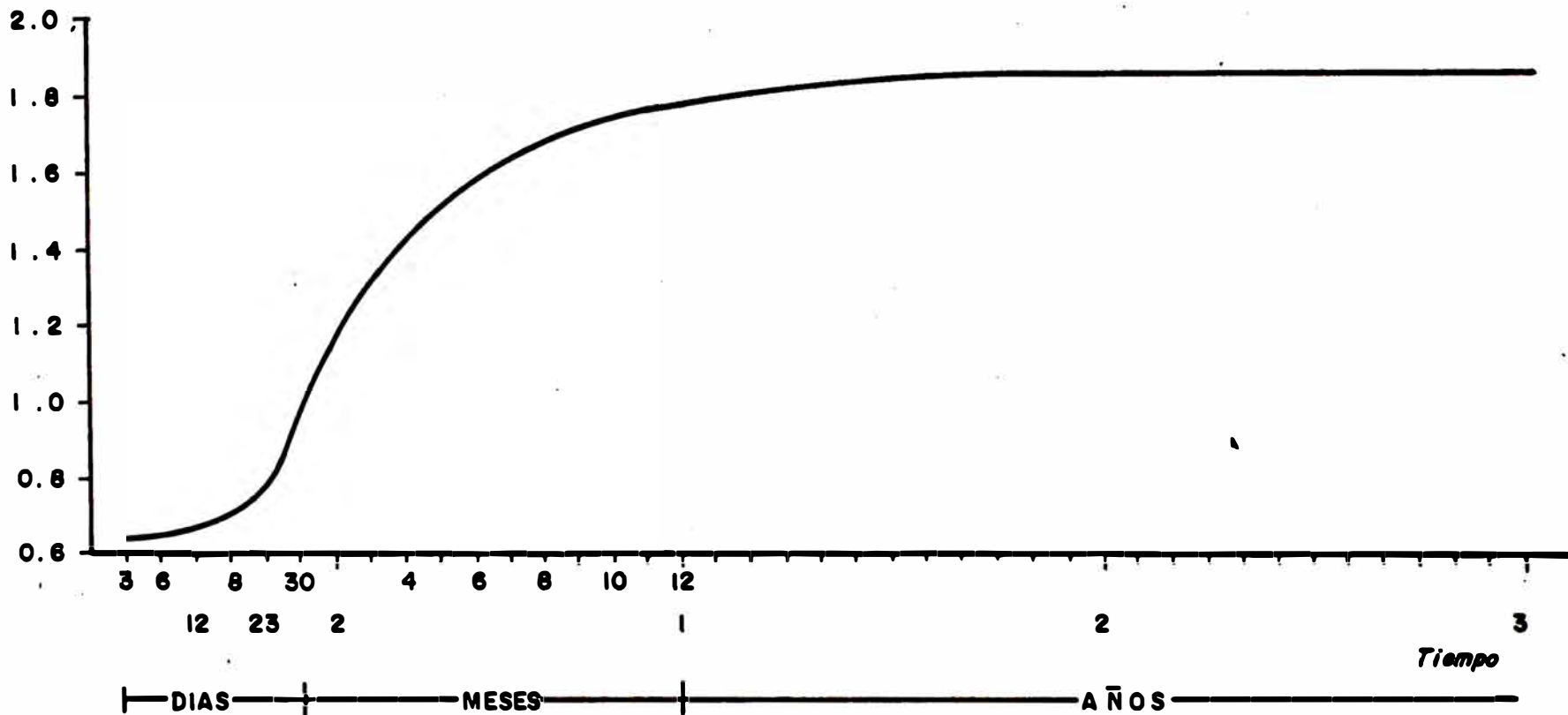
Período de Iniciado el carguío t (meses)	Contenido de Sb en los Anodos (Kg)	Concentración de Sb * en los Anodos (ppm)
0	486.4	50.00
1	835.5	53.10
2	853.5	54.30
3	860.1	54.70
4	862.6	54.90
5	863.5	54.90
6	863.8	54.95
7	863.9	55.00

