UNIVERSIDAD DE CHILE DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS CATEDRA DE PIROMETALURGIA

CURSO MI 51 A PIROMETALURGIA

OTOÑO 2009

Profesor Gabriel Riveros

OBJETIVOS DEL CURSO

Comprender los fundamentos físicos y químicos de los procesos de extracción de metales a alta temperatura, con énfasis en la producción de cobre y acero.

Aprender a resolver problemas asociados a los procesos pirometalúrgicos, con compresión de los diagramas de flujo y balances de materia y energía, para las principales operaciones involucradas en la extracción del metal.

Realizar análisis de procesos para desarrollar diagramas de flujo e ingeniería conceptual en la extracción de cobre u otro metal.

Materias del curso

- 1. INTRODUCCION: Aspectos generales de la extracción de metales a alta temperatura, composición de los concentrados, calidad del cobre. Diagrama general del proceso extractivo del cobre. Balances de masa y energía. Hornos industriales.
- 2. PRETRATAMIENTO DE LOS CONCENTRADOS DE COBRE: Secado. Tostación. Ecuación de la energía libre de Gibbs. Diagramas de energía libre y diagramas de estabilidad aplicados a la tostación.
- 3. FUSIÓN: Formación de mata y escoria, bases termodinámicas, procesos de fusión por calentamiento, en suspensión y en baño. Conceptos operacionales.
- 4. LIMPIEZA DE ESCORIA: Fundamentos de la limpieza de escoria por reducción de las escorias oxidadas. Limpieza en horno eléctrico y basculante.
- 5. CONVERSIÓN: Formación de escoria y cobre blister a partir de cobre, bases termodinámicas. Procesos de conversión discontinuos y continuos.
- 6. **REFINACIÓN y MOLDEO:** Fundamentos del afino del cobre por oxidación y fundentes, y reducción con hidrocarburos. Moldeo y producción de ánodos.
- 7. *MANEJO Y LIMPIEZA DE GASES*. Tratamiento de efluentes gaseosos. Extracción de impurezas y producción de ácido sulfúrico, dióxido de azufre y azufre elemental.
- 8. **PROCESO DE PRODUCCION DE ACERO.** Fundamentos, aglomeración, producción de coque, producción de cal. Equipos de producción de arrabio, escoria y acero.

BENEFICIO DE MINERALES

Los procesos de beneficio de minerales clasifican en dos grandes grupos:

i) Pirometalúrgia, que estudia la extracción de metales a alta temperatura, y

ii) Hidrometalúrgia, que estudia la extracción en fase acuosa a temperatura, por lo general, inferior a 150 °C.

PRODUCCION COMERCIAL

El tonelaje de producción de un metal ó de un mineral industrial depende de:

- a) Accesibilidad del depósito mineral,
- b) Riqueza del depósito,
- c) Naturaleza delo proceso de extracción y refinación,
- d) Propiedades físico-químicas, y
- e) Demanda.

PIROMETALURGIA

Se describe como el estudio conjunto de procesos químicos y operaciones físicas **a alta temperatura** que, convenientemente elegidas entre diferentes variantes y en su secuencia, permiten que el metal en estado nativo ó como componente de uno ó varios compuestos en un mineral, pueda obtenerse en estado metálico o formando un compuesto con pureza y/ó forma adecuada para su utilización posterior.

DIAGRAMA DE FLUJO EN LA PRODUCCION DE COBRE



DIAGRAMAS DE FLUJO en FUNDICION DE COBRE



FORMULA	EL SALVADOR (%Peso)	CHUQUICAMATA (%Peso)	ANDINA (%Peso)	ESCONDIDA (%Peso)
Cu	30.50	28.00	30.84	44.00
Fe	20.28	20.13	27.79	16.00
S	33.00	33.00	34.66	29.00
SiO ₂	4.10	5.60	3.40	4.00
Al_2O_3	1.30	1.30	0.61	1.80
CaO	0.15	0.20		0.90
MgO	0.10	0.08	0.14	0.11
As	0.40	1.00	0.23	0.25
Sb	0.04	0.03	0.02	0.03
Zn	0.22	2.00	0.29	0.25
Pb	0.01	0.02	0.06	0.05
Bi	0.01	0.08	0.01	
Se	0.01		0.01	0.01
Ni	0.005	0.010	0.002	0.010
Au	1.50g/t	0.50g/t	0.60g/t	3.00g/t
Ag	75g/t	110g/t	73g/t	80g/t
Hg			3.00g/t	
Otros(inertes)	9.88	8.55	1.94	3.59
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

COMPOSICION QUIMICA DEL CONCENTRADO

MINERALOGIA DEL CONCENTRADO

MINERAL	FORMULA	EL SALVADOR (%Peso)	CHUQUICAMATA (%Peso)	ANDINA (%Peso)	ESCONDIDA (%Peso)
Calcopirita	CuFeS ₂	7.49	12.00	81.01	4.75
Calcosina	Cu ₂ S	20.90	11.15	1.45	52.80
Covelina	CuS	13.97	17.20	1.12	0.60
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	1.51	1.65	0.27	0.11
Enargita	Cu ₃ AsS ₄	2.10	5.30	0.55	0.36
Pirita	FeS ₂	38.30	35.00	6.15	30.26
Molibdenita	MoS ₂	0.29		0.89	0.29
Cu Metálico	Cu			0.46	0.16
Cuprita					0.50
Hematita	Fe ₂ O ₃			0.20	0.08
Ganga		15.44	17.70	7.90	10.07
TOTAL		100.00	100.00	100.00	100.00

UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS



CARACTERISTICAS DE LOS PROCESOS EXTRACTIVOS A ALTA TEMPERATURA

ALTAS TASA DE REACCION.

Los procesos pirometalúrgicos típicos trabajan a temperaturas entre 800 y 1600 °C. A estas temperatura la velocidad de la reacciones químicas son altas, por lo que la cinética total del proceso es controlada por transferencia de masa (difusión y convección) en el lugar de la reacción. En las reacciones de lixiviación que se efectúan a temperaturas cercanas a la ambiente $(25 - 150 \ ^{\circ}C)$, la cinética de la reacción es controlada por reacción química, lo que requiere largos tiempos de residencia en el reactor.

EQUILIBRIO DE LA REACCION.

La libertad de seleccionar la temperatura del proceso, hace posible el ajuste del estado de equilibrio de una reacción dada para favorecer un resultado deseado. Por ejemplo, la reacción de conversión de metal blanco a cobre blister por soplado de aire está basado en el estado de equilibrio de la reacción: $Cu_2S + 2$ $Cu_2O \leftarrow 800 \ ^{\circ}C \ 1200 \ ^{\circ}C \rightarrow 6 \ Cu + SO_2$

El equilibrio de la reacción se favorece para la producción de cobre a 1200°C, y es desfavorable a 800 °C.

CARACTERISTICAS DE LOS PROCESOS EXTRACTIVOS A ALTA TEMPERATURA

LOS SULFUROS METÁLICOS PUEDEN UTILIZARSE COMO COMBUSTIBLE.

Las fuentes de materia prima de la mayoría de los metales no ferrosos son los sulfuros, ya sea, $CuFeS_2$, ZnS, FeS_2 , PbS, etc., lo que es un hecho de la naturaleza. Lo es también la emisión de calor por la oxidación del azufre y el hierro y una ventaja de los procesos pirometalúrgicos, que pueden utilizar este calor para reemplazar el proveniente de los combustibles fósiles. Algunos de los procesos hidrometalúrgicos nuevos, para la oxidación de los sulfuros usan parte de este calor emitido, pero con la salvedad que los requerimientos y utilización del calor son menos satisfactorios que en pirometalúrgia.

LOS FLUJOS INVOLUCRADOS TIENEN ALTAS CONCENTRACIONES DE METAL.

El flujo del proceso - ya sea a la forma de mezcla de concentrado y fundente, o mezcla metal escoria - es altamente concentrado con respecto al metal; valores típicos están en el rango de 500 - 2000 gramos de metal por litro. Esto contrasta con los sistemas de la hidrometalúrgia, en donde las concentraciones de metal están en el rango de 10 - 100 gramos por litro. La ausencia de grandes volúmenes de agua en la pirometalúrgia hace la diferencia.

CARACTERISTICAS DE LOS PROCESOS.....

MUCHOS METALES FUNDIDOS SON INMISCIBLES CON LAS ESCORIAS FUNDIDAS.

La inmiscibilidad que existe entre el metal fundido y la escoria oxidada, y entre la mata sulfurada y la escoria, en muchos de los sistemas no ferrosos, es un hecho natural que por si mismo, es una simple separación de fases de bajo costo.

LOS METALES PRECIOSOS SON SOLUBLES EN EL METAL FUNDIDO.

La solubilidad preferencial de los metales preciosos en los metales fundidos de base (Cu, Pb, o Ni) comparada con su solubilidad en mata o escoria es una propiedad inherente a los sistemas alta temperatura que tiene poca o ninguna contraparte en el procesamiento hidrometalúrgico.

LAS ESCORIAS METALÚRGICAS SON RELATIVAMENTE ESTABLES EN EL AMBIENTE NATURAL.

Los desechos sólidos, escorias de descarte, de muchos de los procesos metalúrgicos, son cercanos a las rocas naturales, y relativamente estables a la lixiviación por el medio ambiente.



CARACTERISTICAS DE LOS PROCESOS...

LAS PRESIONES DE VAPOR SON POR LO GENERAL ELEVADAS A ALTA TEMPERATURA.

Los procesos pirometalúrgicos a menudo operan a temperaturas donde las presiones de vapor de los metales y compuestos metálicos son apreciables, 0,001 a 1,0 atm. Esto permite alcanzar en algunos casos resultados deseados, tal como una vaporización selectiva de magnesio en el proceso de reducción sílico térmico de reducción o vaporización de cinc en el proceso de Fusión Imperial, o en otros casos permitir la vaporización indeseada en los humos de productos que deben ser retornados al proceso, por ejemplo, vaporización de PbS, PbO y Pb en la fusión de plomo.

INVARIABLEMENTE TODOS LOS PROCESOS PIROMETALÚRGICOS ORIGINAN SUBPRODUCTOS GASEOSOS.

La presencia de gases de descarte en pirometalúrgia parece ser equivalente a la siempre presente fase acuosa en hidrometalúrgia. Las altas temperaturas son alcanzadas y obtenidas por combustión de combustible, ya sea intencionalmente agregado o presentes en las materias primas, lo que da como resultado gases de combustión. Por la amplia naturaleza de la materia prima, la pirometalúrgia siempre generará gases de descarte conteniendo polvo, humo y elementos tóxicos; el volumen y composición de los gases producidos, no obstante, variará significativamente con el diseño específico del proceso.

VENTAJAS DE LOS PROCESOS PIROMETALURGICOS

- 1. REQUERIMIENTOS DE ENERGIA
- 2. AGENTES REDUCTORES DE BAJO COSTO
- 3. ALTA CAPACIDAD ESPECIFICA
- 4. SEPARACION SIMPLE DE RESIDUOS Y METAL
- 5. COLECCIÓN DE METALES PRECIOSOS

DESVENTAJAS PROCESOS PIROMETALURGICOS

- 1. DESCARTE DE GASES DE FUNDICION
- 2. GASES FUGITIVOS

REQUERIMIENTOS DE ENERGIA

En la Tabla se muestran los requerimientos de energía en la producción de cobre, cinc y magnesio. Para hacer comparables los cálculos energéticos, se incluyó en estos el combustible fósil, el equivalente a combustible usado como energía eléctrica a una tasa promedio, según el estándar de Estados Unidos, de 11,07 * 106 Joule/kWh, el combustible equivalente por los suministros (reactivos, oxígeno, cloro, etc.) y el crédito por el combustible equivalente por los subproductos.

