CONTAMINACION DEL CATODO POR EL ARSENICO ANTIMONIO Y BISMUTO EN EL PROCESO DE ELECTROREFINACION DE COBRE

Por: Ing. Jorge Rodríguez

La contaminación del cátodo por el arsénico, antimonio y bismuto, en el proceso de electrólisis, son debido, principalmente, a la formación de arsenatos de antimonio y bismuto que se precipitan sobre la superficie del cátodo. *Esto nos trae en mente el estudio:* de solubilidades de estos elementos *en un electrolito de ácido sulfúrico y sulfato de cobre, en las proporciones que se utilizan para este proceso, y a la temperatura de 60°C,* aproximadamente; *la relación molar entre estos elementos;* las *condiciones necesarias para que se* produzcan los precipitados de arsenatos y lodos flotantes; *el efecto de las cantidades de estas impurezas, presentes en el ánodo, en la contaminación del electrolito y del cátodo y en la formación de lodos; los efectos de estas impurezas en las propiedades físicas y mecánicas del cobre, etc. Es propósito, desde ya, controlar la contaminación del cátado de cobre,* controlando los efectos de estas impurezas, *en el desarrollo de la electrólisis. Estos efectos se manifiestan con cierto comportamiento racional capaz de ser descrito en un esquema simulativo donde algunas leyes químicas, físicas y experimentales logran correlacionarse entre si.*

1.—OBJETIVO:

Desarrollar un esquema racional, simulativo, que nos permita controlar la calidad del cátodo de la contaminación del arsénico, antimonio y bismuto que vienen en el ánodo y que por efecto de corrosión (en la electrólisis, en la región del ánodo se producen reacciones de oxidación del cobre, pasando éste a solución) dejan libre a estos elementos impurificantes.

A. **Generalidades .—Resúmenes de estudios sobre este tópico :**

1.—**Electrorefinación de cobre.—** La obtención de un cobre refinado con una ley mínima de 99.9% de Cu. (Se incluye hasta un máximo de 0.1% de plata) y una conductibilidad eléctrica mínima, en estado recocido, de 100% IACS es posible por un proceso de electrólisis.

Las impurezas contenidas en un cobre impuro (ánodo) son **separados** por electrólisis usando como electrolito una solución de ácido sulfúrico (175-200 gr. de H_2SO_4/litro,) y sulfato de cobre (39 a 46 gr de Cu/litro). 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, platino, no entran al electrolito por sus potenciales anódicos altos, en relación a las densidades de corrientes utilizadas en este proceso (200 Amp./mt²).

Las impurezas menos nobles que el cobre (Sb, Bi, As, Ni, Fe, Zn, etc.), con referencia al potencial anódico, si se disuelven en el electrolito. En la electrólisis, para la refinación de cobre, sólo el niquel y el arsénico se disuelven en cantidades apreciables (mayor que 15 gr/litro) en un electrolito de H_2SO_4-$CuSO_4$.

2.—**Distribución de impurezas, contenidas en el ánodo, en el electrolito, lodos y cátodos.—**

2.1 De Fathy Habashi mostramos la siguiente clasificación:

a.) Disolución de metales del ánodo:

a. Soluble en el electrolito: Fe, Zn, Ni, As.
b. Parcialmente soluble en el electrolito: Sn, Bi.
c. Precipitación del electrolito.
—Hidrólisis: As, Sb, Bi, Sn
—Formación de sulfatos insolubles: Pb.

b.) Impurezas que no se disuelven anódicamente:

a. Soluble en electrolito Cu_2O
b. Insoluble en el electrolito

1. Impurezas metálicas Au, Ag, Pt y aleado con Se, Te.
2. Impurezas no metálicas: Cu_2S, Cu_2Se Cu_2Te, NiO, ZnO, SnO, SiO_2, Fe_2O_3.

c.) Deposición mecánica del cobre.

El siguiente cuadro muestra los porcentajes de metales (impurezas), de los ánodos corroídos y ubicados en los lodos, en solución y en el cátodo (Electrorefinación de cobre, Butts).

C U A D R O 2.1

Metal	En lodos (%)			En Electrolito (%)			En Cátodos (%)		
	Max.	Min	Prom.	Max.	Min.	Prom.	Max.	Min.	Prom.
Ag	99.6	89.6	97.7	0.0	0.0	0.0	5.0	0.4	2.3
Au	99.8	94.5	98.5	0.3	0.0	0.0	3.5	0.2	1.4
Se y Te	99.6	96.0	97.6	0.0	0.0	0.0	4.0	1.0	2.4
Pb	99.4	97.5	98.3	0.0	0.0	0.0	0.5	2.6	1.7
Ni	10.2	0.4	3.7	98.7	88.6	94.9	3.0	0.5	1.4
As	46.7	8.5	24.7	52.6	73.8	73.8	2.3	0.1	1.5
Sb	90.0	32.8	57.6	7.3	40.4	40.4	3.6	1.2	2.0
Bi			60.0			39.3			0.7

Incluímos otro cuadro obtenido de 12 Refinerías del Japón (Estudio de Factibilidad de la Refinería de Ilo, presentado por C. J. I. 1972).

CUADRO 2.3

IMPUREZAS CONTENIDAS EN EL CATODO

Metales	Max.	Min.	Prom.
Au	0.2	0.00	0.08
Ag	16.5	4.4	8.3
Pb	4.0	1.0	1.8
As	6.4	0.0	1.3
Sb	5.0	0.0	1.3
Bi	1.0	0.0	0.7
Ni	8.0	0.0	1.7
Fe	4.0	1.0	2.0
S	10.0	4.0	7.0

La distribución selectiva de los elementos metálicos, según su potencial de electrodo (Serie electromotriz de los elementos tomando como referencia el Hidrógeno = 0), y lo mostrado en los cuadros anteriores, podemos a los elementos metálicos (impurezas) agruparlas de la siguiente manera:

a.) **Elementos metálicos más electropositivos que el cobre:**

Comportamiento de la Ag, Au, Pt, Pd.— La plata, el oro, el paladio y el platino son más electropositivos que el cobre; si se presentaran disueltos en el electrolito éstos se depositarían en el cátodo; sin embargo, la disolución de estos metales en el electrolito es muy difícil, sólo la plata es probable que se disuelva en el electrolito partiendo de un ánodo y esto sólo en una extensión despreciable la plata presente en el electrolito se le puede precipitar, como Cl Ag, con la presencia de pequeñas cantidades de Cl^-).

En la corrosión del ánodo, el Au, Pt, Pd y prácticamente toda la plata permanece insoluble, y juntos con otras impurezas forman los lodos anódicos que se depositan en el fondo de la celda.

El factor por el que la plata y el oro aparecen en los cátodos es por la suspensión de lodos que se impregnan en las paredes de los cátodos.

b.) **Comportamiento del As, Sb y Bi.—** En la serie electromotriz el As, Sb y Bi se encuentran entre el cobre y el hidrógeno.

Si el cobre baja en concentración, entonces, es posible la codeposición de estos metales con el cobre.

En un proceso normal la solubilidad del antimonio y bismuto son limitados. La existencia máxima de antimonio soluble, es aproximadamente 1.1 gr/litro y de bismuto aproximadamente 1.8gr/litro.

El arsénico es bastante soluble en el electrolito comercial y es el más electropositivo de los tres.

El potencial de electrodo del arsénico, teóricamente, indicaría su no deposición; pero esta verdad no es tan cierta, ya que una bajada en el contenido de cobre a 18 gr/litro permite el inicio de la deposición del arsénico.

Resultados en la operación del tanque liberador, donde el cobre es depositado con el uso de ánodos insolubles, la liberación o deposición del hidrógeno, arsénico y antimonio, comienzan a aparecer cuando el contenido de cobre está entre los 5 y 10 gr/litro.

Cuando el bismuto es, normalmente, alto se tiene ya bien fundado la necesidad de reducir el ácido contenido en el electrolito, debido a que los arsenatos de bismuto como los oxisales de bismuto son capaces de sobresaturar al electrolito a un alto grado y más si el contenido en ácido es elevado; como tal provoca su precipitación artificial. Un cambio de temperatura, de circulación del electrolito, u otro, influyen en la precipitación de sales de bismuto. **Los precipitados de estos metales son de difícil deposición, especialmente el antimonio.**

Los 3 metales son disueltos del ánodo electroquímicamente pero debido a hidrólisis no aparecen en el electrolito como sulfatos normales.

Bardwell and Lapee, discutieron el efecto del antimonio limitando el contenido de arsénico en solución. Ellos muestran que el arsénico y antimonio contenidos en una solución pueden simultáneamente reducirse por la adición de antimonio trióxido.

Estas pruebas se desarrollaron, observando que un contenido invariable de arsénico, en el electrolito, fue aumentando cuando el radio de antimonio a arsénico en el ánodo decrecía.

c.) **Comportamiento de los metales electronegativos.—** Las impurezas del ánodo de cobre, como Pb, Ti, Ni, Co, Fe y Zn, están debajo del hidrógeno en la serie electromotriz y, fácilmente, entran en solución por reacción electroquímica. Todos, excepto el plomo, son disueltos químicamente por el electrolito.

El Sn y el Pb son precipitados en los lodos como SO_4Pb y $Sn(OH)_2SO_4$.

El Níquel es la impureza predominante en más de la mitad las refinerías de cobre. En los lodos se le encuentra como NiO (insoluble en solución de H_2SO_4). La presencia de níquel en los cátodos es por impregnación del electrolito en el momento de la deposición catódica (es bien probado que el contenido de níquel, en el cátodo, depende más de la naturaleza del depósito que del contenido de níquel en el electrolito).

El cobalto, zinc y fierro forman sulfatos bastante solubles. (El cobalto y el zinc no se presentan en el ánodo en sumas de especial consideración).

El fierro contenido en los ánodos es también relativamente bajo.

Todos los metales solubles, electronegativos, atan ácido libre cuando ellos entran al electrolito (son consumidores de ácido), causando disminución en el contenido de cobre y H_2SO_4 en el electrolito, por el límite de solubilidad del $SO_4^{=}$ en la solución.

3.—Factores que afectan la calidad del cátodo en la Electrorefinación.—

La contaminación del cátodo es el principal factor que afecta la calidad del cobre electrorefinado. Es comúnmente aceptado que el recocido (revenido) está desfavorablemente afectado por los elementos que se acompañan en el siguiente orden decreciente: Teluro, Selenio, Bismuto, Antimonio y Arsénico.

Los mecanismos en la contaminación del cátodo, por estos elementos, se examinarán, así como los efectos provocados por algunas variables de operación, que facilitan tal contaminación; entre estos mecanismos tenemos:

—Composición del ánodo
—Composición del electrolito
—Temperatura del electrolito
—Práctica de agentes de adición
—Proporción de electrolito descartado, etc.

B.—**Contaminación del Cátodo por el Arsénico, Antimonio y Bismuto.**

a.) **As, Sb, y Bi en lodos.—** Las cantidades de As, Sb y Bi contenidos en los lodos anódicos, dependen no solamente de sus concentraciones en el ánodo, sino de la composición del electrolito y de la concentración de otras impurezas: As, Sb y Bi.

En los lodos se presentan formando los siguientes compuestos:

TABLA N° I

$PbHAsO_4$	Bi_2O_3
$8PbO.As_2O_3$	$Cu_3(AsO_4)_2$
$3PbOAs_2O_5$	$Cu_8Al_2(As_2O_4)_3(OH)_{27}\cdot 33H_2O$
$PbSb_2O_6$	- chalcopirita -
$Pb_2Sb_2O_7$	$SbAs\ O_4$
Cu_2SbO_4	$Bi\ As\ O_4$
As_2O_3	As-Sb (Oxido binario)
Sb_2O_3	compuesto de sulfuro Ag, Pb-Bi
$Sb_2O_5 x\ H_2O$	$3Cu_2O\ 4NiO.Sb_2O_5$

El origen de estos compuestos en los lodos anódicos pueden ser clasificados en dos grupos:

i.) Compuestos existentes en el ánodo y compuestos formados en la región anolítica.

ii.) Precipitados que se forman en el seno electrolítico debido a efectos de solubilidad.

Datos de pruebas en la Kennecott muestran que el arsenato de antimonio y arsenato de bismuto pueden contribuir a la presencia de AS, Sb y Bi en los lodos anódicos, cátodos y tuberías.

b.) La Tabla Nº II, muestra los resultados de pruebas donde se determinó el efecto de la composición del electrolito sobre los lodos.

Cuando la composición del electrolito se encuentra en una situación sobre-saturada con respecto a la solubilidad del arsenato (Prueba Nº 1), los lodos caen en mayor proporción que un electrolito de baja saturación

TABLA Nº II

EFECTO DE LA CONCENTRACION DEL ELECTROLITO EN LOS LODOS

				Radio Molar
Anodo p.p.m.	As	Sb	Bi	$\frac{As}{Sb+Bi}$
Prueba 1	3,500	250	220	15.04
Prueba 2	3,500	250	220	15.04
Electrolito gr/litro				
Prueba 1	25	0.07	0.10	316.8
Prueba 2	8	0.10	0.10	82.4
Lodos Anódicos lb/tm ánd.				
Prueba 1	0.551	0.305	0.297	1.87
Prueba 2	0.305	0.047	0.056	6.17
Diferencia	0.246	0.258	0.241	1.00

(Prueba Nº 2). **La diferencia de lodos formados por las dos pruebas corresponden exactamente a la estequiometría de la composición del arsenato.**

En las tuberías, que transportan el electrolito, no se han observado precipitaciones, en el caso, cuando el electrolito está poco saturado, en la proporción del que estuvo aparentemente saturado.

El análisis químico del precipitación, indica la presencia de arsenatos; con rayos X (Análisis de difracción) se ha descubierto cristales de Bi As O_4 y amorfos de Sb As O_4.