$$* p / 15.720 \text{ TM} = 864 - 77.6 e^{-t} = \text{Sb ( ppm )}$$



INCREMENTO DE CONTENIDO DE As EN EL ELECTROLITO  
*(Proyección matemática)*

*Conc. de As en  
electrolito (gr/lit)*



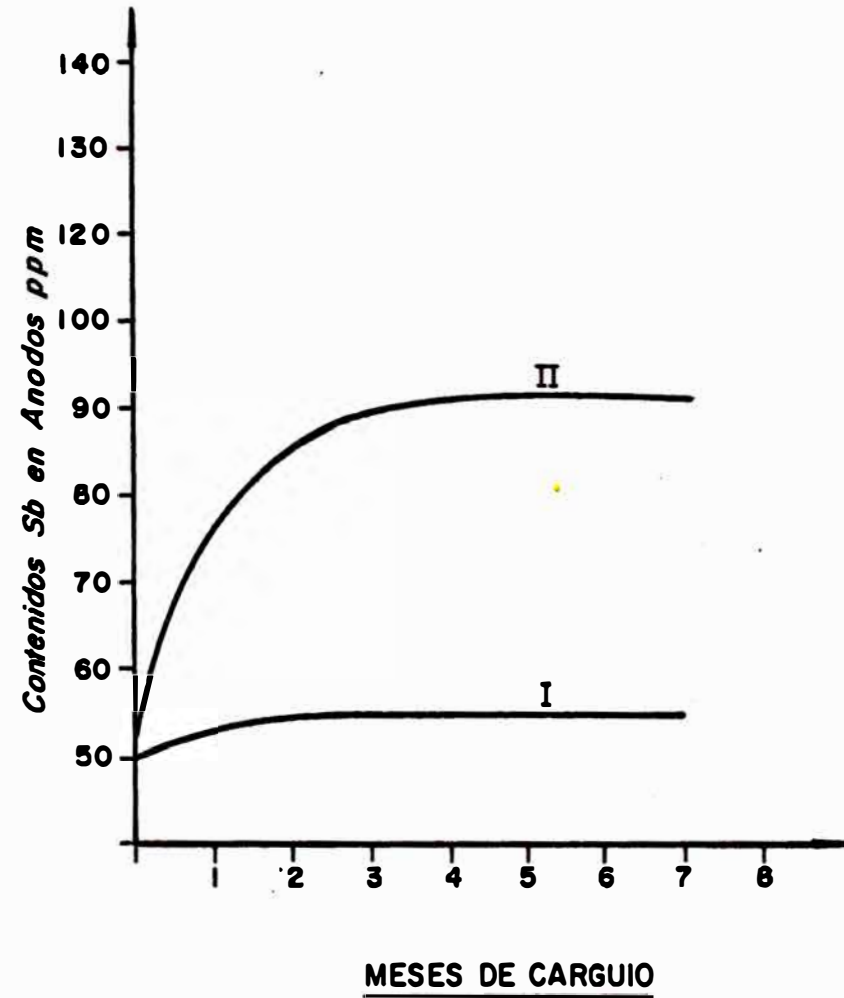
**INCREMENTOS DEL CONTENIDO DE Sb EN LOS ANODOS  
RECIRCULANDO EL MATERIAL DE 2da LIBERADORA**

**INCREMENTO DE CONTENIDO DE Sb  
EN ANODOS RECIRCULADO SOLO  
DE 83% DE ANTIMONIO DISPONIBLE  
EN EL MATERIAL DE 2da LIBERADORA**

I

**INCREMENTO DE CONTENIDO DE Sb  
EN LOS ANODOS CON RECIRCULACION  
DE TODO EL MATERIAL 2da LIBERADORA**

II



# **CAPITULO 4**



## CAPITULO 4

### APLICACION INDUSTRIAL

#### 4.1 METODOS DE APLICACION

Como resultado de las investigaciones y pruebas realizadas se determinó la necesidad de regular la relación molar As/Sb en el cobre anódico. El incremento de arsénico en los ánodos se realizará a través de la adición de  $As_2O_3$ .

##### 4.1.1 MUESTREO Y DETERMINACION DE IMPUREZAS DE LA CARGA INICIAL

En promedio la carga inicial está constituida por :

Blíster	=	78.8 %
Anodos corroídos	=	13.6 %
Recirculante Planta Anodos	=	3.9 %
Cobre en el Horno	=	3.0 %
Recirculante Planta Electrolítica	=	0.7 %

El problema principal se presentó al no poder contar con los ensayos de impurezas del blister, ya que dicho material debía cargarse el mismo día de su recepción.

Los resultados oficiales se conocían después de 4 días de llegado el blister, ya que sigue un procedimiento de muestreo, perforado, secado y preparación de la muestra.

Luego de evaluaciones realizadas se determinó el muestreo de 5 barras por lote de cobre blister, cuyos ensayos de As, Sb están muy cercanos a los reportados oficialmente. Dichos ensayos debían realizarse y reportarse el mismo día antes del carguío.

Todas las cargas de cobre anódico se asume que tienen la misma composición de los ánodos corroídos. Todas las cargas de cobre refinado se asume que tienen la misma composición de cobre electrolítico.

#### **4.1.2 PROGRAMA DE CARGA DE LOS HORNOS**

El programa de carga de los hornos MAERZ se realiza de acuerdo al inventario diario de cobre, que se efectúa en la Planta de Anodos.

La carga principal de los hornos lo constituye el blíster y los ánodos corroídos.

En el cuadro No 4.1 se presenta un programa típico de carga a los hornos MAERZ.