METAL Y TIPO DE PROCESO	ENERGIA USADA			
Cobre: concentrado sulfurado a cátodo	GJ/t metal			
Fusión Flash Outokumpu (Piro)	22,0			
Proceso continuo Mitsubishi (Piro)	22,9			
Tostación/lixiviación/electrobtención (Piro-Hidro)	35,3			
Proceso Arbiter lixiviación amoniacal (Hidro)	72,0			
Cinc: concentrado sulfurado a metal moldeado				
Proceso de fusión imperial (Piro)	44,8			
Tostación/lixiviación/electrobtención (Piro-Hidro)	50,1			

La entalpía requerida para calentar una tonelada de cobre de 25 a 75 °C, a la forma de solución acuosa de sulfato de cobre 50 g Cu/1000 g H2O, es cerca de cinco veces más grande que la entalpía requerida para calentar una tonelada de cobre a la forma de Cu₂S de 25 a 1150 °C. La alta concentración de cobre en el Cu₂S puro, comparado con la solución acuosa, explica este comportamiento.

PROCESO DE SECADO

Conceptualmente, el secado térmico de un concentrado de cobre no es una operación unitaria pirometalúrgica propiamente tal debido a que no se persigue una transformación química del concentrado, ya que corresponde a una **deshumidificación** de éste que puede ser parcial ó total.

Se denomina parcial porque los concentrados que entran al secador con un 14 - 18 % en peso de contenido de H_2O lo dejan al salir con un 8 – 10 % en peso de H_2O , o total, cuando en la salida los contenidos de agua son tan bajos como 0,1 – 0,3 % en peso de H_2O , este último caso normalmente se denomina "secado a muerte".

Las razones principales por las que se secan los concentrados corresponden a:

• reducir los costos de transporte,

• mejorar el carguío y la operación de los hornos de fusión/conversión de concentrados,

• mejorar el balance térmico de la operación siguiente de fusión/conversión.

PROCESO DE SECADO

Desde el punto de vista termodinámico el proceso más importante asociado al secado es la evaporación parcial o total del agua contenida en el sólido, producto del cambio de temperatura, que se puede representar por:

 ΔT $H_2O(l) inicial, Pi, Ti \rightarrow H_2O(g) final, Pf, Tf$

donde, P, T, son la presión y temperatura, a la que se encuentra sometida la fase en su estado líquido y gas, respectivamente. Para los efectos de balance térmico es preciso evaluar el cambio de entalpía asociado al calentamiento del agua, desde su condición ambiental, a la temperatura y presión de secado.

La evaporación de agua no requiere normalmente temperaturas superiores a los 100 °C, considerando la presión ambiental normal a nivel del mar. En el caso de evaporar agua de los concentrados las pruebas previas requieren calentamiento del concentrado, por 5 horas a 105 °C. En los secadores las temperaturas normalmente exceden los 220 °C.

SECADO DE CONCENTRADO



Secador de bandeja



Secador Rotatorio



Secador de lecho fluidizado

SECADO DE CONCENTRADO

Selección de un secador. Este depende de:

- 1. Propiedades del concentrado
- Características físicas en húmedo y en seco
- Toxicidad
- Inflamabilidad
- Tamaño de partícula
- Abrasividad
- 2. Características de desecación del material
- Tipo de humedad
- Contenido inicial y final de humedad
- Temperatura permisible de secado
- Tiempo probable de secado
- 3. Circulación del material que entra y sale del secador
- Cantidad a tratar por hora
- Tipos de operación, continua ó discontinua
- Procesos anteriores y posteriores
- 4. Cualidades del producto
- Contaminación
- Temperatura del concentrado
- Densidad
- 5. Recuperación de concentrado
- 6. Características físicas
- Espacio, combustible disponible,
- Condiciones ambientales

SECADO DE CONCENTRADO

Secadores Rotatorios

• Son estructuras cilíndricas ligeramente inclinadas y sostenidas por dos anillos de rodadura

- Son para producción de alto tonelaje por su capacidad de manejar productos de considerable variación en tamaño y composición.
- Tienen por lo general una razón L/D (longitud/diámetro) entre 4 y 10.
- el volumen de llenado oscila entre 10 y 15 %.

Tipos de Secadores Rotatorios

Calor Directo:

• Son aplicables a materiales en formas granulares, que no son sensibles al calor y no son afectados por el contacto directo con gases de combustión.

• Los materiales pueden ser secados en paralelo o contra la corriente del gas caliente.

• La transferencia de calor es principalmente por convección

Calor Indirecto:

• Son aplicables a materiales que son sensibles al calor y son afectados por el contacto directo con gases de combustión.

• El material entra en contacto sólo con la superficie caliente del cilindro, que es calentada externamente con gases de combustión ó vapor.

• La transferencia de calor se realiza principalmente por conducción.

SECADO DE CONCENTRADO



Secador rotatorio de calor directo

El secado en un secador rotatorio directo se puede expresar como un mecanismo de transmisión de calor, que se puede calcular según: $Q_t = U_a * V * (\Delta T)_m$ donde, Q_t calor transmitido en J/s; U_a coeficiente Volumétrico de transmisión de calor en J/(s*m³*K), V volumen del secador en m³, y (ΔT)_m diferencia de temperatura media entre los gases calientes y el material en K.

SECADO DE CONCENTRADO



Secador rotatorio de calor indirecto - vapor

SECADO DE CONCENTRADO

Secador de lecho fluidizado

La fluidificación ó fluidización convierte un lecho de partículas Sólidas en una masa suspendida y expandida que posee muchas de las propiedades de un líquido.

Las velocidades ascendentes del gas varían entre 0,15 a 6 m/s, se conoce como velocidad superficial.

La velocidad mínima de fluidización se puede calcular por la relación de Wen y Yu, para un amplio rango de intervalo de las propiedades de gas y sólido:

 $N_{\text{Re}} = \sqrt{(33,7)^2} + 0,0048N_{Ga} - 33,7$ $N_{\text{Re}} = d_p * \rho_f * U_{mf} / \mu$ $N_{Ga} = d_p^3 * \rho_f (\rho_s - \rho_f) * g / \mu^2$

 N_{Re} número de Reynolds de la partícula N_{Ga} número de Galileo U_{mf} velocidad mínima de fluidización, m/s ρ_f densidad del fluido, kg/m³ ρ_s densidad aparente de la partícula, kg/m³ g aceleración de gravedad, m/s² μ viscosidad del fluido, kg/ (m.s)

SECADO DE CONCENTRADO

Secador de lecho fluidizado

•*El área de la sección transversal se determina mediante el flujo Volumétrico de gas y la velocidad requerida para efectuar la Fluidización.*

•La altura del lecho se determina por el tiempo de contacto de la partícula con el gas, razón L/D requerida, espacio necesario para el intercambio de calor y el tiempo de retención de los sólidos. Esta Industrialmente, es no menor a 0,3 m ni mayor a 15 m

SECADO DE CONCENTRADO



Secador de lecho fluidizado

UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

SECADO DE CONCENTRADO – COMPARACION TECNICA

VENTAJAS	DESVENTAJAS			
SISTEMA ROTATORIO DE CALOR DIRECTO				
Menor volumen de gases generados que un secador de lecho fluidizado, por mayor temperatura del gas generado	Mayor potencial de combustionar el azufre y evaporar impurezas por la alta temperatura de entrada del gas			
Secado rápido por mejor coeficiente de transferencia de calor (convección)	Gran requerimiento de espacio físico			
	Mayores requerimientos de mantención			
SISTEMA ROTATORIO DE INYECCION DE VAPOR EN TUBOS				
Menor volumen de gases generados	Construcción en acero inoxidable con mayor corrosión en el primer tercio tubos			
Menor posibilidad de combustionar el azufre por menor temperatura	Personal de mantención más calificado para trabajar con sistemas de vapor			
Nivel de manutención reducido				
Costo operacional menos significativo al existir vapor				
SISTEMA DE LECHO FLUIDIZADO				
Menor requerimiento de espacio físico	Frecuentes incendios en mangas			
<i>Menor consumo de combustible que el secador de calor directo</i>	Mayor volumen de gases con mayor dificultad de control			
Ningún equipo en movimiento				
Buena agitación y mezclado del lecho; permite temperatura pareja y ausencia de zonas calientes	26			

PRETRATAMIENTO DEL CONCENTRADO

Normalmente, los concentrados de cobre luego del proceso de secado se alimentan directamente a los hornos de fusión convenientemente mezclados con fundente para que en éste se funda y se separen las fases condensadas del gas. No obstante, durante el calentamiento del concentrado a alta temperatura ocurren reacciones que se pueden denominar de pre - tratamiento del concentrado, son las denominadas reacciones de tostación que se efectuaban en reactores separados al de fusión.

En el curso se verán dos aplicaciones prácticas de tostación:

i) Tostación de calcopirita con cal, para producción de óxidos de cobre lixiviables, y

ii) Tostación de Molibdenita para producción de trióxido de molibdeno

Para la comprensión se hará un revisión de los conceptos de termodinámica metalúrgica.

ESTADO TERMODINÁMICO DE UN SISTEMA

Se define con un par de propiedades como variables independientes, que puedan ser controladas experimentalmente. Al fijar la presión y la temperatura, el estado de un sistema queda determinado y todo el resto de sus propiedades tiene valores únicos correspondientes a ese estado. Al considerar el volumen V del sistema como una propiedad cuyo valor depende de P y T, se puede escribir la ecuación de estado de dicho sistema, V = V(P,T) pudiéndose representar en un diagrama tridimensional, con coordenadas V, P y T.

Variables extensivas e intensivas. Las primeras son propiedades cuyo valor depende del tamaño o cantidad de materia del sistema, mientras que las segundas son variables cuyo valor no depende del tamaño del sistema.

Cuando las variables extensivas se expresan por unidad de cantidad de materia en el sistema adquieren la característica de propiedades intensivas, denominándose propiedades especificas. volumen por unidad de masa, volumen específico, y el volumen por mol, volumen molar.

La ecuación de estado de un gas ideal está dada por:

PV = nRT

Ley de los Gases Ideales, siendo utilizada frecuentemente en los desarrollos termodinámicos, con R, la constante universal de los gases e igual a 0,082057 atm x l / mol K. En su definición se utilizó el postulado de Avogadro, en que un mol de cualquier gas a $0 \, ^{\circ}C \, y \, l$ atm tiene un volumen de 22,414 litros.

PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE SISTEMAS METALÚRGICOS

PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA Ley de Conservación de Energía

La energía no puede ser creada o destruida.

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

U - energía interna Q - calor W - trabajo

Expansión de gases:

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} P_{ex} \, dV$$

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{n R T}{V}\right) dV = n R T \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

 P_{ex} - presión externa

- V volumen
- T temperatura
- *R* constante gas

Capacidad Calórica a Volumen Constante

$$dU = dQ + dW_e - P_{ex} dV$$
$$dU = dQ_v$$
$$C_v = \frac{dq_v}{dT}$$

Entalpía: H = U + PV

$$dH = dU + V dP$$

Si dP = 0, dWe = 0

$$dH = dQ_{p}$$
$$C_{p} = \frac{dQ_{p}}{dT} = \frac{dH}{dT}$$

Para gases ideales :

$$C_p - C_v = n R$$

30

ENTALPIA

estado 1 \Rightarrow estado 2 $\Delta H = H_2 - H_1$

Si ΔH es positivo la energía es absorbida por el sistema (proceso endotérmico),

Si ΔH es negativo la energía es entregada (proceso exotérmico). Los cambios de entalpía son más importantes que los valores absolutos.

•La entalpía estándar de un elemento se toma como cero a 298 K.

•*El estado estándar de una substancia es en la forma pura a 1 atm de presión a una temperatura específica.*

•*El estado de referencia de un elemento es el estado termodinámicamente más estable bajo presión estándar a una temperatura específica.*

•La entalpía estándar de formación de un compuesto es la entalpía estándar obtenida cuando el compuesto es formado desde sus elementos a una temperatura específica.

