

T/660.2/873

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

1943



**“RECUPERACIÓN DE LA PLATA POR FUSIÓN OXIDANTE DEL
CONCENTRADO ARGENTÍFERO SILVER VALLEY EN UNA
MATRIZ DE METAL DE BISMUTO”**

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE INGENIERA QUIMICA

PRESENTADO POR:

JULIA AVELINA ORTEGA MEDRANO

ASESOR

ING° JULIO CESAR CALDERÓN CRUZ

CALLAO - 2003

La presente Tesis fue Sustentada ante el JURADO DE SUSTENTACION conformado por los siguientes Profesores Ordinarios :

ING° CARLOS ANCIETA DEXTRE	:	PRESIDENTE
ING° OSCAR CHAMPA HENRIQUEZ	:	SECRETARIO
ING° CALIXTO IPANAQUE MAZA	:	VOCAL
ING° JULIO CALDERON CRUZ	:	ASESOR

Según figura en el Folio N° 198 asentado en el Acta N° 183 del Libro de Actas de fecha TRECE DE ENERO DE 2004, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico en la modalidad de Titulación con Sustentación de Tesis, de acuerdo a lo normado por el Reglamento de Grados y Títulos aprobado por Resolución N° 047- 92-CU de fecha 18 de Junio de 1992.

**“Pensar muy alto,
sentir muy hondo y
trabajar muy duro”**

Agradecimientos:

A Dios,
Por permitirme superar las dificultades
Con dedicación y perseverancia
y poder lograr mis objetivos.

A mis padres: Raúl y Norma,
por el esfuerzo y sacrificio constante
que realizan para lograr que sea una verdadera profesional.

A mis hermanas,
por que; son el motivo
por el cual me esfuerzo cada día.

A Rubén,
por ser la persona que me acompaña,
me ayuda y apoya constantemente con amor.

A mis amigas,
por que, compartimos muchos momentos de alegría,
de estudio a lo largo de los años
y por ser las personas que me impulsan
a desarrollarme continuamente.

A mi alma mater,
por que, en su seno, mi mente
albergó conocimiento y mi corazón amor al prójimo.

A mis maestros,
por su ayuda , dedicación, y amistad,
que me brindaron en el transcurso de mi formación.

INDICE

	Pagina
I. INTRODUCCIÓN.	1
II. OBJETIVOS.	2
2.1. Objetivo General.	
2.2. Objetivos Específicos.	
III. RESUMEN.	3
IV. FUNDAMENTO TEORICO.	4
4.1 Fusión.	5
4.1.1 Tipos de fusión.	6
4.2 Mata.	7
4.2.1 Fisicoquímica de la fusión por mata.	9
4.2.2 Formación y constitución de la mata.	10
4.3 Escorias.	
4.3.1 Formación y constitución de la escoria.	12
4.3.2 Características físicas de las escorias.	13
4.4 Criterio de fundición: separar la mata de la escoria.	
4.5 Comportamiento de algunos metales durante la fundición.	
4.6 Planta de Residuos Anódicos.	15
4.6.1 Recepción de lodos.	
4.6.2 Reverberos de fusión.	16
4.6.3 Convertidoras.	17
4.6.4 Copelación.	20
4.6.5 Reverbero N° 3 – Reducción.	

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	23
5.1 Materiales, equipos y reactivos.	
5.2 Características del concentrado Silver Valley.	24
5.3 Características del metal de bismuto.	26
5.4 Procedimiento experimental.	27
5.5 Análisis químico de las muestras obtenidas de la fusión.	31
5.5.1 Determinación de Plata en el metal, la mata y escoria.	
5.5.2 Determinación de Cobre en el metal, la mata y escoria.	34
5.5.3 Determinación de Antimonio en el metal, la mata y escoria.	37
5.6 Balance de materia.	39
5.6.1 Ejemplo para calcular la Plata obtenida.	
5.6.2 Ejemplo para calcular el Cobre obtenido.	40
VI. EVALUACION DE RESULTADOS.	42
6.1. Efecto de la relación: Conc. Silver Valley / Metal Bi	
6.2 Efecto de la temperatura.	49
6.3. Efecto del dosaje de reactivos.	54
6.4. Pruebas de fusión con calcina Silver Valley.	57
VII. CONCLUSIONES.	60
VIII. RECOMENDACIONES.	61
IX. BIBLIOGRAFÍA.	62
APENDICE	
ANEXOS	

I. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo lo realice en el Complejo Metalúrgico **DOE RUN PERU**, en la División de Investigaciones Metalúrgicas donde efectué las pruebas para la recuperación de plata del concentrado Silver Valley. El complejo metalúrgico esta ubicado en la provincia de Yauli, Departamento de Junín a 175 Km. de Lima y 3750 m.s.n.m.; es accesible por la carretera central.

Dentro de los planes de crecimiento de la producción, uno de los principales objetivos de la Empresa **DOE RUN PERU** es el incremento de la producción de plata mediante el procesamiento de concentrados ricos en plata con alto contenido de impurezas, como es el caso específico del **Concentrado Cu / Ag Silver Valley**, procedente de los Estados Unidos.

Dicho concentrado presenta como mineral predominante a la tetrahedrita (freibergita) rico en antimonio; portador de plata, que se encuentra reemplazando al cobre en su estructura, lo cual hace que sea altamente refractario a la tostación; motivo por el cual se están evaluando otras alternativas de tratamiento que nos permita recuperar la plata y separar el antimonio.

El tratamiento no convencional propuesto comprende la fusión oxidante del concentrado en la matriz de metal de Bismuto crudo que se produce en la planta de Residuos Anódicos, con el objetivo de romper los enlaces de la tetrahedrita durante la fusión, para recuperar la plata en la fase metálica, el cobre en la mata y desplazar el antimonio a la escoria, utilizando pirita y oxidantes fuertes como: NaNO_3 , Na_2CO_3 . El beneficio principal es el de minimizar el tiempo de procesamiento lo que involucra una disminución en los costos de tratamiento.

II. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

- Recuperar la plata del concentrado Silver Valley en la matriz de metal de Bismuto por medio de fusión oxidante, en la planta de Residuos Anódicos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Recuperar el cobre como sulfuro en la mata y posteriormente tratarlo en un circuito de cobre para su recuperación posterior.
- Obtener una escoria rica en antimonio, que sería tratada en la etapa de reducción total en la planta de Antimonio.
- Reducir el tiempo del proceso de recuperación de la plata.
- Evaluar las variables de operación planteadas en el tratamiento de la fusión oxidación.

III. RESUMEN

Esta investigación tiene por finalidad evaluar una nueva alternativa para el procesamiento del concentrado Silver Valley en la planta de Residuos Anódicos, específicamente en el horno de Reverbero N°3 de reducción, de donde se obtiene el metal de Bismuto crudo.

Se utilizaron como reactivos: el NaNO_3 y Na_2CO_3 , los cuales son oxidantes fuertes y generan el medio necesario para que se rompan los enlaces de la tetrahedrita refractaria.

Las pruebas de fusión oxidante del concentrado fueron realizadas empleando una matriz del metal de bismuto, la mejor relación en pesos obtenida fue de 1/5, esta relación implica bajos niveles de tratamiento de concentrado (máximo 60 tn/mes), pero se acortaría el tiempo de procesamiento para recuperar la plata por este circuito y a la vez aprovechar el proceso actual de producción de bismuto en la planta de Residuos Anódicos, para incrementar la producción de plata en 1,5 tn/mes como máximo.

La adición de pirita necesario para recuperar cobre en la mata debe de ser 1-2 % por lo que un incremento de azufre en la alimentación distribuye la plata en la mata.

La temperatura de fusión fue de 950°C y el consumo de reactivos fue de 7,6% de NaNO_3 y 7,3% de Na_2CO_3 de la alimentación. Con los cuales se alcanzó una buena distribución de valores: 94% de plata en el metal y 72,1% de cobre en la mata.

IV. FUNDAMENTO TEÓRICO

Los procesos de extracción de metales han sido desarrollados para recuperar y producir metales de alta pureza a partir de sus minerales y concentrados. La mayoría de los elementos metálicos se encuentran en la naturaleza en forma de compuestos, presentándose comúnmente como mezclas complejas de sulfuros, óxidos, carbonatos, silicatos, etc.

Es ocasional encontrar un mineral prácticamente puro, de alta ley que no requiera de pre-tratamiento en gran magnitud, pero en su gran mayoría los minerales son de baja ley y tienen que concentrarse por métodos de beneficio para separarlos y liberarlos de su roca matriz antes de los pasos de extracción. El proceso de extracción de sus elementos valiosos para producir metales puede ser realizado por tratamientos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos.

La **pirometalúrgia** incluye operaciones en los que se aplican tratamientos en hornos a temperaturas elevadas para separar los valores metálicos presentes en el concentrado. Es común, que el compuesto metalífero no esté en una forma de la que pueda separarse el metal ni fácil ni económicamente por un proceso simple siendo necesario convertirlo mediante un tratamiento químico preliminar en una forma en la que pueda procesarse con mayor facilidad, es con esta finalidad que los sulfuros se convierten en óxidos, sulfatos y cloruros, los óxidos se convierten en sulfatos, cloruros y los carbonatos se conviertan en óxidos.

Los procesos pirometalúrgicos son los métodos mas antiguos y de aplicación más frecuente de extracción y purificación de metales. La tostación es el primer proceso, se emplea para cambiar los compuestos metálicos a formas de tratamiento más fácil por las operaciones que siguen, así como también remover impurezas volátiles en la corriente de gas.

4.1 FUSIÓN

Uno de los objetivos fundamentales de la fusión es llegar a obtener líquidos multifásicos para la separación de las impurezas y los metales, las fases que se obtienen en este proceso son diferentes a las que comúnmente se conocen en química a baja temperatura; en el esquema que se adjunta se presentan las fases características de la fundición, producidas después de efectuarse las reacciones químicas en los minerales a temperaturas altas; en la mayoría de los casos al final del proceso se producen dos fases líquidas: el metal crudo (que contiene el metal o los metales valiosos) y la escoria (la sustancia estéril) en otros procesos la fundición rinde más de dos fases líquidas: metal crudo, mata y escoria, dispuestos de acuerdo al decrecimiento de sus densidades.



La carga que se alimenta a un horno de fusión esta formada principalmente por sólidos, aunque también puede cargarse en ciertas operaciones algo de material fundido. La carga del horno debe fundirse para que sea posible la separación por gravedad de las capas de escoria y metal y también para facilitar la circulación y el contacto de los compuestos que reaccionan en el seno de la carga.

Los metales líquidos a altas temperaturas en su mayoría son solubles entre sí y también lo son con algunos elementos no metálicos; excepcional es el caso que presenten dos metales que sean insolubles a elevada temperatura. Como consecuencia el metal crudo producido en una

fundición a menudo contiene gran cantidad de impurezas metálicas en la solución, cuyos porcentajes dependen de la cantidad en que se encontraban en el mineral original, el metal crudo que sale de la fundición debe ser sometido posteriormente a una purificación.

4.1.1 TIPOS DE FUSIÓN:

Fusión Reductora, que produce un metal fundido impuro y una escoria fundida por la reacción de un óxido metálico con un agente reductor, este es el proceso de fundición en donde el metal en el mineral es reducido a un estado metálico por un agente reductor, usualmente se utiliza monóxido de carbono o carbón sólido en forma de coque. En la fusión por reducción, los valores metálicos de la carga y los compuestos que forman la escoria están presentes como óxidos. En el horno se provoca una condición reductora mediante la cual estos valores metálicos que puedan reducirse más fácilmente a metales que los óxidos de la ganga, se reducen a un metal impuro y dejan que en la ganga permanezcan los óxidos que forman parte de la escoria. Cualquier horno puede adaptarse a la fusión por reducción pero los más empleados son los de alto horno (blast furnace) y el horno eléctrico.

Fusión Oxidante, produce una mezcla fundida llamada mata y escoria, la mata por la combinación de los sulfuros líquidos de Cobre, Níquel, Hierro y Cobalto en una solución homogénea. Los metales preciosos presentes y las pequeñas cantidades de otros metales básicos se disuelven en la mata, la porción restante de la carga, consistente en óxido de hierro, ganga y fundente silíceo se combina para formar escoria. Los equipos usualmente usados son el convertidor Bessemer para acero y el horno de reverbero para la producción de mata de Cobre.

4.2 MATA

Las matas son disoluciones líquidas de sulfuros metálicos. Los constituyentes principales más comunes son el sulfuro de cobre, el de hierro y el de níquel, aunque puede haber presentes otros metales básicos y metales preciosos en cantidades sustanciales. La mata está compuesta por los productos metálicos principales en la fundición de los minerales de cobre y de sulfuro de cuproníquel y representan subproductos importantes y productos intermedios en los procesos de fundición y refinación de la metalurgia de los no ferrosos.

Las matas más simples que se pueden preparar en el laboratorio son disoluciones líquidas binarias de un metal en azufre, de ordinario la composición aproximada de un sulfuro simple, es Cu_2S , FeS , PbS , ZnS , etc.

Es importante notar que el Oro y la Plata se disuelven en las matas en donde son colectados y posteriormente recuperados como subproductos; sin embargo si en una fundición se obtiene metal líquido, mata y escoria, los metales preciosos se disolverán preferentemente en la fase metálica.

En la tabla 4.1 se dan valores típicos para varios sulfuros. Como indican estos datos, las temperaturas formadoras de matas quedan generalmente por debajo de las temperaturas formadoras de escorias, por lo que no se experimenta dificultad para hacer matas líquidas en procesos de fundición o refinación ordinarios. La excepción principal es que los materiales altos en Zn y S, bajo ciertas condiciones, forman adherencias relativamente infusibles y difíciles.

TABLA 4.1
PUNTOS DE FUSIÓN DE SULFUROS METÁLICOS

Compuesto	Mineral	Fórmula	Punto de fusión
			°C
Sulfuro de antimonio	Estibinita	Sb ₂ S ₃	546
Sulfuro de arsénico	Oropimente	As ₂ S ₃	300
Sulfuro de bismuto	Bismutinita	Bi ₂ S ₃	747
Sulfuro de cadmio	Grenoquita	CdS	1750
Sulfuro de cobre	Calcocita	Cu ₂ S	1131
Sulfuro de hierro	Pirrotita	FeS	1190
Sulfuro de plomo	Galena	PbS	1114
Sulfuro de potasio	—	K ₂ S	912
Sulfuro de plata	Argentita	Ag ₂ S	842
Sulfuro de zinc	Esfalerita	ZnS	1645

FUENTE: Reinhardt Schuhmann, Jr. – México 1988

Como a las temperaturas de fusión la mayoría de los sulfuros metálicos de base son solubles unos en otros, tienden a reunirse en una fase de mata simple de composición compleja si las proporciones de metal a azufre están en el rango correcto. Sin embargo, cuando se produce una fase de mata en presencia de otras fases, tales como metales líquidos, escorias, los metales diferentes se distribuyen de manera diferente entre las diversas fases líquidas y la distribución de un metal determinado dependerá de las condiciones químicas del sistema. Así siempre que se produce una mata, esta tiende a recoger el grueso del cobre si hay bastante azufre presente para formar Cu₂S.

En la fundición de cobre este metal se recoge en la mata, pero el hierro entra sólo hasta el grado en que se disponga de azufre después de satisfacer al cobre, yendo el resto a la escoria. Es de gran importancia práctica el hecho de que los metales preciosos Oro y Plata se disuelven

fácilmente en matas, por lo que estos metales valiosos se recogen y recuperan eficientemente en procesos de fundición que producen matas como principal producto metálico. Sin embargo cuando se hacen juntos la mata líquida y el metal líquido, las mayores porciones de los metales preciosos tienden a entrar en la fase metálica de preferencia y no a la mata.

4.2.1 FISICOQUÍMICA DE LA FUSIÓN POR MATA

Los constituyentes principales de una carga de fusión por mata son los sulfuros y óxidos de hierro y cobre. Estos determinan en gran parte la constitución química del sistema mata-escoria.

El objetivo principal de la fusión por mata es asegurar la conversión a sulfuro de todo el cobre presente en la carga. Esto se logra mediante la presencia de sulfuro de hierro (FeS) en la mata el cual tiende a convertir en sulfuro virtualmente todo el cobre oxidado por reacciones del tipo:



El cobre oxidado puede estar presente en varias formas en la carga, por ejemplo como CuO, CuSO₄, CuO.CuSO₄ o CuO.Fe₂O₃, estos compuestos reaccionan para formar Cu₂S durante la fusión.

En resumen cualquiera que sea la forma del cobre en la carga, virtualmente todo va a formar Cu₂S. El CuS y FeS₂ son inestables a las temperaturas de fusión debido a sus presiones altas de azufre (CuS: pS₂ = 100atm a 600°C; FeS₂: pS₂ = 5atm a 700°C). Estos se descomponen durante la fusión para formar a Cu₂S y FeS.

4.2.2 FORMACIÓN Y CONSTITUCIÓN DE LA MATA

Durante la fusión, la carga portadora de azufre forma una mata que contiene principalmente FeS y Cu₂S con pequeñas cantidades de otros sulfuros, por ejemplo: Ni₃S₂, PbS y ZnS, la mata además es un excelente disolvente para los metales preciosos (Au, Ag y metales del grupo del platino) y del 95 al 99% de estos entran a la mata junto con el As, Sb, Se y Te, la mata también contiene hasta 3% de oxígeno disuelto. En pocas palabras, se puede considerar que una mata líquida es una solución homogénea de Cu₂S y FeS

4.2.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LA MATA

Las propiedades más importantes de la mata son su alta densidad ($\cong 4.4 \text{ g/cm}^3$) y su viscosidad relativamente baja ($\cong 10 \text{ cP}$), lo cual nos indica que la mata se asentará bajo una capa de escoria ($\rho_{\text{escoria}} = 3 \text{ a } 3.7 \text{ g/cm}^3$) que fluirá más libremente, ($\mu_{\text{escoria}} = 500 \text{ a } 2000 \text{ cP}$).

Las mediciones de conductividad eléctrica han mostrado que las conductancias eléctricas específicas de la mata fundida (de 300 a 1000 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), son mucho más altas que de las sales iónicas fundidas (NaCl, 4 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) y de las escorias (0.5 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Esto indica que la mata es semiconductor y no conductora iónica y que está por consiguiente unida por enlaces covalentes. La mata es por tanto un líquido de baja viscosidad y alta conductividad

4.3 ESCORIAS

Las escorias son mezclas fundidas formadas por óxidos y silicatos metálicos que pueden contener boratos o fosfatos. Las escorias contienen también sulfuros, carburos o haluros. Las escorias se forman durante la fusión de las menas o durante la refinación de los metales brutos y generalmente contienen elementos que no se reducen durante el

proceso de reducción o elementos que se oxidan durante el proceso de refinación.

La función primaria de la escoria es que debe coleccionar la mayor cantidad de sustancias estériles y la vez arrastrar mecánicamente los metales valiosos para depositarlos en el piso del horno; debe ser producidas a un costo mínimo y con el menor volumen posible aprovechando las gangas que lleva el mineral las cuales mezclados con reactivos apropiados (fundentes), que den una escoria de esas condiciones y satisfactoria para cada proceso.

Los factores que deben tomarse en cuenta para la formación de las escorias son los siguientes:

Fusibilidad, las sustancias que individualmente se encuentran en el mineral (gangas) tienen altos puntos de fusión, por lo que económicamente es imposible su fusión por el excesivo consumo de combustible y el rápido deterioro de los hornos; por lo tanto se debe de provocar las reacciones propias de cada metal mediante reactivos. Los reactivos que se utilizan se llaman fundentes, así por ejemplo dos gangas muy comunes en los minerales son el CaO y el SiO_2 .

Peso específico, las escorias deben separarse en fase distinta a la de los metales valiosos, estas deben tener pesos específicos convenientes, para que puedan separarse rápidamente cuando se encuentren mezcladas; este factor no es de cuidado ya que en la mayoría de los casos de los silicatos y óxidos, tienen pesos específicos considerablemente mas bajos que los metales.