Análisis de Precipitados

Cu (%)	Pb (%)	C (%)	S (%)	As (%)	Sb (%)	Bi (%)	$\frac{As}{Sb+Bi}$
0.48	0.092	1.24	1.05	22.7	24.0	20.7	1.02

Otras pruebas muestran que para ánodos de composición constante un incremento en el contenido de antimonio y bismuto, en el electrolito, forzará un incremento en la cantidad de arsénico en los lodos (Tabla IV). **El incremento de lodos otra vez corresponde a la composición del arsenato.**

TABLA Nº IV

EFECTO DE LA COMPOSICION DEL ANODO EN LOS LODOS

	As	Sb	Bi	$\frac{As}{Sb+Bi}$
Anodo p.p.m.				
Prueba 3	250	145	55	2.29
Prueba 4	250	30	20	9.75
Electrolito gr/l				
Prueba 3	4	0.4	0.2	12.50
Prueba 4	6	0.3	0.2	23.41
Lodos lb/tn Cu				
Prueba 3	0.327	0.199	0.098	2.08
Prueba 4	0.205	0.205	0.051	3.93
Diferencia	0.122	0.144	0.047	1.16

C.—**Correlación de Variables**

1.—**Solubilidad del Arsénico, Antimonio, Bismuto en el electrolito.—**

Las solubilidades del arsenato de antimonio ($SbAsO_4$) y arsenato de bismuto ($BiAsO_4$), en el electolito pueden ser aproximadamente:

$$S_{SbAsO_4} = C_{Sb\ (III)} \cdot C_{As\ (V)}$$
$$S_{BiAsO_4} = C_{Bi\ (III)} \cdot C_{As\ (V)}$$

donde las concentraciones son expresadas en gr/litro y S es el producto de solubilidad.

Los datos de solubilidad de varias fuentes están ploteadas en un diagrama de solubilidad (Fig. I y II), por cuanto el producto de solubilidad está estimado en 1.4 y 0.8 para el $SbAsO_4$ y $BiAsO_4$, respectivamente. Los datos no muestran una relación simple por:

a.) Las concentraciones son expresadas en términos del total de arsénico y antimonio, ó mejor dicho como As (III) y Sb (V).

b.) Las concentraciones dependen de las actividades químicas de los elementos, y

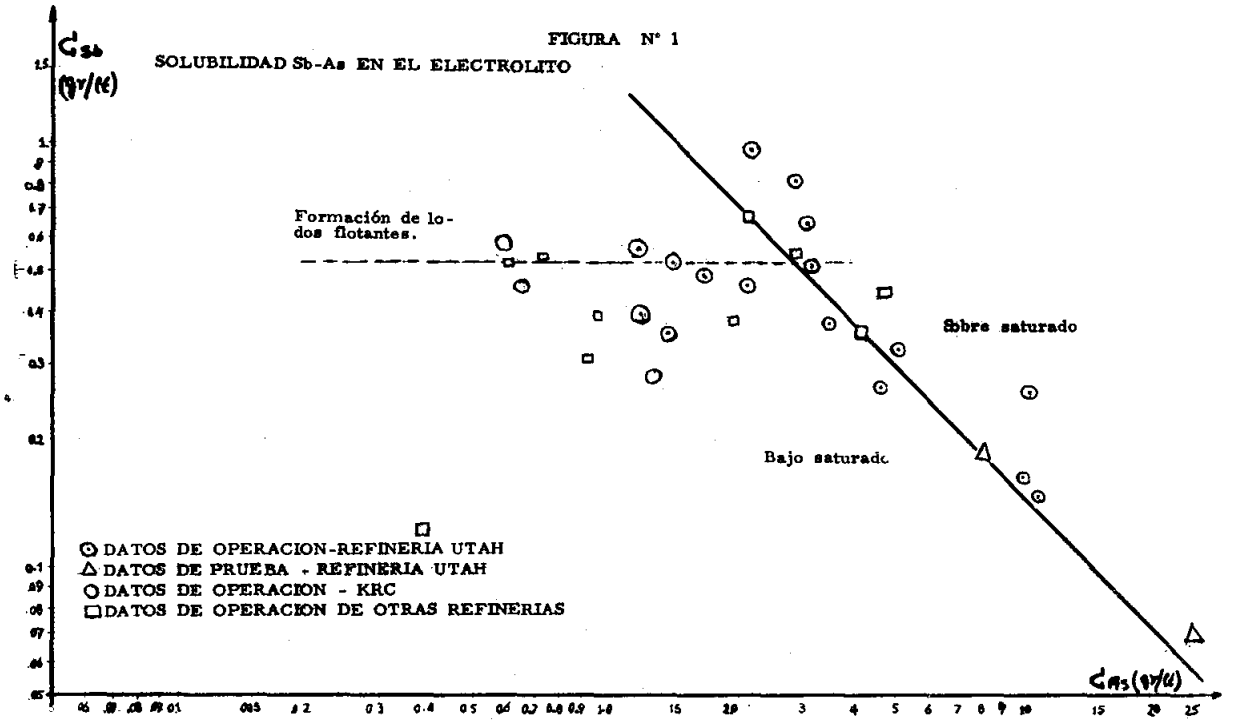
c.) El antimonio y bismuto tienen la tendencia a sobresaturarse en el electrolito.

Sin embargo, el producto de solublidad puede ser usado para determinar un tipo de concentración de electrolito en el cual se puede controlar la precipitación del arsenato.

TABULACION PARA EL GRAFICO Nº 1

SOLUBILIDAD Sb - As EN EL ELECTROLITO

	C_{Sb} gr/lit.	C_{As} gr/lit.		C_{Sb} gr/lit.	C_{As} gr/lit.
○	0.581	0.582	⊙	0.96	2.291
□	0.510	0.600	⊙	0.818	2.885
□	0.533	0.721	⊙	0.642	3.100
○	0.461	0.632	⊙	0.510	3.196
□	0.122	0.371	□	0.663	2.210
⊙	0.757	1.124	□	0.539	2.896
⊙	0.520	1.145	□	0.389	0.978
⊙	0.484	1.178	□	0.310	0.922
⊙	0.465	2.235	⊙	0.390	1.240
⊙	0.279	1.340	⊙	0.350	1.144
□	0.380	2.075	⊙	0.270	4.600
□	0.440	4.620	⊙	0.262	10.450
⊙	0.374	3.530	△	0.182	8.06
□	0.36	4.185	⊙	0.160	10.000
⊙	0.323	5.400	⊙	0.147	10.8
△	0.068	25.0			



En la Fig. Nº 1, también, está representada la línea límite de formación de los lodos flotantes.

Los lodos flotantes están reportados como cuerpos amorfos y como compuestos cuyas fórmulas químicas no se han identificado; pero, si, se nota la presencia del Sb (III) Sb (V), y Bi (III) As (III).

La línea trazada está poco definida y basada en la observación, de formación de lodos flotantes, ocurrido cuando la concentración del antimonio está en exceso de 0.5 gr/lt.

La solubilidad de los compuestos de arsenatos están fuertemente influenciados por la temperatura. Una investigación muestra que un decremento de temperatura de 60º a 50ºC resulta un decremento del 20% en el producto de solubilidad para el arsenato de antimonio **(Ver figura 1A.)**

2.— **Arsénico, Antimonio y Bismuto en los cátodos.—**

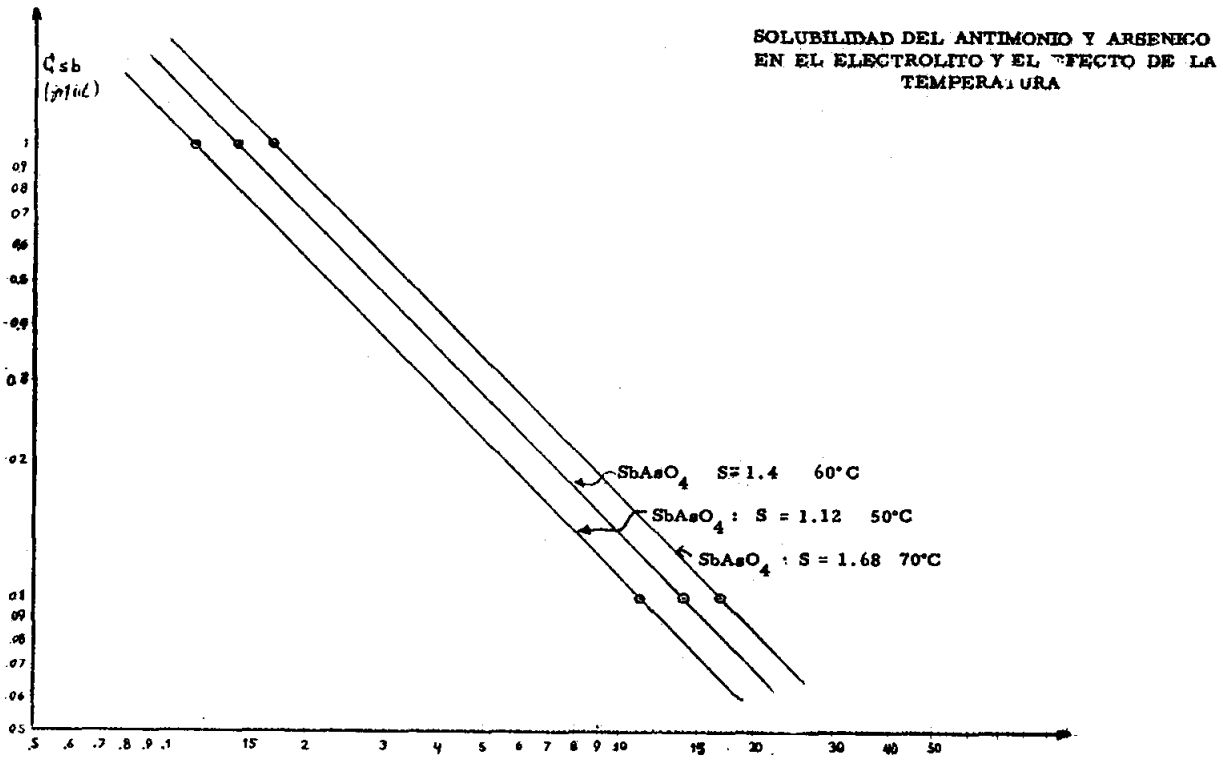
La incorporación del As, Sb y Bi, en la deposición catódica puede ser debido a uno o más factores:

—Codeposición electrolítica
—Inclusión de lodos anódicos
—Oclusión de electrolito
—Precipitación directa de impurezas desde solución

La codeposición electrolítica es improbable por el potencial electrolítico y por la baja concentración de impurezas.

En la Tabla V reproducimos los análisis de un número de ánodos de diferentes composición como de electrolito. En ello aparece que la relación molar: As/(Sb + Bi) son aproximadamente, cercano a la unidad, en todos los casos.

FIGURA I A



T A B L A N° V

R E S U L T A D O S D E A N A L I S I S D E V A R I O S T I P O S D E D E P O S I C I O N C A T O D I C A

	TOTAL	N° DE MOLES ARSENICO		PARTES POR MILLON				ANTIMONIO			BISMUTO			Relación Molar
		Sb ppm/0.287	Bi ppm/0.215	Análisis p p m	As (Sb)	As (Bi)	Sb + Bi	Análisis p p m	Tanto por uno	N°Moles ppm/0.467	Análisis p p m	Tanto por uno	N°Moles ppm/0.06	$\frac{As}{Sb + Bi}$
A	7.121	6.480	0.641	2.0	1.86	0.138	4.3	4.0	0.930	8.565	0.3	0.069	0.50	0.785
B	14.814	11.261	3.553	4.0	3.232	0.764	4.7	3.8	0.808	8.137	0.9	0.091	1.50	1.537
C	6.705	4.947	1.758	1.8	1.420	0.378	3.8	3.0	0.789	6.423	0.8	0.210	1.33	0.864
D	6.558	5.372	1.186	1.8	1.542	.255	2.8	2.11	0.857	5.139	0.4	.142	0.67	1.128
E	7.2806	6.006	1.274	2.0	1.724	.274	2.9	2.5	0.862	5.353	0.4	.137	0.67	1.208
F	9.098	7.508	1.59	2.5	2.155	.342	2.9	2.5	0.862	5.353	0.4	.137	0.67	1.510
G	8.586	6.289	2.297	2.3	1.805	.494	2.8	2.2	.785	4.710	0.6	.215	1.00	1.503
H	9.025	7.770	1.255	2.5	2.230	.270	2.8	2.5	.892	5.353	0.3	.108	0.50	1.541
I	6.022	5.010	1.213	1.7	1.438	.261	2.6	2.2	.846	4.710	0.4	.154	0.67	1.156
J	6.223	5.010	1.213	1.7	1.438	.261	2.6	2.2	.846	4.710	0.4	.154	0.67	1.156
K	5.087	4.236	0.851	1.4	1.216	.183	2.3	2.0	.869	4.282	0.3	.131	0.50	1.063
L	4.793	3.724	1.069	1.3	1.069	.230	3.4	2.8	.823	5.995	0.6	.177	1.00	0.685
M	7.83	5.774	2.060	2.1	1.656	.443	3.8	3.0	.789	6.423	0.8	.211	1.33	0.967
N	9.854	8.059	1.795	2.7	2.313	.386	3.5	3.0	.857	6.423	0.5	.143	0.83	1.358
O	14.361	12.668	1.693	4.0	3.636	.364	5.5	5.0	.909	0.706	0.5	.091	0.833	1.241
P	7.208	6.25	.958	2.0	1.794	0.206	3.9	3.5	.897	7.494	0.4	.103	0.67	0.882