#### **4.1.3 CALCULO DEL PESO DE AS<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A ADICIONAR**

Conocido el programa de carga de los hornos, se tenía que regular la relación molar en el cobre anódico, para ello era necesario establecer un procedimiento, para determinar el As y Sb de la carga inicial y calcular el peso de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que tenía que adicionarse.

##### **a) Programa para Cálculo de As y Sb en la Carga Inicial**

En la Planta de Anodos se tiene que realizar lo siguiente:

Calcular el promedio ponderado del contenido de As y Sb en los ánodos corroídos

Identificar y cuantificar las cargas en forma detallada

Recabar el análisis del blíster

Determinar la humedad promedio semanal del blíster

Cuadro No 4.1PROGRAMA DE CARGA AL HORNO MAERZ

MATERIAL	P E S O	
	TM	%
<b>Blíster</b>	260.00	78.79
<b>Anodos Corridos</b>	45.00	13.64
<b>Recirculante Planta de Anodos</b>	13.00	3.94
<i>. Anodos rechazados</i>		
<i>. Moldes fuera de uso</i>		
<i>. Desechos</i>		
<b>Cobre en el Horno</b>	10.00	3.03
<b>Recirculante Planta Electrolítica</b>	2.00	0.60
<i>. Cátodos rechazados</i>		
<i>. Láminas rechazados</i>		
<i>. Desechos refinados</i>		
<b>T O T A L</b>	<b>330.00</b>	<b>100.00</b>

## La División de Metalurgia

- Identificación del lote de cobre blíster recepcionado en el día
- Muestreo de 5 barras blister, perforado, preparación de muestra y entrega a la División Química en el día

## La División Química

- Recepcionar la muestra del blíster, realizar los ensayos respectivos y reportarlos a la planta de ánodos en el día

**b) Deducción de la Fórmula de la Cantidad de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Adicionar**

En el Anexo 4.1, se detalla la deducción realizada. La formula obtenida es :

$$PTA = \frac{10 \times Pc [ RD \times SbC - AsC \times 0.832 ]}{L \times E \quad 1.625}$$

Donde:

PTA = Peso de trióxido de arsénico a adicionar (kg)

10 = Constante de conversión

Pc = Peso de la carga en el horno (TM)

AsC = Promedio poderado del arsénico en la carga

SbC = Promedio poderado del antimonio en la carga

L = Ley del arsénico en el trióxido (%)

E = Eficiencia de adición del trióxido de arsénico en el baño metálico (%)

RD = Relación molar requerida

La fórmula presentada tiene la ventaja de tener como variables la relación requerida, la eficiencia de adición y la ley del trióxido de arsénico, previendo que se presente algún cambio en estas variables.

#### 4.1.4 PROCEDIMIENTO DE ADICION DEL $As_2O_3$ A LOS HORNOS

Determinada la cantidad de trióxido de arsénico a adicionar mediante la fórmula anterior, se ha establecido un procedimiento para el pesado del  $As_2O_3$ , el sistema de adición a utilizar y la verificación de la relación molar buscada.

##### a) Pesado del $As_2O_3$ a adicionar

Se procederá de la siguiente manera:

###### **PLANTA DE ANODOS**

- Mediante la fórmula presentada, se calculará la cantidad de trióxido de arsénico a adicionar.
  
- Solicitará a la División de Metalurgia el pesado del trióxido de arsénico, indicando el número de lote de ánodos a producir, y en qué horno se va a realizar la adición.

###### **DIVISION DE METALURGIA**

- Realizará el pesado del trióxido de arsénico, indicando el peso y el lote al que corresponde el  $As_2O_3$ .

##### b) Adición del $As_2O_3$ a los hornos

Para la adición se utilizó el equipo ALIVA, comunmente usado para el ganeado de los hornos. ( reparación parcial con material refractario en polvo ).

Mediante pruebas realizadas, en las que se evaluó eficiencia de adición y uniformidad en los ensayos obtenidos, en las muestras tomadas durante la colada; se determinó que el momento más adecuado para la adición del  $As_2O_3$ , es media hora antes del inicio de la colada.

El  $\text{As}_2\text{O}_3$  en polvo, en la cantidad determinada por cada lote, se insufló al cobre anódico con aire comprimido a  $2.5 \text{ Kg/cm}^2$ , mediante una lanza de fierro de una pulgada de diámetro, que se sumerge en el baño fundido, desplazándolo constantemente durante la adición en el baño de cobre.

La operación de insuflado tiene una duración de 10 a 15 minutos, y se realizaría por la puerta adyacente a los quemadores. Finalizada la operación, el cobre anódico está listo para ser moldeado. Ver fotografía No 4.1 .



**FOTOGRAFIA No 4.1**

Operación de insuflado de trióxido de arsénico comercial al horno No 1 de la RCu Ilo, momentos antes de la colada

c) Eficiencia de Adición

La fórmula presentada para el cálculo de la adición del trióxido de arsénico, tiene que ser reajustado con los resultados prácticos obtenidos, para obtener un centramiento de la relación molar de 4.5 a 5.0  $\geq$  95 % de los lotes de ánodos producidos.