Viscosidad y fluidez, una escoria viscosa, aunque sea liviana y de conveniente punto de fusión demorará en separarse de las otras fases y encerrara globos metálicos que serán arrastrados mecánicamente en

suspensión, demorando la separación de las fases y perdiéndose porcentajes apreciables de los metales valiosos. Una evacuación debe ser fluida puesto que debe recorrer con la suficiente facilidad el interior del horno y por los conductos de evacuación.

Los componentes comunes de las escorias son: SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , etc.; una forma simple y aproximada es considerar a las escorias como una mezcla íntima molecular de dichos óxidos o bien como si fueran soluciones mutuas de aquellas a alta temperatura, aunque es evidente que existen sales de composición química definida. Los análisis químicos de las escorias convencionales se dan en porcentajes de óxidos.

4.3.1 FORMACIÓN Y CONSTITUCIÓN DE LA ESCORIA

Las escorias de fusión se forman a partir de los óxidos de la carga del horno y de los óxidos de hierro que se forman por oxidación durante la fusión. Las escorias de fundición contienen:

Fe (como FeO , Fe_3O_4).....	de 30 a 40%
SiO_2 (de los fundentes, de la escoria de convertidor reciclada o de ambos).....	de 35 a 40%
Al_2O_3	hasta 10%
CaO	hasta 10%

Las escorias deben ser:

- ❖ Inmiscibles con la fase de la mata.
- ❖ De baja solubilidad para el Cu_2S .
- ❖ Suficientemente fluidas para reducir el arrastre de mata y concentrado.

4.3.2 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DE LAS ESCORIAS

Las propiedades físicas principales de las escorias son su alta viscosidad, de 500 a 2000 cP, comparadas a la de la mata (10 cP) y del cobre líquido (3 cP). La presencia de Magnetita sólida en exceso aumenta aún más la viscosidad de la escoria.

Las escorias líquidas son iónicas, se componen de cationes (por ejemplo Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) y aniones (O^{2-} , SiO_4^{4-} y las cadenas grandes y anillos de silicatos).

Las escorias de fusión se clasifican en tres grupos: ácidas, básicas y neutras de acuerdo a su contenido de sílice. La estructura de las escorias básicas es simple y son más fluidas que las escorias ácidas que se componen por grandes iones complejos.

4.4 CRITERIO DE FUNDICIÓN: Separar la Mata de la Escoria

Los objetivos de la fundición de la mata son:

1. Concentrar todo el cobre de la carga en la fase mata.
2. Separar la mata de la escoria.

Dichos objetivos son mas fáciles de alcanzar si se logra que la escoria llegue cerca de su saturación con SiO_2

4.5 COMPORTAMIENTO DE ALGUNOS METALES DURANTE LA FUNDICIÓN

En tabla 4.2 se estima el comportamiento de los metales diferentes al cobre y al hierro. Esta tabla sirve solo como una guía. La distribución precisa de los elementos menores depende de las condiciones de fundición y el tipo de proceso. Los puntos más importantes son:

1. El Au, Ag, metales del grupo de platino, Co y Ni entran casi completamente a la mata. Estos metales se transportan a la operación de conversión y finalmente se recupera como subproductos durante la electro refinación de los ánodos de cobre.
2. Cantidades importantes de impurezas perjudiciales al cobre también entran a la mata; específicamente el Sb, As, Bi, Pb, Se y Te, algunas de estas impurezas se recuperan como subproductos durante las operaciones posteriores de conversión y refinación.

TABLA 4.2
DISTRIBUCIÓN ESTIMADA DE LOS ELEMENTOS DURANTE LA FUNDICIÓN DE MATAS.

Metal	Distribución		
	Mata	Escoria	Volatilizado
Metales alcalinos y metales alcalinotérreos, aluminio, titanio.		100	-
Au, Ag, metales del grupo del platino	99	1	-
Antimonio	30	55	15
Arsénico	35	55	10
Bismuto	10	10	80
Cadmio	60	10	30
Cobalto	95	5	-
Plomo	30	10	60
Níquel	98	2	-
Selenio	40	-	60
Telurio	40	-	60
Estaño	10	50	40
Zinc	40	50	10

FUENTE: (Ruddle, 1953; Yazawa y Azakami, 1969; Mackey y colaboradores, 1975).

4.6 PLANTA DE RESIDUOS ANÓDICOS

En la planta de Residuos Anódicos se tratan los lodos de cobre y plomo procedentes de la Refinería de Huaymanta, se funden conjuntamente y del producto fundido se separa en diferentes etapas el arsénico, antimonio, plomo, bismuto, cobre, selenio y telurio por oxidación diferencial hasta llegar a la etapa de copelación a un producto alto en plata denominado "Metal Doré" de donde finalmente se separa la plata y oro como productos refinados. Los productos oxidados de bismuto se reducen a metal, del que se obtiene el bismuto refinado. De los productos oxidados de antimonio y arsénico se separa y produce el antimonio crudo. Finalmente de los productos intermedios generados durante la etapa de copelación se separa y producen el selenio y telurio de grado comercial.

4.6.1 RECEPCIÓN DE LODOS

Lodos de cobre, tienen una humedad promedio de 21,5% diariamente se reciben 3,8 tn. el contenido de plata puede variar entre 22,5% a 33,5% y con un promedio de 0,115% de oro.

Lodos de plomo, tiene una humedad promedio de 27,7% diariamente se reciben 16,8 tn. su contenido de plata puede variar entre 10% y 13% y con un contenido de oro de 0,011%.

Estos lodos generalmente no requieren ser secados, se cargan directamente o mezclados al reverbero de fusión. También ingresan recirculantes que son materiales generados en procesos intermedios y que se mezclan con los lodos para ser reprocesado; como el Oxiclورو de Bismuto residuo de lixiviación de Se y Te, polvo de baghouse N^o3, lodo del ballon flue y recirculantes de la Refinería de Plata. A excepción del polvo de baghouse todos estos materiales requieren ser secados

antes de ser mezclados con los lodos de cobre y plomo para ser fundidos.

4.6.2 REVERBEROS DE FUSIÓN

El proceso de fusión se realiza normalmente en el reverbero N^o1 cuya capacidad es de 15 tn., sus dimensiones son: 22'x 8'x 5'9", la solera es de ladrillo Cromex-BG, las paredes laterales de ladrillo Repsa y el techo de ladrillos Alusite; este reverbero esta provisto de dos quemadores: Hauck N^o783, usa petróleo Bunker y aire enriquecido con oxígeno, la temperatura es de 900^o a 1000^oC el tiempo de fusión por batch (16 tn) es de 6 a 7 horas, el metal líquido es transportado en tazas de fierro mediante una grúa a las convertidoras para su oxidación. Como stand by se tiene el reverbero N^o2, para fusión como para reducción semejante al reverbero N^o1 con una capacidad de 12 tn.

Durante la fusión una pequeña parte del material se oxida principalmente arsénico y antimonio debido a sus calores de formación por la atmósfera oxidante del proceso formando junto con los óxidos de calcio y silicio presentes una pequeña cantidad de escoria que es transferida junto con la mata a las convertidoras.

Según la tabla 4.3, el punto de fusión de los principales componentes de la materia prima esta dentro del rango de temperatura de operación del reverbero de fusión 900^oC a 1000^oC excepto el cobre y plata, los que se disuelven en el baño metálico del mismo, el bajo punto de fusión del plomo y del bismuto indica que son los que contribuyen a un rápida fusión del material.

Debido a la temperatura del proceso (900^o -1000^oC) son eliminados parte de los componentes más volátiles como el As, Sb, Pb y Bi, con el flujo de gases de combustión arrastran a las partículas mas finas del material formando un flujo de gases y polvo que salen del reverbero a una temperatura de 600^o a 700^oC y son enfriados en el "balloon flue"

con sprays de agua hasta 200⁰ a 250⁰C y luego acondicionados con gas SO₃ ; antes de ingresar al cottrell.

TABLA 4.3

TEMPERATURA DE FUSIÓN (°C)									
Sb	As	Bi	Zn	Cu	Au	Ag	Pb	Se	Te
630	830	271	419	1083	1063	961	327	220	451

FUENTE: Planta de Residuos Anódicos – 1998

El gas SO₃ es generado por descomposición térmica de H₂SO₄ a una temperatura de 450⁰ – 500⁰C en una torre de gasificación según la siguiente ecuación:



El calor para la reacción es suministrado por la combustión de petróleo bunker empleando quemador Hauck N^o780 con aire enriquecido. El cottrell recupera el 86% del polvo que ingresa mediante la generación de un campo electrostático de una corriente de 60 000 voltios.

El polvo recuperado en el cottrell mezclado con el polvo recuperado en el baghouse durante la fase de oxidación del antimonio se denomina polvo mixto y es la materia prima para la producción de antimonio crudo en la planta de antimonio.

4.6.3 CONVERTIDORAS

Tiene por objetivo ir eliminando en forma selectiva las impurezas que acompañan a la plata, la cual se irá concentrando en el baño metálico hasta alcanzar un 45% a 55% de plata.

El proceso se lleva a cabo en 4 convertidoras tipo Pierce Smith de 12 tn. de capacidad, 13' 8" de largo y 5'6" de diámetro con 5 soplos para la inyección de aire enriquecido con una presión de 30 a 40 psi en unos de sus extremos lleva un quemador Hauck N^o783 para petróleo bunker y aire enriquecido, las paredes son de ladrillo Cromex BG.

Las reacciones son exotérmicas, alcanzando el proceso una temperatura de 900^o a 1000^oC. La oxidación selectiva se realiza de acuerdo al siguiente orden: As, Sb, Pb, Bi, Cu, Ag y Au aprovechando los diferentes calores de formación de los óxidos a partir de sus elementos.

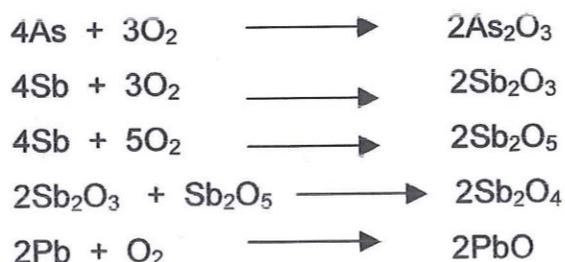
El proceso se realiza en dos etapas: Oxidación de Antimonio y Oxidación de Bismuto.

OXIDACION DE ANTIMONIO

En esta etapa se oxida el arsénico, antimonio y parte del plomo, una parte de estos óxidos salen de la convertidora con los gases del proceso que son recuperados en el baghouse N^o1 y 2 son mezclados con el polvo de cottrell formando el polvo mixto.

La otra parte de los óxidos forma una escoria denominada escoria de antimonio que es retirada de la convertidora en forma progresiva y se enfría en tazas, se chanca, se escoge y se envía la planta de preparación de plomo (camas de plomo).

Las reacciones principales son:



El final de la oxidación del antimonio se reconoce cuando, el color blanco característico de los humos de antimonio cambia a un color naranja, característico de la oxidación de bismuto; el metal también presenta un aspecto característico en cada fase; gris y liso durante la oxidación de antimonio y azulado y rugoso cuando oxida bismuto.

OXIDACIÓN DE BISMUTO

Se continua oxidando el plomo remanente y parte del cobre ayudando a la escorificación del bismuto.

La oxidación del bismuto se realiza para separarlo del baño metálico se realiza hasta alcanzar niveles de 45 a 55% de Ag y luego ser transferido a las copelas, las escorias que se van retirando progresivamente constituye la materia prima para la producción de bismuto, denominada escoria de bismuto de convertidores (ver tabla 4.4). El polvo que se genera en el proceso se recupera en el baghouse N°3 y cabe mezclarse con el polvo de la fase de oxidación de antimonio porque incrementa el contenido de bismuto en el polvo mixto.

Las reacciones principales son:

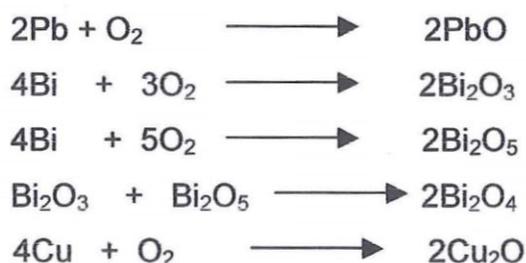


TABLA 4.4

PRODUCTOS – OXIDACIÓN DE Bi (%)									
Descripción	Cu	Ag	Au	Pb	Bi	Sb	Se	Te	As
Escoria de Bi	3.4	0.47	0.0001	17.4	42.5	2.3	0.15	0.3	0.3
Metal copela	5.5	50.1	0.1110	0.03	35.8	0.01	1.9	2.9	0.03

FUENTE: Planta de Residuos Anódicos - 1998

4.6.4 COPELACIÓN

En este proceso se continua oxidando las impurezas siempre por oxidación diferencial mediante soplos de aire dirigidos a la superficie del baño metálico que acompañan a la plata hasta obtener una plata doré con 98,5% de Ag y 0,025 de Au.

El metal de convertidoras se transfiere a los hornos de copelación de movimiento basculante.

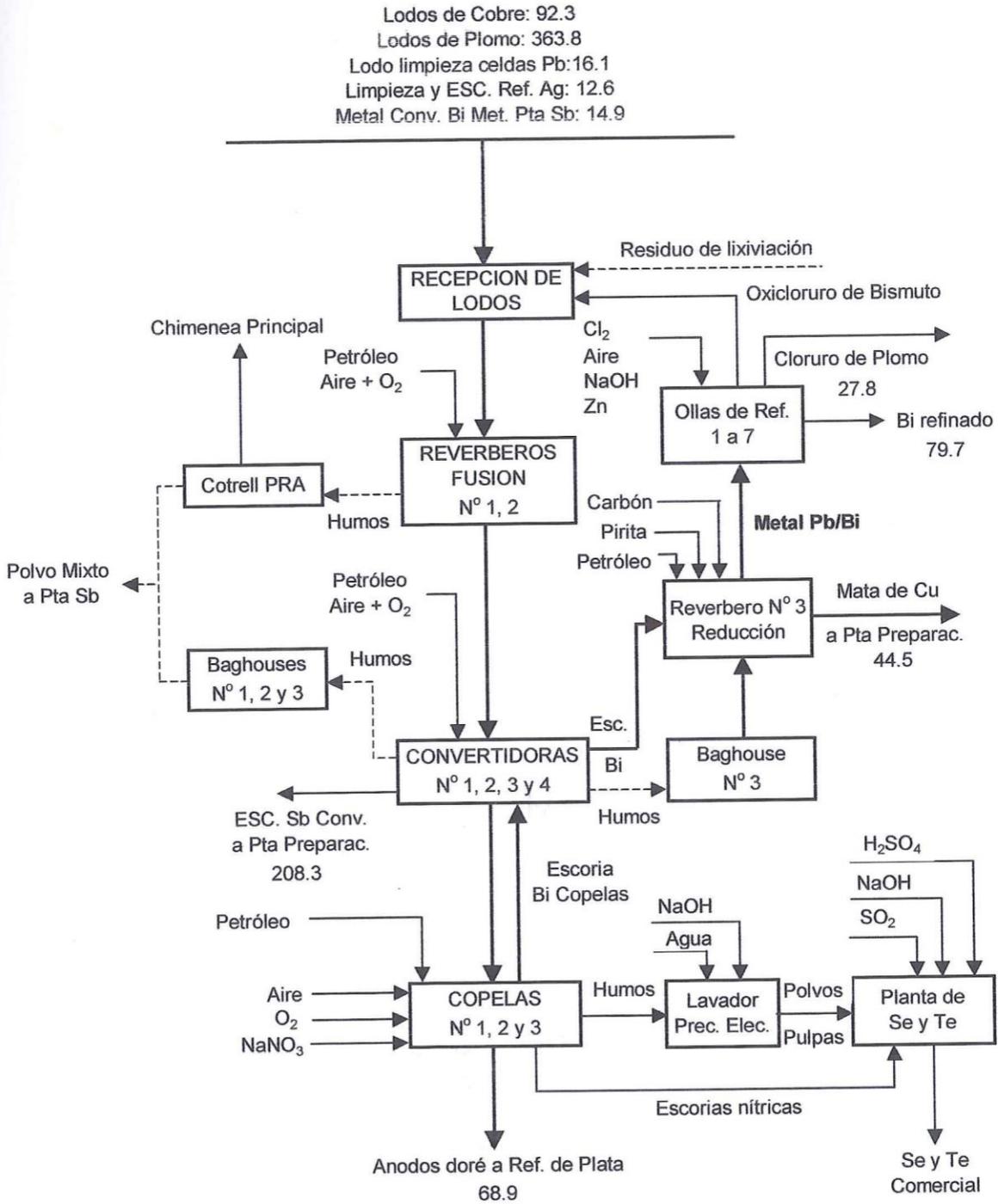
Se tienen 3 copelas equipados con quemadores Hauck N^o782, 4 soplos posteriores, con refractarios tipo Cromex BG de 10 tn. de capacidad cada una.

La temperatura de operación es de 1200^o a 1300^oC.

6.5 REBERVERO N^o 3 – REDUCCION

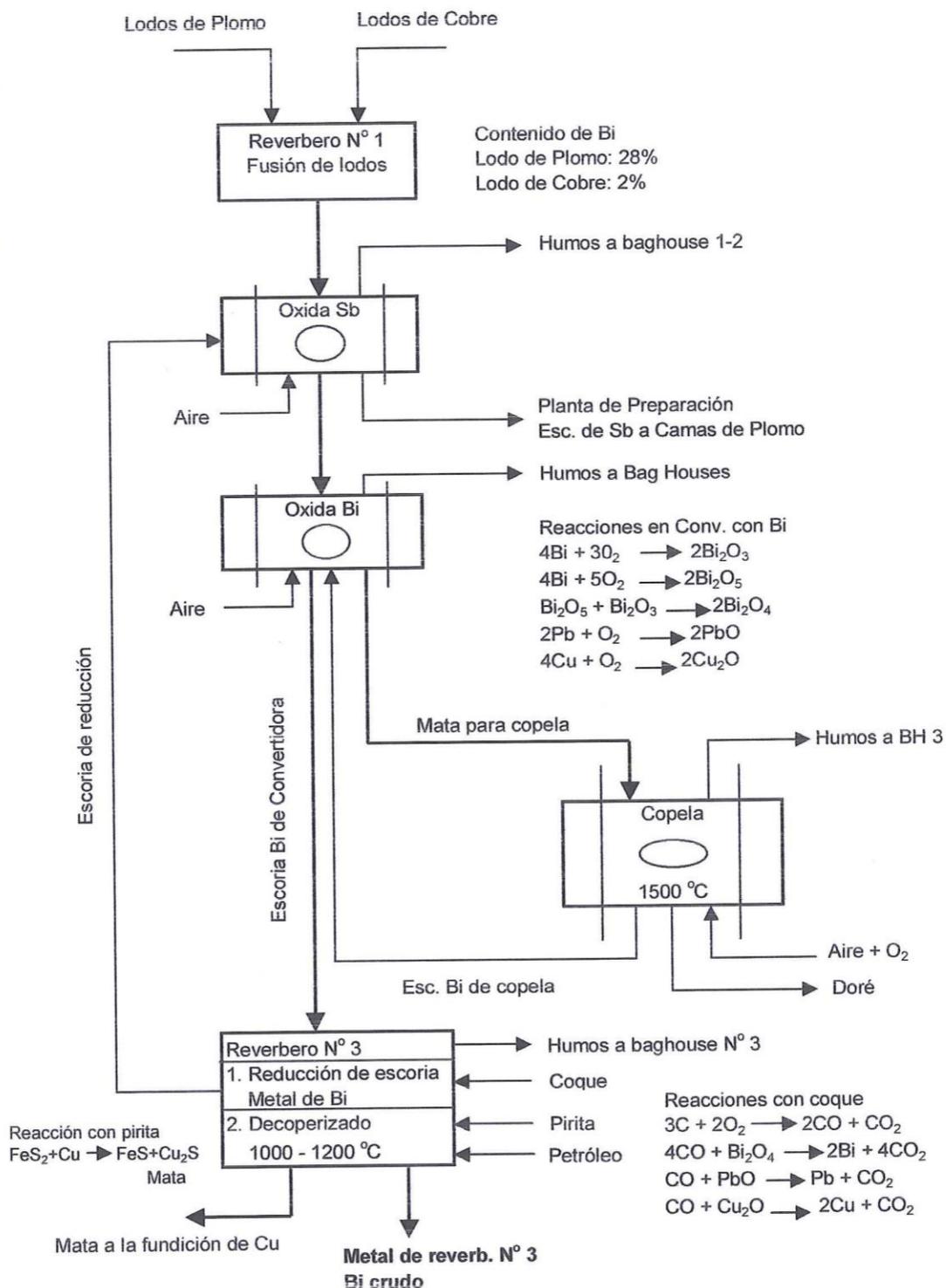
Las escorias de bismuto de convertidores y copelas se reducen a un metal crudo en hornos tipo reverbero, con agregado de antracita entre 1000^o - 1100^oC. Para separar en forma de mata, el cobre presente en el baño metálico y en el dross de retorno de la etapa de refinación, se hace uso de pirita; una vez formada la mata, el baño metálico se enfría a unos 750^o a 800^oC a fin de reducir su solubilidad en el baño metálico y descargar los productos del horno. La mata se envía al circuito de cobre y el bismuto crudo a las ollas de refinación.