Ejemplo - calor de reacción:

$$Cu_2S + O_2 = 2 Cu + SO_2$$

 $H_{reacción}^{o} = \sum (entalpías estándar de productos) - \sum (entalpías estándar de reactantes)$

$$\mathbf{H}_{\text{reacción}}^{o} = \left(2 \mathbf{H}_{Cu}^{o} + \mathbf{H}_{SO_{2}}^{o}\right) - \left(\mathbf{H}_{Cu_{2}S}^{o} + \mathbf{H}_{O_{2}}^{o}\right)$$

31

ENTALPIA

Ejemplo - calor de formación:

$$3 \text{ Al} + 1.5 \text{ O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3$$
$$H^{\circ}_{\text{Al}} = 0$$
$$H^{\circ}_{\text{O}_2} = 0$$
$$H^{\circ}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = H^{\circ}_{\text{Al}_2\text{O}_3} - (2 \text{ H}^{\circ}_{\text{Al}} + 1.5 \text{ H}^{\circ}_{\text{O}_2})$$

Como la entalpía es una función de estado el mecanismo o camino no interfiere en la cantidad de calor transferido durante la reacción.

Ejemplo - calor de fusión:

Cu(s) = Cu(l) $H^{o}_{fusión} = 13.05 \text{ kJ} / \text{mol at} 1356 \text{ K}$

Ejemplo - calor de vaporización:

 $H_2O(l) = H_2O(g)$ $H_{vap}^o = 41 \text{ kJ} / \text{mol at 393 K}$

Ejemplo - calor de solución:

$$H_{Cl}(gl) = HCl(aq)$$
 $H_{vap}^{o} = -74.9 \text{ kJ} / \text{mol at } 298 \text{ K}_{32}$

ENTALPIA

$$dH = dQ$$

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_{p} dT + \left(\frac{\delta H}{\delta P}\right)_{T} dP$$

Para la mayoría de los sistemas metalúrgicos, donde la presión es casi constante, el segundo término puede ser despreciado

$$dH = \left(\frac{\delta H}{\delta T}\right)_{p} dT$$

$$\Delta H_{T_1 \to T_2} = \int_{T_1}^{T_2} C_p \, dT$$

La capacidad de calor es una función de la temperatura y se presenta en la forma polinomial:

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2$$

La integración conduce a la forma:

$$\Delta H_{T_1 \to T_2} = a T + \frac{1}{2} b T^2 - c T^{-1} + \frac{1}{3} d T^3$$

33

ENTALPIA DE TRANSFORMACION DE FASES

El cambio de entapía total de un compuesto químico A :

$$\Delta H_{298_1 \to T} = \Delta H_A^o + \int_{298}^{T_m} C_{p(s)} dT + \Delta H_{fusion}^o + \int_{T_m}^{T} C_{p(l)} dT$$

Ejemplo - entalpía del Cu₂S a 1250 °C:

$$\Delta H_{298 \rightarrow 1523} = \Delta H_{Cu_2S}^{o} + \int_{298}^{1403} C_{p(s)} dT + \Delta H_{fusión}^{o} + \int_{1403}^{1523} C_{p(l)} dT$$

CALOR DE REACCION Y ENTALPIA DE BALANCE DE
CALOR DE REACCION

$$3 \text{FeS} + 5 \text{O}_{2} = \text{Fe}_{3}\text{O}_{4} + 3 \text{SO}_{2}$$
$$\Delta H_{reacción} = \Delta H_{Fe_{3}O_{4}}^{o} + 3 \Delta H_{SO_{2}}^{o} - 3 \Delta H_{FeS}^{o} - 5 \Delta H_{O_{2}}^{o}$$
$$q = \Delta H_{Fe_{3}O_{4}}^{o} + \int_{298}^{\text{T}_{reaction}} C_{p(Fe_{3}O_{4})} dT + 3 \int_{298}^{\text{T}_{reaction}} C_{p(SO_{2})} dT$$
$$- 3 \left(\Delta H_{FeS}^{o} + \int_{298}^{\text{T}_{FeS}} C_{p(FeS,sol)} dT \right) - 5 \int_{298}^{\text{T}_{O_{2}}} C_{p(O_{2})} dT$$

 $\Delta H_{reacción}$ - calor de reacción (J),

 $\Delta H_{Fe3O4,}$ - calor de formación (J/mol),

 $q_{reacción}$ - calor total por efecto de la reacción a la temperatura de los productos $T_{reacción}$, y a la temperatura de los reactantes T_{O2} y T_{FeS} , (J) por un mol de Fe_3O_4 . 34

ENTALPIA DE TRANSFORMACION DE FASES

Entalpía del cobre



SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

Los procesos espontáneos que ocurren sin asistencia externa todos resultan en un incremento en el desorden del Universo.

ENTROPIA: es una medición del grado de desorden de un sistema

$$dS_{sis} = \frac{dQ_{sis}^{rev}}{T}$$

S - entropía (J/mol K), Q_{sis}^{rev} - calor transferido bajo condiciones reversibles (J/mol) T - temperatura (K).

$$dS_{surr} = -\frac{dH_{sis}}{T}$$

 $T dS_{univ} = dH_{sis} - T dS_{sis} \ge 0$ G = H - TS

$$\mathrm{dG} = \mathrm{dH} - \mathrm{T}\,\mathrm{dS}$$

G - energía libre (J/mol),
H - entalpía (J/mol)
S - entropía (J/mol K)
T - temperatura (K).
FUNCIÓN DE HELMHOLTZ

 $\mathbf{F} = \mathbf{U} - \mathbf{T}\mathbf{S}$

dF = dU - T dS

F - energía libre (J/mol),
U - energía interna (J/mol)
S - entropía (J/mol K)
T - temperatura (K).

El criterio general para los cambios espontáneos que ocurren en un sistema sin asistencia externa:

 $dG_{T,P} \le 0$ (temperatura constante y presión)

 $dF_{TV} \le 0$ (temperatura constante y volumen)

Estas dos desigualdades proporcionan una herramienta extremadamente poderosa para evaluar las estabilidades relativas de los elementos y compuestos

Condiciones de equilibrio:

$$\Delta G_{T,P} = 0$$
$$\Delta F_{T,V} = 0$$

Energía libre de formación estándar de Gibb's : ΔG°

El cambio de la energía libre de Gibb's cuando un mol de substancia A es formado desde sus elementos a la temperalura especificada.

$\begin{aligned} & \textit{SOLUCIONES} \\ & G_i = G_i^o + RT \ln \left(\frac{P_i}{P_i^o} \right) \\ & G_i = G_i^o + RT \ln a_i \\ & G_i = energía \ libre \ del \ compuesto \ i, \\ & G_i^o = energía \ libre \ estándar \ del \ compuesto \ i, \\ & R = constante \ del \ gas, \\ & T = temperatura, \\ & P_i^o = presión \ sobre \ un \ líquido \ en \ estado \ estándar, \\ & P_i = presión \ parcial \ sobre \ un \ líquido, \\ & a_i = actividad \ de \ la \ especie \ ai \ relativa \ al \ estado \ estándar. \\ & \textit{Actividad} \ es \ la \ concentración \ de \ una \ especie \ en \ una \ solución. \end{aligned}$

CONSTANTE DE EQUILIBRIO

$$a A + b B = c C + d D$$

$$\Delta G = c \left(\Delta G_{C}^{\circ} + RT \ln a_{C} \right) + d \left(\Delta G_{D}^{\circ} + RT \ln a_{D} \right) - a \left(\Delta G_{C}^{\circ} + RT \ln a_{A} \right) - b \left(\Delta G_{B}^{\circ} + RT \ln a_{B} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_{C}^{\circ} a_{D}^{d}}{a_{A}^{a} a_{B}^{b}} = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_{eq}$$

- $K_{eq} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \qquad a_i = X_i \gamma_i$
- K_{eq} constante de equilibrio, a_i actividad. G_i^o energía libre estándar, g_i coeficiente de actividad,R- constante del gas, X_i fracción molar.

UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS



UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS



DIAGRAMAS DE PREDOMINANCIA



DIAGRAMAS DE PREDOMINANCIA



TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

LA TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE-HIERRO EN PRESENCIA DE 0₂ Y S0₂ PUEDE SER REPRESENTADA POR :

 $2 \text{ MS(s)} + 3 0_2(G) = 2 \text{ MO(s)} + 2 \text{ S0}_2(G)$

 $2 MO(s) + SO_2(g) + 1/2 O_2(g) = MO \cdot MSO_4(s)$

MO . $MSO_4(s) + SO_2(g) + 1/2 O_2(g) = 2 MSO_4(s)$

EL USO DE CAL COMO MEDIO DE REACCION DEL SO₂ ESTA DADO POR :

 $CAO(s) + SO_2(G) + 1/2 O_2(G) = CASO_4(s)$

LA REACCION TOTAL EN UNA MEZCLA COMPACTADA CALCOPIRITA-CAL PUEDE SER EXPRESADA SEGUN :

 $CuFeS_2(s) + 2 CAO(s) + 4 1/4 O_2(g) = CuO(s) + 1/2 Fe_2O_3(s) + 2 CASO_4(s)$

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL Análisis Termodinámico Sistema Cu-Fe.S-O

Equilibrio	ΔG^{o} (cal)	Rango (°C)
$2Cu(s) + \frac{1}{2}O_2 = Cu_2O(s)$	-40.250 +17,03 T	25 - 1083
$Cu(s) + \frac{1}{2}O_2 = CuO(s)$	-36.390 +20,40 T	25 - 1083
$2Cu(s) + \frac{1}{2}S_2 = Cu_2S(s)$	-31.500 + 7,36 T	435 - 1139
$Cu(s) + \frac{1}{2}S_2 = CuS(s)$	-27.630 + 18,18 T	25 - 430
$Cu(s) + Fe(s) + S_2(g) = CuFeS_2(s)$	-66.590 + 27,56 T	557 - 700
$Cu_2O(s) + Fe_2O_3(s) = CuFeO_2(s)$	-8.700 + 0,67 T	25 - 1100
$CuO(s) + Fe_2O_3(s) = CuFe_2O_4(s)$	2.400 – 3.98 T	330 - 1100
$\frac{1}{2} CuO*CuSO_4(s) + \frac{1}{2} SO_2(g) + \frac{1}{4} O_2(g) = CuSO_4(s)$	-36.480 + 32.50 T	400 - 800
$2 CuO(s) + SO_2(g) + !/2 O_2(g) = CuO*CuSO_4(s)$	-70.890 + 59,80 T	500 - 900
$3 Fe(s) + 2 O_2(g) = Fe_3 O_4(s)$	-263.430 + 73,46 T	25 - 1597
$2 Fe(s) + 3/2 O_2(g) = Fe_2O_3(s)$	-194.580 + 50,91 T	25 - 1500
$Fe(s) + \frac{1}{2}S_2(g) = FeS(s)$	-37.030 + 13,59 T	906 - 988
$FeS(s) + \frac{1}{2}S_2(g) = FeS_2(g)$	-43.500 + 44,85 T	630 - 760
$Fe_2O_3(s) + 3SO_2(g) + 3/2O_2(g) = Fe_2(SO_4)_3(s)$	-184.590 + 173,01 T	400 - 800
$Fe_2SO_4(s) + 2 SO_2(g) + 2 O_2(g) = Fe_2(SO_4)_3(s)$	-94.500 + 84,04 T	430 - 630
$\frac{1}{2}Fe_2O_3(s) + SO_2(g) + \frac{1}{4}O_2(g) = FeSO_4(s)$	-48.630 + 48,36 T	500 - 630
$\frac{1}{2}S_2 + O_2(g) = SO_2(g)$	-86.440 + 17,37 T	445 - 2000
$CaO(s) + CO_2(g) = CaCO_3(s)$	-38.560 + 32,80 T	700 - 1200
$CaO(s) + SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CaSO_4(g)$	-10.370 + 54,77 T	950 - 1195
$CaO(s) + H_2O(g) = Ca(OH)_2(s)$	-26.105 + 7,01 T	298 -1000

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL Análisis Termodinámico Sistema Cu-Fe.S-O