Se procedió de la siguiente manera:

- Durante las 5 horas promedio por colada, se tomaron muestras cada hora del cobre anódico, ensayándose As y Sb.
- Verificar el cumplimiento de la relación molar buscada, mediante la siguiente fórmula:

$$R.M. = \frac{As}{Sb} \times 1.625$$

- En la fórmula presentada, todas las variables eran conocidas a priori, excepto la eficiencia de la adición del trióxido de arsénico. Era necesario determinar en la práctica esta eficiencia, para ello se trabajó con 60%, 70%, 80%, 85% y 90% de eficiencia de adición.

Con una eficiencia del 85% de adición, se obtuvo el centramiento en la relación molar de 4.5 a 5.0  $\geq$  95 %.

#### 4.2 RESULTADOS OBTENIDOS

Desde Octubre de 1984, se está adicionando trióxido de arsénico al cobre anódico, para la regulación del contenido de arsénico en los ánodos.

**Cuadro No 4.2**  
**Influencia de la Adición del As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

<b>AÑO RUBRO</b>	<b>1976 1977</b>	<b>1978 1979</b>	<b>1980</b>	<b>1981</b>	<b>1982</b>	<b>1983</b>	<b>Ene.-Oct. 1884</b>	<b>Promedio '76 - '84</b>	<b>Nov.'84 Dic.'86</b>	<b>Difer.</b>	<b>1985</b>	<b>1986</b>
<b>Producción Diaria, TM/día</b>	387.0	388.0	406.0	411.0	410.0	395.0	407.0	400.6	417.0	+ 16.4	417.0	418.0
<b>Producción Anual, TM/día</b>	--	--	141,631	125,546	140,858	111,375	122,128	128,308	--	--	142,269	142,269
<b>Eficiencia de Corriente, %</b>	87.4	95.8	95.7	95.9	94.6	94.0	93.9	93.9	97.5	3.6	96.2	98.8
<b>Consumo de Energía, Kwh/TM</b>	299	267	255	297	268	282	262	276	237	- 39	240	235
<b>Rechazo Catódico, %</b>	N.R.	7.30	2.55	3.26	2.35	2.75	1.60	3.30	1.00	- 2.30	0.79	1.29
<b>Dens. Corriente Perm., Amp/m<sup>2</sup></b>	215	200	215	215	215	215	215	215	> 230	--	> 230	> 230



En el cuadro No. 4.2 se sintetiza el análisis comparativo de lo ocurrido en los periodos antes y después de la adición de  $\text{As}_2\text{O}_3$ , con respecto a la cantidad de cátodos rechazados por la mala calidad, eficiencia de corriente, producción, consumo de energía eléctrica, lodos flotantes y densidad de corriente permisible.

#### **4.2.1 CATODOS RECHAZADOS**

Una de las más importantes ventajas de la aplicación de este método, es la disminución del índice de cátodos rechazados, tal como se muestra en el cuadro anterior.

Años anteriores a la regulación del contenido de arsénico en el cobre anódico, mediante adición de trióxido de arsénico a los hornos, los cátodos rechazados fueron en promedio 3.35 y, luego de la aplicación del método ha descendido a 1.0 %, no obstante haber tenido problemas con el suministro de aditivos, originando un desbalance de aditivos, que incrementó el rechazo catódico, el cual no fue por atrapamiento del lodo anódico, sino por la formación de agujas y nódulos en cantidades excesivas ( ver fotografía 1.2 ).

#### **4.2.2 PRODUCCION DIARIA**

Se ha conseguido aumentar la producción. El promedio de la producción de los años anteriores de la adición del trióxido de arsénico, fue de 400.6 TM/d, obteniéndose con la mejora 417.0 TM/d.

En el año 1986 fue muy significativo y trascendental en la refinería de cobre de Ilo, en ese año se logró batir el record de producción obteniendo 150,687 TM/año, desde que inició sus operaciones el año 1976, además que se superó la capacidad de diseño de 150,000 TM/año.

#### **4.2.3 EFICIENCIA DE CORRIENTE**

Otro logro muy importante fue mejorar la eficiencia de corriente; antes de la adición del trióxido de arsénico al ánodo se tenía un promedio de 93.9 %, y luego de la adición, se logró un promedio de 97.5 %.

En el año 1986, se consiguió el más alto promedio de eficiencia de corriente 98.8 %, lo que permitió lograr obtener un record de producción.

#### **4.2.4 LODOS FLOTANTES**

Luego de la adición del trióxido de arsénico en el ánodo, han sido reducidas a cantidades pequeñas, que prácticamente no tienen incidencia negativa en el proceso.