FIGURA 4.5
DIAGRAMA DE FLUJO DE LA PLANTA DE RESIDUOS ANÓDICOS
 (toneladas secas / mes)



FUENTE: Planta de Residuos Anódicos - 1998

FIGURA 4.6
PROCESO DE PRODUCCIÓN DE BISMUTO REFINADO



FUENTE: Planta de Residuos Anódicos - 1998

V. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El proceso de fusión oxidante, es realizado con el fin de romper los enlaces de la tetrahedrita y liberar su contenido de plata del concentrado Silver Valley, en la matriz de metal de bismuto empleando los siguientes agentes oxidantes:

El Nitrato de Sodio, NaNO_3 que es un agente oxidante fuerte, se descompone en nitritos por el calor formando óxidos como:



Los nitritos por ignición oxidan a los metales ordinarios excepto de la plata que es reducido a metal.

El Carbonato de Sodio, Na_2CO_3 es un fundente conocido y forma una escoria sódica al reaccionar con el trióxido de antimonio (Sb_2O_3):



La pirita, FeS es un mineral que se agrega para incrementar el poder calorífico e incrementar los niveles de azufre necesarios para la formación de la mata: FeS , Cu_2S .

5.1 MATERIALES, EQUIPOS Y REACTIVOS

a) Equipo:

- Horno de Crisol a gas propano, que opera a una temperatura máxima de 1350°C .
- Termocupla, instalada a un registrador e indicador de temperaturas.

b) Materiales:

- Crisol refractario de arcilla tipo L, de capacidad 2.5 Kg.
- Concentrado Cu/Ag Silver Valley.
- Metal de Bismuto procedente de la planta de Residuos Anódicos.
- Pinzas
- Copela de acero fundido cuya capacidad es de 2Kg.

c) Reactivos:

- NaNO_3 , oxidante fuerte.
- Na_2CO_3 .

d) Aditivos:

- Pirita

e) Equipo de Seguridad:

- Lentes de seguridad.
- Mascara con filtros.
- Guantes de cuero y de asbesto.
- Careta de protección facial

5.2 CARACTERÍSTICAS DEL CONCENTRADO SILVER VALLEY

El concentrado Cu/Ag Silver Valley utilizado es un polimetálico muy complejo con alto contenido de plata e impurezas, la tabla 5.1 muestra su análisis químico:

TABLA 5.1
ANÁLISIS QUÍMICO DEL CONCENTRADO Cu/Ag SILVER VALLEY.

% Análisis Químico						
Cu	Sb	Ag	Bi	S	Fe	As
25,7	16,7	2,52	0,25	25,2	16,6	2

FUENTE: Datos propios

El análisis mineralógico indica la presencia de:

Minerales metálicos:

Tetrahedrita $Cu_{14}Sb_4S_{13}$, $Cu_{13}AgSb_4S_{13}$ (freibergita), 32%

Calcopirita $CuFeS_2$, 24%

Pirita FeS , 16%

Galena PbS , 3%

Arsenopirita < 1%

Los minerales no metálicos:

Los minerales de ganga son óxidos de hierro (23%), cuarzo (<1%), dolomita (<1%), los óxidos de hierro se presentan generalmente como fragmentos libres angulosos, de tamaños menores a 20 micrones; la sericita (<1%) se presenta como escasos fragmentos libres con tamaños menores a 150 micrones; la dolomita es rica en hierro constituyendo una ankerita, la misma que se presenta como escasos fragmentos angulosos libres de tamaños menores a 100 micrones; el cuarzo se presenta como escasos fragmentos libres de tamaños menores a 100 micrones, también puede encontrarse asociado con calcopirita y óxidos de hierro en motas.

El concentrado Silver Valley tiene como mineral predominante al cobre gris 32%, rico en antimonio con escaso a nada de arsénico y con impurezas de Ag, por lo que se ha dado la denominación de tetrahedrita (freibergita), presentándose generalmente en fragmentos libres con tamaños comprendidos entre 100 a 50 micrones; suelen presentar también crecimientos complejos de tetrahedrita-calcopirita, galena-tetrahedrita-calcopirita y de pirita- galena-tetrahedrita y estructuras simples de tetrahedrita con calcopirita, tetrahedrita-óxidos de hierro y menos frecuente de galena con tetrahedrita. La calcopirita se presenta generalmente libre, en fragmentos subangulosos, de tamaños menores a 200 micrones, también puede presentarse en crecimientos complejos y en estructura simple con tetrahedrita y/o galena. La pirita es poco

frecuente, como partículas sub angulosas libres de tamaños menores a 150 micrones, suele presentarse preferencialmente en asociaciones complejas con arsenopirita, tetrahedrita y galena. La galena se presenta como pequeños y escasos fragmentos libres, generalmente rellorando cavidades en pirita, tetrahedrita y menos frecuente en arsenopirita. La arsenopirita es muy escasa y generalmente se presenta como inclusiones dentro de asociación pirita-tetrahedrita.

Los minerales de mena importantes constituyen la calcopirita como mena de cobre y de los cobre grises como menas de cobre y plata.

El cobre gris constituye el mineral portador de plata, en el cual la plata se encuentra reemplazando al cobre en su estructura, cabe a demás resaltar que no todos los fragmentos de este mineral, presentan el mismo contenido de plata, el porcentaje de plata varía en cada fragmento.

5.3 CARACTERÍSTICAS DEL METAL DE BI

La matriz del bismuto crudo utilizado en estas pruebas es obtenido del reverbero de reducción N^o3 de la planta de residuos anódicos, el análisis químico del metal de bismuto utilizado se muestra en la tabla 5.2.

TABLA 5.2
ANÁLISIS QUÍMICO DE LA MATRIZ DEL METAL DE BI.

% Análisis Químico							
Cu	Sb	Ag	As	S	Bi	Pb	Fe
0,38	5,05	5,61	0,29	0,1	75,3	8,9	0,01

FUENTE: Datos propios

Durante el proceso de fusión, se rompe la estructura de la tetrahedrita liberando la plata, las fases formadas se separan por diferencia de densidades, la plata se distribuye predominantemente en la fase metálica.

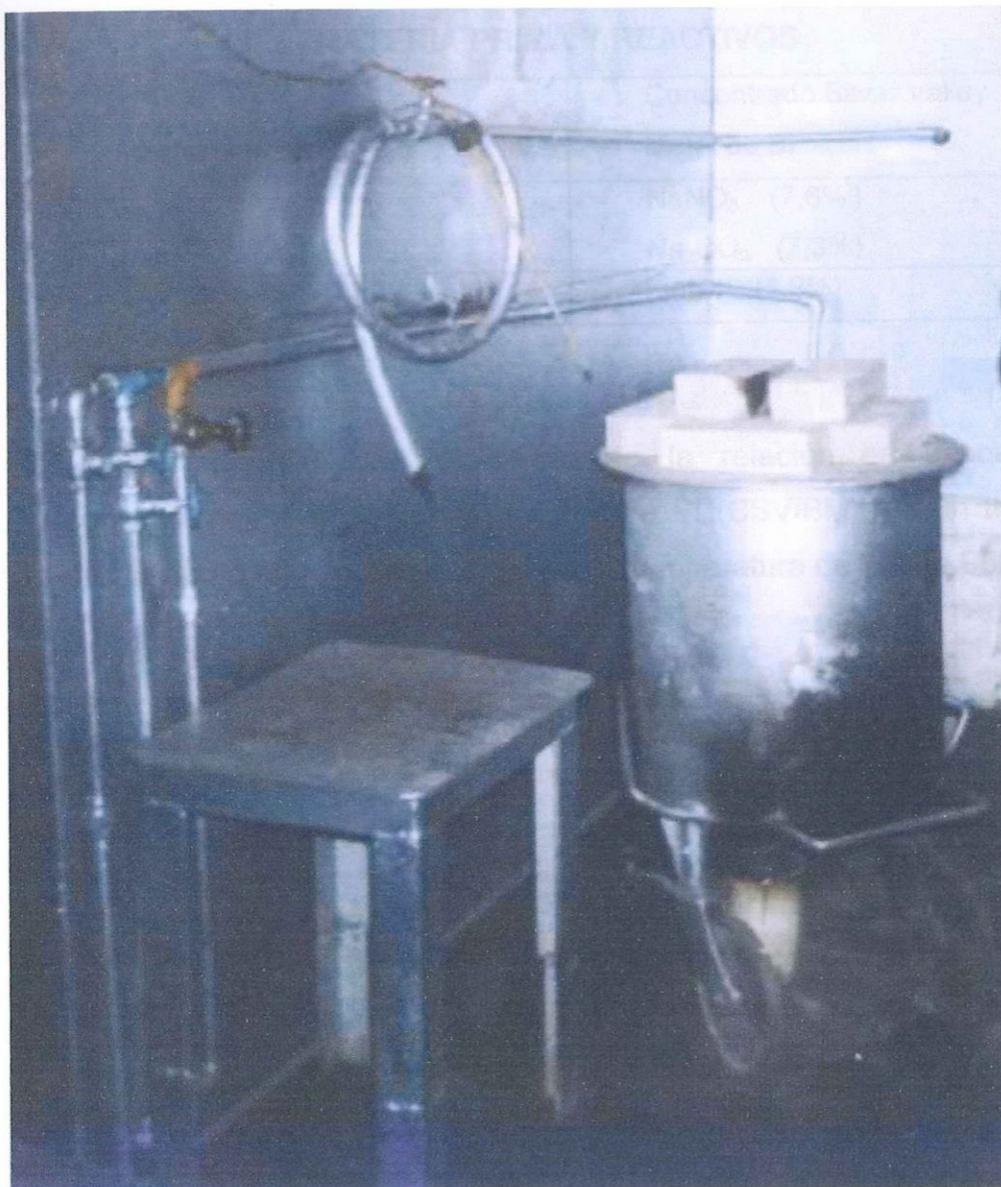
5.4 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las pruebas que realice fue en el Laboratorio de Metalurgia Extractiva en la sección de pirometalurgia de la división de investigaciones metalúrgicas de DOE RUN, para el desarrollo de las pruebas fue necesario contar con un horno de gas propano, así también utilice un crisol refractario de arcilla tipo L importado de 2,5Kg de capacidad, este horno opera a una temperatura máxima de 1300⁰C. El cual puede ser apreciado en la Fig. 5.3

Las pruebas de fusión realizados con el concentrado Silver Valley y el Metal de Bi, fue con la finalidad de encontrar la mejor relación en peso de estos elementos, el mejor tiempo, la mejor temperatura de fusión y la dosificación de reactivos a utilizar.

FIGURA 5.3

DESCRIPCIÓN DEL HORNO DE CRISOL A GAS PROPANO UTILIZADO EN LAS PRUEBAS DE FUSIÓN OXIDANTE CON EL CONCENTRADO SILVER VALLEY EN UNA MATRIZ DEL METAL DE BISMUTO



En las tablas siguientes se presentan las condiciones de operación, la materia prima empleada y la secuencia de las pruebas que realicé.

TABLA 5.4
CONDICIONES DE OPERACIÓN

Temperatura de fusión(°C)	700° - 1150°
Tiempo de fusión (min.)	60

FUENTE. Datos propios

TABLA 5.4.1
MATERIA PRIMA Y REACTIVOS

Materia prima	- Concentrado Silver Valley - Metal de Bi
Reactivos	- NaNO ₃ (7,6%) - Na ₂ CO ₃ (7,3%)
Aditivo	Pirita (1.9%)

FUENTE. Datos propios

1. Pruebas para evaluar el efecto de la relación en pesos del concentrado Silver Valley y el metal de Bi (CSV/BM), en un tiempo promedio de 90 minutos y un rango de temperatura de 700⁰ a 950⁰C.

TABLA 5.5

Pruebas	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6	P-7
Rel.(CSV/BM)	3/100	1/5	1/3	1/1	2/1	3/1	5/1

FUENTE. Datos propios

2. Con la mejor relación obtenida de CSV/BM que es 1/5; se evaluó el efecto de la temperatura en un tiempo de operación de 60 minutos.

TABLA 5.6

Prueba	PT-1	PT-2	PT-3	PT-4
Temperatura	700°- 950°C	700°-1050°C	800°- 1150°C	800°- 1250°C

FUENTE. Datos propios

3. El tiempo de fusión fue evaluado en función a la temperatura de fusión.
4. Pruebas para evaluar el efecto de los reactivos: NaNO_3 , Na_2CO_3 , mezclados con la pirita.

TABLA 5.7

Prueba	PRvo-1	PRvo-2	PRvo-3	PRvo-4
Reactivo	Con exceso de pirita	Sin Pirita	Sin NaNO_3	Sin Na_2CO_3

FUENTE. Datos propios

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Se abren las válvulas de aire y propano y se prende el horno.
2. Se coloca el crisol en el interior del horno y se espera que la temperatura alcance los 800°C .
3. Se carga el crisol con el metal de bismuto.
4. Se prepara una mezcla de concentrado Silver Valley con el 50% de los reactivos que son: NaNO_3 y Na_2CO_3 incluido pirita.
5. Cuando el crisol y el metal de bismuto alcanzan los 800°C se adiciona la mezcla preparada.
6. Una vez fundida la mezcla a una temperatura de 820 a 850°C se adiciona el resto de la mezcla.
7. La temperatura se incrementa debido a la reacción.
8. Toda la mezcla se funde a 940°C y en un tiempo aproximado de 60 minutos.
9. Se saca el crisol del horno cuidadosamente con la ayuda de una pinzas y se procede a vaciar rápidamente a la copela, previamente esta copela fue pasada internamente con ceniza de hueso para que el desmolde sea rápido.
10. Después de 2 horas se desmolda

11. Se separan las fases formadas: metal, mata y escoria, seguidamente se pesan.
12. Las muestras son llevadas a la sección de preparación de muestras.
13. Una vez pulverizada y homogenizada las muestras se rotulan y son enviadas al laboratorio químico.

5.5 ANÁLISIS QUÍMICO DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS EN LA FUSIÓN

Los análisis químicos (ver tabla 6.4) tienen como finalidad evaluar la distribución de los principales metales como son plata, cobre, antimonio en las diferentes fases formadas después de la fusión. También se evaluaron el contenido de plomo y bismuto en las muestras.

5.5.1 DETERMINACIÓN DE PLATA EN EL METAL, LA MATA Y ESCORIA

METAL Y MATA: Método Gravimétrico

Este método consiste en fundir al metal a 800°C obteniendo la plata total en forma metálica por medio de una copelación.

a) Equipos y Materiales:

- Balanza analítica con sensibilidad de 0.01 mg.
- Balanza analítica con sensibilidad de 0.1mg.
- Crisoles de arcilla con 200gr.
- Copelas N° 7
- Horno a gas
- Mufla eléctrica
- Lingotera
- Mesa compacta
- Pinzas

b) Reactivos

- Ácido nítrico QP
- Hidróxido de amonio concentrado
- Litargirio
- Carbonato de sodio
- Cloruro de plata
- Bórax

c) Procedimiento

- Pesar 7 gr. de mineral en crisol de arcilla de 200 gr.
- Adicionar 100 gr. de fundente.
- Adicionar 45 gr. de nitrato de potasio, mezclar.
- Agregar bórax 5gr. y fundir en el horno a gas por 30 minutos.
- Bajar y vaciar el contenido en la lingotera para recuperar el regulo de plomo ya formado y proceder a la copelación.
- Poner el regulo de plomo en las copelas por 30 minutos para eso debe estar en la mufla a 850°C , aproximadamente.
- Secar enfriar y pecar.

d) Cálculos

$$\text{Ag} = \text{gr.} / \text{Tc Ag} = \text{Peso del botón (gr.)} \times \text{F}$$

Donde:

F: factor

ESCORIA: Por Absorción Atómica

El método consiste en la digestión del mineral en medio ácido para poner la plata en solución.

a) Equipos y Materiales:

- Balanza analítica con sensibilidad de 0.1mg.
- Vasos pirex de 250 ml.
- Fiolas de 100 ml.
- Espectrofotómetro de absorción atómica.

b) Reactivos

- Ácido nítrico QP
- Ácido clorhídrico QP
- H₂O₂ Sol. 10% QP

c) Procedimiento

- Pesar 1 gr. de muestra en vaso de 250 ml.
- Adicionar 15 ml. de agua regia
- Agregar 3 ml. de peroxido de hidrógeno hasta sequedad
- Agregar 15 ml. de HCl concentrado
- Aforar en una fiola de 100 ml. con agua destilada

Lectura de Absorción Atómica: Slit: 0,7

Longitud de onda: 328,2

c) Cálculos

$$\% = \frac{L \times V \times Fd}{PM}$$

L: Lectura de la concentración ug/ml

V: Volumen de la solución en ml.

PM: peso de muestra en gr.

Fd: Volumen final de la muestra final en ml alícuota.

5.5.2 DETERMINACIÓN DE COBRE EN LA MATA, METAL Y ESCORIA

MATA: Método Gravimétrico

El método consiste en la titulación de yodo liberado con la solución de tiosulfato hasta que una gota haga virar de color azul a blanco amarillento.

a) Equipos y Materiales:

- Balanza analítica con sensibilidad de 0.1mg.
- Erlenmeyer de 500 ml.
- Probeta de 50 ml.
- Bureta de 25 ml.

b) Reactivos

- Agua regia
- Ácido sulfúrico concentrado QP
- Agua de bromo al 3%
- Acetato de sodio QP
- Solución de fluoruro de sodio 850 gr. / litro QP)
- Yoduro de potasio QP
- Solución de tiosulfato de sodio 8 20 gr. / lt. mas 10 ml. de alcohol amílico por litro)

c) Standardización de solución de tiosulfato de sodio

- Pesar 0,125 gr. de cobre electrolítico aproximadamente.
- Atacar con 10 ml. de ácido nítrico 1 : 1 y adicionar 30cc de agua destilada.
- En caliente agregar acetato de sodio (CH_3COONa) poco a poco para dar el pH exacto a la solución.
- Llevar a estado pastoso en plancha caliente

- En caliente agregar 25 ml. de solución de sodio, 2gr. de yoduro de potasio y 5 ml. de almidón.
- Titular con la solución de tiosulfato preparado.

$$F = \frac{\text{Gasto de tiosulfato (ml.)}}{\text{Peso de cobre electrolítico (gr.)}}$$

$$F = 0.00495$$

d) Procedimiento

- Pesarse con exactitud 0,25 – 0,50 gr. de muestra (según el contenido de cobre de la muestra en erlenmeyer de 500 ml.)
- Atacar con 30 ml. de agua regia y 15 ml. de ácido sulfúrico.
- Sulfatar hasta humos blancos y que el volumen total sea 1 ml.
- Enfriar y agregar 200 ml. de agua destilada y 5 ml. de agua de bromo al 3%.
- Reducir el volumen a 100 ml. y en caliente agregar poco a poco acetato de sodio para dar el medio exacto a la solución enfriar.
- Adicionar 25 ml. de solución de fluoruro de sodio, agitar.
- Añadir 2 gr. de yoduro de potasio, 5 ml. de almidón y titular con la solución de tiosulfato de sodio, anotar gastos.

e) Cálculos

$$\%Cu = \frac{G \times F}{PM}$$

G: volumen de tiosulfato (ml)

F: factor de solución de tiosulfato

PM: peso de muestra en gr.