TABULACION PARA EL GRAFICO Nº 2

SOLUBILIDAD DEL Bi y As EN EL ELECTROLITO

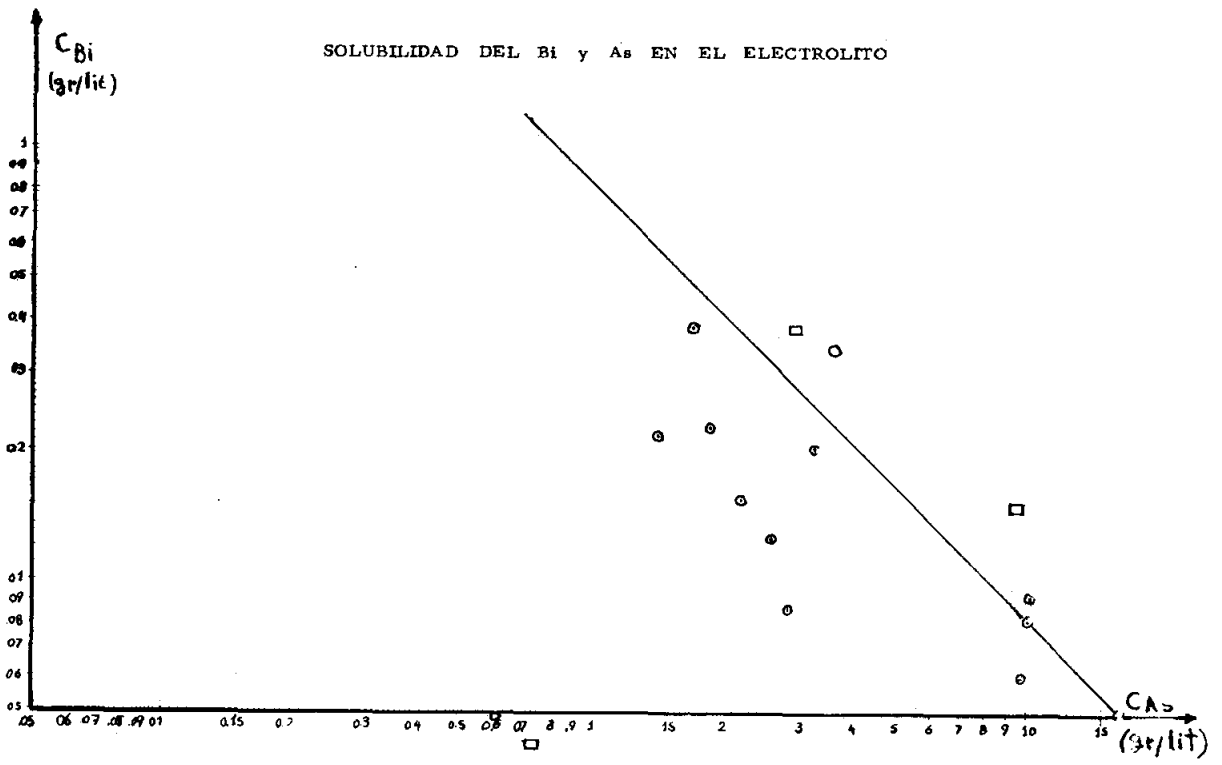
	C_{Bi}	C_{As}		C_{Bi}	C_{As}
⊙	0.221	1.320	⊙	0.094	10.0
⊙	0.381	1.620	⊙	0.082	9.90
⊙	0.235	1.740	⊙	0.066	9.78
□	0.373	2.598	⊙	0.052	16.48
□	0.353	4.020	□	0.053	24.96
⊙	0.154	2.230	△	0.051	0.62
⊙	0.133	2.810	○	0.04	0.70
⊙	0.087	3.030	○	0.39	0.58
⊙	0.204	3.044			
□	0.153	8.1			

La relación de moles en los lodos está, en general, en el rango 2-3 y en el electrolito, la relación de moles en exceso es de 25; por consiguiente, la inclusión de lodos anódicos u oclusión del electrolito no pueden ser sólo los contribuidores en la presencia de As, Sb y Bi en los cátodos. (Ver Tabla V)

La presencia de estas impurezas en el cátodo, pueden ser principalmente atribuídos **a la precipitación directa de arsenatos sobre la superficie del cátodo.** La presencia, en el cátodo, de partículas suspendidas de arsenatos provocan el crecimiento de los depósitos.

Hay evidencias que la precipitación ocurre directamente desde la solución **debido a efectos de temperatura.** En la determinación de la distribución de impurezas, en el cátodo, se muestra que cuando el electrolito está saturado con respecto a la formación de arsenatos, la parte superior y la porción de orejas del cátodo contienen, sustancialmente, concentración de altas impurezas, que el cuerpo del cátodo. Por ejem.: en la Kennecott muestran ensayos que el 10% de la parte superior del cátodo (por peso) puede contener hasta un 50% del total de impurezas del cátodo.

FIGURA N° 2



3.—Prácticas Operativas en la Casa Tanque

La contaminación del cátodo, con As, Sb y Bi puede ser causado, entre otras, por **lodos flotantes** ó por **precipitación de arsenatos.** El efecto de la inclusión de lodos y oclusión del electrolito puede ser minimizado por el mantenimiento de depósitos catódicos lisos.

El As, Sb y Bi en los lados anódicos sor debido:

a.) Una pequeña parte que depende de la composición de los ánodos e independientemente de las condiciones de operación.

b.) La precipitación de arsenatos que son dependientes de la composición de los ánodos y de las condiciones de operación en la casa tanque.

La confirmación de las concentraciones de As, Sb y Bi, en el electrolito, puede ser determinado haciendo un balance de sus masas, según las siguientes ecuaciones:

$$I_{As} = DC_{As} + B_{As} + A_{As} \quad (3a)$$

$$I_{Sb} = DC_{Sb} + B_{Sb} + A_{Sb} \quad (3b)$$

$$I_{Bi} = DC_{Bi} + B_{Bi} + A_{Bi} \quad (3c)$$

Donde I_i es la producción de i* de ánodos (gr/día); D es la proporción disuelta en el electrolito (l/día); C es la concentración fija de i. (gr/lt); B_i es el total de lodos en el fondo en proporción a I (gr/día) y A_i es el arsenato como lodo formado de i (gr/día).

Cuando el electrolito es poco saturado con respecto a $SbAsO_4$ y $BiAsO_4$ ($A_i = 0$) acuaciones (3a-3c) puede ser disueltas independientemente. Cuando el electrolito está saturado las ecuaciones no son independientes y se requiere de otras relaciones:

1. $$\frac{A_{As}}{74.92} = \frac{A_{Sb}}{121.75} + \frac{A_{Bi}}{208.98}$$

2. $$C_{As}\ C_{Sb} = S_{Sb\ As\ O_4} = 1.4$$

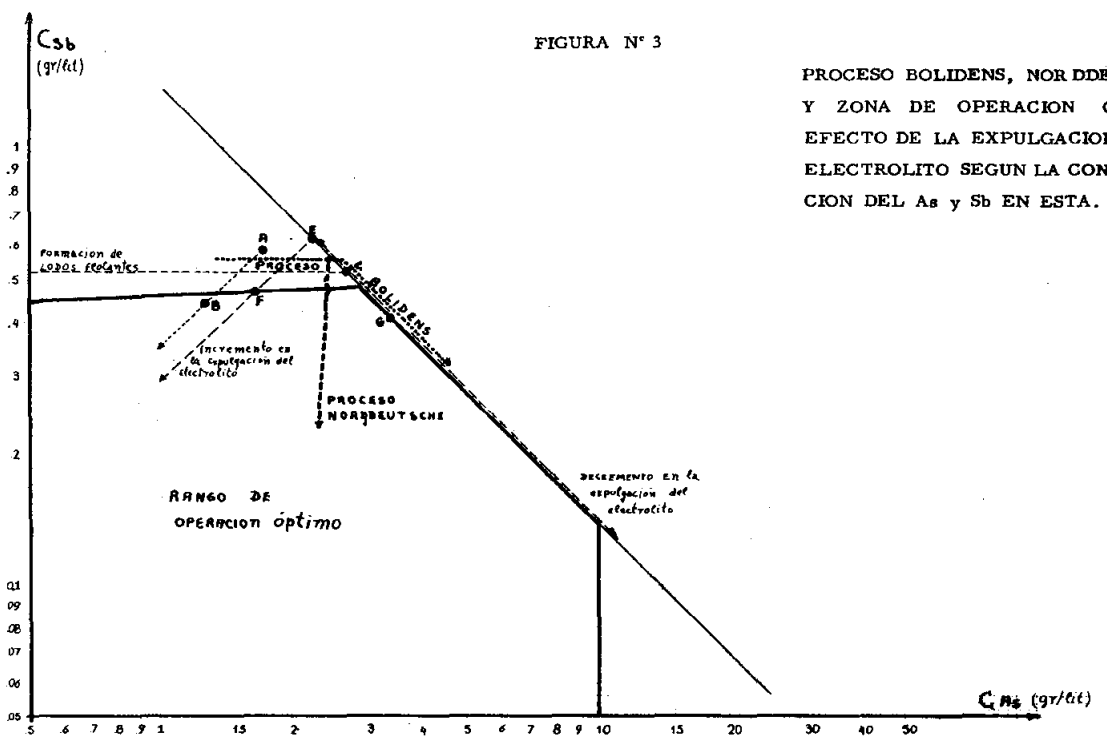
3. $$C_{As}\ C_{Bi} = S_{Bi\ As\ O_4} = 0.8$$

En la Fig. Nº 3, (que es una representación de la Fig. Nº 1,) se muestra un rango

* i = se refiere a cualquiera de las impurezas tratadas: As, Sb y Bi.

FIGURA Nº 3

PROCESO BOLIDENS, NORDDEUTSCHE Y ZONA DE OPERACION OPTIMA. EFECTO DE LA EXPULGACION DEL ELECTROLITO SEGUN LA CONCENTRACION DEL As y Sb EN ESTA.



óptimo en la práctica de operación en la casa tanque. La región superior está limitada por un margén de seguridad, para así evitar formación de lodos anódicos y por una recta vertical limitando el exceso en la concentración de arsénico; más allá de esta recta, la contaminación del arsénico en el cátodo por oclusión del electrolito puede alcanzar un incremento peligroso (arbitrariamente se escoge 10 gr/litro).

Del estudio, . . . (*) . . . "Formulación, correlación, y cálculo de los parámet . . .", en el programa 1, encontramos que para obtener un cobre de 100% de conductibilidad y buenas propiedades de ductibilidad, es necesario mantener en el cátodo hasta un máximo de 0.0018 - 0.0020% de arsénico, en igual forma el antimonio y unos 0.006% de Bismuto. En otra parte de este estudio . . . . **programa F - "Contaminación del cátodo por efecto de las impurezas de níquel y arsénico, contenido en el electrolito" . . . encontramos:**

—Una de las fuentes de contaminación del cátodo es a través de la impregnación del electrolito en el seno del cátodo; dos son las variables que harán mayor ó menor dicha contaminación:

i La concentración de impurezas en el electrolito.

ii El tamaño de grano depositado

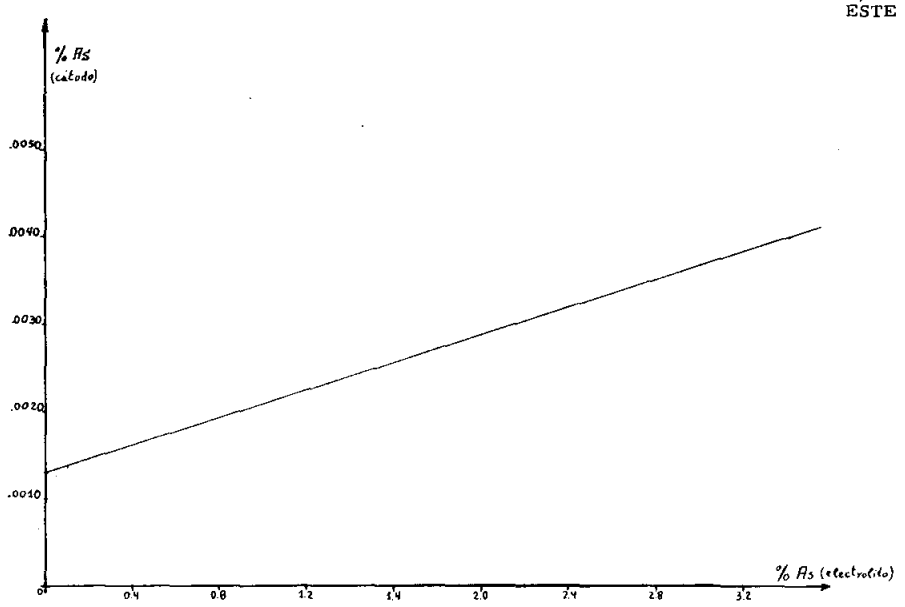
Para el primer caso, se ha observado que existe una relación simple entre el contenido de arsénico en el electrolito y la contaminación de éste en el cátodo (**), tal como lo muestra el Gráfico Nº 15

(*) Ver Revista CITEM Nº 1 - Jorge Rodríguez V

(**) Esta relación se la calculó del gráfico que presenta el Libro Mantell - Ingeniero Electroquímico. Pág. 160.

GRAFICO N° 15

EFECTO DEL ARSENICO CONTENIDO EN EL ELECTROLITO EN LA CONTAMINACION DE ESTE EN EL CATODO



La relación simple está dada por:

(29) % As (Cátodo) = 0.00071 x % As (Solución) + 0.0013

Más tarde veremos como la concentración, arbitraria, límite de 10 gr/litro (arsénico) en que grado contamina el cátodo.

Idealmente, la calidad del cátodo será mejor si se mantiene una concentración baja de Sb, y manteniendo al electrolito algo, alejado del límite de saturación del As-Sb y As-Bi.

Dos métodos, para el control de impurezas, han sido, recientemente, desarrollados y son el **Bolidens Process** y el **Nor-ddeutsche Process.**

i.) El Bolidens Process, para la eliminación de lodos anódicos, se basa en la prevención de la oxidación del Sb (III) a Sb (V). Esto está fundado 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, podría prever un mínimo de formación de Sb (V) y como tal, la cristalización de arsenatos. Como resultado, la concentración del electrolito se moverá en el rango de "operación favorable", como se muestra esquemáticamente, en la Fig. Nº 3. La adición de arsénico tendría un similar efecto en la concentración del bismuto.

ii.) El Proceso Nor-ddeutsche es basado en la absorción selectiva del As, Sb y Bi, desde el electrolito, con ácido stánico. Este proceso es diferente, que el Bolidens, en que no solamente es eliminado la formación de los lodos anódicos, por la reducción de la concentración del antimonio, sinó también se rompe el equilibrio del $SbAsO_4$, y Bi As O_4, tal como se muestra en el esquema, para el antimonio, de la Fig. Nº 3. Como resultado el electrolito queda bajo saturado y la precipitación del arsenato es eliminada.

El efecto de la eliminación de la concentración de impurezas, en electrolito, está ilustrado en la Fig. Nº 3. El Punto A, representa el caso de un electrolito poco saturado con respecto a $SbAsO_4$ y $BiAsO_4$. Desde que ella está pobre saturado, la ecuación (3a-3c) pueden ser resueltas independientemente. Así, disminuyendo la concentración doblan la proporción de extracción: Punto B.