	ΔG° = /	+ BT
REACCION	(CAL MOLO2)	
	А	В
$0.235 \text{ CuFeS}_2(s) + 0.471 \text{ CuO}(s) + 0_2(g) =$ 0.235 CuO(s) + 0.118 Fe ₂ 0 ₃ (s) + 0.471 CASO ₄ (s)	- 108,402	40.28
$0.235 \text{ CuFeS}_2(s) + 0.235 \text{ CAO}(s) + 0_2 (G) =$ $0.235 \text{ CuSO}_4(s) + 0.118 \text{ Fe}_20_3 + 0.235 \text{ CASO}_4(s)$	- 99,356	41.59
$0.235 \text{ CuFeS}_2(s) + 0.353 \text{ CAO}(s) + 0_2(g) =$ $0.118 \text{ Cu0.CuSO}_4(s) + 0.118 \text{ Fe}_20_3(s) + 0.353 \text{ CASO}_4(s)$	- 103,758	40.63

FORMACION DE DELAFOSITA

 $Cu_2 O(s) + Fe_2 O_3(s) = 2 CuFeO_2(s)$

FORMACION DE FERRITA

 $CuO(s) + Fe_2O_3(s) = CuFe_2O_4(s)$

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL Análisis Termodinámico Sistema Cu-Fe.S-O



Figure 1 : Free Energy Temperature Diagram for the Oxidation and Sulphation Products of Copper-Sulphide-Lime Pellet

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL Análisis Termodinámico Sistema Cu-Fe.S-O



Figure 2.17 : Predominance Area Diagram of Copper-Iron-Sulphur-Oxygen System at 500 °C [26,27]



Figure 2.18 : Predominance Area Diagram of Copper-Iron-Sulphur-Oxygen System at 600 °C [26,27]

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL BALANCE DE CALOR

Problema

Se desea tostar un concentrado de cobre de base calcopirita, $CuFeS_2$, con CaO a 500 °C, a fin de fijar el SO₂, según la reacción:

$CuFeS_{2}(s) + CaO(s) + 4\frac{1}{4}O_{2}(g) = CuSO_{4}(s) + \frac{1}{2}Fe_{2}O_{3}(s) + CaSO_{4}(s)$

• Encontrar la ecuación del calor de reacción en función de la temperatura, y calcule el calor disponible a la temperatura de proceso.

• Con los datos disponibles, sí se agrega aire frío a la carga a 25 °C dentro del horno ¿la temperatura aumentará ó disminuirá?. Asuma que un 33 % del calor producido se perderá.

•

 $\Delta H^{o}_{298, CuFeS2}$ = -45,5 kcal/mol

Datos de contenido de calor $H_T - H_{298K}$ (cal/mol)

Compuesto	axT	bx10-3T ²	Cx10 ⁵ T ⁻¹	d
CaO	11,86	0,54	1,56	-4050
CaSO ₄	16,78	11,80	0	-6051
CuSO ₄	18,77	8,60	0	-6360
Fe ₂ O ₃	23,49	9,30	3,55	-9021
CuFeS ₂	20,79	6,40	1,34	-1530
0 ₂	7,16	0,50	0,40	-2313
N ₂	6,83	0,45	0,12	-2117

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL BALANCE DE CALOR

RESPUESTA: Primera pregunta

$$\begin{split} & \Delta H = \varSigma H productos - \varSigma H reactantes \\ & H_T - H_{298} = (H_{CuSO4} + H_{Fe2O3} + H_{CaSO4}) - (H_{CuFeS2} + H_{CaO} + H_{O2}) \\ & H_T - (-45.500) = -14,89T - 2,48 * 10^{-3}T^2 - 2,77*10^5T^1 - 13539 \ (cal) \\ & H_T = -14,89T - 2,48 * 10^{-3}T^2 - 2,77*10^5T^1 - 59039 \ (cal) \\ & H_T = -72389 \ (cal) \end{split}$$

Segunda pregunta

Se pierde 33% del calor \rightarrow -72.389*0,33= 23.888 (cal) Calor disponible: 73389 – 23.888 = 49.501 (cal) Al agregar aire significa que 1 mol de O₂ y 79/21 mol de N₂ se deben calentar de 20 °C a 500 °C O₂: H₇₇₃- H₂₉₈=7,16(773) +0,50*10⁻³ (773)² +0,40*10⁵(773)⁻¹-2313

 $= 3572 \ (cal)$ $N_2 : H_{773} - H_{298} = (79/21)^* (6,83(773) + 0,45^* 10^{-3} (773)^2 + 0,12^* 10^5 (773)^{-1} - 2117)$ $= 12967 \ (cal)$

Total calor requerido para calentar el aire: 16539 (cal) Dado que este es menor que el disponible la temperatura aumentará

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL BALANCE DE CALOR



Figure 2.19 : Heat Balance of Roasting Oxidation of Chalcopyrite-Lime [29]



TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

El estudio experimental se efectuó con una balanza termogravimétrica, y el análisis de fases por difracción de rayos X y microscopía. Se hicieron mezclas de concentrado y calcopirita pura con cal, formando un pelet de iguales dimensiones en alto y diámetro, en general, h = 1 cm por d = 1 cm. Se analizaron los siguientes parámetros: Porosidad del pelet, Razón sulfuro de cobre-hierro /cl Tamaño del pelet, y Temperatura....para Optimizar la retención de azufre a un valor superior a 90 % con tiempos de residencia para una reacción completa no superior a 70 minutos. El azufre se capturó con un lavador de gases conteniendo agua oxigenada (H_2O_2), midiéndose por titulación el contenido de azufre.

La porosidad ε se evaluó según la formula:

$$\frac{W_{concentrad}}{\delta_{concentrad}} + \frac{W_{cal}}{\delta_{cal}} = \frac{\pi d^2}{4} h(1 - \varepsilon)$$

Y el porcentaje de reacción de acuerdo a:

$$\% \text{Reacción} = 100 \frac{\Delta W_{\text{experimental}}}{\Delta W_{\text{tiempo}}}$$

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL





TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

RUN	Wt Pellet Cpy:CaO	let Wt Porosity Time Wt Gain	Wt	Wt Porosity Reaction Ratio Wt Gair	Wt Gain	Wt SO _k	Mass Balance	
		Ratio	nin		in		Lib.	
	g	W/W	8	τ	ť,	4	g	& Reaction
21	1.687	1:0.61	32.0	285	255	31.0	0.033	72.1
22	1.585	1:0.61	36.0	190	139	29.4	0.041	69.3
31	1.881	1:0.92	19.4	300	-	22.3	0.014	59.2
32	1.770	1:0.92	24.4	160	-	23.8	0.013	63.5
33	1.659	1:0.92	29.5	195	122	28.2	0.024	76.6
35	1.538	1:0.92	34.5	120	75	28.0	0.022	75.8
38	1.417	1:0.92	39.5	110	75	31.7	0.010	82.9
39	1.304	1:0.92	44.6	75	45	29.2	0.008	77.0
44	1.306	1:0.92	44.6	130	46	29.4	0.005	76.7

Table I. Effect of the Porosity on Oxidation and Sulphation

t' : time when the reaction stops Pellet Composition : CuFeS₂ : CaO Experimental Conditions : - Air flow rate : 360-370 cc/min (STP) - Temperature : 500-505 °C - Pellet Size : ϕ 10 mm h 10 mm

Table II. X-ray Identification of the Products of Heat Treated

RUN	Pellet Composition	X-ray Diffraction	Remarks
	Wt/Wt	Analysis	
21	Cpy : CaO 1:0.61	CaO ; CaSO ₄ CuSO ₄ ; Fe ₂ O ₃ CuFeS ₂ ; FeS	Pellet heat treated at 500 °C
32	Cpy : CaO 1:0.92	$CaSO_4$; CaO Pe_2O_7 ; CuSO_4 $CuPeS_2$; Cu ₅ FeS ₄ FeS_2 (small)	Pellet heat treated at 500 °C
35	Cpy : CaO 1:0.92	Ca0 ; CaS0 ₄ Fe_2O_1 ; CuSO ₄ CuO*CuSO ₄ (enall)	Pellet heat treated at 500 °C
	Residue	CaSO ₄ ; Fe ₃ O ₃ CuSO ₄ *2Cu(OH) ₃	Leach in distilled water for 5 hours
39	Cpy : CaO 1:0.92	CaO ; CaSO, FejO, ; CuSO, CuO*CuSO, ; CaS (small)	Fellet head treated at 500 °C

Pellets at Various Chalcopyrite-lime Ratios.

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL



Figure 4: Rate of Weight Gain for the Chalcopyrite-Lime Roasting [Wt ratio 1:0.92] at various porosities

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

Table V. Effect of the Pellet Size on the Roasting of Copper

concentrate-lime Pellets.

		Size	Reactio	on Time		WE SO,
RUN	Wt Pellet	Pellet	min		Wt Gain	Lib.
+	g	mm	t	ť.	8	g
89	0.547	7.5	50	29	25.6	0.008
94	1.348	10.0	70	48	28.4	0.012
92	2.622	12.5	80	65	27.5	0.015

t' Pellet Composition Experimental Conditions :

: time when the reaction stops : Copper concentrate : CaO (1:0.79) : - Air flow rate : 331 cc/min STP - Temperature : 500-505 °C - Porosity : 42.5%

Table VI. Effect of the Temperature on the Roasting of Copper

concentrate-lime Pellets. WE SO, Lib. RUN Wt Pellet Reaction Time Temperature Wt Gain Furnace 00 5 . ġ min min g 69 1.351 80 49' 400 23.7 0.019 33* 500 55 1.352 45 25.3 0.008 1.352 45 37' 600 0.000 70 26.2 41** 79 50 -1.338 400 24.3 39 32" 73 1.330 500 24.9 23** 76 1.333 35 600 25.9

:

t'...

Pellet Composition Experimental Conditions :

: time when the reaction stops

time when ceases the non-isothermal period Copper concentrate : CaO (1:0.79) - Air flow rate : 364 cc/min STP - Porosity : 42.5 % - Pellet Size : \$\$ 10 mm h 10 mm

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL



TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL





TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL



Figure 8 : Variation of Pellet Temperature at Various Temperature with time during the Roasting of Copper Concentrate-lime Pellet

TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

dation of the Broducts

RUN	Pellet Composition	X-ray Diffraction	Remarks
4	WE/WE	Anathara	
69	Conc:Ca0 1:0.79	CaO;CaSO ₄ Fe ₂ O ₂ ;CuSO ₄ CuO*CuSO ₄ Cu ₂ S;Cu _{1.8} S;CaS	Fellet heat treated at 400° C
55	Conc:Ca0 1:0.79	CaSO ₄ ;CaO Pe ₃ O ₅ ;CuSO ₄ CaS;CuO*CuSO ₄	Pellet heat treated at 500° C
70	Conc:Ca0 1:0.79	CaSO ₄ ; Fe ₂ O ₃ CaD; CaS; CuSO ₄ CuO*CuSO ₄	Pellet heat treated at 600° C

DURANTE LA TOSTACION OCURRE :

(1) DESCOMPOSICION DE LA CALCOPIRITA SEGUN :

 $5 \text{ CuFeS}_2(s) = \text{Cu}_5\text{FeS}_4(s) + 4 \text{FeS}(s) + S_2(g)$

(2) OXIDACION DE LOS SULFUROS DE COBRE Y HIERRO SEGUN :

FES -- FE203

 $\mathsf{CuS} \twoheadrightarrow \mathsf{Cu}_{1.8}^{} \mathsf{S} \twoheadrightarrow \mathsf{Cu}_2^{} \mathsf{0} \longrightarrow \mathsf{CuO} \twoheadrightarrow \mathsf{CuO} \cdot \mathsf{CuSO}_4 \longrightarrow \mathsf{CuSO}_4$

(3) FORMACION DE SULFATO DE CALCIO SEGUN :

 $CAO \longrightarrow CASO_{4}$ $CAO \longrightarrow CAS \longrightarrow CASO_{4}$

TOSTACION DE MOLIBDENITA

Prácticamente todo el Mo para las aplicaciones metalúrgicas, así como, el que se usa en productos químicos proviene de la tostación de concentrados de MoS_2 a MoO_3 , grado técnico, que se efectúa en hornos de piso del tipo Nichols-Herreshoff a temperaturas entre 600 a 700 °C.