METAL Y ESCORIA: Por Absorción Atómica

El método consiste en la digestión del mineral en medio ácido para poner el cobre en solución.

a) Equipos y Materiales:

- Balanza analítica con sensibilidad de 0.1mg.
- Vasos pirex de 250 ml.
- Fiolas de 100 ml.
- Espectrofotómetro de absorción atómica.

b) Reactivos

- Ácido nítrico QP
- Ácido clorhídrico QP

c) Procedimiento

- Pesar 0,1 gr. de muestra en vaso de 250 ml.
- Adicionar 100 ml. de agua regia hasta sequedad.
- Agregar 10 ml. de ácido nítrico concentrado
- Aforar en una fiola de 100 ml. con agua destilada

Lectura de Absorción Atómica: Slit: 0,7

Longitud de onda: 324,8

d) Cálculos

$$\%Cu = \frac{L \times V \times Fd}{PM}$$

L: Lectura de la concentración ug/ml

V: Volumen de la solución en ml.

PM: peso de muestra en gr.

Fd: Volumen final de la muestra final en ml alícuota.

5.5.3 DETERMINACIÓN DE ANTIMONIO EN EL METAL, MATA Y ESCORIA

Por método combinado: Vía clásica – Absorción Atómica

El método consiste en usar el ataque inicial del método clásico y una vez disgregada y solubilizada la muestra, terminar el análisis mediante la lectura de las concentraciones de Sb, As, Zn en el espectrofotómetro de absorción atómica.

a) Equipos y Materiales:

- Balanza analítica con sensibilidad de 0.1mg.
- Vasos pirex de 250 ml.
- Fiolas de 500 ml. y 200ml.
- Papel filtro
- Mechero bunsen
- Espectrofotómetro de absorción atómica.

b) Reactivos

- Ácido nítrico QP
- Ácido clorhídrico QP
- Sulfato de amonio
- Bisulfato de potasio
- Ácido sulfúrico QP

c) Procedimiento

- Preparar una muestra a malla -100
- Pesar 0,20 gr. de muestra por duplicado en erlenmeyer de 500ml.
- Agregar una medida de sulfato de amonio (~3,0 gr.), una medida de bisulfato de potasio (~2,0 gr.), 15 ml. de ácido sulfúrico y 1/8 de papel de filtro que ayuda a la reducción de Sb^{+5} a Sb^{+3} .

- Atacar sobre plancha caliente hasta que la muestra tenga consistencia pastosa y color transparente.
- Esfumar sobre llama libre(azul) de un mechero bunsen hasta formación de copiosos humos blancos en el fondo del erlenmeyer evitando secar la muestra (consistencia pastosa).
- Enfriar y adicionar 100 ml. de agua destilada, 20ml. de ácido clorhídrico concentrado y llevar a plancha caliente, hervir hasta solubilidad total añadiendo gotas de ácido nítrico.
- Enfriar y llevar a fiola de 200 ml., añadir 2 gotas de ácido fluorhídrico y enrazar con agua bidestilada. Agitar para homogenización de la muestra.
- Realizar diluciones de acuerdo a los rangos de concentración con una matriz de ácido nítrico 0,1N.
- Llevar a quemar en el espectrofotómetro de absorción atómica, para obtener las lecturas de concentración de Sb, As, Zn respectivamente, empleando las condiciones de operación del equipo para cada elemento.

d) Cálculos

$$\%Sb = \frac{L \times V \times Fd}{PM}$$

L: Lectura de la concentración ug/ml

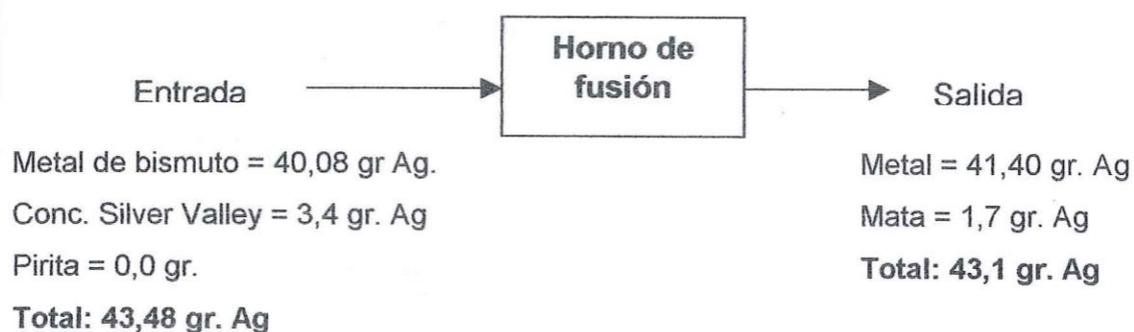
V: Volumen de la solución en ml.

PM: peso de muestra en gr.

Fd: Volumen final de la muestra final en ml alícuota.

5.6 BALANCE DE MATERIA

A continuación se presenta un ejemplo para calcular de los resultados obtenidos en las pruebas de fusión oxidante; los cálculos de balance de materia se realizaron para cada elemento en cada fase formada. Los resultados de las pruebas se pueden observar en los anexos.



5.6.1 Ejemplo para calcular la plata obtenida

Entrada de la materia prima al horno:

Metal de bismuto: 727,7 gr.

Concentrado Silver Valley: 145,5 gr.

Pirita: 20,0 gr.

a) Resultado de los análisis, contenido de plata:

Metal de bismuto: 5,61%

Concentrado Silver Valley: 2,30%

Pirita: 0,04%

Salida del horno:

En el metal: 6,66%

En la mata: 0,64%

b) Contenido metálico en plata:

Entrada al horno:

Metal de bismuto: $727,7 \times 0,0561 = 40,8$ gr.

Concentrado Silver Valley: $145,5 \times 0,023 = 3,4$ gr.

Pirita: 0,0 gr.

Total: 44,20 gr.

Salida del horno:

En el metal: $621,9 \times 0,0666 = 41,40$ gr.

En la mata: $266,7 \times 0,0064 = 1,7$ gr.

Total: 43,10 gr.

c) Porcentaje de distribución:

$$\% = \frac{\text{Peso de plata} \times 100}{\sum \text{pesos de plata}}$$

Entrada al horno:

Metal de bismuto: 92,4%

Concentrado Silver Valley: 7,6%

Pirita: 0,0%

Salida del horno:

En el metal: 96,1%

En la mata: 3,9%

d) Eficiencia

$$\% = \frac{\text{Salida de plata} \times 100}{\text{Entrada de plata}}$$

$$\% = 97,74$$

5.6.2 Ejemplo para calcular el cobre obtenido

Entrada de la materia prima al horno:

Metal de bismuto: 727,7 gr.

Concentrado Silver Valley: 145,5 gr.

Pirita: 20,0 gr.

a) Resultado de los análisis, contenido de cobre:

Metal de bismuto: 0,38%

Concentrado Silver Valley: 25,70%

Pirita: 0,08%

Salida del horno:

En el metal: 1,65%

En la mata: 10,72%

b) Contenido metálico de cobre:

Entrada al horno:

Metal de bismuto: $727,7 \times 0,038 = 2,8$ gr.

Concentrado Silver Valley: $145,5 \times 0,257 = 37,4$ gr.

Pirita: 0,0 gr.

Total: 40,20 gr.

Salida del horno:

En el metal: $621,9 \times 0,0165 = 10,3$ gr.

En la mata: $266,7 \times 0,1072 = 28,6$ gr.

Total: 38,90 gr.

c) Porcentaje de distribución

$$\% = \frac{\text{Peso de cobre} \times 100}{\sum \text{pesos de cobre}}$$

Entrada al horno:

Metal de bismuto: 6,9%

Concentrado Silver Valley: 93,1%

Pirita: 0,0%

Salida del horno:

En el metal: 26,5%

En la mata: 73,52%

d) Eficiencia

$$\% = \frac{\text{Salida de cobre} \times 100}{\text{Entrada de cobre}}$$

$$\% = 96,77$$

VI. EVALUACIÓN DE RESULTADOS

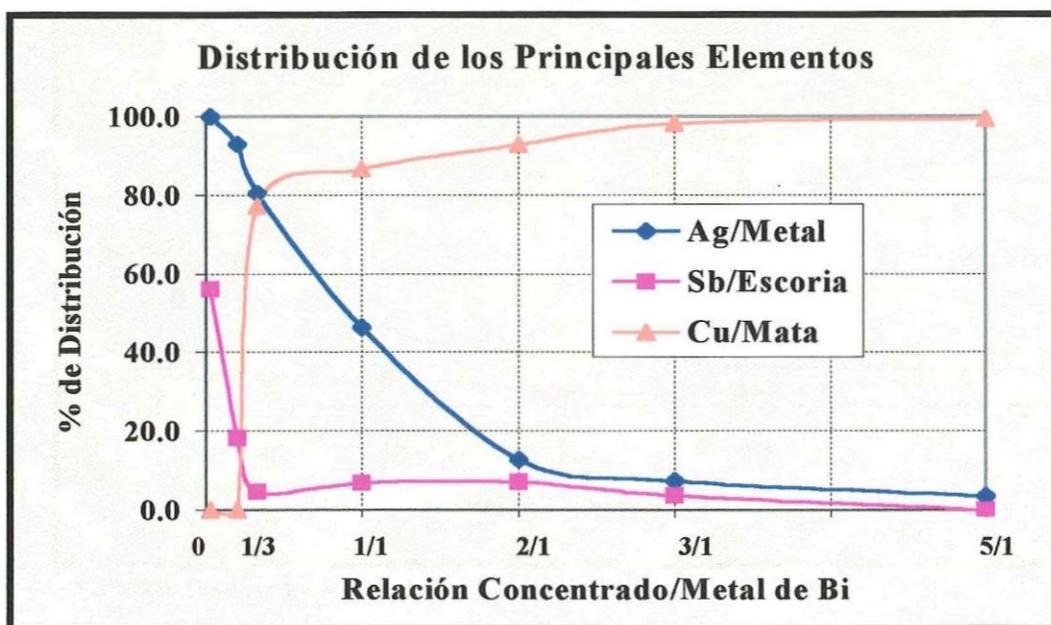
A continuación se describe los resultados obtenidos en % en peso y % de distribución de los principales elementos como Ag, Sb y Cu en las distintas fases formadas luego de la fusión, a partir de las cuales se han evaluado los efectos de la relación: Concentrado Silver Valley / Metal de Bi (CSV/BM), la temperatura y el dosaje de reactivos. En los apéndices se describen en detalle las principales pruebas.

6.1 EFECTO DE LA RELACIÓN DEL CONCENTRADO SILVER VALLEY / METAL DE BISMUTO

Los resultados de las pruebas se observa en las figuras 6.1, 6.2 y 6.3 y en la tabla 6.4. A continuación en la tabla 6.5 se hace una descripción detallada de los resultados obtenidos.

FIGURA 6.1

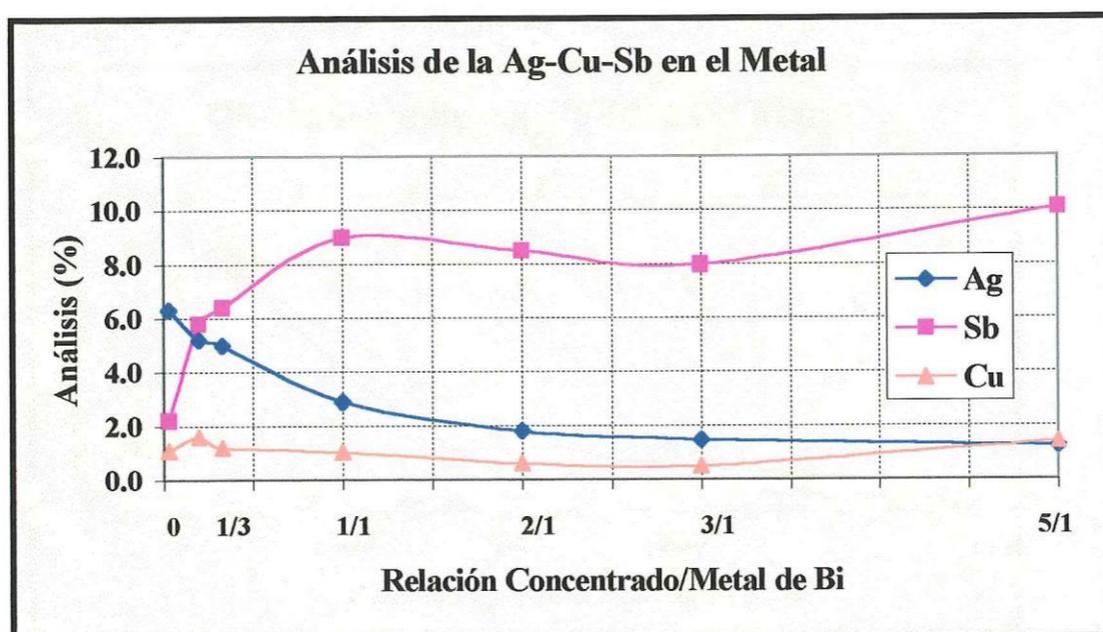
% DE DISTRIBUCIÓN DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS Ag-Cu-Sb
EN LAS FASES FORMADAS EN FUNCIÓN A LA RELACIÓN CSV/Bi



FUENTE: Datos propios

FIGURA 6.2

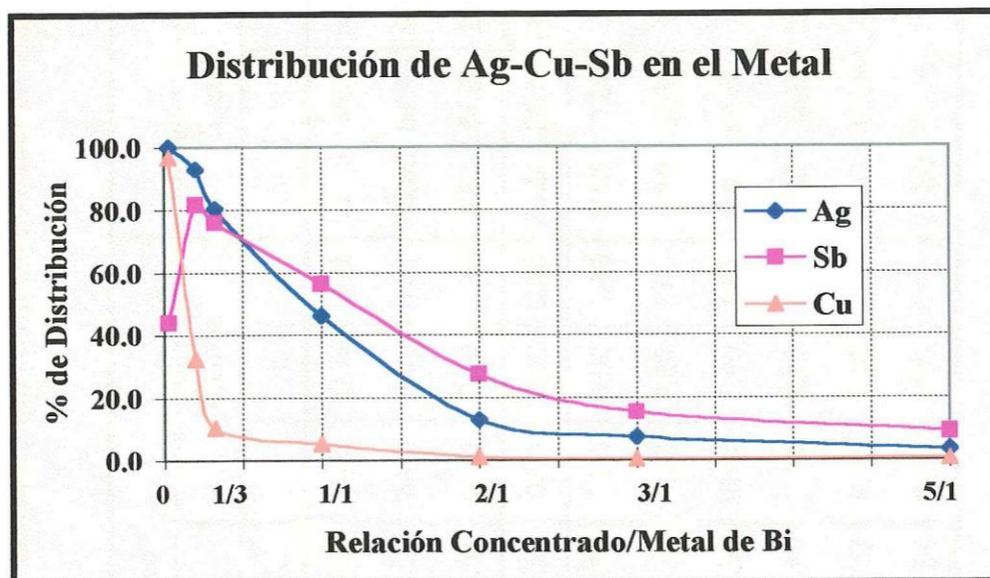
ANÁLISIS (%) DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS Ag-Cu-Sb EN EL METAL EN FUNCIÓN A LA RELACIÓN EN PESOS DE CSV/BI



FUENTE: Datos propios

FIGURA 6.3

% DE DISTRIBUCIÓN DE Ag-Cu-Sb EN EL METAL EN FUNCIÓN A LA RELACIÓN EN PESOS DE CSV/Bi.



FUENTE: Datos propios

Tabla 6.4: Resultados de las Pruebas Realizadas con el Concentrado Silver Valley en Función de la Relación en Peso CSV/BiM

Relación:	% de Análisis Químico												% de Distribución											
	Metal				Mata				Escoria				Metal				Mata				Escoria			
	Cu	Sb	Ag		Cu	Sb	Ag		Cu	Sb	Ag		Cu	Sb	Ag		Cu	Sb	Ag		Cu	Sb	Ag	
Conc.SV/BM.																								
R(3/100)	1.10	2.20	5.83	0.00	0.00	0.00	0.18	19.70	0.01	99.10	39.12	99.97	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.90	60.88	0.03		
R(1/10)	1.30	5.10	5.93	0.00	0.00	0.00	6.60	5.80	0.62	80.30	87.40	99.50	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	19.70	12.60	0.51		
R(1/1)	1.40	8.50	2.78	20.40	8.40	4.57	6.00	2.60	1.30	6.82	51.90	39.40	89.20	45.90	58.10	4.00	2.20	2.50						
R(1/5)	1.65	7.86	6.66	10.72	4.42	0.64	0.00	0.00	0.00	26.50	80.56	97.80	73.52	19.44	3.90	0.00	0.00	0.00						
R(5/1)	1.40	10.10	1.26	17.90	8.40	2.84	0.00	0.00	0.00	0.65	9.20	3.60	99.30	90.80	96.40	0.00	0.00	0.00						
R(3/1)	0.81	5.98	1.32	19.35	8.30	3.52	5.90	7.20	1.80	0.80	11.60	5.70	96.03	80.80	91.80	3.20	3.60	2.50						
R(2/1)	0.20	7.40	1.69	19.20	7.40	4.03	10.00	5.40	1.67	0.40	23.60	12.10	89.60	66.10	80.70	9.98	10.30	7.20						
R(2,5/1)	0.00	0.00	0.00	19.20	7.80	3.44	7.60	5.20	1.31	0.00	0.00	0.00	90.90	85.50	91.20	9.10	14.50	8.80						
R(3/1)	0.70	7.20	1.32	19.70	8.60	3.51	9.40	7.20	1.80	0.60	11.80	5.70	96.90	84.50	91.80	2.40	3.70	2.50						
R(1/3)	1.00	6.40	5.35	18.20	5.20	3.54	5.00	2.80	0.96	13.60	76.13	81.20	77.30	19.40	16.80	9.14	4.50	1.96						

TABLA 6.5

DESCRIPCIÓN DE LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS PARA LA EVALUACIÓN DE LA RELACIÓN CONC. SILVER VALLEY / METAL DE Bi.

Relación: CSV/BM	Descripción
3/100	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron solo dos fases: Metal / Escoria. - La distribución de la Ag en el metal fue de 99.97%, esto se debe a que la Ag tiene gran afinidad por el metal de Bi. - La distribución del Sb en la escoria (60,88%) y en el metal (39,13%). - La alta distribución de Cu en el metal (98%) se debe a que el azufre necesario para que se forme la mata no fue suficiente.
1/5	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron dos fases: Metal / Escoria. - El porcentaje de distribución de Ag en el metal fue de 96%, y 80% de Sb. - La distribución de Cu, As, S, Fe en la escoria estuvo en promedios de 80%. El peso de escoria obtenida fue menor con respecto al peso de metal, debido a que los principales elementos pasaron al metal.
1/3	<ul style="list-style-type: none"> - Con esta relación se obtuvieron 3 fases: Metal/Mata/Escoria. - La plata se distribuyó principalmente en el Metal (81%) pero también antimonio (76%), la distribución de este elemento en el metal es mayor que la obtenida en la prueba con relación de 1/5.
1/1	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron 3 fases: Metal/Mata/Escoria. - El porcentaje de distribución de la plata en el metal y en la mata fueron similares en 40% y 58% respectivamente. - El Sb se distribuyó mejor en el metal (52%) y en menor proporción en la mata (46%). - Elementos como Cu, Fe, Pb, S se distribuyeron principalmente en la mata (80%).
2/1	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron 3 fases: Metal/Mata/Escoria. - El producto de fusión obtenido no muestra disolución completa. - La distribución de Ag fue principalmente en la mata (83%). - El peso de mata obtenida fue elevada con respecto a la cantidad de metal y escoria obtenida.