El Punto C, representa la solución a las ecuaciones(3a_3c) para el siguiente caso:

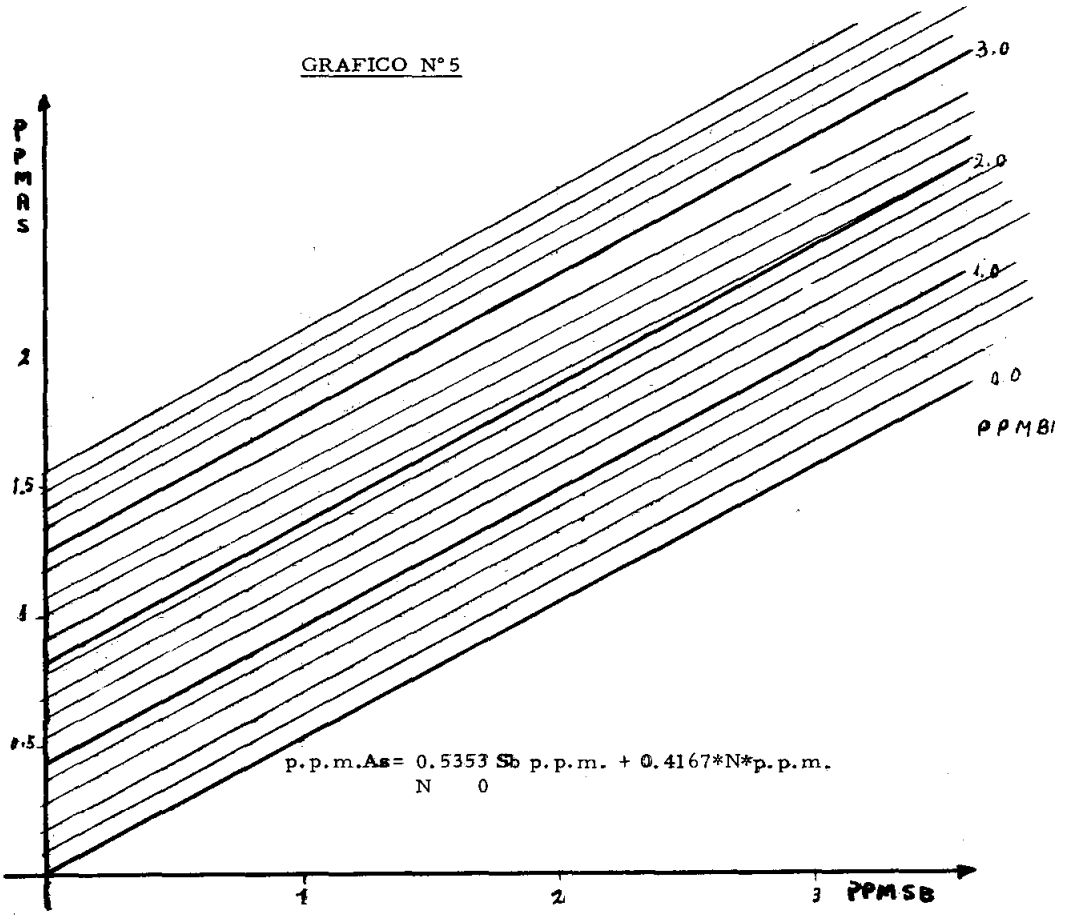
I_{As}	=	113,500	(250 p.pm. a 500 tpd ánodo)
I_{Sb}	=	45,400	(100 p.pm. a 500 tpd ánodo)
I_{Bi}	=	36,320	(80 p.pm. a 500 tpd ánodo)
B_{As}	=	28,375	(= . 25 I_{As})
B_{Sb}	=	9,080	(= . 50 I_{Sb})
B_{Bi}	=	14,528	(= . 55 I_{Bi})
D	=	2.3 x 10^4 1/día.	

El electrolito es saturado, con respecto a $SbAsO_4$, en el punto C, por lo cual está en una composición suceptible a formar lodos anódicos. Incrementando la disolución se agrava la condición de formar lodos anódicos hasta el punto E (D = 4.7 x 10^4 1/día). La posición de equilibrio, del arsenato, se rompe hasta alcanzar el punto F. En esta nueva condición se incrementa la expulgación del electrolito y disminuye la concentración del Sb, sin embargo, la región preferida en las prácticas operativas (punto F) podría no alcanzarse hasta que la expulgacón esté incrementada a 9.2 x 10^4 1/día. El incremento de la expulgación por esta cantidad (factor de 4) puede no ser, técnicamente, posible para el caso de operación de una refinería particular; alternativamente la composición del electrolito puede ser movido, hasta el rango de operación preferible, para un decrecimiento en la expulgación (punto G = 10,000 1/día).

Los cálculos de los valores de D, se muestra en el Anexo Nº 1.

La distribución del As y Sb contenidas en un ánodo, se muestran, en los esquemas A y B.

La distribución del bismuto en el cátodo se ha aproximado según la relación molar $\approx$ 1, que guardan entre si estas impurezas. (Ver gráfico Nº 5).



PROPORCION DE As, Sb y Bi en ARSENATOS CUYA RELACION MOLAR 1.0

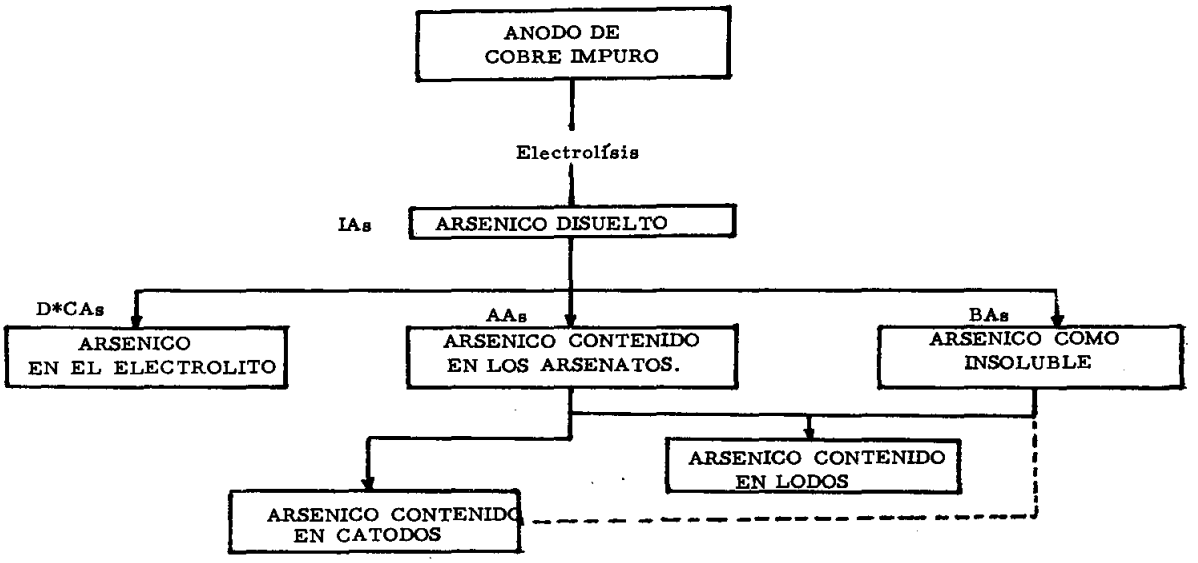
4.—Efecto del As, Sb y Bi contenidos en el cátodo, en las propiedades eléctricas y mecánicas del cobre.

a.—**Efecto del Arsénico.**— El cobre puede retener en solución sólida, aproximadamente, 7.25% de Arsénico y esta solubilidad cambia muy poco cuando desciende la temperatura. El arsénico está presente en casi todos los cobres comerciales; su efecto más pronunciado es bajar la conductibilidad eléctrica; para proporciones mayores de 0.002% la conductibilidad del cobre es menor del 100%. El diagrama de constitución indica la existencia de una extensa zona de solidificación entre el líquido y el sólido. Esto, produce en las piezas fundidas una estructura nucleada, en la cual los centros de los granos primarios se componen de cobre casi puro circundando por bordes ó límites de granos de solución sólida rica en arsénico, que en casos de enfriamiento rápido, puede contener algo de eutéctica.

b.—**Efecto del Antimonio.**— El antimonio, en las cantidades que suele contener el cobre comercial, forma una solución sólida cuya zona de solidificación es tan grande como las aleaciones Cu-As, por lo tanto, la estructura del metal, enfriado con rapidez, es también similar; con granos de cobre casi puro y límites de unión ricos en antimonio.

E S Q U E M A "A"

DISTRIBUCION DEL ARSENICO, CONTENIDOS EN UN ANODO DE COBRE, EN ELECTROLITO, LODOS Y CATODOS-gr/día-



DISTRIBUCION DEL ARSENICO, EN LODOS, CATODOS Y PRECIPITADOS

	L I M I T E S (%)	
49.3	As Precipitado	8.6
47.0	As en Lodos	8.5
2.3	As en Cátodos	0.1

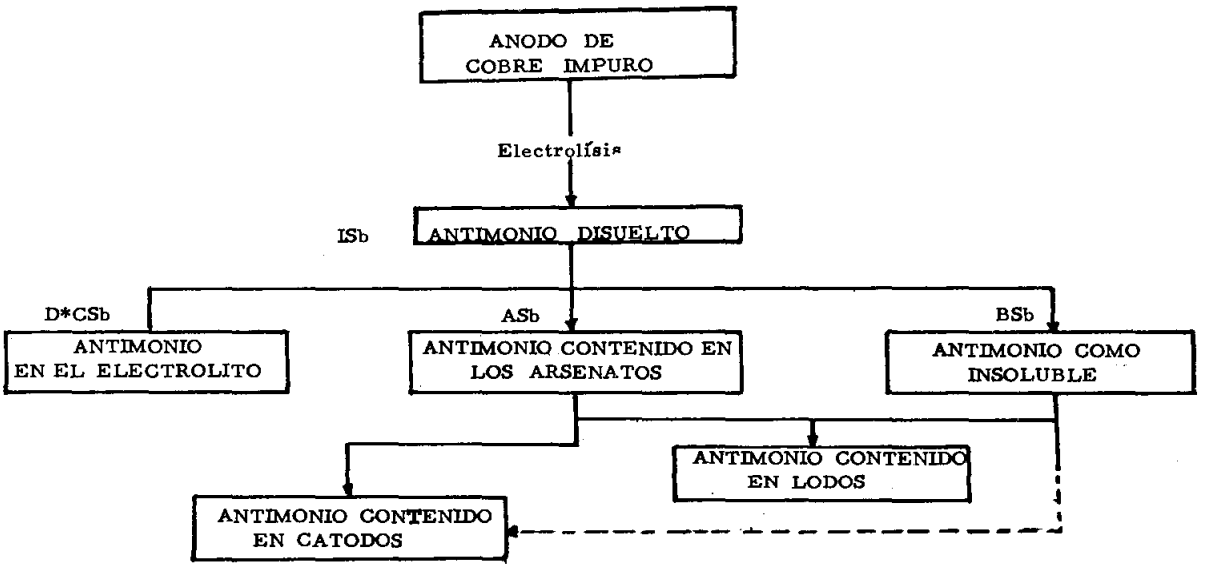
PROPORCIONES ENCONTRADAS EN LAS CANTIDADES DE ARSENICO QUE EXISTE EN LODOS, PRECIPITADOS Y CATODOS.

$$\% \text{ As (Lodos)} = \frac{\% \text{ Precip.} - 8.6}{1.0571} + 8.5$$

$$\% \text{ As (Cátodo)} = \% \text{ Precip.} - \% \text{ As (Lodos)}$$

E S Q U E M A "B"

DISTRIBUCION DEL ANTIMONIO, CONTENIDOS EN UN ANODO DE COBRE, EN EL ELECTROLITO, LODOS Y CATODOS-GR/DIA-



DISTRIBUCION DEL ANTIMONIO, EN LODOS, CATODOS Y PRECIPITADOS

L I M I T E S
(%)

90.0	Sb (Lodos)	32.8
3.6	Sb (Cátodos)	1.2

PROPORCIONES ENCONTRADAS, SEGUN LIMITES, EN LAS CANTIDADES DE ANTIMONIO QUE EXISTE EN LODOS, PRECIPITADOS Y CATODOS

$$\% \text{ Sb (Lodos)} = \frac{\% \text{ Sb Precip.} - 34.0}{1.042} + 32.0$$

$$\% \text{ Sb (Cátodo)} = \% \text{ Sb Precip.} - \% \text{ Sb (Lodos)}$$

El antimonio reduce en cantidad considerable la conductibilidad eléctrica, pero en este aspecto, es tan sólo la mitad de perjudicial que el arsénico. La presencia simultánea del oxígeno contraresta la influencia del antimonio, posiblemente a causa de la formación de un antimonio de cobre insoluble que elimina el antimonio de la solución sólida.

c.—**Efecto del Bismuto.**—El bismuto ejerce sobre el cobre un efecto más perjudicial que cualquier otra impureza. Una cantidad muy pequeña lo hace frágil y provoca debilidad, en especial a altas temperaturas y, además, reduce mucho la conductibilidad eléctrica (en menor proporción que el arsénico y el antimonio). Aunque el cobre y el bismuto se disuelven entre si por completo en el estado líquido, resultan casi completamente insoluble en el estado sólido y forman una eutéctica que contiene sólo 0.2% de cobre, con un punto de fusión situado a menos de 1ºC por debajo del bismuto. Así cada grano cristalino de cobre, que separa del líquido que contiene bismuto, queda rodeado por una película, envolvente, débil y frágil, de bismuto metálico casi puro. A través de estas películas que por encima de 270ºC son líquidos, se trasmite con rapidez las fracturas.

Si una aleación con 0.5% de Bi se golpea o se tritura en mortero se puede separar cristales dúctiles de cobre puro. El bismuto, cuando está en el cobre en cantidades de 0.005% ó inferiores, aparece como pequeñas partículas dispersas.

—**Formulación de un Programa de Computación para dar aplicabilidad a las Correlaciones Halladas** (Ver Esquema Nº 1).