Elemento	Concentrado Chuquicamata	Concentrado Andina
Мо	55	57
S	34,9	36,5
Си	1,92	0,22
As	0,085	0,041
Cl	0,048	0,053
F	0,0001	0,0001
Р	0,081	0,078
Pb	0,033	0,005
С	0,2	1
Total	92,1	93,9

Tabla I. Composición química concentrados MoS_2 (% en peso)

TOSTACION DE MOLIBDENITA

El MoO_3 grado técnico tiene límites en los valores máximos del contenido de impurezas, en particular de S, Cu, Pb y P

Tabla II. Composición típica MoO_3 (% en peso)			
Elemento	MoO_3 grado técnico		
Мо	55 - 60		
S	0,15 (máx.)		
Си	0,04 – 0,1(máx.)		
Pb	0,003–0,010 (máx.)		
Fe	0,2-0,8		
Sn	0,02 - 0,04		
Bi	0,1-0,16		
Ca	0,1-0,15		
Mg	0,03 - 0,04		
SiO ₂	2 - 5		
Al_2O_3	0,5		

TOSTACION DE MOLIBDENITA - TERMODINAMICA

La tostación de moly es un proceso de oxidación exotérmico con reacciones heterogéneas sólido-gas, en donde el contacto de las partículas de MoS_2 con O_2 produce las siguientes reacciones: Reacción global de oxidación (1): $MoS_2(s) + 31/2O_2(g) = MoO_3(s) + 2SO_2(g)$ $\Delta H_{298K}^0 = -1062,1kJ / mol$ $\Delta G_{298K}^0 = -1000,5kJ / mol$ Reacción de formación de $MoO_2(2)$ como producto intermedio: $MoS_2(s) + 3O_2(g) = MoO_2(s) + 2SO_2(g)$ $\Delta H_{298K}^0 = -906,8kJ / mol$ $\Delta G_{298K}^0 = -866,5kJ / mol$

Reacción de oxidación posterior del MoO_2 a MoO_3 (3):

$$MoO_{2}(s) + 1/2O_{2}(g) = MoO_{3}(s)$$

$$\Delta H^{0}_{298K} = -155, 3kJ / mol$$

$$\Delta G^{0}_{298K} = -134, 0kJ / mol$$

El MoS_2 natural tiene una estructura cristalina hexagonal, mientras que el MO_2 tiene una estructura tetragonal y el MO_3 una ortorrómbica.

TOSTACION DE MOLIBDENITA - TERMODINAMICA

El cambio de la energía libre de Gibbs en función de la temperatura se compara en la Figura 1 siguiente, calculada sobre la base de $\frac{1}{2}O_2(g)$



Figura 1. Diagrama de energía libre de Gibbs de las reacciones (1), (2) y (3) en función de la temperatura

La Figura muestra que la reacción (2) es ligeramente más favorable que la reacción (1) para todo el rango de temperatura. Ello se corrobora en el diagrama Mo - S - O de la Figura 2.

Predominance Diagram for Mo-O-S System log pSO2(g) 10 5 ø MoS2 -3 MoO3 -10 -15 MoO2 MoO2.889 -20 MoO2.875 Mo -25 MoO2.75 -30 -15 -10 -5 -20 -30 -25 -35 -40 log pO2(g) **Constant value:** T/2C = 800.00

TOSTACION DE MOLIBDENITA - TERMODINAMICA

Figura 2. Diagrama de estabilidad a 800 °C para el sistema Mo-S-O. La caja negra indica el rango de presión parcial de $O_2(g)$ y $SO_2(g)$ entre 0.01 a 0.21 atm.

Basados en los datos termodinámicos se podría esperar la siguiente Secuencia para la formación de trióxido de molibdeno, a medida que la presión parcial se aproxima a 0,21 atm.

 $MoS_2 \Rightarrow MoO_2 \Rightarrow MoO_{2,75} \Rightarrow MoO_{2,875} \Rightarrow MoO_{2,889} \Rightarrow MoO_3$

Durante la tostación también se podrían generar otros molibdatos como $CaMoO_4$, $PbMoO_4$, $ZnMoO_4$, $CuMoO_4$, FeO^*MoO_3 y FeO^*MoO_2 .

100 WOLYBOENUM COMPONENT IN CALCINE 30 e d 3.52 70 -60 50 40 1002 50 (a)ь 20 WT-- 72 W IS. 3.5 D 0.5 ROASTER, (HRS.) RETENTION TIME IN

TOSTACION DE MOLIBDENITA

Figura 3. Perfiles de concentración de MoS_2 , MoO_2 y MoO_3 en función del tiempo de retención en un tostador.

Se observa que el MoS_2 presenta una disminución continua con un incremento proporcional del MoO_2 en la calcina durante el primer período de tostación. El MoO_3 no esta presente en una cantidad significativa hasta que la concentración de MoS_2 ha disminuido bajo el 20 % en peso. La oxidación del MoS_2 a MoO_3 no es uniforme en términos de generación de calor ya que la más alta temperatura se encuentra en los pisos intermedios. La transformación es controlada por difusión de oxígeno en las capas inferiores del lecho. El control de la reacción y la temperatura de tostación puede ser alcanzada por disminución de la cantidad de O_2 en la fase gas.



TOSTACION DE MOLIBDENITA

Figura 4. Perfiles de concentración de MoS_2 , MoO_2 y MoO_3 en función del número de pisos en un tostador.

Los perfiles de la figura son similares a la figura anterior. En los pisos Inferiores se requiere el agregado de combustible para mantener la temperatura por sobre los 550 °C.

En en el horno se pueden establecer 4 zonas:

I zona. Precalentamiento concentrado con ignición reactivos flotación e inicio de la transformación del MoS_2 a MoO_3 .

II zona. El MoS_2 se transforma a MoO_2 mientras el MoO_3 permanece en un mínimo.

III zona. El MoS_2 tiende a desparecer y el MoO_2 oxida rápidamente a MoO_3 IV zona. Usa para ajustar el contenido del azufre residual bajo 0,1 %.

UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS



TOSTACION DE MOLIBDENITA

Figura 5. Esquema de una planta de tostación de moly.

Los horno de tostación de pisos son recubiertos en su pared por material refractario, con un número de pisos que oscila entre 12 a 16, con un diámetro entre 6 – 7 m. El arbol central de rotación entre 0,29 – 0,87 rpm. Quemadores a gas (petróleo Diesel) se encuentran en los pisos 2, 4, 6, 8, 9, 10 y 11. Normalmente operan sólo los tres últimos. Adicionalmente, el tostador posee puertas de trabajo e inspección, más dos ductos de salida de gases en ambos lados. El sistema de captura y limpieza de gases tiene ciclones y precipitador electrostático para alcanzar sobre el 90 % de eficiencia en la captura del polvo, que se retorna al tostador.



TOSTACION DE MOLIBDENITA

Figura 6. Rangos de temperatura de tostación en un horno de pisos.

La temperatura óptima de tostación varía según el horno. Un perfil típico se muestra en la figura 6, el cual depende de la recuperación de SO_2 en los gases y el obtener una calcina con baja concentración de S. El término del proceso se detecta en la calcina por el cambio de coloración de un color rojizo a amarillo pálido. Se espera que la máxima temperatura a obtener en los pisos superiores no supere los 700 °C.

Perfiles del lecho y los gases medidos con termocupla se muestran en la Figura 7.



TOSTACION DE MOLIBDENITA

Figura 7. Perfiles de temperatura a través del número de pisos.

Tabla III. Balance de calor de un horno Nichols-herreshoff

Entrada		Salida	
Item	%	Item	%
Reacciones Mo	70,0	Enfriamiento árbol	10,7
Combustión reactivos	18,6	Vapor H ₂ O concentrado	1,6
Combustión petróleo	11,4	Pérdidas de calor	7,8
		Descarga productos	4,6
		Gases	75,3
Total	100,0		100,0

UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS



TOSTADORES INDUSTRIALES

Figura 8. Corte esquemático de un tostador de pisos

Operación depende de: Tamaño de partículas Altura del lecho Número de pisos Número y diseño de los orificios de traspaso Tipo de concentrado e impurezas Capacidad de carga en 24 h 0,5 a 1,0 t/m²

TOSTADORES INDUSTRIALES



Corte esquemático de un tostador de lecho fluidizado

Operación depende de: Tamaño y forma de partículas Velocidad de gas sobre la velocidad de fluidización de las partículas Caída de presión Tiempo de residencia Altura del lecho Velocidad de alimentación concentrado Capacidad de carga en 24 h de 15 a 50 t/m² Razón concentrado/caudal de aire Temperatura 71



FUSION DE CONCENTRADO DE COBRE

El objetivo del proceso es concentrar el cobre del concentrado formando una fase de sulfuros líquidos, llamada mata ó eje, en lo posible conteniendo todo el cobre alimentado y otra fase oxidada líquida, llamada escoria en los posible exenta de cobre.

El proceso de fusión ocurre a temperatura del orden de 1200 °C, ya sea por:

- Calentamiento directo en talud
- En suspensión en una torre de reacción, ó por
- Inyección en un baño líquido

La producción de mata y escoria se puede representar por la siguiente ecuación:

Concentrado + Fundentes + Energía → Mata + Escoria + Gas

Donde: Escoria: FeO, Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Cu_2O Mata: Cu_2S , FeS, Fe_3O_4 Gas: O_2 , SO_2 , N_2 , CO, CO_2 , H_2O + polvo

El estudio de las fases requiere el conocimiento del quinario, Cu-Fe-S-O-SiO₂. Pues éste contiene prácticamente todas las fases presentes en los procesos pirometalúrgicos de extracción de cobre, en los rangos de temperatura (1100 – 1350 °C) y presión (10⁻¹⁶ –1 atm).


FUSION DE CONCENTRADO DE COBRE

REACCIONES DE OXIDACION

Al oxidar el concentrado a alta temperatura en presencia de SiO₂ las reacciones de oxidación son las que describen en la la Tabla I, Con sus respectivas entalpías.

REACCION	$\Delta H_{298K}^0 cal/mol$
$CuFeS_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CuS_{0.5} + FeS + \frac{1}{2}SO_2(g)$	-22475
$FeS_2(s) + O_2(g) = FeS + SO_2(g)$	-51350
$CuFeS_4(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = 5CuS_{0.5} + FeS + \frac{1}{2}SO_2(g)$	-15875
$CuS(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = CuS_{0.5} + \frac{1}{2}SO_2(g)$	-32575
$FeS(l) + 3/2 O_2(g) = FeO + SO_2(g)$	-115310
$FeO + 1/6 O_2(g) = FeO_{1.33}$	-22140
$FeO + \frac{1}{2}SiO_2 = Fe_2SiO_4$	-4800



FUSION DE CONCENTRADO DE COBRE FORMACION DE ESCORIA

En el estudio de las escorias se requiere el conocimiento de los diagramas de fases, cuyas restricciones se adecuan para presentar el equilibrio de las fases en dos dimensiones. Así se construyen diagramas en la forma de triángulos equiláteros en el cual las esquinas representan los componentes puros. Ver Figura 1

La composición del punto X se determina por construcción de loa línea a través de X y paralela a la base del triángulo opuesta a la base. Ejemplo: A en la mezcla esta dado por la razón CE/CAx100=45%. B corresponde a CG/CBx100=20% y la porción de C a AF/ACx100=35%.

Las temperaturas pueden ser representadas por longitudes perpendiculares al plano del triángulo y no se pueden mostrar directamente en una superficie de dos dimensiones. Se representan en la forma de una sección isotermal.

En el sistema de la Figura 2, hay tres binarios eutécticos e_1 a T_1 sobre A-C, e_2 a T_2 sobre B-C y e_3 a T_3 sobre A-B. Hay un ternario eutéctico en la composición E a T_4 .



DIAGRAMAS DE FASES - Fundamentos



Figura 1. Equilibrio en un sistema de tres componentes



Figura 2. Superficie del liquido en un sistema ternario eutéctico simple



DIAGRAMAS DE FASES – FORMACIÓN DE ESCORIA

El sistema ternario figura 3, muestra el efecto de la sílice sobre la Separación mata/escoria. El Feo y el FeS son completamente miscibles, pero la presencia de sílice origina que se separen dos fases líquidas inmiscibles, líneas conjugadas a, b, c y d sobre la Curva ACB.