3/1	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron 3 fases: Metal/Mata/Escoria. - El producto de fusión obtenido no muestra disolución completa. - El metal estuvo conformado por Bi (75%). - El peso obtenido de mata es mayor debido a que los elementos principales: como Cu, Ag y Sb que se distribuyeron en la mata (95%).
5/1	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron 2 fases: Metal/Mata. - El producto de fusión obtenido no muestra disolución completa. - La mejor distribución de Ag ,Cu, Sb fue en la mata ~ 95%. - Se obtuvo una mayor cantidad de mata.

FUENTE: Datos propios

De estos resultados se extraen los siguientes comentarios:

1. De acuerdo a los diagramas, las fases que se formaron fueron:
 - Metal/Escoria** obtenida con relaciones: $CSV/BM < 1/4$.
 - Metal/Mata/Escoria** obtenida con relaciones: $3/10 < CSV/BM < 3/1$.
 - Metal/Mata** obtenida con relaciones: $CSV/BM > 5/1$.

2. La distribución de la plata en el metal es buena para relaciones de $CSV/BM < 1/5$ se puede ver en la Fig. 6.1 pero esto implica tratar menor cantidad de concentrado Silver Valley .

3. Cuando la relación de $CSV/BM > 1/5$ con lo cual se trataría más concentrado, la Ag se distribuye en la mata debido a la mayor cantidad de azufre aportado por el concentrado empleado, manteniéndose casi constante los porcentajes de Cu, Sb y Ag en la mata.

4. No es conveniente utilizar excesivas cantidades de concentrado que implica relaciones concentrado Silver Valley/Metal de Bi $> 3/1$ debido a que durante la fusión no se funde el concentrado.

5. La adición del concentrado y reactivos se debe de hacer empleando agitación continua con el fin de homogenizar el baño fundido.

6.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Estas pruebas fueron realizadas empleando la mejor relación:

$$\frac{\text{Concentrado Silver Valley}}{\text{Metal de Bi}} = \frac{1}{5}$$

Se emplea las mismas condiciones operativas de las pruebas anteriores y se evalúan temperaturas de 950, 1050, 1150 y 1250°C. Los resultados de las pruebas se pueden apreciar en la tabla 6.6 y en las figuras 6.7, 6.8 y 6.9. La descripción de los resultados puede leerse en la tabla 6.10.

TABLA 6.6

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA DISTRIBUCIÓN METÁLICA EN LAS FASES FORMADAS.

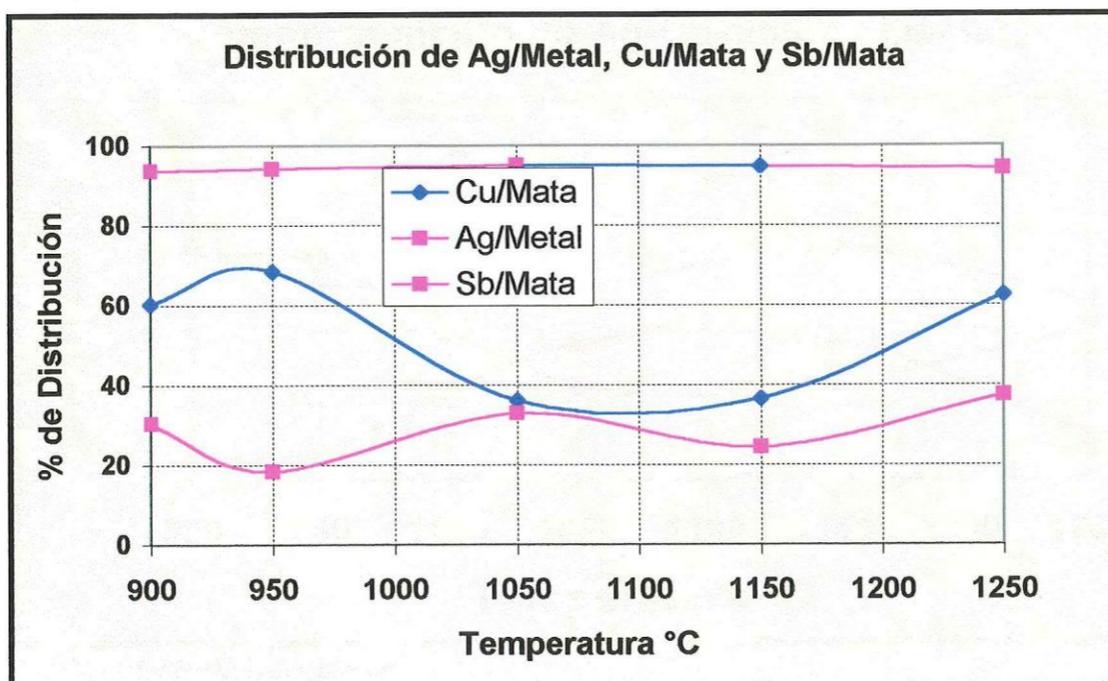
Temperatura °C	% de Análisis Químico						% de Distribución					
	Metal			Mata			Metal			Mata		
	Cu	Sb	Ag	Cu	Sb	Ag	Cu	Sb	Ag	Cu	Sb	Ag
^(*) 900	0.7	5.9	6.1	5.6	6.9	0.1	31.9	80	93.8	60.3	30.4	1.5
950	0,4	5,7	5,0	2,5	2,4	0,3	27,9	83,9	97,8	72,1	16,0	2,2
1050	3,6	2,5	5,1	8,0	7,3	0,9	63,8	66,9	95,1	36,2	33,0	4,8
1150	3,7	2,6	6,2	6,7	4,9	1,0	63,4	62,5	94,9	36,6	37,5	5,1
1250	1,2	4,0	4,7	6,0	3,9	0,9	37,5	75,5	94,2	62,5	24,5	5,8

FUENTE: Datos propios

^(*) A esta temperatura no se fundió completamente y las fases que se formaron no estuvieron bien definidas, por lo que los valores colocados son de referencia.

FIGURA 6.7

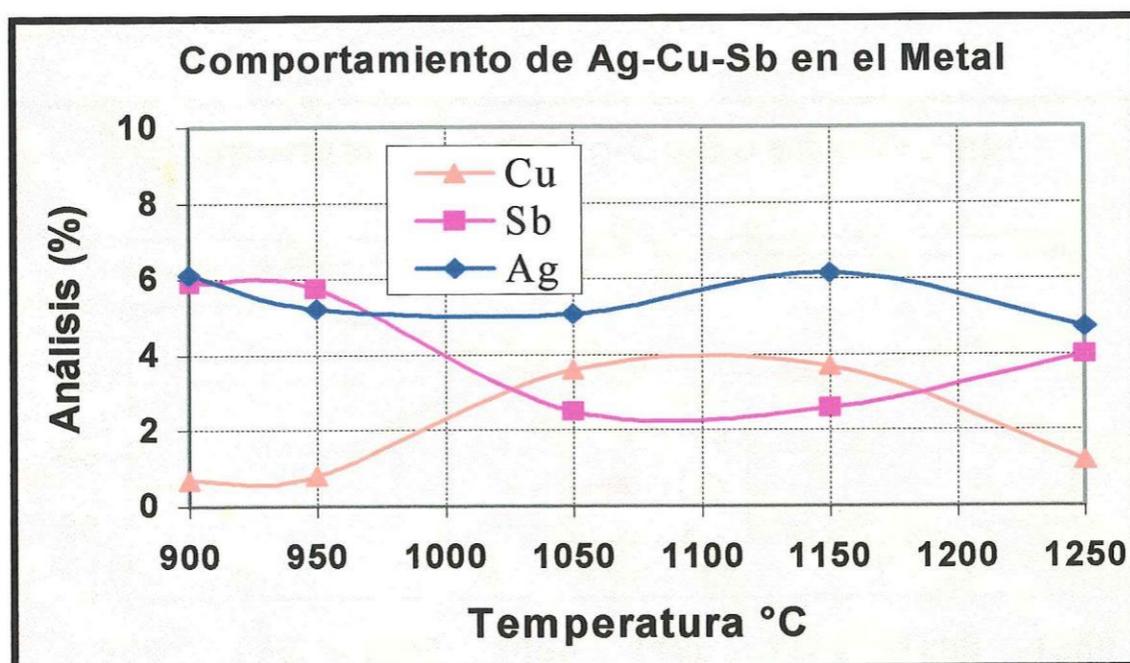
% DE DISTRIBUCIÓN DE LOS PRINCIPALES ELEMENTOS EN LAS FASES FORMADAS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA



FUENTE: Datos propios

FIGURA 6.8

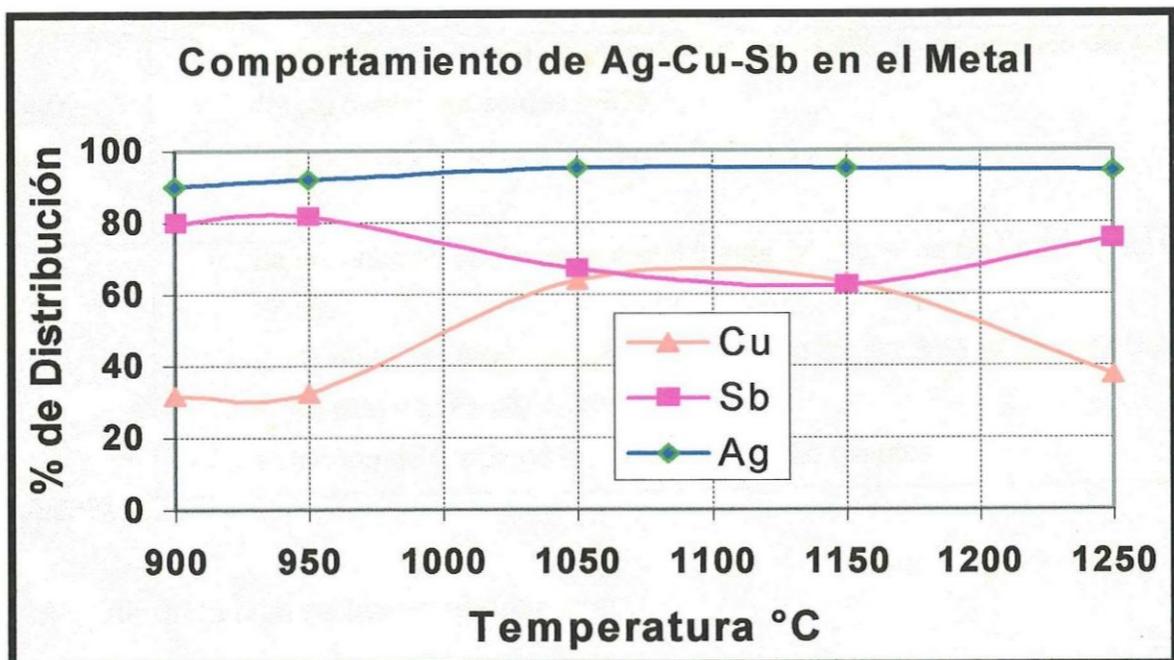
ANÁLISIS (%) DE Ag-Cu-Sb EN EL METAL EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA



FUENTE: Datos propios

FIGURA 6.9

% DE DISTRIBUCIÓN DE Ag-Cu-Sb EN EL METAL EN FUNCIÓN A LA TEMPERATURA.



FUENTE: Datos propios

TABLA 6.10

DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS REALIZADAS EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

Temperatura	Descripción
950°C	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron dos fases: Metal/Mata, en todas las pruebas. - Se obtuvo buen porcentaje de distribución de Ag en el metal (97.8%), el cobre en la mata (72.1%); pero 83.9% de Sb en el metal. - El tiempo de fusión fue de 45 minutos.
1050°C	<ul style="list-style-type: none"> - El % de distribución de Ag en el metal fue de 95%, pero también se distribuyó el Cu (64%) y el Sb (67%). - El tiempo de fusión de la mezcla fue de 29 minutos.
1150°C	<ul style="list-style-type: none"> - La distribución de Ag en el metal fue de 94.9%, la distribución del Sb y del Cu fueron parecidas (~63%). - El tiempo de fusión de la mezcla fue de 20 minutos
1250°C	<ul style="list-style-type: none"> - La distribución de Ag en el metal fue de 94.2%, el de Sb 75.5% y del Cu 37.5%. - En la mata se distribuyó principalmente el Cu (62.5%), el As (76.9%), el S (89.6%) y el Fe (97.6%). - El tiempo de fusión de la mezcla fue de 26 minutos.

FUENTE: Datos propios

A partir de lo cual se puede afirmar que:

1. Las fases formadas fueron Metal/Mata en todos los casos.
2. La distribución de la Ag en el metal entre 950 y 1250°C es prácticamente constante e igual a ~95% y la mas baja distribución de Sb en el metal fue de 62.5% respectivamente a la temperatura de 1150°C, esto se logro en un tiempo de fusión promedio de 30 minutos.
3. Entre las temperaturas de 1050° - 1150°C el % de distribución de Cu en el metal aumenta lo que equivale a decir que en la mata disminuye, lo

cual no es conveniente para el proceso, en cambio la distribución de Sb en el metal en este mismo intervalo de temperatura tiende a disminuir.

4. La mayor concentración de Cu en la mata se obtiene a la temperatura de 1050°C y a partir de 1150°C. (ver tabla 6.6).
5. Entre 1050° - 1150°C se obtiene una buena distribución de Sb en la mata (~35%).
6. A la temperatura de 1150°C se obtiene una mayor concentración de Ag en el metal (6.2%) y a temperaturas mayores disminuye considerablemente.
7. A temperaturas mayores de 1150°C se incrementa la distribución de cobre en la mata pero el antimonio disminuye, la plata se mantiene prácticamente constante.

6.3 EFECTO DEL DOSAJE DE REACTIVOS

Estas pruebas fueron realizadas a las siguientes condiciones de operación:

- T = 1150°C
- Relación: $\frac{\text{Concentrado Silver Valley}}{\text{Metal de Bi}} = \frac{1}{5}$

Los resultados se aprecian en la tabla 6.11 y en la figura 6.12 y su explicación en detalle en la tabla 6.13

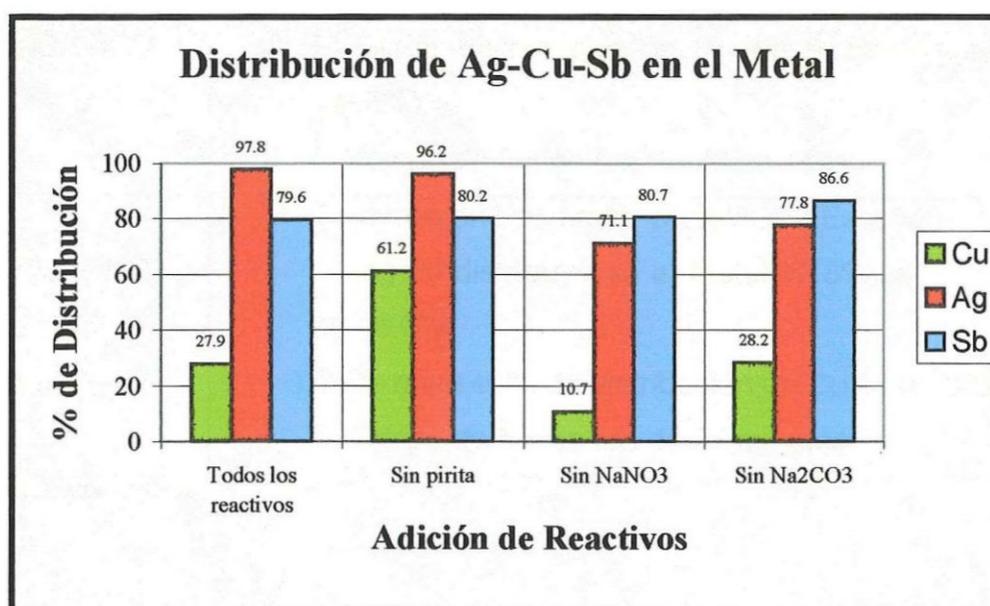
TABLA 6.11

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS REALIZADAS DE EVALUACIÓN DEL DOSAJE DE REACTIVOS

Adición de reactivos gr			% de Análisis Químico						% de Distribución					
			Metal			Mata			Metal			Mata		
Pirita	NaNO ₃	Na ₂ CO ₃	Cu	Ag	Sb	Cu	Ag	Sb	Cu	Ag	Sb	Cu	Ag	Sb
20	80	77	0,7	3,7	4,6	9,5	3,1	3,5	27,9	97,8	79,6	72,1	2,23	20,4
0	80	77	2,5	5,6	4,8	5,6	0,8	4,2	61,2	96,2	80,2	38,8	3,8	19,8
100	0	77	0,5	4,5	5,4	10,3	4,3	3,0	10,7	71,1	80,7	89,3	19,3	28,9
100	80	0	1,3	5,6	6,0	11,0	5,5	2,9	28,2	77,8	86,6	63,8	20,4	11,2

FUENTE: Datos propios

FIGURA 6.12

% DE DISTRIBUCIÓN DE LOS ELEMENTOS Cu-Ag-Sb EN EL METAL UTILIZANDO LOS DIFERENTES REACTIVOS


FUENTE: Datos propios

TABLA 6.13

DESCRIPCIÓN DE LAS PRUEBAS REALIZADAS EN FUNCIÓN A LA ADICIÓN DE REACTIVOS.

Dosis de reactivos (g)	Descripción
Pirita = 20 NaNO ₃ = 80 Na ₂ CO ₃ = 77	<ul style="list-style-type: none"> - Se obtuvieron tres fases: Metal/Mata/Escoria - En el metal el % de distribución de Sb fue de 79.6%. - El % de distribución de la Ag en el metal fue de 97.8%. - Se obtuvo una baja distribución de Cu en el metal 27.9%. - El tiempo de fusión fue de 29 minutos.
Pirita = 0 NaNO ₃ = 80 Na ₂ CO ₃ = 77	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron dos fases: Metal/Mata. - La distribución de la Ag en el metal fue buena (96.2%) pero también el Sb (80.2%) y el Cu (61.2%). - El tiempo de fusión fue de 13 minutos.
Pirita = 100 NaNO ₃ = 0 Na ₂ CO ₃ = 77	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron dos fases: Metal/Mata. - La Ag se distribuyó en el Metal 71.1% así también el Sb 80.7%. - El % de distribución de Cu en la mata fue buena (89.3%). - El tiempo de fusión fue de 20 minutos.
Pirita = 100 NaNO ₃ = 77 Na ₂ CO ₃ = 0	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron tres fases: Metal/Mata/Escoria. - La Ag se distribuyó en el Metal 77.8% al igual que el Sb 86.6%. - En la mata el % de distribución de Cu es de 63.8%. - El tiempo de fusión fue de 27 minutos.

FUENTE: Datos propios

De lo cual se puede resumir en lo siguiente:

1. En las pruebas de fusión sin pirita se obtuvo mejor distribución de Ag (96.2%) en el metal, sin embargo el Cu también se distribuye en 61.2%.
2. La mejor distribución de Cu es alcanzada cuando no se adiciona NaNO_3 pero el % de distribución de Ag en el metal disminuye.
3. Sin Na_2CO_3 se aumenta el % de distribución de Sb en el metal lo que implica la necesidad de su uso para que el Sb y el Cu se fije en la mata dado que este fundente ayuda a formar la escoria sódica al reaccionar con el trióxido de arsénico (As_2O_3).
4. Se debe utilizar NaNO_3 debido a que la plata se distribuye mejor en el metal pero debe de ser regulado para que el Cu se fije en la mata.

6.4 PRUEBAS DE FUSION CON CALCINA SILVER VALLEY

Realicé estas pruebas con la finalidad de analizar el comportamiento de los metales principales Ag-Cu-Sb cuando se alimenta a la fusión una menor cantidad de Azufre. Los resultados se pueden observar en la tabla 6.14 y los análisis respectivos en las tablas 6.15 y 6.16.