Partes Fundamentales del Programa:

C.1 Distribución de impurezas (As, Sb y Bi), tomando como base el punto C (Gráfico Nº 3).

a.) Arreglos generales

b.) Cálculo del total de cobre corroído en un día (Ver Anexo Nº 1).

c.) Cantidad de As, Sb y Bi que se disuelve del ánodo (Ver Anexo Nº 1).

d.) Distribuición del As, Sb y Bi en el electrolito, en lodos y cátodo (Ver Anexo Nº 1).

e.) Cálculo de precipitados formados (Ver Anexo Nº 1).

f.) Cálculo de la cantidad de electrolito a expulgarse por día (Ver Anexo Nº 1)

g.) Diferentes cálculos de relación molar, de las impurezas mencionadas en lodos, electrolitos y cátodos (Ver Anexo Nº 1).

C.2 Cálculo del Punto F. Condición Límite (Ver Anexo Nº 1). (Condiciones de Operación parecida a la del proceso Nor-ddeutsche) Esquema Nº 2).

a.) Cálculo del punto C (Ver Anexo Nº 1)

b.) Cálculo de la constante para la ecuación perpendicular a la curva de solubilidad As-Sb, tomando como referencia el punto C (Ver Anexo Nº 1).

c.) Arreglos para ubicar el punto F.

d.) Resultados generales.

C.3 Cálculo de diferentes valores de D, tomando como base la curva de solubilidad As-Sb (Ver esquema Nº 3).

a.) Arreglos generales

b.) Cálculo de relación molar, para diferentes concentraciones de impurezas en el electrolito (Ver Anexo Nº 1).

c.) Cálculo de proporción de expulgación, para diferentes radios molares.

d.) Cuadro relación molar expulgación de electrolito.

e.) Partes por millón de arsénico, antimonio y bismuto cuya relación molar corresponda a la de los arsenatos (Gráfico Nº 5)

II) OBSERVACIONES Y CONCLUSIONES

1.—Es clara la evidencia de que la presencia de As, Sb y Bi en el cátodo, se debe en su mayor parte por la precipitación directa de arsenatos del electrolito al cátodo. Esto afirmación se basa:

a.—Por la relación molar cercana a 1, que corresponde a la estequiometría de los arsenatos formados.

b.—Por análisis de difracción de rayos X, efectuados a muestras de lodos, donde se observa cristales de arsenatos.

2.—Las solubilidades As-Bi y As-Sb tienden a sobresaturarse, dependiendo mayormente por la temperatura del electrolito.

3.—La formación de lodos flotantes se producen cuando la concentración del antimonio sube a 0.51 gr/lt, parece indicar que la presencia de Sb (III) es sustituído por Sb (V) en la formación de los precipitados de arsenatos.

4.—El control simulado de las impurezas anódicas, Sb, Bi y As, en un programa de computación, depende de:

a.—Cantidad de impurezas en el ánodo

b.—Radio de expulgación

c.—Concentración de impurezas que se desea mantener.

REFERENCIAS:

— Factores que afectan la calidad del Cátodo en la electrorefinación por T. B. Braun, J. R. Rawling Richard.

— Distribución de Impurezas Fathy Habashi

— Electrorefinación de cobre Butts.

— Estudio de Factibilidad de la Refinería de Ilo. C. J. I. 1972, Impurezas contenidas en el cátodo.

— Ingeniería Electroquímica de Mantell (Impurezas Anódicas).

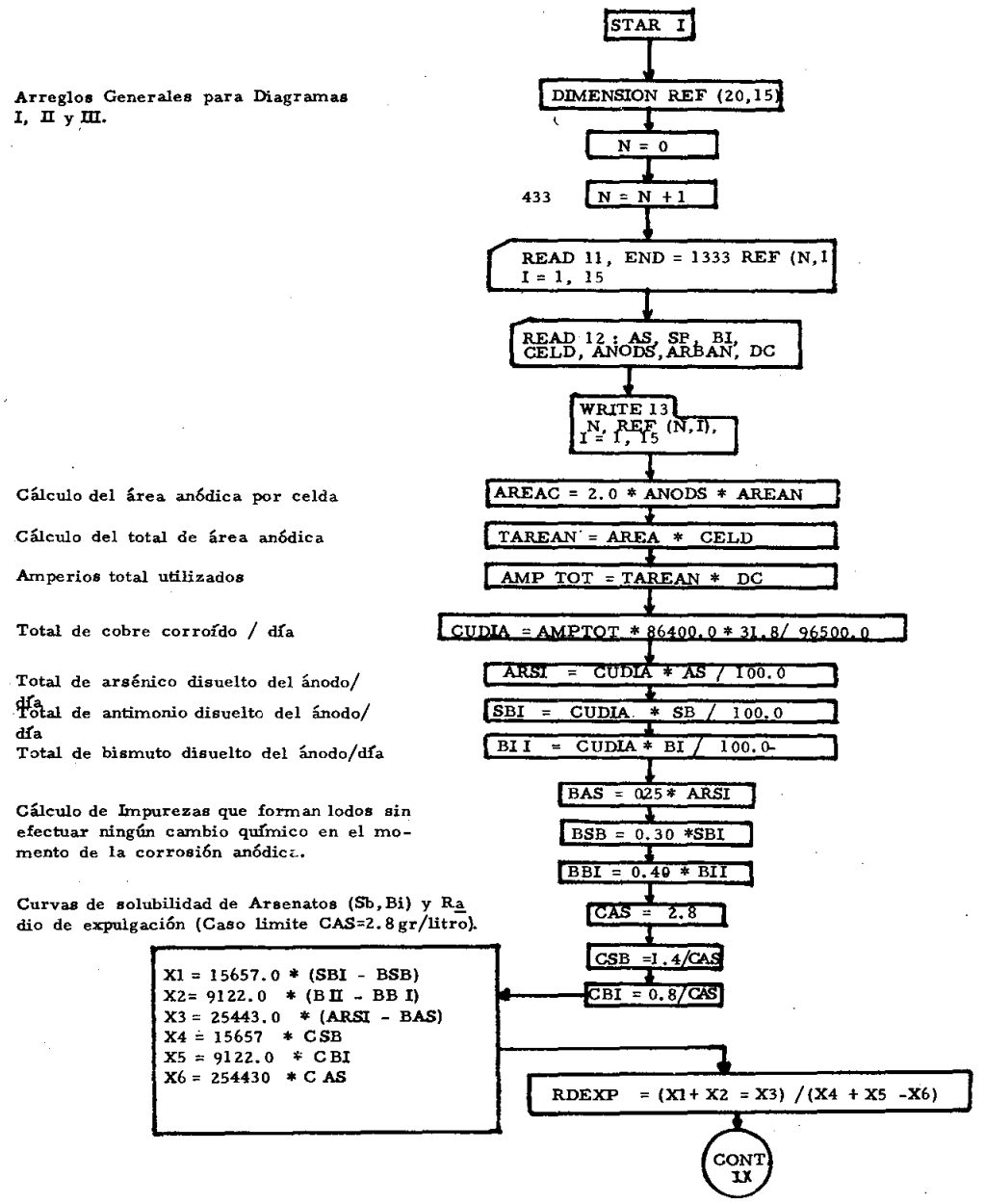
— Distribución de Impurezas de C. W. Eichorodt

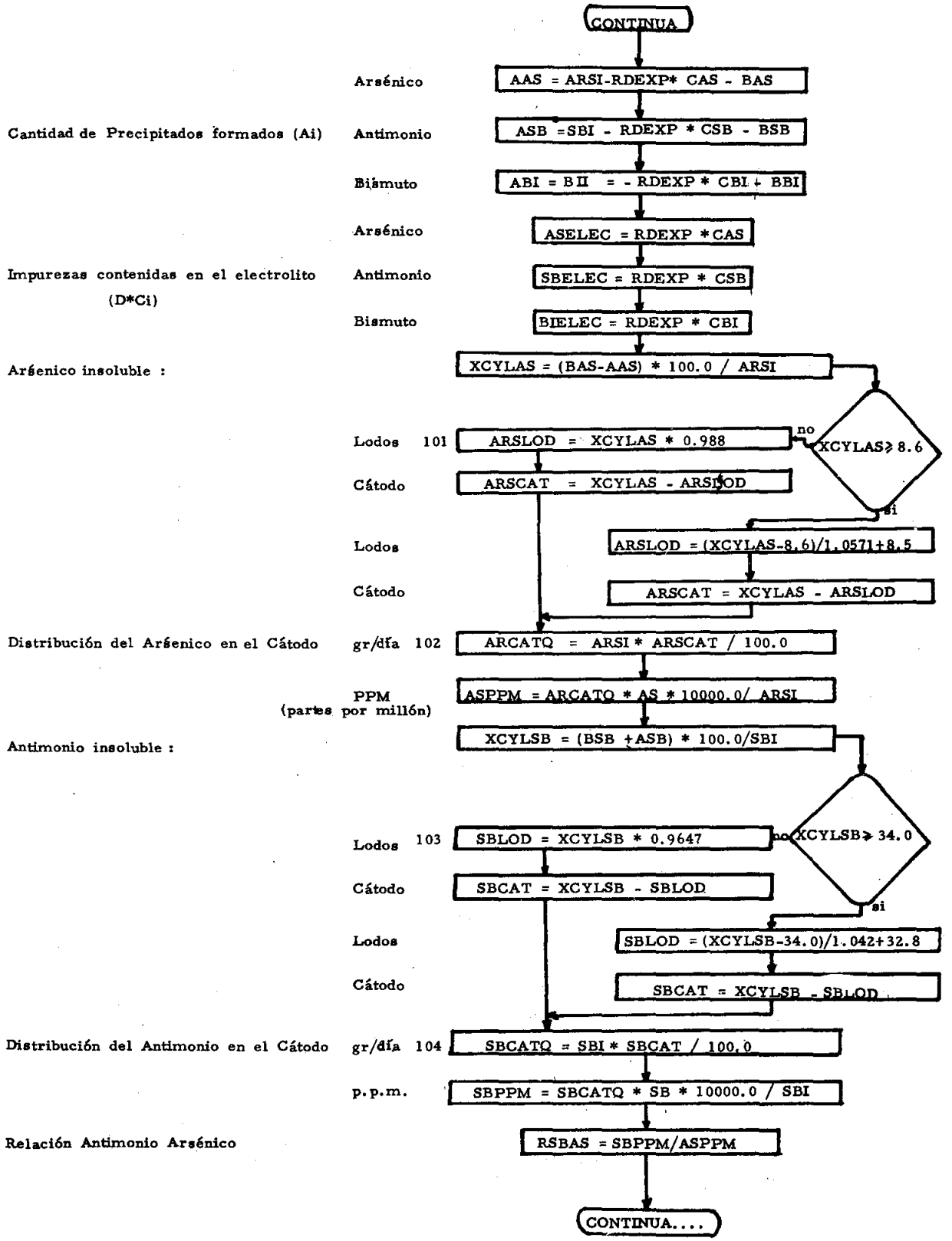
— Metalurgia extractiva de Newton (Impurezas Anódicas).