La formación de fayalita se muestra en el binario SiO_2 -FeO y en el ternario SiO_2 -FeO-Fe₂O₃ Figuras 4, 4a y 4b.

A medida que el contenido de SiO₂ aumenta se incrementa el grado de separación, con las composiciones más alejadas entre la fase oxidada y sulfurada, con contenidos de SiO₂ del orden de $30 - 40 \% SiO_2$

A 1200 °C existe una pequeña región líquida delimitada en sus costados por cuatro regiones: sílice, hierro, magnetita (corresponde a la relación estequiométrica entre FeO y Fe_2O_3), y Wustita.

Sobre la región líquida se indican las presiones parciales de oxígeno durante la fusión, se puede ver que a 1200 °C es de aproximadamente 10^{-8} . Así para cualquier $p_{O2} > 10^{-8}$, aparece magnetita en el baño.

El equilibrio que gobierna la formación de magnetita es: $6FeO(l) + O_2(g) = 2 Fe_3O_4(s)$

$$p_{O_2} = \frac{(a_{Fe_3O_4})^2}{K(a_{FeO})^6}$$
76





Figura 3. Diagrama de equilibrio de fases a 1200°C del sistema FeO-FeS-SiO₂ en que se muestra la región de inmiscibilidad líquido-líquido creada por la presencia de la sílice





Figura 4. Sistema binario SiO₂ - FeO





Figura 4a. Diagrama líquido en función de la temperatura. Sistema $SiO_2 - FeO - Fe_2O_3$. Isobaras de oxígeno





Figura 4b. Isoterma a 1300 °C del sistema SiO_2 -FeO-Fe $_2O_3$ mostrando las líneas liquidus en equilibrio con Fe(s), $SiO_2(s)$, $Fe_3O_4(s)$ y "FeO"(s), respectivamente. 80



DIAGRAMAS DE FASES FORMACION DE ESCORIA FAYALÍTICA

La magnetita es un problema general de todas las fundiciones de concentrado independiente del tipo de proceso de fusión. Entre estos:

•Por su mayor densidad tiende a acumularse sobre el piso del horno formando una fase separada que significa una pérdida de eficiencia en el volumen en el tiempo de operación.

Forma compuestos magnetita refractarios de densidad intermedia
Aumenta la viscosidad de la escoria implicando pérdidas por atropamiento mecánico de cobre y dificultades en su manejo por los orificios de sangría.

Si se considera a 1200 °C que la magnetita forma una fase separada en que su actividad es 1 y que la actividad del FeO es 0,45, a saturación con sílice, la p_{O2} es de 7,622x10⁻⁸ atm.

La figura 5 muestra la solubilidad de la magnetita en las escorias fayalíticas. La figura 6 líneas de isoactividad del FeO y Fe_3O_4 . Las pérdidas de cobre en las escorias en la Figura 7.

No obstante hay que tener presente que la magnetita al decantar hacia la parte inferior del reactor puede reaccionar con el FeS de la mata según:

 $3 Fe_3O_4(s) + FeS(l) = 10 FeO(l) + SO_2(g)$

$$\rho_{Fe_{3}O_{4}} = 5,0 - 5,5g/cm^{3}$$

$$\rho_{mata} = 4,1 - 5,0ga/cm^{3}$$

$$\rho_{escoria} = 3,0 - 3,7g/cm^{3}$$
81



DIAGRAMAS DE FASES FORMACION DE ESCORIA FAYALÍTICA

SOLUBILIDAD DE LA MAGNETITA EN ESCORIA VS TEMPERATURA PARA ACT Fe3O4 = 1 y 0,7



Figura 5. Solubilidad de magnetita en escoria fayalítica



UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS



Figura 6. Isotermas de escoria fayalítica a 1200 y 1300 °C con Líneas de isoactividad del FeO y Fe_3O_4



PERDIDAS DE COBRE EN ESCORIA FAYALITICA



Figura 7. Contenido de cobre en las escorias en función del cobre en la mata



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS

En la figura 8 se muestra una microfotografía de escorias industriales; Se pueden observar en la matriz de fayalita, magnetita, cobre metálico y mata de cobre.

Las escorias líquidas según el modelo de Temkin son iónicas compuestas por aniones, O^{-2,} SiO⁻⁴ y cationes, Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mg⁺², (Figura 9) ó por una solución de silicatos y óxidos según lo establece Schenk.

Las escorias se clasifican en tres grupos de acuerdo al contenido de Sílice. Las escorias básicas son de una estructura simple y relativamente fluidas. Las escorias ácidas están compuestas de largos y complejos aniónicos y tienen una alta viscosidad. Figura 10.

La basicidad se expresa según:

 $V = \left(\sum \% \acute{o}xidosb\acute{a}si \cos / \sum \% \acute{o}xidos\acute{a}cidos\right)$

La teoría iónica requiere que las especies moleculares sean expresadas como FeO, $FeO_{1.5}$, NiO, ZnO, $CuO_{0.5}$, $KO_{0.5}$, $AlO_{1.5.}$ La Especie SiO₂ se acepta por la gran estabilidad del enlace O-O. Especies moleculares Fe_2O_3 , Cu_2O ó Al_2O_3 se aceptan cuando los Constituyentes tienen valores superiores al 30-50%.

La basicidad relativa según el tipo de enlace , por descomposición Del carbonato ó sulfato se muestra en la Tabla I.



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS



Figura 8. Microfotografía de escorias de CT original y botadero



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS

Modelo de Temkin

Liquid slag is a solution of following ions :			
Cations	Anions		
Fe ²⁺	SiO ₄ ²⁻		
Fe ³⁺	SiO ₄ ²⁻		
Cu ²⁺	SiO ₄ ²⁻		
Ca ²⁺	O ²⁻		
Mg ²⁺			
Al ³⁺			

Modelo de Schenk

Liquid slag is a solution of foll	owing silicates and oxides :
2FeO·SiO ₂	Fe ₃ O ₄
CaO·SiO ₂	FeO
2CaO·SiO ₂	Cu ₂ O
MgO [.] SiO ₂	CuO [.] Fe2O3
CaO Al ₂ O ₃	

Figura 9. Modelos de estructura de escorias Temkin y Schenk 87



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS

Por tipo	Por descomposición	Por descomposición de		
De enlace	De carbonato (1660°C)	Sulfato		
	(Más ácido)	(25°C)		
P205	P ₂ O ₅	-		
SiO2	B ₂ O ₃	State of the state		
B ₂ O ₃	SiO2	-		
TIO ₂	TiO ₂	-		
Al ₂ O ₃	-	-		
Fe ₂ O ₃	-	-		
BeO	-	BeO		
ZrO ₂	-	Fe ₂ O ₃		
MgO	-	CuO		
ZnO	CoO	CoO		
FeQ	FeO	NiO		
MnO	ZnO	ZnO		
CaO	AgO	CdO		
SrO	MnO	MnO		
PbO	MgO	AgO		
BaO	CdO	MgO		
Li ₂ O	PbO	PbO		
Na ₂ O	CaO	CaO		
K20	Li ₂ O	Li ₂ O		
	BaO	BaO		
	(Más básico)			

Tabla I. basicidad relativa de óxidos



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS

Muchas prácticas operacionales en una fundición de cobre están relacionadas con las propiedades físicas de las escorias:

- densidad
- viscosidad
- conductividad térmica
- conductividad eléctrica
- capacidad calórica,

Apertura y sangrado de pasajes, traspaso a ollas, rango de temperatura de existencia de fase líquida, dispersión de fase gaseosa en la fase líquida son algunos de los efectos de las propiedades físicas.

Algunas propiedades típicas de las escorias se muestran en las Tablas II y III.

Densidad

La densidad de las escorias es una función de la composición química de las mismas, siendo dependiente de la razón Fe/SiO_2 como lo muestra la figura 10 y de los contenidos de Cu_2O según lo señala la figura 11. A medida que aumenta el contenido de sílice disminuye la densidad. La densidad de la fayalita pura es del orden de 2,7 g/cm³.



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS

Material	Punto de Fusión (℃)	Densidad de Liquido 1200°C (g cm ⁻⁶)*	Viscosidad 1200°C (cP)
Cobre Blister	1080	7.8	3.3
Cu ₂ S	1130	5.2	
FeS	1190	4.0	
Matas Cu ₂ S-FeS			
30% Cu	1050	4.1	
50%Cu	1000	4.6	10
80%Cu(Metal blanco)	1130	5.2	that is a first of product
FeO	1377		
Fe ₃ O ₄	1597	5.0-5.5 (sólido)	
SiO ₂	1723	2.6 (solid)	
Escoria de fusión	≈1150	3-3.7	500-2000
Escoria de convertidor	≈1150	3.2-3.6	

Tabla II. Propiedades de mata y escoria

Tabla III. Propiedades de escorias de fusión, conversión y refino

Escorias	Densi- dad g/cm ³	Viscosidad 1200- 1250°C poise	Conducti- vidad Térmica Cal/cm sec°C	Conduc tividad eléctri- ca Ω ⁻¹ cm	Calor Especi- fico Cal/gºC	Calor de Fusión y ∆Hg Cal/gºC
Escorias de >33%SiO ₂ <32%SiO ₂	3.5 <u>+</u> 0.3 3.8 <u>+</u> 0.3	3-10 2-5	-0.005	0.5-1 0.5-1	0.28 0.28	8-100
Escorias de convertidor	~3.8	1-3	0.005	1.3	0.28	J
Escorias Anódicas	*	<1	-	>3	-0.25	



UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS DENSIDAD DE ESCORIAS



Figura 10. Líneas de iso densidad y composición industrial de escorias en función de las razones Fe₂O₃/FeO y Fe/SiO₂ a 1200 °C. Se asume que la escoria contiene un total de 10% en peso de CaO, MgO, Al₂O₃ y Na₂O, para escorias de horno flash, convertidor, horno eléctrico, Isamelt y reverbero



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS DENSIDAD DE ESCORIAS



Figura 11. Densidad en función de la suma de los contenidos de FeO y Cu₂O.



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS VISCOSIDÃD DE ESCORIAS

La viscosidad de las escorias es dependiente de la composición de las escorias por lo que una escoria fayalítica alta en SiO_2 tiene mayor viscosidad que una escoria en donde se han roto los lazos de la estructura polimérica con óxidos metálicos.

El efecto de la temperatura en las escorias fayalíticas se muestra en la figura 12, en donde se ha graficado en función del modulo de Composición K_v :

$$K_{v} = \frac{\%(CaO + FeO + Fe_{3}O_{4} + MgO)}{\%(Al_{2}O_{3} + SiO_{2})}$$

La presencia de sólidos en la escoria afecta la viscosidad según lo indican diversos autores:

- a) La adición de Al_2O_3 aumenta la viscosidad
- b) La adición de CaO ó MgO disminuye la viscosidad
- c) El reemplazo parcial de CaO por MgO disminuye la viscosidad
- d) La adición de FeO ó Fe_2O_3 reducen la viscodidad

La figura 13 ilustra lo descrito en el párrafo anterior



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS VISCOSIDÃD DE ESCORIAS



Figura 12. Viscosidad de escorias industriales y sintéticas en función del modulo de composición a 1200 y 1300 °C.



PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS VISCOSIDÃD DE ESCORIAS



Figura 13. Viscosidad de escorias a 1300 °C en función de la adición de óxidos metálicos CaO, MgO, SiO₂, Cu₂O, Cr₂O₃ y Fe₃O_{4.}



OTRAS ESCORIAS EN FUSIÓN

¿Es posible el uso de otras escorias en fusión?

La escorificación del hierro oxidado plantea opciones al tratar de evitarla presencia de la magnetita, en particular cuando se trabaja con altos potenciales de oxígeno.