6.4.1 Condiciones de operación:

- $T = 1150^\circ\text{C}$
- Relación de pesos:
 - Calcina Silver Valley / Metal de Bi = 1/5
 - Concentrado Silver Valley / Metal de Bi = 1/5

TABLA 6.14
RESULTADOS OBTENIDOS EN LAS PRUEBAS DE FUSIÓN DE CALCINA
Y CONCENTRADO SILVER VALLEY.

Relación de pesos	% de Distribución											
	Con Calcina						Con Concentrado					
	Metal			Mata			Metal			Mata		
	Cu	Sb	Ag	Cu	Sb	Ag	Cu	Sb	Ag	Cu	Sb	Ag
3/1	4,7	21,8	34,8	95,3	78,2	65,2	0,6	11,8	5,7	96,9	84,5	91,8
1/5	93,8	57,3	98,6	5,4	36,2	0,8	27,9	83,7	97,8	72,1	16,0	2,2

FUENTE: Datos propios

TABLA 6.15
ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA FUSIÓN DE
CALCINA Y CONC. SILVER VALLEY EN UNA MATRIZ DEL METAL DE BI
EN UNA RELACIÓN DE 1/5.

Relación: Calc.SV/BM=1/5	Relación: Conc.SV/BM=1/5
S de calcina	S de concentrado
<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron tres fases: Metal/Mata/Escoria. - El % de distribución de Ag en el metal fue buena (98.6%), pero también lo fue el Cu 93.8%. - La mejor distribución de Sb en la mata fue de 78.2%. 	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron 2 fases: Metal/Mata. - La distribución de Ag en el metal fue de 97.8% y del Sb fue menor a las pruebas anteriores 83.7%. - El Sb se distribuyó aprox. en un 16% en la mata.

FUENTE: Datos propios

6.4.2 Condiciones de operación:

- T = 1150°C
- Relación de pesos:
 - Calcina Silver Valley / Metal de Bi = 3/1
 - Concentrado Silver Valley / Metal de Bi = 3/1

TABLA 6.16

COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA FUSIÓN DE CALCINA Y CONC. SILVER VALLEY EN UNA MATRIZ DEL METAL DE BI EN UNA RELACIÓN 3/1.

Relación: Calc.SV/BM=3/1	Relación: Conc.SV/BM=3/1
Bajo Azufre de la Calcina	Exceso de Azufre del Concentrado
<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron tres fases: Metal/Mata. - El % de distribución de Ag en la mata fue de 65.2%. - El Cu, Sb, Pb se distribuyeron en la mata 95.3%, 78.2% y 73.5% respectivamente. - El tiempo de fusión fue de 75 minutos 	<ul style="list-style-type: none"> - Se formaron dos fases: Metal/Mata. - El mayor porcentaje de distribución de Ag fue en la mata 91.8%. - El Cu, Sb, Pb también se distribuye en la mata 96.9%, 84.5% y 91.8% respectivamente. - El tiempo de fusión fue de 118min

FUENTE: Datos propios

6.4.3 Efecto de una fusión reductora:

Esta prueba fue realizado con la finalidad de analizar el comportamiento de la calcina en un medio reductor.

TABLA 6.17
MATERIA PRIMA Y REACTIVOS UTILIZADOS

Materia prima	<ul style="list-style-type: none"> - Calcina Silver Valley - Litargiro
Reactivos	<ul style="list-style-type: none"> - Cal - SiO₂ - coke

FUENTE: Datos propios

Se pudo observar que el material **no fundió**, en un tiempo de 2 horas y media de fusión y se llegó hasta una temperatura final de 1334°C.

VII. CONCLUSIONES

1. La relación en pesos de **concentrado Silver Valley/ Metal de Bi de 1/5** con lo cual se obtuvo un alto porcentaje de distribución de Plata (97.8%) en el metal fue de 1/5, esta relación implica bajos niveles de tratamiento de concentrado (máximo 60 t/mes). Lo que se busca es acortar el tiempo de procesamiento para recuperar plata y aprovechar el proceso actual de producción de Bi en la planta de Residuos Anódicos, para incrementar la producción de Plata en 1,5 t/mes como máximo, para mayores relaciones los principales elementos Cu-Ag-Sb se distribuyen principalmente en la mata, así también si se tratan relaciones mayores de 2/1 el concentrado no llegó a disolverse o ser atacado.
2. Con la relación de CSV/BM = 1/5 **la temperatura de fusión fue de 950°C**, alcanzándose 94% de distribución de Ag en la fase metálica, sin embargo para temperaturas mayores el % de distribución de Cobre (63.8%) en el metal es alta lo cual no es conveniente para nuestro proceso.
3. Las pruebas de evaluación del dosaje de reactivos se realiza con la finalidad de ver el comportamiento de los metales al fundir con la combinación de estos, se puede concluir que la adición de pirita debe de ser 1-2% necesario para recuperar Cobre (89.3 %) en la mata por lo que un incremento de Azufre en la alimentación distribuye Plata (20.4%) en la mata. En cuanto al uso del nitrato de sodio que es un oxidante fuerte, genera un medio de reacción adecuado en la que los enlaces de la tetrahedrita se rompan con facilidad, además no utilizarlo implica que el Antimonio (80.7%) se distribuya en el metal, de otro lado la adición de carbonato desplaza Antimonio (28.9%) y Cobre (89.3%) en la mata.
4. Se obtiene buenas distribuciones de Plata (96.2 %) en el metal al no utilizar pirita como reactivo, sin embargo el no hacerlo implica que el

Cobre (61.2 %) también pase al metal, por lo que la cantidad de pirita a utilizar debe de ser lo suficiente para formar la mata.

5. El tiempo de fusión a la temperatura de 950°C y la relación de CSV/BM = 1/5 fue en 30 minutos.
6. Las pruebas de fusión oxidante realizadas con calcina Silver Valley no mejoró la recuperación obtenida en comparación con las pruebas realizadas con el concentrado, la finalidad fue la de evaluar un menor ingreso de S y evitar que la Ag no se vaya a la mata.
7. El Concentrado Silver Valley en un medio de fusión reductora no es fundido debido a que el medio no es lo suficientemente fuerte para disolverlo.

VIII. RECOMENDACIÓN

1. El tratamiento del concentrado Silver Valley por fusión oxidante como una alternativa para recuperar la plata presente en este material en la planta de Residuos Anódicos es viable pero se recomienda evaluar el efecto de las impurezas, por lo que se sugiere concluir con las investigaciones y su evaluación en el Reverbero N° 3.

IX. BIBLIOGRAFÍA

1. **BERNARD, J; MICHEL, A.**
" Metalurgia General"
1^{ra} edición, Editorial Hispano Europea - Barcelona - 1989
2. **BISWAS, A. K.; DAVENPORT, G.**
" Cobre, Metalurgia Extractiva"
2^{da} edición, Editorial Limusa - México D.F. - 1993
3. **C. BURROUS, GILL**
"Metalurgia Extractiva no Ferrosa"
1^{ra} edición, Editorial Limusa - México D.F. - 1991
4. Folleto de la planta de residuos anódicos -- Bismuto
Doe Run Peru -1998
5. Folleto de análisis por microscopia y energía dispersiva de rayos X de
la muestra---OMNI CORP. S. A. - 1998
6. **MURPHY; A. J.**
" Fundición de los Metales no Férricos"
2^{da} edición, Editorial Tecnos - Madrid - 1989
7. **MUNDO MINERO**, Periódico Especializado de minería y metalurgia
Números: Enero - 234, Septiembre - 241, Octubre - 242.
8. **OLIVARES, Félix**
"Seminario Internacional sobre procesos especiales de la metalurgia
extractiva del cobre"
Lima - Perú 1980

9. **REINHARDT SCHUHMANN, Jr**

"Ingeniería Metalúrgica- Principios de Ingeniería" Tomo I
2^{da} edición, Centro Regional de Ayuda Técnica, Agencia para el
Desarrollo Internacional - México D.F. - 1989

10. **TANTALEAN V. Guillermo**

"Metalurgia General".
13^{ava} edición, Departamento de impresión de la Facultad de Química
de UNMSM, Lima – Perú 1991

11. **TERKEL ROSENQUIST**

" Fundamentos de Metalurgia Extractiva"
2^{da} edición, Editorial Limusa - México D.F. – 1987

12. **TREADWELL, F.P.**

"Tratado de Química Analítica", Tomo I, II
5^{ta} edición, Barcelona 1947

13. www.linderberg.com.ar

14. www.analitica.com.mx

15. www.areaminera.com

16. www.aeuk.org.ar

17. www.Cu2003.cl

18. www.codelcochile.com

19. www.sonami.cl

20. www.unalmed.edu.com

21. www.doerun.com

GLOSARIO

1. **Arsenopirita**, de arsénico y pirita, pirita arsenical o nispíquel.
2. **Cal**, óxido de calcio sustancia blanca, ligera, cáustica y alcalina que en estado natural se halla siempre combinada con alguna otra.
3. **Calcina**, producto de la tostación de un concentrado en una fundición.
4. **Calcopirita**, sulfuro natural de cobre y hierro que se presenta en cristales sencillos muy perfectos, generalmente esfenodros o en maclas, tiene color amarillo de oro muy brillante y es soluble en ácido nítrico, tomando la dilución color verde. Es muy frecuente en la naturaleza y constituye la principal mena de cobre.
5. **Coke**, carbón procedente de la combustión incompleta o de la destilación de la hulla y que no contiene ya los diversos cuerpos volátiles que encerraba, es una sustancia sólida, ligera, gris y lustrosa y al quemarse produce gran cantidad de calor.
6. **Copela**, pequeño crisol hecho de huesos calcinados o de arcilla que sirve para envasar y purificar los minerales de oro y plata.
7. **Copelación**, acción y efecto de copelar.
8. **Crisol**, vaso muy resistente a la acción del fuego que sirve para fundir los metales, el vidrio y otras cosas se hace de barro refractario.
9. **Escoria**, sustancia vitrea que sobrenada en el metal fundido y procede de la impurezas y materias fundentes.
10. **Fusión**, efecto de fundir, paso del estado sólido a líquido.
11. **Galena**, sulfuro natural de plomo que constituye la principal mena de este metal. Se presenta cristalizado en cubos o octaedros, tiene color gris de hierro y brillo metálico intenso, es frágil ordinariamente, buen conductor de color y de electricidad y contiene siempre muchas impurezas.
12. **Horno de reverbero**, es un horno cuya función principal es la formación de mata.
13. **Litargirio**, óxido de plomo fundido en láminas o escamas amarillentas, su punto de fusión es de 835°C.

14. **Mata**, sulfuro múltiple que se forma cuando se funde menas azufradas, crudas o mal calcinadas y que hay que fundir para obtener el metal o metales que contiene.
15. **Pirita**, nombre genérico de diversos minerales formados por bisulfuros de metales bivalentes, en que el azufre puede estar total o parcialmente sustituido por arsénico, antimonio o bismuto. El bisulfuro de hierro cristaliza en el sistema regular es de color amarillo fuerte con intenso brillo metálico, es muy abundante en la naturaleza.
16. **Pirometalurgia**, son operaciones que se realizan a elevadas temperaturas.
17. **Tetrahedrita**, nombre genérico de los minerales compuestos por un sulfuro y un antimoniuro de cobre o por un sulfuro y un arseniuro del mismo metal, cristaliza en forma tetraédrica.

ANEXOS

- I. ANÁLISIS QUÍMICO DEL CONCENTRADO SILVER VALLEY Y EL METAL DE BISMUTO
- II. RESULTADO DE LAS PRUEBAS REALIZADAS
 - 2.A RESULTADO DE LA PRUEBA 01
 - 2.B RESULTADO DE LA PRUEBA 02
 - 2.C RESULTADO DE LA PRUEBA 06
 - 2.D RESULTADO DE LA PRUEBA 15
- III. FIGURA 1: AGREGANDO LOS REACTIVOS A FUSIÓN
- IV. FIGURA 2: AGITANDO LA MEZCLA
- V. FIGURA 3: SACANDO EL CRISOL DEL HORNO
- VI. FIGURA 4: VACIANDO EL CRISOL A LA COPELA
- VII. FIGURA 5: VACIANDO EL CRISOL CON EL RASTRILLO
- VIII. FIGURA 6: PREPARACIÓN DE MUESTRAS

ANÁLISIS QUÍMICOS DEL CONCENTRADO SILVER VALLEY Y DEL METAL DE BI

		ANÁLISIS (%)									
Desc. Muestra	Cu	Sb	As	Ag	S	Bi	Pb	Fe			
Metal de Bi	0.38	5.10	0.30	5.61	0.10	75.00	9.00	0.01			
Hasta P-8 Silver Valley	25.70	16.70	2.00	2.30	25.20	0.25	3.40	16.60			
Pirita	0.08	0.11	0.16	0.04	37.40	0.26	0.31	45.55			
Desde P-9 Silver Valley	22.00	9.00	2.10	2.63	25.00	0.72	1.40	15.60			

II. RESULTADO DE LAS PRUEBAS REALIZADAS

2.A RESULTADO DE LA PRUEBA 01

FUSION - OXIDACION	P-01	Rel. Conc. SV/Bi metal
Peso de Metal de Bi (g):	2000.0	3/100
Peso de Conc. S. Valley (g):	60.0	
Peso de Pirita (g):	20.0	
NaNO ₃ (g):	150.0	
Na ₂ CO ₃ (g):	200.0	
Total	2430.0	

Prueba P-01 Temp. i. proc. (°C): 626 - 950

Descrip.	Peso (g)	ANALISIS (%)					CONTENIDO METALICO (g)				
		Cu	Sb	Bi	Ag	Pb	Cu	Sb	Bi	Ag	Pb
Metal de Bi	2000.00	0.38	5.10	75.00	5.61	9.00	7.60	102.00	1500.00	112.20	180.00
Conc. S. Valley	60.00	25.70	16.70	0.25	2.30	3.40	15.40	10.00	0.20	1.38	2.00
Pirita	20.00	0.08	0.11	0.26	0.04	0.31	0.00	0.00	0.10	0.01	0.10
Total Ent.	2080.00	-	-	-	-	-	23.00	112.00	1500.30	113.59	182.10
Metal	1938.50	1.10	2.20	77.00	5.83	9.00	21.30	42.60	1492.50	113.10	174.50
Escoria	133.50	0.18	49.70	4.72	0.01	0.39	0.24	66.30	6.30	0.10	1.50
Total Sal.	2072.00	-	-	-	-	-	21.54	108.90	1498.80	113.20	176.00
Dif E-S (g)	8.00	-	-	-	-	-	1.46	3.10	1.50	0.39	6.10

Descrip.	% DE DISTRIBUCION				
	Cu	Sb	Bi	Ag	Pb
Muestra	33.00	91.00	99.99	98.78	98.80
Metal de Bi	66.90	8.90	0.01	1.22	1.10
Conc. S. Valley	0.10	0.00	0.00	0.01	0.00
Pirita	99.10	39.12	99.58	99.99	99.10
Metal	0.90	60.88	0.42	0.01	0.90
Escoria					

Fases: Metal / Escoria
 Carga de reactivos: 639 °C - 740 °C, 26 min.
 Reacción: Intensa, 819°C, 30 min. con agitación
 Se fundio: 919°C, 48 min.
 Moldeo: 938°C, 56 min.

2.B RESULTADO DE LA PRUEBA 02

FUSION - OXIDACION	P-02, PT-1	Rel. Conc. SV/Bi metal
Peso de Metal de Bi (g):	728.0	1/5
Peso de Conc. S. Valley (g):	146.0	
Peso de Pirita (g):	20.0	
NaNO ₃ (g):	80.0	
Na ₂ CO ₃ (g):	77.0	
Total	1050.0	

Prueba P-02, PT-1 Temp. i, proc. (°C): 711 - 950

Descrip.	Peso (g)	ANÁLISIS (%)					CONTENIDO METALICO (g)				
		Cu	Sb	Bi	Ag	Pb	Cu	Sb	Bi	Ag	Pb
Metal de Bi	727.70	0.38	5.10	75.00	5.61	9.00	2.80	37.10	545.80	40.80	65.50
Conc. S. Valley	145.50	25.70	16.70	0.25	2.30	3.40	37.40	24.30	0.40	3.40	4.90
Pirita	20.00	0.08	0.11	0.26	0.04	0.31	0.00	0.00	0.10	0.00	0.10
Total Ent.	893.20	-	-	-	-	-	40.20	61.40	546.30	44.20	70.50
Metal	621.90	1.65	7.86	86.40	6.66	10.60	10.30	48.90	537.20	41.40	65.70
Mata	266.70	10.72	4.42	2.80	0.64	1.20	28.60	11.80	7.40	1.70	3.20
Total Sal.	888.60	-	-	-	-	-	38.90	60.70	544.60	43.10	68.90
Dif E-S (g)	4.60	-	-	-	-	-	1.30	0.70	1.70	1.10	1.60

Descrip.	% DE DISTRIBUCION				
	Cu	Sb	Bi	Ag	Pb
Muestra	6.90	60.40	99.99	92.40	92.90
Metal de Bi	93.10	39.60	0.01	7.60	7.00
Conc. S. Valley	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10
Pirita	26.50	80.56	98.40	96.10	95.40
Mata	73.52	19.44	1.60	3.90	4.60

Fases: Metal / Mata

Carga de reactivos: 810 °C - 838 °C, 23 min.

Reacción: Intensa, 805°C, 22 min. con agitación

Se fundio: 865°C, 45 min.

Moldeo: 916°C, 60 min.

2.C RESULTADO DE LA PRUEBA 06

FUSION - OXIDACION	P-06	Rel. Conc. SV/Bi metal
Peso de Metal de Bi (g):	218.0	20.8
Peso de Conc. S. Valley (g):	655.0	62.4
Peso de Pirita (g):	20.0	1.9
NaNO ₃ (g):	80.0	7.6
Na ₂ CO ₃ (g):	77.0	7.3
Total	1050.0	100.0

R(1/3)

Prueba P-06 Temp. i, proc. (°C): 717 - 950

Descrip.	Peso (g)	ANALISIS (%)					CONTENIDO METALICO (g)				
		Cu	Sb	Bi	Ag	Pb	Cu	Sb	Bi	Ag	Pb
Metal de Bi	654.90	0.38	5.10	75.00	5.61	9.00	2.50	33.10	493.10	36.80	58.30
Conc. S. Valley	218.30	25.70	16.70	0.25	2.30	3.40	48.02	19.60	1.57	5.74	3.06
Pirita	20.00	0.08	0.11	0.26	0.04	0.31	0.02	0.02	0.05	0.01	0.06
Total Ent.	893.20	-	-	-	-	-	50.54	52.72	494.72	42.55	61.42
Metal	590.70	1.40	7.12	81.85	5.30	5.90	8.54	40.10	483.50	31.17	38.80
Mata	214.60	17.90	4.15	2.00	3.39	6.40	38.40	8.90	4.30	7.27	13.70
Escoria	83.60	3.40	1.70	2.90	0.71	1.10	2.84	1.42	2.40	0.59	0.92
Total Sal.	888.90	-	-	-	-	-	50.53	52.70	494.70	45.55	61.40
Dif E-S (g)	3.40	-	-	-	-	-	0.73	50.42	490.20	39.09	53.50

Prueba P-06 Temp. i, proc. (°C): 717 - 950

Descrip.	% DE DISTRIBUCION				
	Cu	Sb	Bi	Ag	Pb
Metal	4.92	62.60	99.60	86.40	94.70
Conc. S. Valley	94.90	37.20	0.30	13.50	4.96
Pirita	0.12	0.16	0.04	0.07	0.39
Metal	7.16	79.53	98.63	79.80	72.60
Mata	77.10	17.65	0.90	18.60	25.70
Escoria	5.70	2.82	0.50	1.50	1.70

Fases: Metal / Mata / Escoria

Carga de reactivos: 800 °C - 883 °C, 29 min.

Reacción: Intensa, 920°C, 43 min.

Se fundio: 940°C, 78 min.

Moldeo: 960°C, 120 min.