La cuantificación de esta mejora es difícil de poder expresar; el seguimiento diario del depósito cátodico permite afirmar que su presencia se ha reducido al mínimo, ello va aparejado con la mejora de la eficiencia de la corriente, por la desaparición de cortocircuitos que causaba este factor y porque permite aumentar el trabajo de revisión en celdas sin el peligro de remover los lodos.

#### **4.2.5 INCREMENTO DE DENSIDAD DE CORRIENTE PERMISIBLE**

Antes de la regulación del contenido de arsénico en el ánodo, se presentaba con alguna frecuencia la pasivación anódica, mostrando que se estaba trabajando con un escaso margen en lo que respecta a la densidad de corriente límite.

Este factor no es fácil de cuantificar, sin embargo, imposibilita el uso de intensidades de corriente mayores a 19,600 amperios ( 213.8 amp/m<sup>2</sup> ).

En la actualidad, en estas nuevas condiciones, es factible incrementar la corriente con gran probabilidad de alcanzar la capacidad nominal del rectificador, es decir, 21,000 amperios ( 228.3 amp/m<sup>2</sup> ).

Pruebas realizadas a nivel piloto así lo confirman, con este propósito se han iniciado estudios que implican el aumento del peso de los ánodos.

#### **4.2.6 CONSUMO DE ENERGIA**

El consumo unitario de energía eléctrica también ha sido reducido, siendo el promedio, previo al método de adición de 276 kw-hr/TM, y después de 237 kw-hr/TM.

Esta disminución se debe, principalmente, a las menores pérdidas de energía a través de los cortocircuitos en las celdas, a la reducción de voltaje de trabajo al disponerse de un mayor margen en la densidad de corriente permisible y a la ausencia de pasivación anódica.

#### **4.2.7 PRODUCTO OBTENIDO - CONTROL DE CALIDAD**

El control de calidad de los cátodos en la Refinería de Cobre de Ilo, comprende un conjunto de actividades, por medio de las cuales se obtiene los cátodos con características físicas y químicas enmarcadas en un estándar que lo adecúa para su posterior uso.

El control de calidad físico de los cátodos, es un control de calidad cosmético, donde se separa de la producción aquellos que presentan nodulación y lodo adherido al depósito catódico.

El control de calidad químico lo determina el ensayo respectivo, luego de un procedimiento de muestreo y

punzonado de los cátodos, que son entregados al laboratorio.

Luego de la adición del trióxido de arsénico al cobre anódico, la calidad física de los cátodos ha mejorado notoriamente, reduciéndose al mínimo la nodulación, la adherencia del lodo al depósito catódico, consecuentemente no habrá riesgo de contaminación química del cátodo por impurezas.

Para satisfacer los requerimientos de los fabricantes y de la industria eléctrica, las refineries deben suministrar un producto de 99.96 a 99.99 % mínimo de pureza, 101 % IACS de conductividad y no contener plata mayor de 17 ppm. La suma de las impurezas del cobre electrolítico, deben ser menor que 30 ppm ( no se considera el oxígeno ).

La calidad química de los cátodos producidos antes y después de la adición del  $As_2O_3$ , se ha mantenido dentro de los parámetros establecidos, manteniendo su calidad HIGH GRADE en el mercado internacional.

En los cuadros Nos. 4.3 y 4.4 se resume la composición química de los cátodos.

#### CUADRO No 4.3

##### Composición Química del Cátodo ( ppm )

##### antes de la adición del $As_2O_3$

Cu :	99.99 %	Ag :	7	S :	6
Pb :	< 1	Fe :	< 1	Bi :	< 1
As :	< 1	Sb :	< 1	Ni :	< 1
Se :	< 1	Te :	< 1	Sn :	< 1

**CUADRO No 4.4****Composición Química del Cátodo ( ppm )**  
**después de la adición del As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Cu :	99.99 %	Ag :	6	S :	7
Pb :	< 1	Fe :	< 1	Bi :	< 1
As :	< 1	Sb :	< 1	Ni :	< 1
Se :	< 1	Te :	< 1	Sn :	< 1

**4.2.8 CALIDAD DEL CATODO DE ILO Y DE OTRAS REFINERIAS**

Los cátodos de Ilo son de calidad HIGH GRADE y desde octubre de 1981 pertenecen a la categoría de cobre llamado " SUPERCATODOS ", fecha en que la Bolsa de Metales de Londres ( LME ) crea esta categoría, donde se incluyen las mejores calidades de cobre refinado que recibe un precio mayor.

En el cuadro No 4.5 se muestran la calidades de cobre de otras refineries.