La figura 14 muestra la formación de silicatos metálicos en función de la temperatura

Se ha estudiado la aplicación de escorias ferríticas de calcio, que tienen la propiedad de disolver la magnetita, formando ferritas de calcio . Ver figura 15. No obstante, también dichas escorias tienen la propiedad de disolver óxido cuproso. Ver figura 16. La figuira 17 muestra el diagrama ternario $FeO-Fe_2O_3$ -CaO.

Si bien, se soluciona una dificultad operacional, se crea otra ya que el óxido cuproso penetra en los ladrillos refractarios, por su menor tensión superficial, produciendo un desgaste muy rápido de la mampostería refractaria.

Las escorias ferríticas de calcio han encontrado su mayor aplicación en el proceso continuo de conversión de cobre, que requiere de escorias fluidas.



OTRAS ESCORIAS EN FUSIÓN



Figura 14. Formación de silicatos metálicos en función de la temperatura.



DIAGRAMAS DE FASES Escoria Ferrítica de Calcio



Figura 15. Diagrama de fases $CaO - Fe_2O_3$



DIAGRAMAS DE FASES Escoria Ferrítica de Calcio



Figura 16. Diagrama de fases $Cu_2O - Fe_2O_3$



DIAGRAMAS DE FASES Escoria Ferrítica de Calcio



Figura 17. Diagrama de fases sistema FeO-Fe₂O₃-CaO



DIAGRAMAS DE FASES Escoria Ferrítica de Calcio

Cuando se funde el concentrado la carga con azufre forma una solución pseudo ideal conformada principalmente por FeS y Cu_2S con pequeñas cantidades de otros sulfuros, Ni_3S_2 , PbS, ZnS y Co_3S_2y una cierta cantidad de oxígeno (hasta 3%). También contiene los metales preciosos junto con As, Sb, Se y Te.

El diagrama de fases de la Figura 18 interpreta de forma la solución de Cu_2Sy FeS.

En las figura 18 se encuentra el diagrama de equilibrio de fases Cu-Fe-S a 1250 °C. Se observa que a medida que la mata líquida pierde azufre se separa una fase rica en metal, siendo válido en todo el intervalo de la razón Cu/Fe que incluye los extremos Cu_2S y FeS.

Las matas pueden existir solamente dentro de un estrecho intervalo de composición entre la región de inmiscibilidad (dos fases) y el pseudo binario Cu_2S - $FeS_{1.08}$.



DIAGRAMAS DE FASES Formación de mata



Figura 18. Diagrama de equilibrio de fases Cu₂S-FeS



DIAGRAMAS DE FASES Formación de mata



Figura 19. Diagrama de equilibrio de fases Cu-Fe-S a 1250 °C. Los puntos negros indican las composiciones de matas industriales



DIAGRAMAS DE FASES Formación de mata



Figura 20. Diagrama de fases Cu-Fe-S



FUSION POR CALENTAMIENTO HORNO DE REVERBERO

RUTA CONVENCIONAL DE PRODUCCIÓN

- REVERBERO CONVERTIDOR PEIRCE-SMITH-REFINACIÓN:
 - DESDE AÑOS 1900 1960
 - RAZONES : BAJO COSTO ENERGÍA

BAJO COSTO PRODUCCIÓN

ALTO PRECIO DE VENTA

ESTUDIO ALTERNATIVAS

- Década 70 :

- CRISIS PETRÓLEO
- CONTAMINACIÓN AMBIENTAL
- OTROS MOTIVOS :
 - NATURALEZA DISCONTINUA
 - BAJA CAPACIDAD UNITARIA
 - BAJA PRODUCTIVIDAD
 - COSTOS DE TRATAMIENTO ELEVADOS







Figura 21. Vista general horno de Reverbero



Figura 22. Corte sección horno de Reverbero con quemadores Oxígeno - petróleo 106



FUSION POR CALENTAMIENTO HORNO DE REVERBERO

HORNO DE REVERBERO

CARACTERISTICAS

- FUNDIR CARGA, SEPARAR EJE Y ESCORIA
- RECUPERAR COBRE DE ESCORIAS DE CONVERSIÓN
- TRATAN CUALQUIER TIPO DE MATERIAL
- Area de solera 200 a 400 m 2
- Funden de 500 a 1000 tpd

ASPECTOS NEGATIVOS

- FORMACIÓN COSTRAS Y/O ACRECIONES DE MAGNETITA
- BAJO CONTENIDO DE SO2 EN LOS GASES
- BAJA EFICIENCIA TÉRMICA

CONTROL MAGNETITA

- NO RECIRCULAR ESCORIA DE CONVERTIDOR
- ALTA TEMPERATURA; ATMÓSFERA DEL HORNO NO DEMASIADO OXIDANTE
- COMPOSICIÓN ADECUADA DE LA CARGA
- EVITAR CAÍDA DE REFRACTARIOS
- APLICAR ADICIONES DE FE, FESI, COMBUSTIBLE, MADERA, ETC.



FUSION POR CALENTAMIENTO HORNO DE REVERBERO



Figura 22. Distribución del flujo de calor en la fusión de concentrado en un horno de reverbero con aire precalentado


FUSION POR CALENTAMIENTO HORNO DE REVERBERO

ECONOMIA DEL USO DE OXIGENO EN LA FUSION

1 кб 0₂ EQUIVALE : 1 кб 0₂ AIRE (0,0313 кб. моl 0₂) 3.29 кб N₂ AIRE (0,1176 кб. моl N₂)

1 kg . mol N₂ consume, to ambiente a 1250°C, 9200 kcal/kg . mol

AHORRO POR KG DE OXÍGENO : 9200 x 0,1176 = 1082 KCAL

Aporte calor 1 kg petróleo : 4150 kcal

Аноrro petróleo : <u>1082</u> = 0,26 ка

CON AIRE PRECALENTADO : 0,22 KG

RELACIÓN PRECIO PETRÓLEO/OXÍGENO ECONÓMICO 4/1

109



FUSION POR CALENTAMIENTO HORNO DE REVERBERO

BENEFICIOS DEL ENRIQUECIMIENTO CON OXIGENO

- . INCREMENTO TEMPERATURA LLAMA Y TRANSFERENCIA DE CALOR
- . DISMINUCIÓN CONSUMO COMBUSTIBLE Y RAZÓN COMBUSTIBLE CARGA
- . INCREMENTO DE VELOCIDAD DE FUSIÓN Y REDUCCIÓN DEL VOLUMEN DE GAS
- . AUMENTO DEL CONTENIDO DE SO2 EN LOS GASES
- . REDUCCIÓN DE LA ENERGÍA TOTAL PARA FUSIÓN
- . REDUCCIÓN DE LA CANTIDAD DE POLVO ARRASTRADO EN LOS GASES
- MAYOR FLEXIBILIDAD EN LA OPERACIÓN AL PODER FUNDIR DISTINTOS TIPOS DE MATERIALES
- . AUMENTO DE LA CAPACIDAD DE LOS HORNOS EXISTENTES
- , FACILIDAD PARA QUEMAR DISTINTOS TIPOS DE COMBUSTIBLE EFICIENTEMENTE
- . PUEDEN EVITAR INEFICIENCIAS TÉRMICAS; EL GRADO DE ENRIQUECIMIENTO DE 02 LIMITADA POR CARACTERÍSTICAS COMBUSTIÓN Y TEMPERATURA LLAMA
- , MAXIMIZAR EL USO DE EQUIPO EXISTENTE
- . EN FUNDICIONES NUEVAS SE REDUCE EL TAMAÑO EQUIPO MANEJO GASES
- . DISMINUYE LA CAPACIDAD DE CONVERSIÓN
- . FLEXIBILIZA EL GRADO DEL EJE A OBTENER
- . HACE MEJOR USO DEL CALOR LATENTE DE REACCIÓN DEL CONCENTRADO
- . DISMINUYE EL CONSUMO DE REFRACTARIOS



FUSION POR CALENTAMIENTO HORNO DE REVERBERO



Figura 23. Balance térmico en procesos de fusión de concentrados



FUSION EN BAÑO PROCESO NORANDA

Desarrollado en la década del 60 por la empresa Noranda de Canadá. El primer reactor comercial fue instalado en la fundición de Horne en 1973. Los componentes principales del reactor Noranda y el proceso se muestran en las Figuras 24a y 24b, en su versión de planta piloto e industrial a mata, respectivamente.

El reactor es un cilindro horizontal basculante equipado con toberas localizadas entre la boca de carga y la boca de salida de gases. La carga consiste de una mezcla de concentrado fresco, concentrado de escoria, retornos, polvos y fundente, con un contenido de humedad que varía entre 6 a 8%, alimentado sobre el baño. El reactor produce mata de alta ley, 70 – 75 % Cu, y una escoria de composición 4 - 6% Cu.

Bajo operación normal el baño ocupa cerca del 28 % del volumen del reactor. Los orificios de sangrado de mata y de escoria, están localizados en el manto y en la pared opuesta a la alimentación de carga.

La escoria es enfriada, molida y flotada. El polvo arrastrado por los gases es cerca del 2% respecto del peso del concentrado.

El sistema de alimentación puede manejar un rango variable de tamaño de productos, hasta 100 mm. Este es un gran mérito del proceso.



FUSION EN BAÑO PROCESO NORANDA



Figura 24 a. Corte esquemático reactor Noranda piloto industrial Versión a cobre blister



Figura 24b. Corte esquemático reactor Noranda industrial. Versión a mata de alta ley



FUSION EN BAÑO PROCESO NORANDA

Un pequeño quemador a gas natural se ubica en la culata de Alimentación. A la carga, para suplir deficiencias de calor en la superficie tal como, evaporación del agua y evaporación de sulfatos, se le agrega un 1% de carbón respecto a la carga total alimentada. La carga se digiere dentro del baño turbulento donde toma lugar la mayor parte de las reacciones y generación del calor.

Con las altas tasa de alimentación y soplado con enriquecimiento de oxígeno el reactor requiere de una estrategia de control, con muestreo frecuente y periódico de la mata y mediciones de temperatura a través de toberas para limitar los cambios en composición de la mata y temperatura del baño.

Las características principales del reactor se entregan en la Tabla I. La tasa específica de fusión del reactor es de 11,7 t de carga seca/ m^3 de horno/día.

La campaña del reactor es cerca de 300 días. El enriquecimiento típico por toberas es de 35 - 40 %. No hay toberas bajo la boca ni en la salida de escoria, proporcionando cerca de 10 m de longitud para la zona de separación mata/escoria.

El índice, SBSR, tasa especifica de fusión de baño, es la medición de la intensidad de reacción dentro del baño

El índice SFVSR, tasa de fusión por volumen especifico del horno indica la capacidad de fusión del horno. Se desea un alto valor debido a que se quiere en general, un reactor más pequeño y menos costoso.



UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

FUSION EN BAÑO PROCESO NORANDA

Tabla I - REACTOR NORANDA (Fundición Horne)			
Carga, t/h, (%	SCu):		
	Concentrado	97	(21,9)
	Concentrado escoria, retornos, scrap, etc.	43	(28,0)
	Carga total incluyendo fundentes	154	(21,7)
Productos, t/h	ı,(%Cu):		
	Mata	35	(72,4)
	Escoria	80	(5,7)
Combustible:	Carbón, t/h		2
	Gas natural, Nm³/h	0	-560
Reactor:	Diámetro externo, m		5,2
	Longitud,m		21,3
	Volumen interno, m ³	4	316
	Número de toberas		56
	Diámetro toberas, mm		54
Volumen baño	o, m ³		88
Soplado, Nm ³	/h, (%O ₂):	72.34	0 (35,8)
	Velocidad tobera, m/s		157
	Presión gauge, kg/cm ²		l,27
Utilización de	Oxígeno		
Eficiencia utili	zación oxígeno, %	Ç	97,5
SBSR, Nm ³ O	₂ usado/h/m ³ volumen de baño		286
SFVSR, Nm ³	O ₂ usado/h/m ³ volumen de horno		80
Razón volume	en horno/volumen baño		3,6



FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE

Creado en la Fundición Caletones de Codelco entre los años 1974 1976, como una alternativa intermedia entre la fusión convencional y la fusión autógena. Ver figura 25.