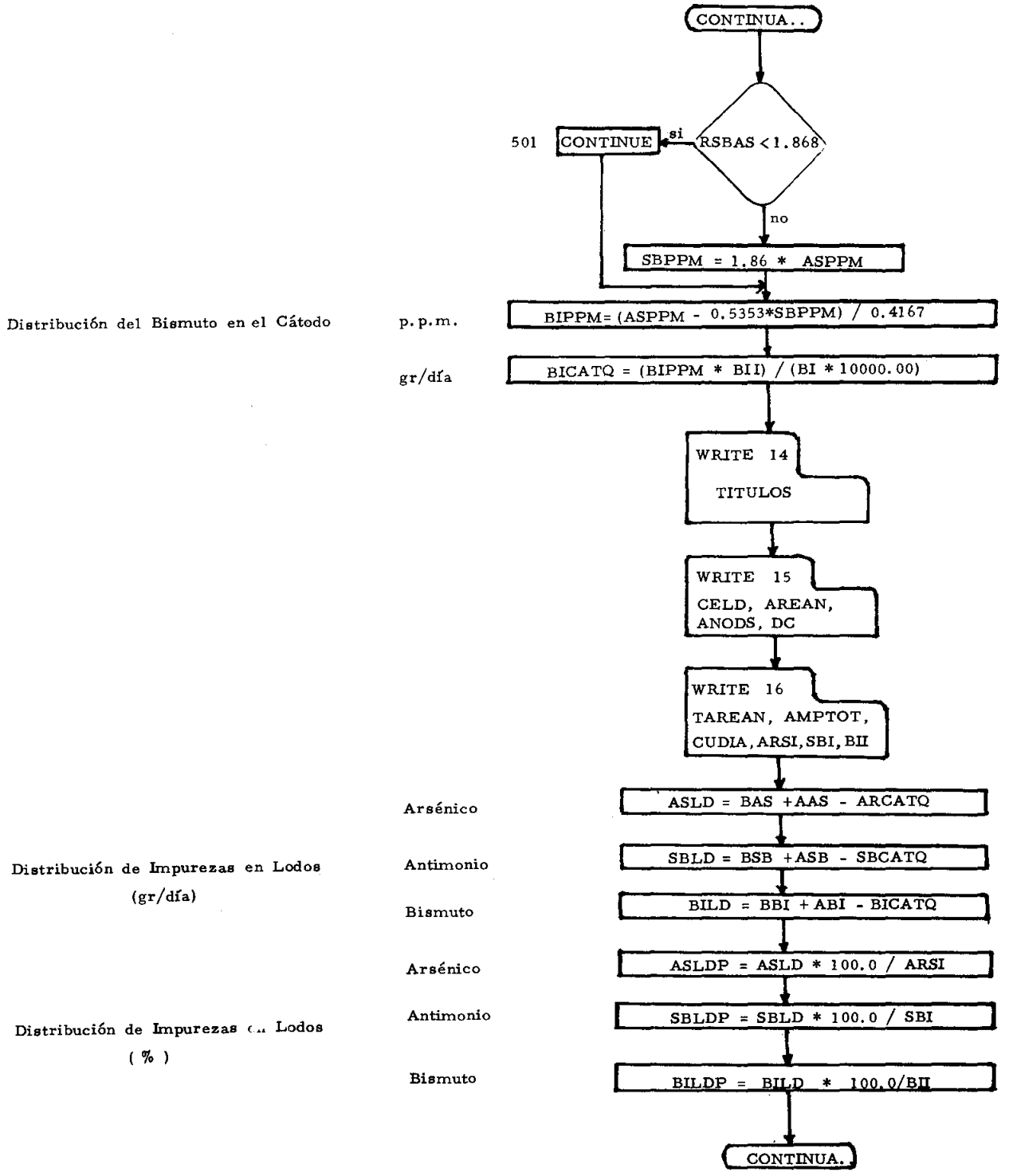
DIAGRAMA DE FLUJO N° 1

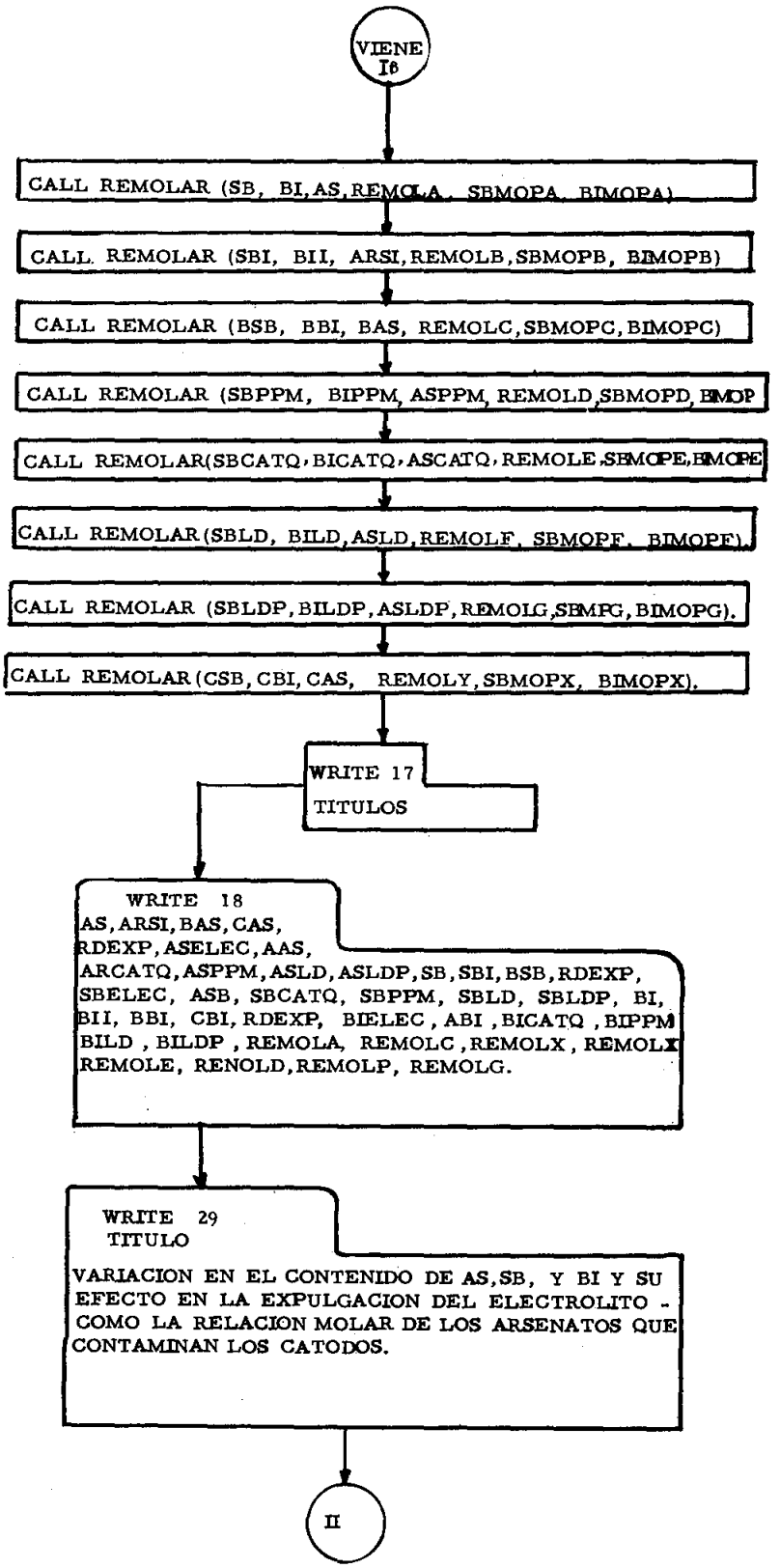
D I S T R I B U C I O N D E I M P U R E Z A S

A N O D I C A S : A R S E N I C O, A N T I M O N I O, B I S M U T O




CONTINUA
Arsénico
AAS = ARSI-RDEXP* CAS - BAS
Cantidad de Precipitados formados (Ai)
Antimonio
ASB =SBI - RDEXP * CSB - BSB
Bismuto
ABI = BII = - RDEXP * CBI + BBI
Arsénico
ASELEC = RDEXP *CAS
Impurezas contenidas en el electrolito (D*Ci)
Antimonio
SBELEC = RDEXP * CSB
Bismuto
BIELEC = RDEXP * CBI
Arsénico insoluble :
XCYLAS = (BAS-AAS) * 100.0 / ARSI
XCYLAS≥ 8.6
no
si
Lodos 101
ARSLOD = XCYLAS * 0.988
Cátodo
ARSCAT = XCYLAS - ARSLOD
Lodos
ARSLOD = (XCYLAS-8.6)/1.0571+8.5
Cátodo
ARSCAT = XCYLAS - ARSLOD
Distribución del Arsénico en el Cátodo
gr/día 102
ARCATQ = ARSI * ARSCAT / 100.0
PPM (partes por millón)
ASPPM = ARCATQ * AS * 10000.0/ ARSI
Antimonio insoluble :
XCYLSB = (BSB +ASB) * 100.0/SBI
XCYLSB≥ 34.0
no
si
Lodos 103
SBLOD = XCYLSB * 0.9647
Cátodo
SBCAT = XCYLSB - SBLOD
Lodos
SBLOD = (XCYLSB-34.0)/1.042+32.8
Cátodo
SBCAT = XCYLSB - SBLOD
Distribución del Antimonio en el Cátodo
gr/día 104
SBCATQ = SBI * SBCAT / 100.0
p.p.m.
SBPPM = SBCATQ * SB * 10000.0 / SBI
Relación Antimonio Arsénico
RSBAS = SBPPM/ASPPM
CONTINUA....


CONTINUA..
501
CONTINUE
si
RSBAS < 1.868
no
SBPPM = 1.86 * ASPPM
Distribución del Bismuto en el Cátodo
p.p.m.
BIPPM= (ASPPM - 0.5353*SBPPM) / 0.4167
gr/día
BICATQ = (BIPPM * BII) / (BI * 10000.00)
WRITE 14
TITULOS
WRITE 15
CELD, AREAN,
ANODS, DC
WRITE 16
TAREAN, AMPTOT,
CUDIA, ARSI, SBI, BII
Arsénico
ASLD = BAS +AAS - ARCATQ
Distribución de Impurezas en Lodos
(gr/día)
Antimonio
SBLD = BSB +ASB - SBCATQ
Bismuto
BILD = BBI + ABI - BICATQ
Arsénico
ASLDP = ASLD * 100.0 / ARSI
Antimonio
SBLDP = SBLD * 100.0 / SBI
Distribución de Impurezas en Lodos
(%)
Bismuto
BILDP = BILD * 100.0/BII
CONTINUA.


VIENE I6
CALL REMOLAR (SB, BI, AS, REMOLA, SBMOPA, BIMOPA)
CALL REMOLAR (SBI, BII, ARSI, REMOLB, SBMOPB, BIMOPB)
CALL REMOLAR (BSB, BBI, BAS, REMOLC, SBMOPC, BIMOPC)
CALL REMOLAR (SBPPM, BIPPM, ASPPM, REMOLD, SBMOPD, BIMOP
CALL REMOLAR(SBCATQ, BICATQ, ASCATQ, REMOLE, SBMOPE, BIMOPE
CALL REMOLAR(SBLD, BILD, ASLD, REMOLF, SBMOPF, BIMOPF).
CALL REMOLAR (SBLDP, BILDP, ASLDP, REMOLG, SBMPG, BIMOPG).
CALL REMOLAR(CSB, CBI, CAS, REMOLY, SBMOPX, BIMOPX).
WRITE 17
TITULOS
WRITE 18
AS, ARSI, BAS, CAS,
RDEXP, ASELEC, AAS,
ARCATQ, ASPPM, ASLD, ASLDP, SB, SBI, BSB, RDEXP,
SBELEC, ASB, SBCATQ, SBPPM, SBLD, SBLDP, BI,
BII, BBI, CBI, RDEXP, BIELEC, ABI, BICATQ, BIPPM
BILD, BILDP, REMOLA, REMOLC, REMOLX, REMOLX
REMOLE, RENOLD, REMOLP, REMOLG.
WRITE 29
TITULO
VARIACION EN EL CONTENIDO DE AS, SB, Y BI Y SU
EFECTO EN LA EXPULGACION DEL ELECTROLITO -
COMO LA RELACION MOLAR DE LOS ARSENATOS QUE
CONTAMINAN LOS CATODOS.
II

E S Q U E M A N° 2

ARREGLO QUE PERMITE OPTIMIZAR EL PROCESO UBICANDO CONCENTRACIONES DE AS y SB BAJO LA LINEA DE FORMACION DE LODOS ANODICOS Y EN LA ZONA DE POCA SATURACION DE ESTOS ELEMENTOS EN EL ELECTROLITO (PUNTO F)

Concentración de As, Sb y Bi (punto E-Fig. N°3)

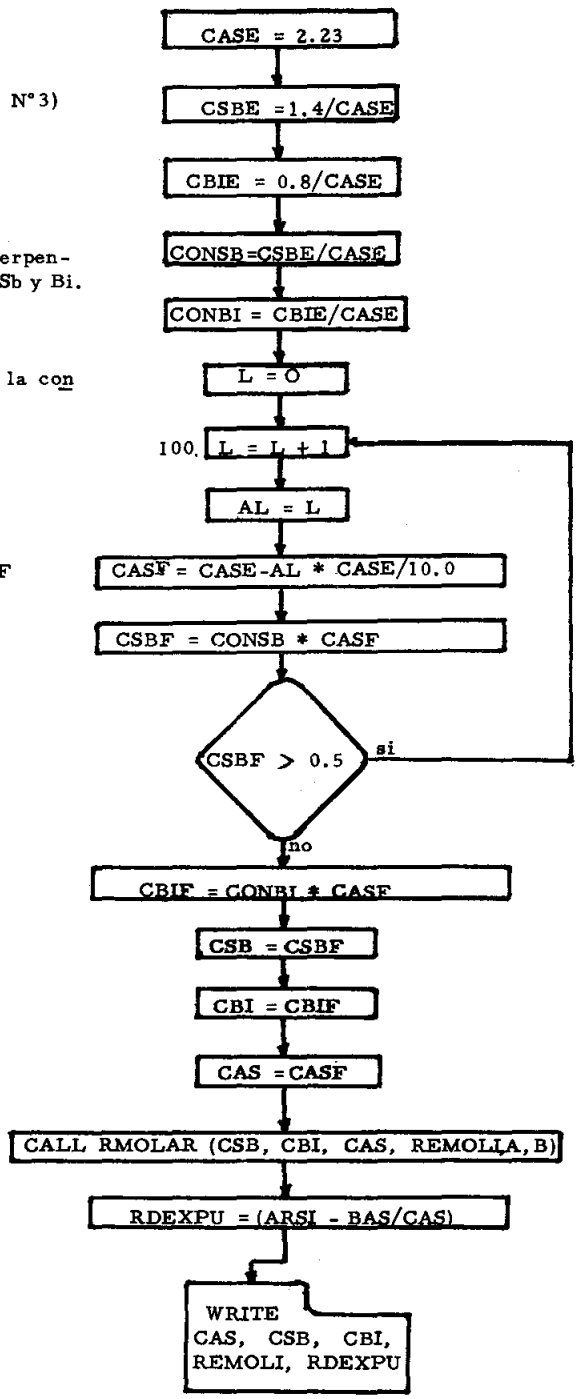
Cálculo de las constantes para las curvas perpendiculares a las de límite de solubilidad As-Sb y Bi.

Arreglo quepermite ubicar un punto tal que la concentración del Sb sea menor de 0.5 gr/lt.

Concentración del As, Sb y Bi según punto F

Cálculo de la Relación Molar entre estas nuevas concentraciones.