**CUADRO No 4.5****COMPOSICION QUIMICA DE LOS CATODOS (ppm)**

<b>Análisis Químico</b>	<b>RCu-Ilo PERU</b>	<b>Tamano JAPON</b>	<b>Takehara JAPON</b>	<b>Boliden SUECIA</b>	<b>Damianov BULGARIA</b>
Cu %	99.99	99.99	99.99	99.90	99.99
O ppm	70	-	-	-	200
S ppm	6	-	-	-	10
Ag ppm	7	6-10	6-10	12-14	7
As ppm	< 1	1	1	20	1
Sb ppm	< 1	1	1	1.3	1
Fe ppm	< 1	2	2	0.3	3
Ni ppm	< 1	1	1	1.5	3
Pb ppm	< 1	1	1	2.5	2
Bi ppm	< 1	1	1	0.3	0.1
Te ppm	< 1	1	1	0.3	1
Se ppm	< 1	0.5	1	1.0	2

**4.2.9 METODOLOGIA A SER USADA EN OTROS PROCESOS**

El procedimiento utilizado para resolver casi todo el problema metalúrgico de la refinería ( lodo flotante, baja densidad de corriente permisible, alto número de catodos rechazados, baja eficiencia de corriente, alto consumo de energía ); puede ser utilizado para solucionar diferentes problemas metalúrgicos.

A continuación se mencionan los lineamientos seguidos en este caso particular y que puede ser extensivos a otros problemas metalúrgicos.

- Una comprensión profunda y definición del problema a estudiar, esto que parece como una verdad demasiado obvia para ser siquiera mencionada, constituye un punto de partida tan importante, que el éxito de la investigación esta basado en gran parte en él.
- Considerar todos los antecedentes teóricos y bibliográficos que aclaren perfectamente lo que deseamos obtener y los elementos que entran en juego.
- La selección de variables dependientes (respuestas) a ser estudiadas, cómo pueden ser ellos medidos, disponibilidad de instrumentos de medición y control, al mismo tiempo la precisión de estos instrumentos. Tambien es necesario definir las variables independientes, o factores que pueden afectar la respuesta, los niveles o valores que les daremos a estos factores.

- Determinar una relación matemática que relacione las variables estudiadas, con el fin de predecir la respuesta a obtener. Determinar la mayor o menor incidencia de las variables independientes y sus interacciones en la respuesta, mediante la teoría de correlación múltiple de variables, para obtener el grado de correlación parcial y múltiple, y las ecuaciones de regresión lineal respectiva.
- Recolección de resultados y reducción de datos, interpretación de los resultados obtenidos por el experimentador, para tomar decisiones y definir acerca de los diferentes aspectos sobre función respuesta.
- Pruebas a nivel experimental y piloto, para confirmar los resultados obtenidos del análisis matemático y estadístico.
- Realizar un pronóstico económico de la aplicación industrial.

#### **4.2.10 PROYECCION A SER USADA EN OTRAS REFINERIAS**

La presente innovación puede ser aplicada en cualquier refinería que procese ánodos con bajos contenidos de impurezas.

La refinación electrolítica de cobre en condiciones muy singulares, de ánodos de pureza relativamente alta que contienen 72 gr/TM de arsénico y 52 gr/TM de antimonio, ve comprometida su producción y calidad catódica por el alto riesgo de la presencia del lodo flotante y pasivación anódica.

El presente estudio incluye por lo tanto un método para evitar completamente la formación del lodo flotante y pasivación anódica, regulando el contenido de arsénico en los ánodos mediante la adición del trióxido de arsénico al baño de cobre, obteniendo ánodos que contienen 160 gr/TM de arsénico y 52 gr/TM de antimonio con una relación molar de 5.0 .



## **ANEXO 4.1**

**ANEXO 4.1****DEDUCCION DE LA FORMULA DE LA CANTIDAD  
DE As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A ADICIONAR**

Se parte de las siguientes relaciones matemáticas:

1. R.M. = Relación molar de As/Sb

$$R.M. = \frac{As(\text{gr})/74.916 \text{ gr/mol}}{Sb(\text{gr})/121.75 \text{ gr/mol}} = \frac{As}{Sb} \cdot 1.625$$

2. R.D. = Relación molar deseada

$$R.D. = \frac{(As_c + As_a)}{Sb_c} \cdot 1.625$$

$$As_a = \frac{R.D. \cdot Sb_c}{1.625} - As_c \cdot 0.832$$

As<sub>c</sub> = Promedio poderado del As en la carga ( ppm )

As<sub>a</sub> = Arsénico a adicionar ( ppm )

Sb<sub>c</sub> = Promedio ponderado del Sb en la carga ( ppm )

0.832 = Factor de conversión que indica la parte del As inicial de la carga que no se pierde durante el proceso de afino. ( Cuadro No 3.8 )

No se produce pérdida de antimonio en la carga

3. Relación para el cálculo del trióxido de arsénico a adicionar:

$$PTA = \frac{PC \cdot As_a}{L \cdot E} = \text{gr}$$

$$PTA = \frac{10 \cdot PC \cdot As_a}{L \cdot E} = \text{Kg}$$

$$PTA = \frac{10 \times Pc}{L \times E} \left[ \frac{RD \times Sb \ c}{1.625} - Ac \ a \times 0.832 \right]$$