2.D RESULTADO DE LA PRUEBA 15

FUSION - OXIDACION	P-15	Rel. Conc. SV/Bi metal
Peso de Metal de Bi (g):	654.9	62.4
Peso de Conc. S. Valley (g):	218.3	20.8
Peso de Pirita (g):	20.0	7.3
NaNO ₃ (g):	80.0	7.6
Na ₂ CO ₃ (g):	77.0	7.3
Total	1050.2	100.0

R(3/1)

Prueba P-15 Temp. i, proc. (°C): 717 - 950

Descrip.	Peso (g)	ANALISIS (%)					CONTENIDO METALICO (g)				
		Cu	Sb	Bi	Ag	Pb	Cu	Sb	Bi	Ag	Pb
Muestra Metal de Bi	218.30	0.38	5.10	75.00	5.61	9.00	0.80	11.10	163.70	12.20	19.60
Conc. S. Valley	654.90	25.70	16.70	0.25	2.30	3.40	144.10	58.90	4.70	17.20	9.20
Pirita	20.00	0.08	0.11	0.26	0.04	0.31	0.00	0.00	0.10	0.00	0.10
Total Ent.	893.20	-	-	-	-	-	144.90	70.00	168.50	29.40	28.90
Metal	143.80	0.59	5.77	65.92	1.32	0.20	0.85	8.30	94.80	1.52	0.23
Mata	692.80	19.70	8.60	9.51	3.51	3.50	136.50	59.60	65.90	24.20	24.20
Escoria	53.20	6.39	4.94	5.22	1.80	1.90	3.40	2.63	2.78	0.69	0.69
Total Sal.	889.80	-	-	-	-	-	140.80	70.00	163.48	26.50	25.20
Dif E-S (g)	3.40	-	-	-	-	-	4.10	0.00	5.02	2.90	3.70

Descrip.	% DE DISTRIBUCION				
	Cu	Sb	Bi	Ag	Pb
Muestra Metal de Bi	0.57	15.80	97.20	41.60	67.80
Conc. S. Valley	99.40	84.20	2.80	58.40	31.90
Pirita	0.01	0.03	0.03	0.03	0.22
Metal	0.60	11.80	57.99	5.70	0.90
Mata	96.90	84.50	40.31	91.80	96.30
Escoria	2.40	3.70	1.70	2.50	2.80

Fases: Metal / Mata / Escoria

Carga de reactivos: 807 °C - 873 °C, 27 min.

Reacción: Intensa, 900°C, 46 min.

Se fundio: 935°C, 83 min.

Moldeo: 950°C, 118 min.

FIGURA 1

Agregando los reactivos a la fusión



FIGURA 2

Agitando la mezcla



FIGURA 3

Sacando el crisol del horno

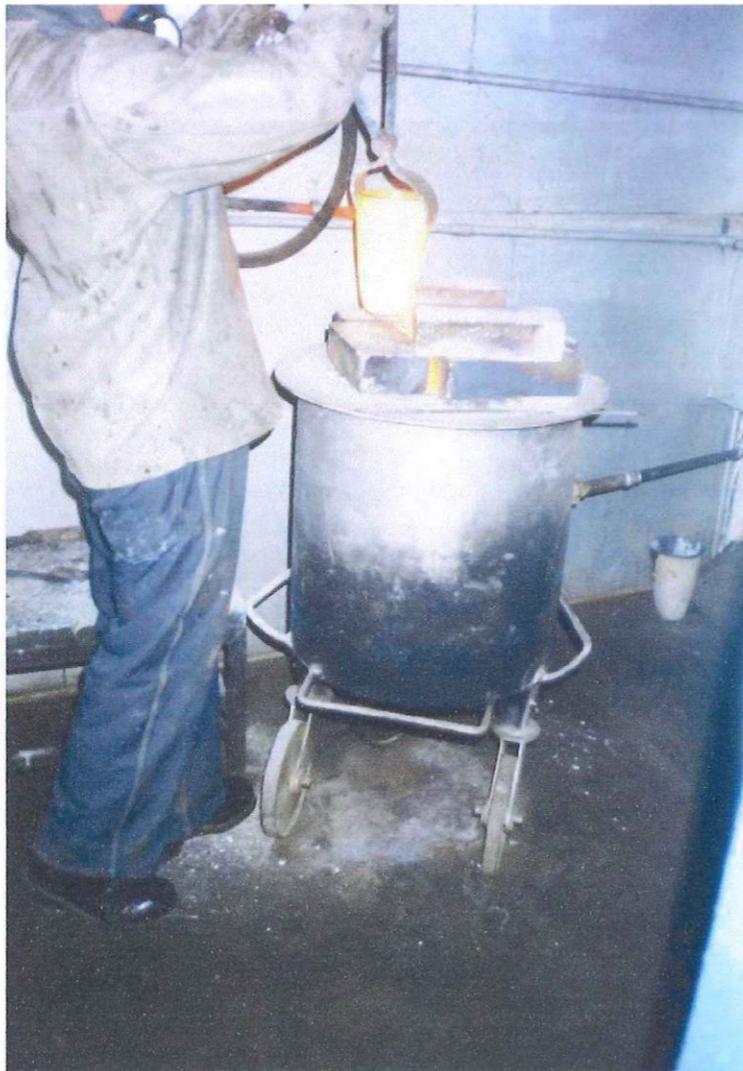


FIGURA 4

Vaciando el crisol a la copela



FIGURA 5

Vaciando el crisol con el rastrillo



FIGURA 6

Preparación de muestras



APÉNDICE

I. RESEÑA DE DOE RUN PERU

1.1 Misión

1.2 Historia

1.3 División de Investigaciones Metalúrgicas.

1.4 Producción

1.5 Programa de Adecuación y Manejo Ambiental

II. HORNOS

2.1 Linberg

2.2 Historia del uso de los hornos

III. PRODUCCIÓN DE PLATA EN EL AÑO 2002

I. RESEÑA DE DOE RUN PERU

1.1 MISIÓN

Construir sobre la posición líder actual de Doe Run, una nueva empresa líder (Doe Run Peru – La Oroya Division) en el mundo de la industria metalúrgica, procesando concentrados polimetálicos de plomo y cobre con altos contenidos de plata, así como concentrados de zinc; afianzar su posicionamiento en los mercados de la Cuenca del Pacífico y asegurar su vigencia en el tercer milenio.

Nuestra misión será lograda, convirtiéndonos en una empresa competitiva con productos de calidad y bajo costo que redunden en mejores beneficios a nuestros clientes, trabajando en un ambiente seguro y saludable y utilizando la más alta tecnología de información y uso del conocimiento humano, comunicación a tiempo real y el concurso de la experiencia de nuestros trabajadores.

Parte integral de esta misión es crear nuevas oportunidades de trabajo, integrar el negocio metalúrgico con la minería, desarrollar nuevos productos con valor agregado o productos fabricados.

Además, promover la generación de otros servicios y negocios, impulsar el desarrollo sostenido, para mejorar la calidad de vida de nuestros empleados, sus familias y la sociedad en la cual vivimos y preservar el medio ambiente para las futuras generaciones.

1.2 HISTORIA

Doe Run Perú tiene como empresa matriz a Doe Run Company, un líder a nivel mundial en la producción de plomo, con una historia de más de 100 años de éxito en los Estados Unidos, donde operan ocho minas y tres fundiciones de plomo. Su liderazgo se basa en su aporte tecnológico al procesamiento de minerales, excelencia gerencial, énfasis en la seguridad de sus operaciones y en la protección ambiental. Durante las últimas tres décadas Doe Run Company ha obtenido en 14 oportunidades, el prestigioso galardón "Centinelas de Seguridad", que otorga el gobierno norte-americano a las empresas mineras.

En 1997 Doe Run realizó su primera adquisición fuera de los Estados Unidos, con la compra del Complejo Metalúrgico de La Oroya que fue privatizada por el gobierno peruano. Esta transferencia significa un gran reto para la empresa, ya que adquiere el compromiso de hacer que sus operaciones sean competitivas y adecuadas ambientalmente. En 1998, Doe Run incrementó su presencia en el país con la adquisición de la Mina Cobriza, situada en Huancavelica.

Modernizar y hacer competitivas sus operaciones demandan a la empresa una inversión de más de US\$300 millones en el período 1997-2006.

HECHOS HISTORICOS

1922 Fundición de Cobre.

1928 Fundición de Plomo.

1950 Planta de Metales Preciosos.

1952 Refinería de Zinc.

1974 Centromin Perú.

1983 Nueva Planta Sinter.

1994 Nueva Planta Oxígeno.

1997 **DOE RUN PERU** (Oct. 24)
1998 Adquisición de la **Mina Cobriza**



Instalaciones de Doe Run Perú en la oroya



Residencia de los trabajadores



Mina Cobriza

1.3 DIVISION DE INVESTIGACIONES METALURGICAS

El inicio y desarrollo de la División de Investigaciones Metalúrgicas esta intimamente ligado a la historia de la Empresa. Primero con Cerro de Pasco Co., a partir de 1974 con Centromín Perú y desde el 24 de Octubre de 1997 a la fecha bajo la dirección de Doe Run Perú.

Actualmente al División de Investigaciones Metalúrgicas tiene como objetivos:

- Evaluar e implementar procesos de tratamiento para emisiones (sólidas, líquidas y gaseosas) dentro del programa integral de control ambiental.
- Así mismo, diseñar y aplicar a nivel industrial nuevos procesos tecnológicos y/o mejorar los que actualmente se han implementado para obtener mayor productividad.
- Desarrollar nuevos productos para clientes y mercados exclusivos.

Como misión se tiene el uso de la investigación aplicada para optimizar procesos en metalurgia extractiva, promover la protección ambiental y el desarrollo de nuevas tecnologías para una empresa que busca la competitividad global en el contexto nacional e internacional.

1.4 PRODUCCION

EL PROCESO

Una vez que los concentrados son comprados por trámite del área comercial, estos son transportados por distintos medios a nuestra fundición en La Oroya para su refinación y procesamiento específico, un procesamiento que es diferente y especializado según el metal que se extrae.

El proceso de refinación de cada uno de estos detallamos a continuación:

● La Producción

División La Oroya: EL PROCESO

Una vez que los concentrados son comprados por trámite del área comercial, estos son transportados por distintos medios a nuestra fundición en La Oroya para su refinación y procesamiento específico, un procesamiento que es diferente y especializado según el metal que se extrae.

El proceso de refinación de cada uno de estos metales merece un acápite aparte que detallamos a continuación:

Producción de Cobre Refinado

1.- Preparación - Tostación

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

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

2.- Fundición de Cobre

En esta etapa, el material tostado (llamado calcina) es transportado en carros calcineros hacia un horno reverbero con quemadores verticales de oxígeno - petróleo; para su fusión a $1200^{\circ}C$ y la obtención de dos productos: una mata rica en sulfuros de cobre y fierro y una escoria que es granulada en agua y acumulada en el depósito de Huanchán.

La mata fundida al estado líquido, por medio de tazas izadas por grúas, es transferida a los reactores de conversión para eliminar mediante el soplado con aire y el uso de fundentes el fierro y el azufre presentes, obteniéndose un cobre metálico ampolloso denominado blíster, con 98,7% de Cu.

El blíster es transferido luego a hornos de retención, para ser moldeado en forma de ánodos con un peso determinado y enviado por medio del ferrocarril a la etapa de refinación en la Refinería de Huaymanta.

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

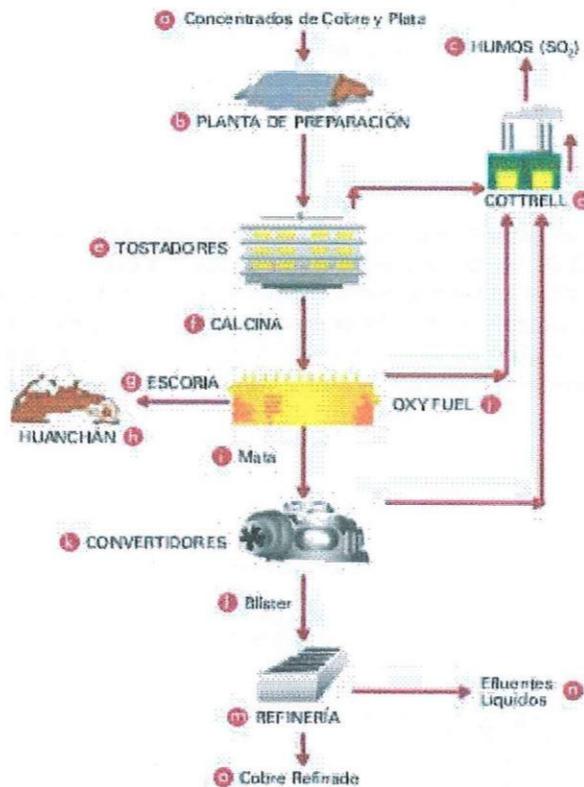
3.- Refinería de Cobre

El proceso de refinación electrolítica del cobre ampolloso es llevado a cabo en 23 blocks en la Refinería de Huaymanta, permitiendo obtener cobre catódico de 99,98% de pureza, el cual es comercializado en forma de cátodos, barras de 113 kg y/o alambón.

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

El mercado de **Doe Run Perú**, abarca un 20% de la industria nacional y el restante (80%) cubre las demandas del extranjero, siendo la capacidad de la planta de 70 000 tm anuales de cobre refinado.

DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL CIRCUITO DE COBRE



Producción de Plomo Refinado

1.- Preparación de Lechos de Fusión-Aglomeración

Concentrados de plomo nacionales arriban a la Oroya, por medio de camiones y ferrocarril, a la planta de preparación, siendo pesados, muestreados y determinados por su calidad para formar con los fundentes (cal, sílice) una mezcla homogénea de acuerdo a los índices metalúrgicos predeterminados que proporcionen una alimentación uniforme a la operación de aglomeración. En la etapa de aglomeración la mezcla se quema para remover el azufre bajo la forma de gas SO₂, el intenso calor generado en el reactor al insuflar aire forzado enriquecido con oxígeno funde el material formando una masa porosa llamada sinter, que será luego alimentada a los hornos de la fundición.

2.- Fundición de Plomo

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

y producir en forma continua el plomo de obra y la escoria.

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

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

La planta de Coque integrante del circuito trata carbón importado para producir el coque metalúrgico de calidad óptima para su uso en la fundición.

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

3.- Refinería de Plomo

El plomo decoperizado es refinado electrolíticamente en la Refinería de Plomo de Huaymanta en un baño de ácido fluor - silíco para producir Plomo para la venta de 99,99% de pureza , mientras que los contenidos metálicos de plata presentes son recuperados en forma de lodos y retornados hacia la fundición de la Oroya para ser tratados en la Planta de Residuos Anódicos.

El mercado de plomo refinado de **Doe Run Perú**, constituye un 40% en industria nacional y el restante esta cubriendo demanda de mercado externo, siendo la capacidad de la refinería de 115 300 tm anuales.

DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL CIRCUITO DE PLOMO



Producción de Zinc Refinado

1.- Tostación

Los Concentrados de Zinc recepcionados en la Oroya son mezclados, de esta mezcla el 60% es perdigonado y alimentado a los Tostadores y el restante 40% pasa, sin perdigonación, al TLR (Turbulent Layer Roaster). Dos tipos de Tostadores: Fluid Bed Roasters (FBR) y Turbulent Layer Roaster (TLR) eliminan gran parte del Azufre de los concentrados como SO_2 y proporcionan un óxido de Zinc (calcina) que es tratado en la etapa de lixiviación o disolución.

2.- Lixiviación

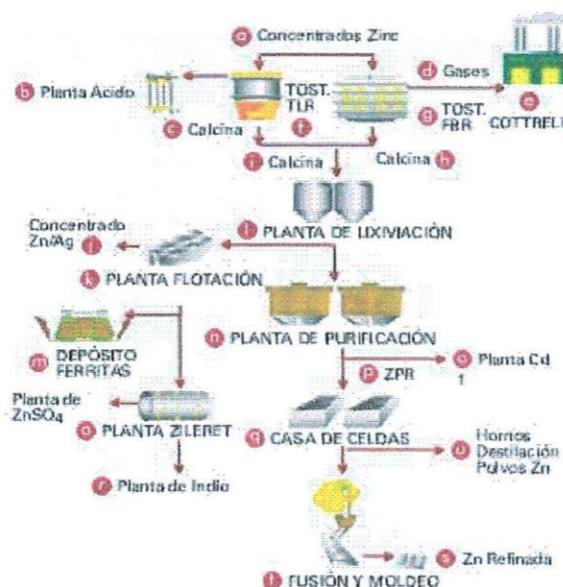
El objetivo principal del proceso de lixiviación, llevado a cabo en tanques agitadores, es disolver el Zinc presente en la calcina con electrolito gastado (hiliure spent) proveniente de la casa de celdas para obtener un filtrado de dos productos: una solución de sulfato de Zinc para purificarlo y un residuo del cual una parte es tratada en la Planta de Zileret para recuperar el Zinc remanente e Indio, y la otra restante se almacena en Huanchan como ferritas. La etapa de purificación consiste en tratar la solución de sulfato de zinc impuro con polvo de Zinc (producido por sublimación en planta anexa) con el objetivo de eliminar componentes indeseables como Cobre, Cadmio, Arsénico y Antimonio, obteniéndose una solución pura para la Casa de Celdas, mientras que el residuo de purificación de Zinc (ZPR) se transfiere a la planta de cadmio para su recuperación metálica.

3.- Electrodeposición de Zinc - Casa de Celdas

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

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

DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO DEL CIRCUITO DE ZINC



Metales Preciosos (Plata y Oro)

Producción de Metales Preciosos y otros Subproductos

1.- Residuos Anódicos

Mediante hornos de fusión y convertidores, los lodos anódicos provenientes de las Refinerías de Cobre y Plomo son tratados para obtener escorias que contienen bismuto y metales **DORÉ** además de oro y plata. Los gases de los hornos, ricos en selenio, telurio y antimonio, serán tratados en unidades respectivas para obtener su recuperación metálica posterior.

2.- Refinería de Plata

El doré obtenido a partir de residuos anódicos es disuelto con ácido nítrico para obtener una solución que es sometida al proceso de deposición electrolítica en celdas Thum de fibra de vidrio y así obtener plata refinada de 99,997% de pureza, que es fundida en barras de 1000 onzas. El sólido remanente de la celda será secado, fundido en retorta y purificado con ácido sulfúrico en caliente para obtener oro bullón de 99,87% de pureza.

3.- Aleaciones

Aleaciones de plomo - antimonio, para baterías y el Zamac (magnesio - zinc) son productos elaborados de acuerdo a las necesidades del cliente. **Doe Run Perú** está desarrollando la preparación de aleaciones como un medio de incrementar su valor agregado y abrir un nuevo mercado.

4.- Acido Sulfúrico

Los gases sulfurosos producidos en la operación de tostación de Zinc son enviados a la planta de Acido, donde son limpiados y convertidos en ácido sulfúrico líquido (50 000 t/año). Este ácido se usa parcialmente en nuestras operaciones y la diferencia se vende a la industria nacional.

Producción del Complejo Metalúrgico de La Oroya

11 Metales y 9 Subproductos

Productos	Subproductos	Aleaciones
<ul style="list-style-type: none">• Zinc• Plomo• Cobre• Plata• Oro• Bismuto• Cadmio• Indio• Telurio• Antimonio• Selenio	<ul style="list-style-type: none">• Polvo de Zinc• Acido Sulfúrico• Óleum• Trióxido de Arsénico• Sulfato de Cobre• Sulfato de Zinc• Concentrado Zn-Ag• Óxido de Zinc• Bisulfato de Sodio	<ul style="list-style-type: none">• Plomo/Antimonio• Plomo/Calcio• Zamac

● PAMA Programa de Adecuación y Manejo Ambiental

¿Qué es el PAMA?