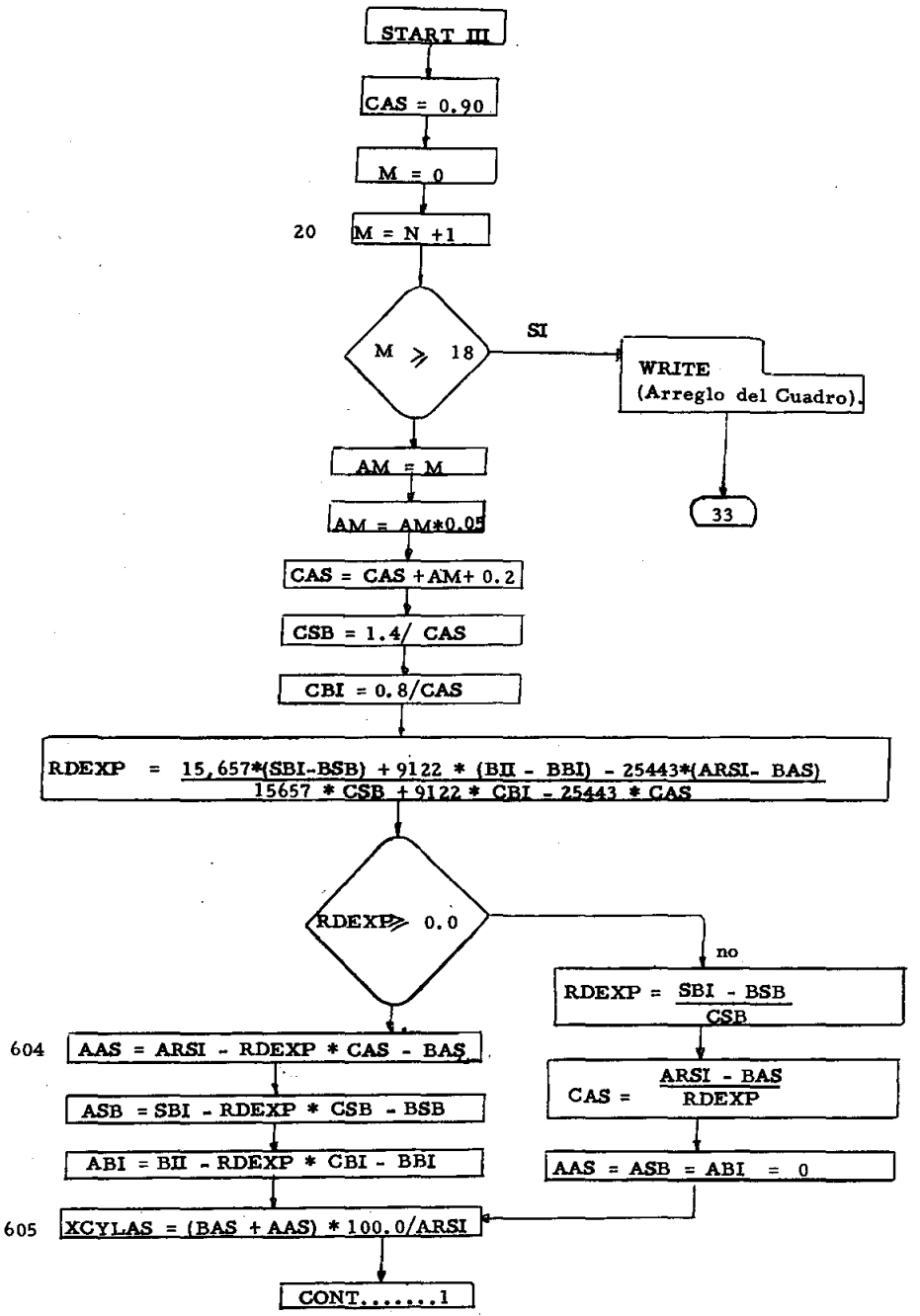
Radio de expulgación.

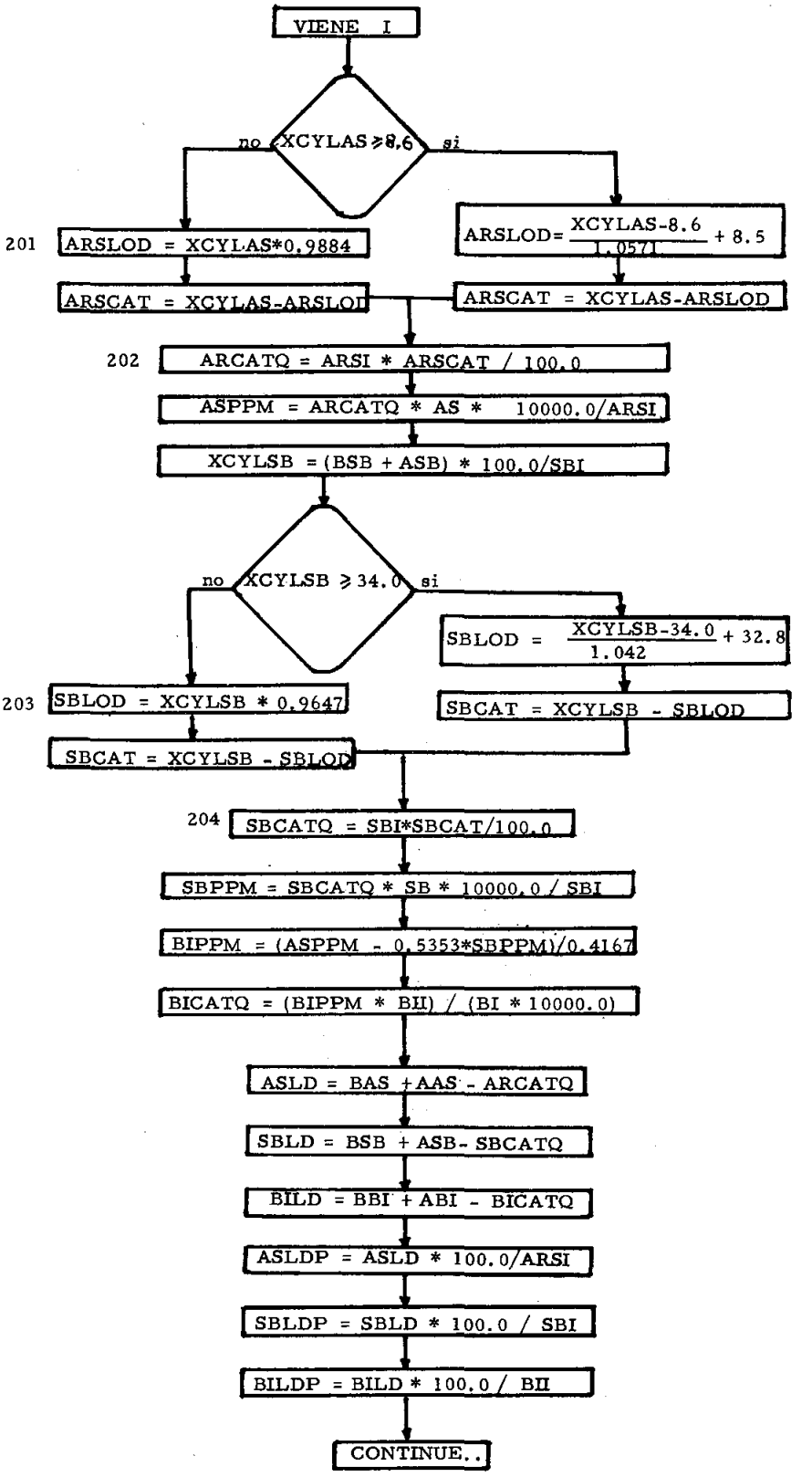


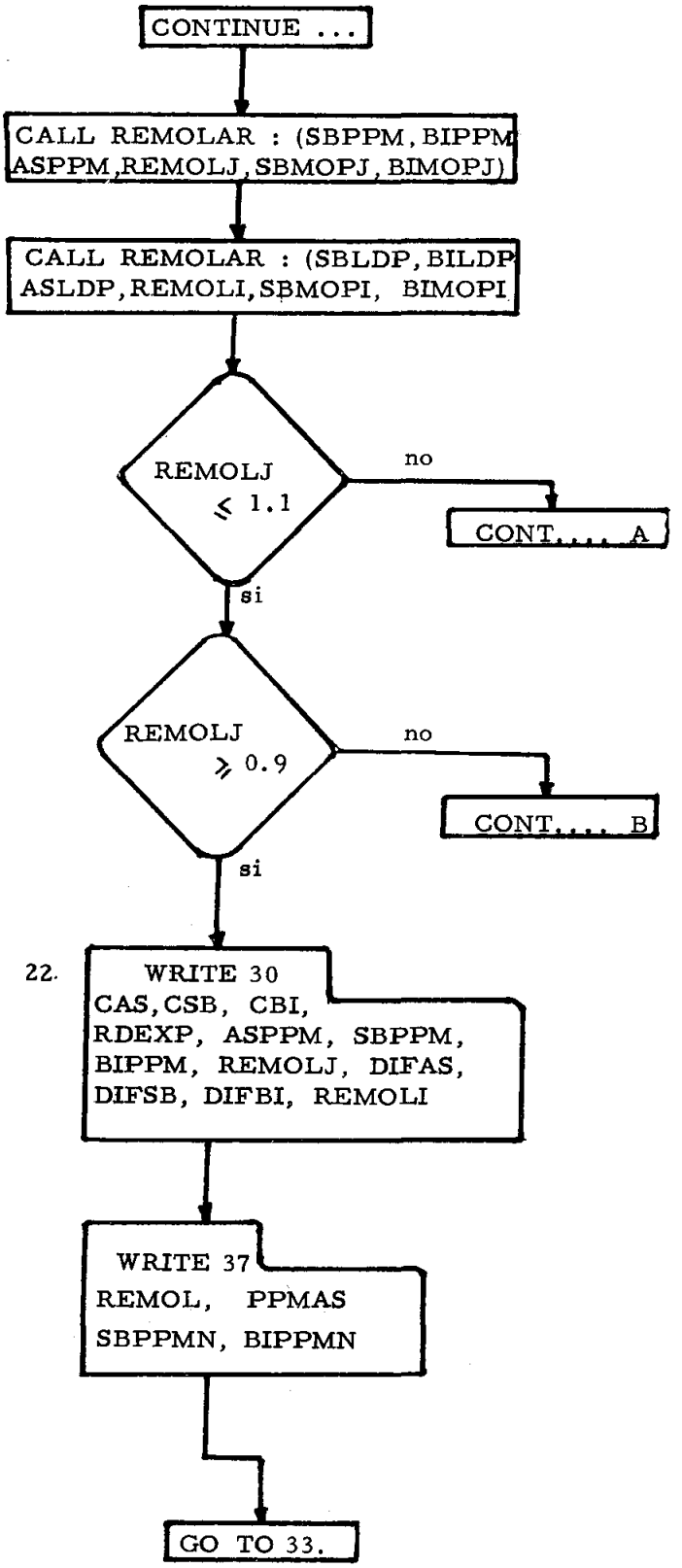
E S Q U E M A N° 3

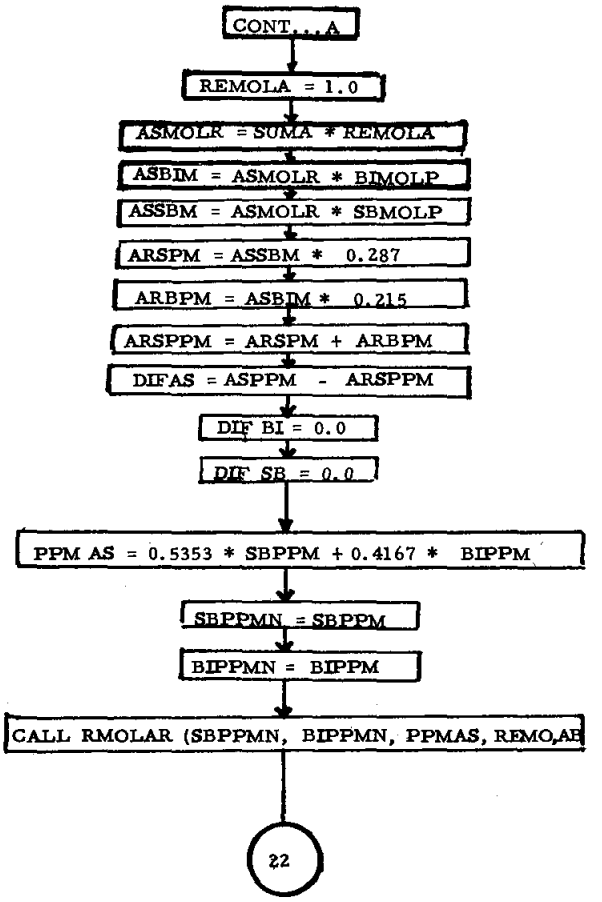
VARIACION EN LAS CONCENTRACIONES DE AS, SB Y BI Y SU EFECTO EN EL RADIO DE EXPULGACION (TOMANDO COMO REFERENCIA LAS CURVAS DE SOLUBILIDAD AS-SB y AS-BI)

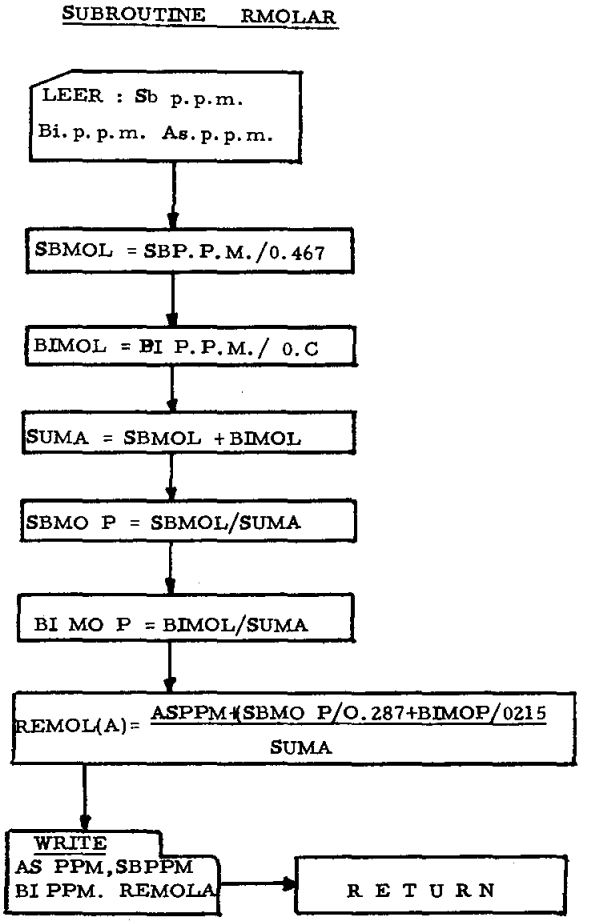
- PROCESO BOLIDENS -

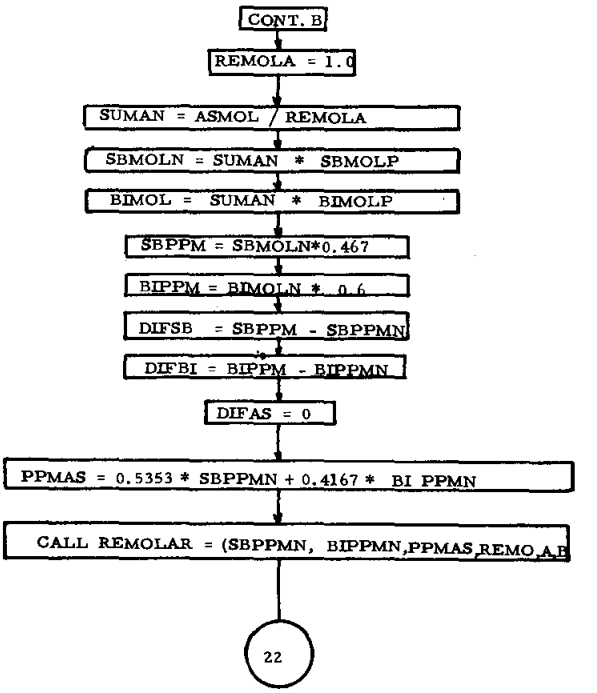



VIENE I
XCYLAS ≥ 8.6
no
si
201
ARSLOD = XCYLAS*0.9884
ARSLOD= (XCYLAS-8.6)/1.0571 + 8.5
ARSCAT = XCYLAS-ARSLOD
ARSCAT = XCYLAS-ARSLOD
202
ARCATQ = ARSI * ARSCAT / 100.0
ASPPM = ARCATQ * AS * 10000.0/ARSI
XCYLSB = (BSB + ASB) * 100.0/SBI
XCYLSB ≥ 34.0
no
si
SBLOD = (XCYLSB-34.0)/1.042 + 32.8
203
SBLOD = XCYLSB * 0.9647
SBCAT = XCYLSB - SBLOD
SBCAT = XCYLSB - SBLOD
204
SBCATQ = SBI*SBCAT/100.0
SBPPM = SBCATQ * SB * 10000.0 / SBI
BIPPM = (ASPPM - 0.5353*SBPPM)/0.4167
BICATQ = (BIPPM * BII) / (BI * 10000.0)
ASLD = BAS + AAS - ARCATQ
SBLD = BSB + ASB- SBCATQ
BILD = BBI + ABI - BICATQ
ASLDP = ASLD * 100.0/ARSI
SBLDP = SBLD * 100.0 / SBI
BILDP = BILD * 100.0 / BII
CONTINUE..