Donde:

- PTA = Peso de trióxido de arsénico a adicionar (kg)  
 10 = Constante de conversión  
 Pc = Peso de la carga en el horno (TM)  
 As a = Arsénico a adicionar (ppm)  
 L = Ley del arsénico en el trióxido (%)  
 E = Eficiencia de adición del trióxido de arsénico  
 en el baño metálico (%)  
 RD = Relación molar requerida

La fórmula presentada tiene la ventaja de tener como variables la relación requerida, la eficiencia de adición y la ley del trióxido de arsénico, previendo a que se presente algún cambio en estas variables.

# **CAPITULO 5**

## CAPITULO 5

### EVALUACION ECONOMICA

#### 5.1 INVERSION

Para la adición del  $As_2O_3$ , no se requiere infraestructura adicional, se está utilizando la actualmente existente.

- Equipo para adición del $As_2O_3$	\$	400
Se ha construído un equipo adecuado para la adición del $As_2O_3$ , mejorando mangueras, uniones y válvulas con un costo equivalente de US\$ 400.00		
- Capital de trabajo para 60 días	\$	4,570
Se requiere para la adquisición del $As_2O_3$ .		
		-----
TOTAL DE INVERSION	\$	4,970

**5.2 COSTOS OPERATIVOS**

- Materia Prima \$ 27,418

Los costos operativos se centran en el consumo de  $As_2O_3$ , que es producido por CENTROMIN PERU, y su precio es US\$ 0.612/Kg. Consumo actual es 90 Kg  $As_2O_3$ /lote ánodos 90 Kg  $As_2O_3$ /330 TM ánodos que equivale a 90 Kg  $As_2O_3$ /277.2 TM cátodo = 0.32 Kg  $As_2O_3$ /TM cátodo

Costo anual del  $As_2O_3$  adicionado:

140,000 TM/año x 0.32 Kg/TM x 0.612 US\$/Kg =  
US\$ 27,418

- Mano de obra

No es necesario más personal porque la operación de adición del  $As_2O_3$  tiene una duración de 15 minutos por turno, y es una corta extensión de la etapa de oxidación.

- Costo de refinación para extraer arsénico adicionado. La adición del arsénico a los ánodos es sólo para mantener la relación molar del As/Sb en el electrolito en 5.0, manteniendo la misma extracción de As y Sb.

- Equipos de seguridad

El personal desde ya cuenta con su respectivo equipo de seguridad, incluyendo respiradores (para gases sulfurosos)

TOTAL COSTOS OPERATIVOS

-----  
\$ 27,418

### 5.3 ANALISIS ECONOMICO

#### - Ingresos

- . Por reducción de cantidad de cátodos rechazados

Reducción anual 2.3 % equivale a 3,220 TM

Ahorro anual 3,220 TM x 130 US\$/TM \$ 418,600

- . Por incremento en eficiencia de corriente

Incremento anual 3.6 % equivale 5,040 TM

Mayor producción 5,040 TM x 130 US\$/TM \$ 655,200

- . Por ahorro energía eléctrica

Reducción anual 39.0 Kwh/TM x 140,000 TM =  
5'460,000 Kwh

Ahorro anual 5'460,000 Kwh x 0.036 US\$/Kwh \$ 196,560

- . Por incremento de la densidad corriente permisible

Mayor producción anual a futuro

150,000 TM x 1.4 KA/19.6 KA = 10,714 TM

Mayor ingreso: 10,714 TM x 130 US\$/TM \$ 1'392,820

TOTAL INGRESOS

-----  
\$ 2'663,180

#### 5.4 FLUJO ECONOMICO

En el cuadro No 5.1 se presenta el flujo económico del proyecto en un horizonte de cinco años, en donde se obtienen resultados muy favorables con indicadores económicos siguientes:

Tasa interna de retorno ( T.I.R.) = 25,009 %

Valor actual neto ( V.A.N.) = US \$ 3'463,692

El Proyecto es factible por que la T.I.R. es muy superior a la tasa de descuento ( 25,009 % >> 15.0 % ). El valor alto de la T.I.R., se debe a que el monto de inversión es sumamente bajo respecto a los ingresos anuales.