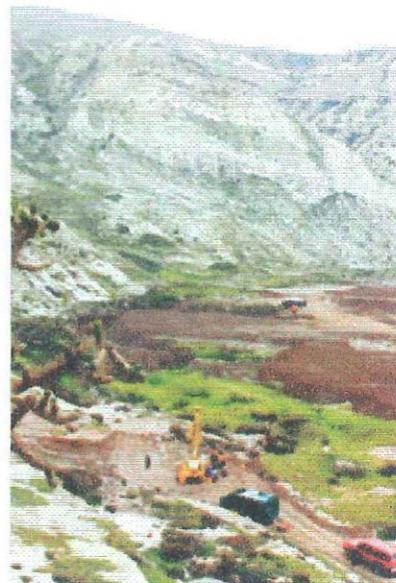
Es el Programa de Adecuación y Manejo Ambiental, documento en el cual se detallan todos los proyectos que están ejecutando las empresas que operan en el sector minero para mitigar la contaminación ambiental en todos sus aspectos, de modo que sus emisiones sean conformes a las normas de los niveles máximos establecidos.

Estos proyectos se deben realizar dentro de los plazos legalmente establecidos: desde 1997 hasta el año 2001 para las actividades mineras y hasta el año 2006 para las actividades metalúrgicas.

En 1996 obligatoriamente cada una de las empresas que operaban dentro del sector minero presentaron al Ministerio de Energía y Minas sus respectivos PAMA para su revisión y aprobación.

El PAMA del Complejo Metalúrgico de La Oroya fue elaborado por **Centromin Perú S.A.**, el mismo que fue aprobado en enero de 1997.

Doe Run Perú y Centromin Perú comparten los compromisos de ejecutarlos, según las responsabilidades ambientales definidas en el contrato de transferencia y a los cronogramas establecidos.



Proyecto Relleno sanitario de Cochabamba

Plan Estratégico para la elaboración de los Proyectos del PAMA

Para la elaboración del PAMA se analizaron los siguientes aspectos:

- Impacto ambiental
- Inversión
- Factibilidad de su ejecución como un negocio en marcha.
- Introducción de cambios tecnológicos

Después de analizar estos factores, el plan estratégico de los proyectos fue establecido en base a las prioridades de impacto e implementación de tecnologías adecuadas, determinándose su ejecución en el siguiente orden:

1. El tratamiento de los efluentes líquidos, el manipuleo y el almacenamiento adecuado de los residuos sólidos.
2. Compactación de tecnologías para concentrar los gases de anhídrido sulfuroso (SO₂).
3. Construcción de una planta de ácido sulfúrico

● Inversiones en los Proyectos del PAMA

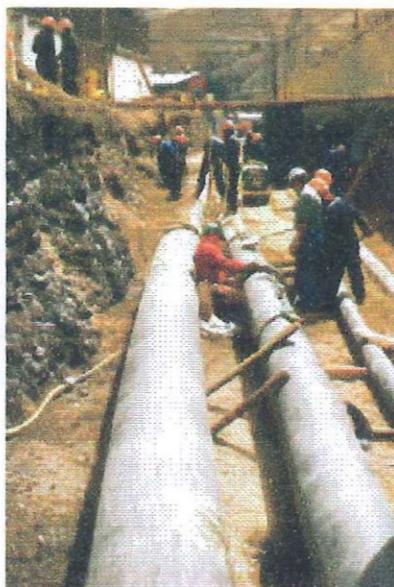
Al término del quinto año del plazo establecido por las normas legales vigentes del Proceso de Adecuación Ambiental del complejo metalúrgico de La Oroya, **Doe Run Perú** continúa ejecutando los proyectos del PAMA, cuyo compromiso de realizarlos los asumió en octubre de 1997, fecha de su adquisición.

Las inversiones realizadas entre 1998 - 2001 en los proyectos **PAMA** de La Oroya y Cobriza alcanzan los US\$35.3 millones de un total de US\$73,4 millones; las inversiones PAMA son prioritarias sobre el resto de inversiones como consecuencia de su filosofía empresarial de protección del medio ambiente:

En el 2001 los proyectos **PAMA** en progreso son: Tratamiento de Aguas Residuales Industriales Fase I, Depósito de Relleno Sanitario, Depósito de Ferritas, y las mejoras de la Planta Cottrell Central para disminuir las emisiones de material particulado. En total, en los proyectos **PAMA** las inversiones ejecutadas en el año 2001 ascendieron a US\$5,1 millones.

Es necesario enmarcar que los proyectos **PAMA** de Manipuleo y Transporte de Escorias de Cobre y Plomo, y el Nuevo Depósito de Trióxido de Arsénico en Vado que fueron terminados a fines del 2001 con inversiones de US\$9,7 millones y US\$2,7 millones respectivamente, iniciaron su funcionamiento a principios del 2002. Con la operación de estos dos proyectos se está cumpliendo con los objetivos ambientales para los cuales fueron diseñados.

Durante el año 2001 se continuaron con los proyectos de Mitigación Ambiental, como son: la Reducción de Emisiones de Material Particulado, Ajuste de Procesos para disminuir los impactos ambientales por gases a La Oroya Antigua, la Forestación y trabajos de Jardinería Andina.



Planta de tratamiento de aguas residuales industriales

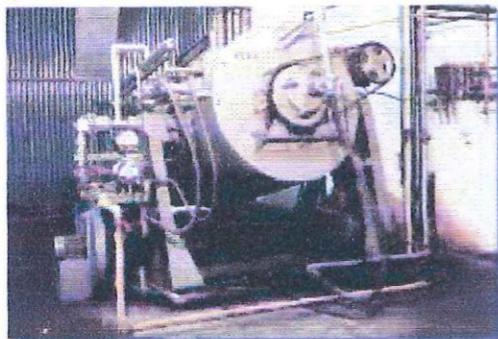
LINDBERG INDUSTRIA ARGENTINA

Hornos Batch ó Intermitentes



HORNOS CON TEMPLE INTEGRAL PACEMAKER

A gas o eléctricos, tipo PaceMaker, para cementación gaseosa, carbonitruración, nitruración, nitrurado mórbido. Temp. máx.: 1100°C. Capacidades: desde 20kg hasta 1000kg/carga. Se suministran, complementariamente, con: mesa de carga motorizada; máquina para prelavado; horno de revenido y generador de atmósfera endotérmica.



HORNOS DE TAMBOR ROTATIVO

A gas o eléctricos. Temp. máx.: 950°C. Para el tratamiento térmico de pequeñas piezas a granel. Tamaños normalizados. Con tambores de acero refractario, volcadores. Opcionalmente montados sobre ruedas permiten usar 2 tanques para temple: aceite y agua.



HORNOS DE CAMARA

HORIZONTAL O VERTICAL, PARA TT BAJO ATMOSFERAS CONTROLADAS. A gas o eléctricos. Eléctricos Tipo "RO", hasta 1250°C; Tipo "SC", hasta 1450°C; Tipo "MD", hasta 1800°C. A gas: con quemadores directos y retortas de carga en los modelos verticales, o calefaccionados por tubos radiantes recuperativos.



HORNOS A CAMPANA CON BASE DE ALTA CONVECCION

Eléctricos o gas. Para recocidos de alambón, flejes, cintas, etc., con o sin atmósferas protectoras. Bases equipadas con recirculadores de dos (2) velocidades y muy alta convección.



HORNOS PARA TRATAMIENTOS TERMICOS POR CONVECCION FORZADA CYCLONE

Calefaccionados a combustible o electricidad. Temperaturas de trabajo: 675°C / 750°C. Con cámaras de trabajo horizontales o verticales. Estos últimos, equipados con retortas adecuadas, son ideales para procesos de nitruración gaseosa.



HORNOS A REVERBERO

A gas o eléctricos. Modelos diseñados para fusión o recuperación de metales no ferrosos (hornos de desferrado). Muy amplia gama de capacidades de fusión horaria. También rotativos o basculantes y estacionarios o volcadores para fundir metales en crisoles.

Hornos

Los hornos fueron utilizados desde los tiempos prehistóricos. Existen sobre su origen narraciones fabulosas, de las cuales la más popular es el mito de Prometeo, quien con el uso del fuego había enseñado a la humanidad la práctica de la metalurgia. Generalmente se admite que los primeros hornos fueron destinados a cocer pan, pero desde épocas remotísimas se usaron también para la cocción de objetos de barro, así como para licuar determinados metales y sus aleaciones (oro, plata, plomo, cobre y zinc en particular).

Los primeros hornos destinados a la fusión de metales fueron, con toda probabilidad, hornos de crisol.

Estos hornos son de calentamiento indirecto; esto quiere decir que la carga no está en contacto directo ni con los combustibles ni con los productos de la combustión. A su vez, estos pueden ser:



Modelo de horno para fusión de crisoles

- de cuba con crisol separable (hornos ordinarios de fundición y horno de Pascalis), con crisol fijo y horno transportable (Piat), con crisol fijo y horno basculante (horno simplex, Morgan, Basse y Selve, Buess, Badische Maschinenfabrik).
- de reverbero (como los de crisoles múltiples empleados en la fabricación de acero crisol), de llama larga.

Muchas veces se agrupan los hornos según las finalidades a que se destinan, y así se habla de: hornos metalúrgicos, hornos de fundición, hornos para la fusión de aleaciones, hornos para tratamientos térmicos, hornos cerámicos, hornos de vidrio, hornos de acero, hornos de cemento, hornos para recocer, hornos de caldeo, hornos de desecación, tostación, sublimación, calcinación, afinado, hornos de cocer pan, hornos de pastelería, etc.

Para la producción del acero, es decir la transformación del hierro del alto horno (arrabio) por reducción del carbono, se emplean los hornos Siemens-Martin.

La plaza del horno tiene una solera, en donde se colocan los **crisoles** en dos filas, que está formada por una gruesa capa de arena de cuarzo muy refractaria, colocada sobre una tapa de palastro inclinada hacia uno de los costados. El calor producido por la mezcla de gas y aire provoca una temperatura muy alta, entre 1490 y 1580 °C. En la parrilla del gasógeno se va echando el combustible desde el cilindro, el cual se quema inmediatamente, pasando los gases por los conductos desembocando en el hogar del horno.



Modelo de Horno Siemens-Martin

Una clasificación interesante de los hornos responde al tipo de combustible que emplea para producir el calor:

- para combustibles sólidos, que queman carbón de leña, hulla, coque
- para combustibles líquidos, diesel, alquitrán, petróleo, bencinas, querosene
- para combustibles gaseosos (gas de gasógeno, gas de alumbrado, mezcla oxhídrica, mezcla oxiacetilénica)
- eléctricos

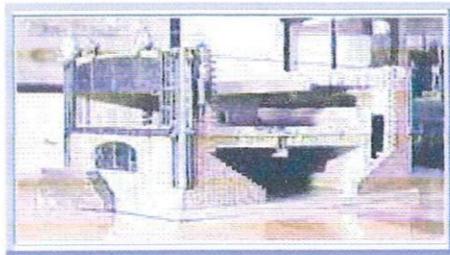
Para obtener el acero por carburación del hierro forjado (arrabio), proceso que se llama carburación, se colocan hierro y carbón vegetal en polvo en capas alternadas, en unas grandes cajas de ladrillos refractarios que son calentados por el hogar.



Modelo de horno para cementación

La solera del horno de cementación, que es rectangular, está cubierta por una bóveda rebajada, recorrida por numerosos agujeros. Los gases de la combustión salen del hogar y rodean completamente a las dos cajas acodadas por un gran número de canales. Los canales desembocan debajo de la bóveda del horno, y atraviesan varias pequeñas chimeneas que conduce a una gran campana cónica, que termina en una chimenea, la cual conduce los gases de la combustión al aire libre, a una altura suficiente para que no moleste.

El acero bruto, también llamado crudo o pudelado, se obtiene en el mismo horno y por las mismas operaciones que el hierro pudelado, sin más diferencia que lo elevado de la temperatura que debe emplearse. Durante mucho tiempo tuvo que usarse el carbón vegetal para producir el acero por este método si se quería obtener un buen producto. Actualmente puede conseguirse este resultado con mucho menos gasto del que supone el uso constante del carbón vegetal, sometiendo el carbón de hulla a una preparación previa por medio del agua, triturándolo y lavándolo en cribas para separar el azufre que contiene, causa de las malas cualidades que comunica al acero. Pudelar es hacer dulce el hierro colado, quemando parte de su carbono en hornos de reverbero.



Modelo de horno para pudelar Ponsard

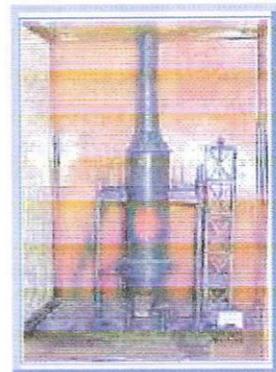
Otra forma moderna de producir calor, aprovecha los efectos de la corriente eléctrica para así lograr temperaturas sumamente altas, entre 3000 y 4000 °C. Así, encontramos los:

- hornos de arco voltaico (aprovechando la caída de tensión en un gas ionizado, generalmente el aire),
- hornos de resistencias (efecto Joule, por la circulación directa o indirecta de la corriente por el material a fundir),
- hornos de inducción (desarrollando corrientes inducidas en la masa o material a calentar),
- hornos de alta frecuencia (provocando en el mismo la aparición de corrientes parásitas)

Los hornos de cubilote se emplean para fundir hierro y arrabio y obtener el hierro gris de calidad mecánica, que se conoce también como hierro dulce. La carga se realiza por un tragante superior (60 % de hierro, 20 % de arrabio, 15 % de carbón de coque y un 5 % de piedra caliza, o vidrio o marmol para preparar), mientras que el aire precalentando y el combustible inicial entran por la parte inferior.

Es un horno de cuba, con tiro natural o atmosférico en donde la acción directa del combustible actúa sobre la carga, con inyección de aire o toberas (son los antiguos hornos de manga, así llamados por la manga de cuero de la que iban provistos para conducir el aire de los fuelles hasta las toberas: altos hornos, cubilotes, hornos para fundir piritas).

El que vemos a la derecha corresponde a una maqueta en escala reducida, hecha por los alumnos a principios de siglo, copia de los hornos que posee esta Escuela en su Taller de Fundición.



Modelo de horno de cubilote

ANEXO III
EXPORTACIONES DE PRODUCTOS TRADICIONALES
(Millones de U.S. dólares)

	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
PESQUEROS	580.5	779.8	786.9	908.8	1 125.9	409.9	600.9	954.7	926.2	892.3
Harina de pescado	545.0	713.3	712.1	834.9	1 030.9	392.0	532.8	874.0	835.1	823.1
Volumen (miles tm)	1 568.2	2 221.2	1 815.7	1 609.8	1 926.3	666.2	1 482.0	2 352.3	1 942.0	1 517.6
Precio (US\$/tm)	347.5	321.2	392.2	518.6	535.2	588.4	359.5	371.6	430.0	542.4
Aceite de pescado	35.5	66.5	74.8	73.9	95.0	18.0	68.1	80.6	91.1	69.2
Volumen (miles tm)	119.8	279.5	259.3	221.0	242.5	34.6	258.7	456.4	315.5	160.6
Precio (US\$/tm)	296.2	237.8	288.7	334.3	391.9	518.8	263.1	176.7	288.9	430.8
AGRICOLAS	83.1	246.9	345.9	297.1	471.7	322.7	282.1	248.9	207.5	216.2
Algodón	5.1	4.9	25.0	30.2	32.1	4.0	1.6	5.0	4.8	2.3
Volumen (miles tm)	2.2	2.2	8.1	11.6	13.6	1.6	0.9	2.7	2.6	1.6
Precio (US\$/tm)	2 300.5	2 201.5	3 101.3	2 613.8	2 357.5	2 459.9	1 823.3	1 832.2	1 864.8	1 447.7
Azúcar	10.5	30.9	30.3	37.2	34.4	26.8	9.4	16.0	16.7	16.3
Volumen (miles tm)	41.6	69.6	64.6	82.5	79.4	60.1	21.2	41.7	41.6	41.8
Precio (US\$/tm)	251.7	444.2	468.5	450.7	433.3	446.1	442.5	384.3	402.3	389.6
Café	60.0	207.0	286.0	223.1	396.9	286.9	267.9	223.3	180.5	188.1
Volumen (miles tm)	48.7	68.3	105.1	100.3	98.0	115.9	145.9	140.5	160.0	167.7
Precio (US\$/tm)	1 232.0	3 031.4	2 720.9	2 224.4	4 048.8	2 474.9	1 835.7	1 590.0	1 128.0	1 121.7
Resto de agrícolas 1/	7.5	4.1	4.6	6.6	8.3	5.0	3.2	4.6	5.4	9.5
MINEROS	1 472.5	1 970.8	2 615.7	2 654.4	2 730.5	2 746.7	3 008.0	3 216.2	3 186.5	3 734.4
Cobre 2/	650.0	823.6	1 198.3	1 052.2	1 096.3	778.8	776.3	932.6	985.9	1 187.1
Volumen (miles tm)	357.3	387.0	417.5	475.4	501.2	486.4	521.1	529.1	685.8	858.8
Precio (¢US\$/lb.)	82.5	96.5	130.2	100.4	99.2	72.6	67.6	79.9	65.2	62.7
Estaño	46.2	81.6	87.7	108.6	133.2	118.6	132.9	166.3	130.3	102.8
Volumen (miles tm)	12.2	20.0	18.9	20.4	28.3	24.9	28.0	35.3	32.5	26.5
Precio (¢US\$/lb.)	171.8	185.3	210.8	241.2	213.8	216.0	215.4	213.8	181.6	175.8
Hierro	83.7	105.0	100.1	83.9	76.5	96.4	66.7	66.6	81.4	82.9
Volumen (miles tm)	4.8	6.4	6.1	4.1	3.8	4.6	3.8	3.6	4.2	4.4
Precio (US\$/tm)	17.4	16.3	16.5	20.5	20.1	21.0	17.4	18.5	19.4	19.0
Oro	207.7	337.8	462.9	579.3	500.1	928.5	1 192.5	1 144.7	1 166.2	1 478.8
Volumen (miles oz.tr.)	586.6	885.7	1 196.6	1 478.2	1 487.6	3 150.1	4 228.1	4 082.7	4 294.4	4 750.3
Precio (US\$/oz.tr.)	354.1	381.4	386.8	391.9	336.2	294.7	282.0	280.4	271.5	311.3
Plata refinada	71.8	97.9	109.7	119.5	104.8	130.6	169.3	179.5	168.6	173.7
Volumen (millones oz.tr.)	17.4	18.8	21.4	22.9	22.1	25.5	32.4	36.0	38.3	37.7
Precio (US\$/oz.tr.)	4.1	5.2	5.1	5.2	4.7	5.1	5.2	5.0	4.4	4.6
Plomo 2/	128.8	195.1	258.3	274.3	237.0	208.7	177.1	190.4	196.0	210.8
Volumen (miles tm)	196.2	180.0	196.9	200.7	211.6	217.5	222.1	248.6	262.7	280.6
Precio (¢US\$/lb.)	29.8	49.2	59.5	62.0	50.8	43.5	36.2	34.7	33.8	34.1
Zinc	266.0	303.6	325.5	400.8	539.3	445.2	462.4	495.8	419.4	428.9
Volumen (miles tm)	533.6	539.5	507.3	599.1	652.0	656.7	669.2	792.0	920.9	1 128.0
Precio (¢US\$/lb.)	22.6	25.5	29.1	30.3	37.5	30.7	31.3	28.4	20.7	17.2
Resto de mineros 3/	18.4	26.1	73.3	35.7	43.4	39.9	30.8	40.4	38.8	69.4
PETRÓLEO CRUDO Y DERIVADOS	181.5	164.9	241.2	353.0	376.4	232.5	250.8	401.5	421.6	469.4
Volumen (millones bs.)	16.0	14.0	17.4	20.6	24.9	25.9	17.5	15.9	21.2	20.7
Precio (US\$/b)	11.3	11.8	13.8	17.1	15.1	9.0	14.3	25.3	19.9	22.7
PRODUCTOS TRADICIONALES	2 317.7	3 162.5	3 989.7	4 213.3	4 704.5	3 711.9	4 141.8	4 821.3	4 741.8	5 312.4

1/ Comprende hoja de coca y derivados, melazas, lanas y pieles.

2/ Incluye contenido de plata.

3/ Incluye molibdeno, bismuto y tungsteno, principalmente.

Fuente: BCR y SUNAT.

Elaboración: Subgerencia del Sector Externo.