CONTINUE ...
CALL REMOLAR : (SBPPM, BIPPM
ASPPM, REMOLJ, SBMOPJ, BIMOPJ)
CALL REMOLAR : (SBLDP, BILDP
ASLDP, REMOLI, SBMOPI, BIMOPI
REMOLJ
≤ 1.1
no
CONT.... A
si
REMOLJ
≥ 0.9
no
CONT.... B
si
22.
WRITE 30
CAS, CSB, CBI,
RDEXP, ASPPM, SBPPM,
BIPPM, REMOLJ, DIFAS,
DIFSB, DIFBI, REMOLI
WRITE 37
REMOL, PPMAS
SBPPMN, BIPPMN
GO TO 33.


CONT...A
REMOLA = 1.0
ASMOLR = SUMA * REMOLA
ASBIM = ASMOLR * BIMOLP
ASSBM = ASMOLR * SBMOLP
ARSPM = ASSBM * 0.287
ARBPM = ASBIM * 0.215
ARSPPM = ARSPM + ARBPM
DIFAS = ASPPM - ARSPPM
DIF BI = 0.0
DIF SB = 0.0
PPM AS = 0.5353 * SBPPM + 0.4167 * BIPPM
SBPPMN = SBPPM
BIPPMN = BIPPM
CALL RMOLAR (SBPPMN, BIPPMN, PPMAS, REMO,AB
22


SUBROUTINE RMOLAR
LEER : Sb p.p.m.
Bi. p.p.m. As. p.p.m.
SBMOL = SBP.P.M./0.467
BIMOL = BI P.P.M./ 0.C
SUMA = SBMOL + BIMOL
SBMO P = SBMOL/SUMA
BI MO P = BIMOL/SUMA
REMOL(A) = ASPPM+(SBMO P/O.287+BIMOP/0215
SUMA
WRITE
AS PPM, SBPPM
BI PPM. REMOLA
R E T U R N


CONT. B
REMOLA = 1.0
SUMAN = ASMOL / REMOLA
SBMOLN = SUMAN * SBMOLP
BIMOL = SUMAN * BIMOLP
SBPPM = SBMOLN*0.467
BIPPM = BIMOLN * 0.6
DIFSB = SBPPM - SBPPMN
DIFBI = BIPPM - BIPPMN
DIFAS = 0
PPMAS = 0.5353 * SBPPMN + 0.4167 * BI PPMN
CALL REMOLAR = (SBPPMN, BIPPMN,PPMAS,REMO,AB
22

SIGNIFICADO DE SIMBOLOS EMPLEADOS EN EL PROGRAMA

AAS = Cantidad de precipitados formados: Arsénico

ABI = Cantidad de precipitados formados: Bismuto

AMPTOT = Amperios Totales usados

ANODS = Número de Anodos por celdas.

ARBPM = Arsénico contenido en el Arsenato de Bismuto

AREAC = Area Anódica por celda

AREAN = Area Anódica

ARSCAT = % de Arsénico distribuido en el cátodo

ARCATQ = Gr/día de arsénico distribuídos en los cátodos.

ARSI = Total de Arsénico disuelto en 1 día (gr/día)

ARSLOD = % de Arsénico distribuídos en lodos.

ARSPPM = Total de arsénico en p.p.m. —corregido—

ARSPM = Arsénico contenido en el Arsenato de Antimonio

AS = %de arsénico contenido en un ánodo de cobre

ASB = Cantidad de precipitado formados: Antimonio

ASBIM = Ajuste del Nº de Moles del Bismuto en el respectivo arsenato.

ASELEC = Arsénico contenido en el electrolito que se expulga

ASLD = Distribución del arsénico en lodos gr/día.

ASLDP = Distribución del arsénico en lodos (%)

ASPPM = Parte por millón de arsénico que contamina el cátodo.

ASMOLR = Ajuste del Nº de Moles de As contenido en el cátodo cuando este es menor a la relación molar = 1

ASSBM = Ajuste del número de moles del Sb en su respectivo arsenato.

BAS = Arsénico en lodos (no como arsenato)

BBI = Bismuto en lodos (no como arsenato)

BI = % de Bismuto contenido en un ánodo de cobre

BSB = Antimonio en lodos (no como arsenato)

BIELEC = Bismuto contenido en el electrolito que se expulga

BII = Total de Bismuto disuelto en 1 día (gr/día).

BILD = Distribución del bismuto en lodos gr/día

BILDP = Distribución del Bismuto en lodos (%)

BIMOL = Número de moles del Bi en el cátodo

BIMOP = Tanto/uno del número de moles de Bi que contiene el arsenato.

BIPPM = Bismuto distribuído en cátodos p.p.m.

BICATQ = Bismuto distribuído en cátodos gr/día.

BIPPMN = Bismuto p.p.m. (para relación molar mayor ó menor que 1).

CAS = Concentración de arsénico en el electrolito (gr/lt)

CASE = Concentración del arsénico en el electrolito gr/lit. correspondiente al punto E.

CASF = Concentración del Arsénico gr/lt Punto F.

CBI = Concentración de Bismuto en el electrolito (gr/lt)

CBIE = Concentración del bismuto en el electrolito gr/lt, correspondiente al punto F

CBIF = Concentración del bismuto gr/lt. Punto F.

CELD = Número de celdas de la casa tanque.

CONBI = Constante para la curva, cuya pendiente es negativa de la curva de solubilidad Bi-As

CONSB = Constante para la curva, cuya pendiente es negativa de la curva de solubilidad Sb-As

CSB = Concentración de Antimonio en el electrolito (gr/lt).

CSBE = Concentración del Antimonio en el electrolito-gr/lt correspondiente al punto E.

CSBF = Concentración del Antimonio gr/lt Punto F

CUDI = Cobre corroído (kg/día)

CUDIA = Cobre corroído gr/día

DC = Densidad de corriente Am/dm²

DIFAS = Efecto de arsénico para la relación molar 1

PPMAS = Arsénico p.p.m. (para relación mayor ó menor que 1).

RDEXP = Radio de expulgación del electrolito

RDEXPU = Radio de expulgación (Punto F).

REMO = Relación molar corregido (Para la preremolar mayor que uno ó menor que 1).

REMOL = Relación molar de las moles de arsénico con la suma de moles del Sb y Bi.

REMOLA = Relación molar entre contenidos de impurezas en el ánodo

REMOLAR = Relación molar de arsenatos de Sb y Bi semejantes a 1. Proceso Bolidens.

REMOLB = Relación molar de impurezas disueltas/día

REMOLC = Relación molar de impurezas que precipitan no arsenatos.

REMOLE = Relación molar del As, Sb y Bi distribuídos en los cátodos

REMOLF = Relación molar de impurezas en los lodos (gr/día)

REMOLG = Relación molar de impurezas en lodos (%)

REMOLI = Relación molar del As, Sb y Bi distribuídos en lodos. Proceso Bolidens.

REMOLJ = Relación molar del As, Sb, y Bi contenidas en los cátodos (p.p.m.)

REMOLO = Relación molar del As, Sb, y Bi contenido en el electrolito, según Punto F.

REMOLX = Relación molar de impurezas contenidos en el electrolito.

RSBAS = Relación entre SBPPM y ASPPM.

SB = % de antimonio contenido en un ánodo de cobre

SB Cat = Antimonio distribuído en catodos (%)

SBCATQ = Antimonio distribuído en catódos (gr/día)

SBELEC = Antimonio contenido en el electrolito

SBI = Total de Antimonio disuelto en 1 día (gr/día)

SBLD = Distribución del antimonio en lodos gr/día

SBLDP = Distribución del antimonio en lodos (%)

SBLOD = Antimonio distribuído en lodos (%)

SUMA = Suma de moles de antimonio y bismuto

SBMOL = Número de moles de Sb en el cátodo

SBMOP = Tanto/uno del número de moles del Sb que contiene el arsenato.

SBPPM = Antimonio distribuídos en cátodos partes por millón.

SBPPMN = Antimonio p.p.m. (corrección cuando relación molar es mayor ó menor que 1)

TAREAN = Total de área anódica en la nave

XCYLAS = % de Arsénico precipitado: Insoluble y Arsenatos

XCYLSB = % de Antimonio que se precipita, como arsenatos, ó como insoluble.

A N E X O N° 1

CALCULO DE LAS CONCENTRACIONES DE SB, AS y BI EN EL ELECTROLITO (gr/día)

Balance de Materias :

$$I_{As} = DC_{As} + B_{As} + A_{As} \quad 1$$

$$I_{Sb} = DC_{Sb} + B_{Sb} + A_{Sb} \quad 2$$

$$I_{Bi} = DC_{Bi} + B_{Bi} + A_{Bi} \quad 3$$

Impurezas en el ánodo = gr/día disueltos + Impurezas en lodos + Arsenatos precipitado como lodos.

Otras Relaciones :

$$\frac{A_{As}}{74.92} = \frac{A_{Sb}}{121.75} + \frac{A_{Bi}}{208.98} \quad 4$$

$$C_{As} \cdot C_{Sb} = 1.4 \quad 5$$

$$C_{As} \cdot C_{Bi} = 0.8 \quad 6$$

Solución Punto C. Fig. 3

Datos :

I_{As}	=	113,500
I_{Sb}	=	45,400
I_{Bi}	=	36,320
C_{As}	=	2.8 gr/litro
C_{Sb}	=	0.5 gr/litro
C_{Bi}	=	0.28 gr/litro
B_{As}	=	28,375
B_{Sb}	=	9.080
B_{Bi}	=	14,528

Operando las ecuaciones 1, 2 y 3 con los datos anteriores tenemos :

$$A_{As} = 85,125 - 2.8 \times D \quad (a)$$

$$A_{Sb} = 36,320 - 0.50 \times D \quad (b)$$

$$A_{Bi} = 21,792 - 0.29 \times D \quad (c)$$

Reemplazando (a), (b) y (c) en 4 y despejando D, tenemos :

$$D = 2.3 \times 10^4 \text{ litros/día.}$$

En un día se disolverá :

$$As = 2.3 \times 10^4 \times 2.8 = 64,400 \text{ gr/día}$$

$$Sb = 2.3 \times 10^4 \times 0.5 = 11,500 \text{ gr/día}$$

$$Bi = 2.3 \times 10^4 \times 0.28 = 6,440 \text{ gr/día}$$

Para el Punto E :

$$A_{As} = 85,125 - 1,72 \times D$$
$$A_{Sb} = 36,320 - 0.81 \times D$$
$$A_{Bi} = 21,792 - 0.46 \times D$$

Reemplazando en 4 y despejando D.

$$D = 5.2 \times 10^4 \text{ litros/día.}$$

En un día se disolverá :

$$As = 5.2 \times 10^4 \times 1.72 = 89,440 \text{ gr/día}$$
$$Sb = 5.2 \times 10^4 \times 0.81 = 42,120 \text{ gr/día}$$
$$Bi = 5.2 \times 10^4 \times 0.46 = 23,920 \text{ gr/día}$$

Para el Punto F :

$$A_{As} = 85,125 - 0.95 \times D \qquad A_{As} = O$$
$$D = 8.96 \times 10^4 \text{ lit/día}$$
$$A_{Sb} = 36,320 - C_{Sb} \times 8.96 \times 10^4 \qquad A_{Sb} = O$$
$$C_{Sb} = 0.405$$
$$A_{Bi} = 21,792 - C_{Bi} \times 8.96 \times 10^4 \qquad A_{Bi} = O$$
$$C_{Bi} = 0.2432$$

En un día se disolverá :

$$As : 89,600 \times 0.95 = 85,120$$
$$Sb : 89,600 \times 0.405 = 36,280$$
$$Bi : 21,792 \times 0.2432 = 21,790$$

Punto G :

$$A_{As} = 85,125 - 5.8 \times D$$
$$A_{Sb} = 36,320 - 0.24 \times D$$
$$A_{Bi} = 21,792 - 0.138 \times D$$

$$\frac{85,125 - 5.8 \times D}{74.92} = \frac{36,320 - 0.24 \times D}{121.75} + \frac{21,792 - 0.138 \times D}{208.98}$$

$$2.166 \times 10^9 - 14.757 \times 10^4 = 0.5686 \times 10^9 - 0.3575 \times 10^4 + 0.988 \times 10^9 - 0.1259 \times 10^4$$

$$0.609 \times 10^9 = 14.255 \; D$$
$$D = 4.275 \times 10^3$$

En un día se disolverá :

$$As = 4.275 \times 10^3 \times 5.8 = 24,795$$
$$Sb = 4.275 \times 10^3 \times 0.24 = 1026$$
$$Bi = 4.275 \times 10^3 \times 0.138 = 590$$