**Cuadro No 5.1****FLUJO ECONOMICO**

<b>RUBRO</b>	<b>Año 0</b>	<b>Año 1</b>	<b>Año 2</b>	<b>Año 3</b>	<b>Año 4</b>	<b>Año 5</b>
<b><u>INGRESOS</u></b>						
Reducción de cátodos rechazados		418,600	418,600	418,600	418,600	418,600
Incremento de Eficiencia de Corriente		655,200	655,200	655,200	655,200	655,200
Ahorro de Energía Eléctrica		196,560	196,560	196,560	196,560	196,560
Capital de Trabajo						4,570
<b>TOTAL</b>	<b>0</b>	<b>1,270,360</b>	<b>1,270,360</b>	<b>1,270,360</b>	<b>1,270,360</b>	<b>1,274,930</b>
<b><u>EGRESOS</u></b>						
Inversión	400					
Capital de Trabajo	4,570					
Gastos de Operación		27,418	27,418	27,418	27,418	27,418
<b>TOTAL</b>	<b>4,970</b>	<b>27,418</b>	<b>27,418</b>	<b>27,418</b>	<b>27,418</b>	<b>27,418</b>
<b>FLUJO ECONOMICO</b>	<b>(4,970)</b>	<b>1,242,942</b>	<b>1,242,942</b>	<b>1,242,942</b>	<b>1,242,942</b>	<b>1,247,512</b>

**INDICADORES ECONOMICOS**      T.I.R. :      25,009.0 %

V.A.N. : US\$ 3'463,692

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- En la refinación electrolítica de cobre a partir de ánodos con alto contenido de impurezas, es generalmente aceptado que dichos ánodos tienden a la formación del lodo flotante y a pasivarse.

Los ánodos que se procesan en Ilo, tienen un contenido de impurezas bastante bajos que podría ser considerado como una gran facilidad para su tratamiento, sin embargo en la práctica, dicha materia prima no ha resultado tan fácil de tratar, presentandose pasivación anódica y formación del lodo flotante.

- El análisis estadístico realizado, nos ha permitido utilizar las variables de mayor incidencia en la formación del lodo flotante y pasivación anódica; encontrando que la relación molar As/Sb en los ánodos, el contenido de ácido sulfúrico en el electrolito y la relación molar de As/Sb en el electrolito, en ese orden son las variables de mayor influencia sobre la cantidad de cátodos rechazados.
- El estudio de correlación de variables nos ha permitido fijar parámetros para evitar y/o reducir la formación del lodo flotante y pasivación anódica; los que fueron comprobados en las diferentes pruebas realizadas, fijando:
  - . La relación molar As/Sb en el ánodo entre 4.5 y 5.0
  - . Contenido de  $H_2SO_4$  en el electrolito de 175 a 180 g/l
  - . La relación molar As/Sb en el electrolito entre 4.5 y 5.0
  - . El contenido de azufre en los ánodos no debe ser mayor de 30 ppm para el rango de 1,500 a 2,000 ppm de oxígeno

- La adición de  $As_2O_3$ , para regular el contenido de arsénico en los ánodos es una alternativa para solucionar gran parte de los problemas metalúrgicos de la Refinería de Cobre de Ilo, como son: baja densidad de corriente permisible ( pasivación anódica a menos de 230 amperios/m<sup>2</sup> ); desprendimiento masivo del lodo que es mecánicamente atrapado por el cátodo y lodo flotante.

El  $As_2O_3$ , tiene bajo precio, es un producto nacional de alta disponibilidad y de fácil transporte. La adición vía ánodos es la más efectiva cuando se procesa materia prima de mayor pureza.

- La presencia de aire disuelto en el electrolito es el primer agente catalizador para la oxidación, tanto del As ( III ) a As ( V ), como del Sb ( III ) a Sb ( V ); pues es conocido que el aire es un gran activador del lodo flotante, por lo tanto este factor debe ser eliminado.

- Se debe necesariamente, suministrar ánodos con composición química dentro de rangos específicos, lo cual hace factible una regulación programada de la composición química del electrolito con el uso del sistema de purificación.

El mejor modo sería ejerciendo el mayor control sobre los contenidos de oxígeno y azufre. La adición de  $As_2O_3$ , debe ser tal, como para alcanzar valores de 4.5 a 5.0 de relación molar; no es conveniente adicionar mayor cantidad por la no mayor incidencia sobre el menor número de cátodos rechazados.

- Es necesario mantener el contenido de  $H_2SO_4$ , dentro del rango establecido, pues su efecto junto con otras variables incide fuertemente sobre el número de cátodos rechazados y la calidad del depósito en general.

- Controlando la relación molar As/Sb en los ánodos, nos proporciona un rango mucho más holgado de trabajo para las demás variables del proceso y la posibilidad de incrementar

la densidad de corriente permisible a un rango que nos permita utilizar a plena capacidad el rectificador y aumentar en un 6.7 % el volumen de la producción. Además de obtener cátodos de alta calidad y alta productividad en operaciones.

- El análisis económico permite demostrar una alta rentabilidad con los indicadores económicos siguientes: V.A.N.=US\$ 3'463,692 y T.I.R.= 25,009 %.



**Minero Perú**

**Archivo de la División de Metalurgia  
Refinería de Cobre de Ilo**

**Minero Perú**

**Memorias Anuales de la Refinería de  
Cobre de Ilo**