Fue desarrollado por el fracaso de la tecnología del Oxygen Smelting de fundir concentrado en convertidores, por balance de calor y arrastre de concentrado en los gases.

La idea principal fue usar el calor de conversión de mata para fundir concentrado en un convertidor convencional modificado. En consecuencia, se alargó, reposicionó la boca de salida de gases y se ubicaron las toberas en forma opuesta a dicha boca.

En sus inicios el convertidor Teniente era alimentado periódicamente con mata y continuamente con concentrado húmedo y fundentes; con soplado de aire y aire enriquecido por toberas.

Como productos se obtienen metal blanco de ley 72 -75 % Cu, escoria cercana a la saturación con magnetita con contenidos de cobre, entre 6-8%. El metal blanco se envía a convertidores convencionales y la escoria a hornos de limpieza.

Mantiene la posibilidad de llegar a operación autógena a través del enriquecimiento del aire dependiendo del tipo de concentrado Un esquema del convertidor se muestra en las Figuras 26 en su configuración original. El desarrollo de la tecnología a través del tiempo en la Figura 27.



FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE



Figura 25. Diagrama de flujo básico que incluye al convertidor Teniente







Figura 26. Esquema Convertidor Teniente configuración inicial



FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE

Tabla II - CONVERTIDOR TENIENTE (Fundición Caletones)			
Carga, t/h, (%	SCu):		
	Concentrado seco	72 (30,1)	
	Concentrado húmedo	8 (30,1)	
	Mata reverbero	4,2 (47,1)	
	Fundente	9	
Productos, t/h	n, (%Cu)		
	Mata	29,9 (75,1)	
	Escoria	45,4 (6,8)	
Combustible		Ninguno	
Convertidor:	Diámetro externo, m	5	
	Longitud,m	22	
	Volumen interno, m ³	293	
	Número de toberas	47	
	Diámetro toberas, mm	59	
Volumen bañ	o, m ³	108	
Soplado, Nm ³	³ /h, (%O ₂):	60.000 (30,1)	
	Velocidad tobera, m/s	79	
	Presión gauge, kg/cm ²	1,27	
Utilización de	Oxígeno		
Eficiencia util	ización oxígeno, %	95	
SBSR, Nm ³ O	₂ usado/h/m ³ volumen de baño	159	
SFVSR, Nm ³	O ₂ usado/h/m ³ volumen de horno	59	
Razón volume	en horno/volumen baño	2,7	



FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE



Figura 27. Desarrollo de la tecnología Teniente





Figura 28. Esquema Convertidor Teniente configuración actual







Figura 29. Convertidor Teniente







Figura 30. Reacciones químicas en convertidor Teniente







Figura 31. Mecanismos de fusión de concentrado







Figura 31. Mecanismos de fusión de concentrado Modelación matemática







Figura 31. Mecanismos de fusión de concentrado Modelación matemática







Figura 32. Mecanismos de formación de escoria



FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE Balance de Masa y Calor

Balance de Oxígeno

 $m_{c} \cdot f_{c} + m_{E} \cdot f_{c} = V_{ac} \eta$

Balance de Calor

 $\mathbf{m}_{\mathrm{c}}\,\cdot\,\mathbf{q}_{\mathrm{c}}\,+\,\mathbf{m}_{\mathrm{E}}\,\cdot\,\mathbf{q}_{\mathrm{E}}\,-\,\mathbf{Q}_{\mathrm{p}}\,\,=\,0$

199 199		
m _c , m _E	=	masa de concentrado o eje (t/d)
f_{C} , f_{E}	=	factor de aire enriquecido requerido por tonelada de concentrado o eje. (Nm ³ /t)
q _c , q _e	=	calor neto aportado por una tonelada de concentrado o eje (q _c < 0) (Mcal/t)
V _{ac}	=	Volumen total de aire enriquecido (Nm ³ /d)
າງ .	=	eficiencia fraccional de uso del oxígeno
Q _p	=	pérdidas totales de calor del reactor (Mcal/d).



FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE Ejemplo de calculo de balance de Calor

Se partirá con un concentrado de calcopirita pura con 10% de humedad para producir metal blanco de 75% Cu y escoria con 25% SiO₂, 18% Fe_3O_4 y 45% Fe total. Base de cálculo 1 t cpy seca.

REACCIONES OXIDACION	kcal/kgmol
$1.CuFeS_{2}(s) + \frac{1}{2}O_{2}(g) = CuS_{0.5} + FeS + \frac{1}{2}SO_{2}(g)$	-22475
2. $FeS(l) + 3/2 O_2(g) = FeO + SO_2(g)$	-115310
3. $FeO + 1/6 O_2(g) = FeO_{1.33}$	-22140
$4. FeO + \frac{1}{2} SiO_2 = Fe_2 SiO_4$	-4800

Cálculo de los calores **Calor de oxidación azufre pirítico** kg moles cpy = 1000 kg/183,5 kg/kg mol = 5,45 kg mol Calor oxidación =5,45*22745 = **122,5 Mcal/t Calor oxidación del FeS**

La reacción 2 no ocurre en forma total pues la mata de 75% Cu, contiene FeS. Se calculará primero que parte de Fe de la cpy se oxida. En la cpy hay un mol de Fe por mol de Cu, en la mata el valor es:

$$\frac{n_{Fe}}{n_{Cu}} = \frac{100}{75} * \frac{M_{Cu}}{M_{FeS}} - \frac{M_{CuS_{0.5}}}{M_{FeS}} = 0,059$$



FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE Ejemplo de calculo de balance de Calor

Por tanto, el Fe de la cpy se oxida en un 94,1%, así : kg mol FeS reaccionados = 5,45*0,941=5,126 kg moles Calor por oxidación del FeS: 5,126*115300 = **591,0 Mcal/t cpy**

Calculo del calor de oxidación del FeO a Fe_3O_4

La escoria tiene 45% Fe y 18% Fe₃O₄, lo que significa: $18*(3M_{Fe}/M_{Fe3O4})$ de Fe como Fe₃O₄=(18/0,724)*100=13,03%. O sea, del total de FeO oxidado 13,03/45=28,9% se oxida a Fe₃O₄. Kg moles de Fe oxidado a magnetita= 5,126*0,289=1,484 Calor oxidación del FeO a Fe₃O₄=1,484*22140= **32,9 Mcal/t cpy**

Calculo del calor por oxidación de la fayalita

 n_{FeO} en escoria = 71,1% del Fe oxidado = 0,711*5,126=3,645 mol Calor por formación fayalita = 3,645*480 = **17,5 Mcal/t cpy**

CALOR TOTAL DE REACCION OXIDACION

Reacción	Mcal/t cpy
Oxidación S pirítico	122,5
Oxidación FeS a FeO y SO ₂	591,0
Oxidación FeO a Fe ₃ O ₄	32,9
Formación Fayalita	17,5
TOTAL	753,9



FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE Ejemplo de calculo de balance de Calor

CALOR PARA CALENTAR Y FUNDIR LOS PRODUCTOS Mata

 $CuS_{0.5}$: $H^{o}_{1200 \ ^{o}C,l}$ - $H^{o}_{25 \ ^{o}C}$ =14360 kcal/kg mol Calor necesario: 5,450**14360= 78,3 Mcal/t cpy

FeS: $H^{o}_{1200 \ ^{\circ}C} - H^{o}_{25 \ ^{\circ}C} = 26500 \ kcal/mol$ *Calor necesario:* 0,059*5,45*26500 = 8,5 *Mcal/t cpy*

Total Mata: **86,8 Mcal/t cpy Escoria** Fayalita : $H^{o}_{1200 \ c} -H^{o}_{25 \ c} = 72000 \ kcal/kg \ mol$ Calor necesario: $(3,645/2)*72000 = 131,2 \ Mcal/t \ cpy$

SiO₂ remanente $H^{o}_{1200 \ ^{\circ}C} - H^{o}_{25 \ ^{\circ}C} = 21300 \ kcal/kg \ mol$ La escoria tiene 25% SiO₂ (25/60,09) 0,416 moles y 45 % Fe (45/55,85) 0,806 moles, o sea, por mol de Fe oxidado se han usado 0,416/0806= 0,516 kg moles de SiO₂. Luego los kg moles totales de SiO₂ en la escoria son: 5,126*0,516 = 2,647 Calor necesario: (2,647 - 3,645/2)*21300 = 17,6 Mcal/tcpy

Magnetita: $H^{o}_{1200 \ ^{\circ}C} - H^{o}_{25 \ ^{\circ}C} = 91900 \ kcal/kg \ mol$ *Calor necesario:* 1,484/3 * 91900 = 45,5 *Mcal/tcpy*

Total escoria: 194,3 Mcal/t cpy



DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE Ejemplo de calculo de balance de Calor CALOR PARA CALENTAR Y FUNDIR LOS PRODUCTOS

Gases

 $SO_2: H^o_{1230^\circ C} - H^o_{25^\circ C} = 13550 \text{ kcal/kg mol}$ kg mol de SO_2 producidos: reacción 1+2: $(0,5^{*}5,45+5,126) = 7,851$ Calor producido: $7,851^{*}13550 = 106,4 \text{ Mcal/t cpy}$ $N_2: H^o_{1220^\circ C} - H^o_{25^\circ C} = 8350 \text{ kcal/t cpy}$ kg moles de O_2 ocupados: reacción 1+2+3: $(0,5^{*}5,45+1,5^{*}5,126+1/6^{*}1,484) = 10,661 \text{ kg mol}$. Si se asume 100 % de eficiencia los kg moles de N_2 asociados en aire enriquecido de 28% = $(0,72/0,28)^{*}10,661 = 27,414$ Calor necesario: 27,414*8350 = 228,9 Mcal/t cpy Total gases: **335,3 Mcal/t cpy**

Agua

 $H_2O: H^o_{1230^\circ C} - H^o_{25^\circ C} = 20850 \text{ kcal/ kg mol}$ kg mol de $H_2O: (100 \text{ kg base seca/0,9})*0, 1 = 111, 1 \text{ kg } H_2O / 18 = 6,167 \text{ kg mol}$

Calor necesario: 6,167*20850= **128,6** Mcal/t cpy CALOR TOTAL CALENTAR Y FUNDIR PRODUCTOS

Producto	Mcal/t cpy
Mata	86,8
Escoria	194,3
Gases	335,3
Agua	128,6
Total	745,0

132



FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE Ejemplo de calculo de balance de Calor

De los resultados se observa que la fusión de calcopirita pura con solo la silice necesaria para formar fayalita, y con aire enriquecido al 28 % para formar metal blanco de 75 % Cu, sería autogeno sin considerar las pérdidas de calor, que son del orden de 100 Mcal/t Agua

Si se supone 90 % de eficiencia de soplado, se debe agregar el calor necesario del O_2 , según: O_2 remanente: (10,661/0,)*0,1 = 1,185 kg mol O_2 O_2 : $H^o_{1230^oC} - H^o_{25 \ ^oC} = 8835$ kcal/kmol Calor necesario: 1,185*8835 = 10,5 Mcal/t cpy Calor necesario N_2 : 228,9/0,9 = 254,3 Mcal/t cpy Total productos: 789,9 Mcal/t cpy

En este caso se produce una pequeña diferencia de 17 Mcal/tcpy, siendo cercana a la autogenidad. Para tener un dato mas realista se debe calcular con un concentrado de composición industrial.



FUSION EN BAÑO PROCESO VANYUKOV

El proceso Vanyukov fue desarrollado en Rusia a fines de los años 60 y el año 1977 fue instalado en la fundición de niquel y cobre de Norilsk. Existen 6 operaciones comerciales instaladas en el mundo.

El proceso utiliza hornos rectangulares estacionarios con toberas alrededor de las paredes laterales. La parte de las paredes en contacto con el baño agitado consiste de paneles refrigerados con Agua y vapor. Un corte transversal esquemático del horno se muestra en la Figura 33.

Aire enriquecido con oxígeno, 70 a 75 en volumen, se inyecta dentro de la capa de escoria, alrededor de 50 cm bajo la superficie del baño.

La carga compuesta de concentrado húmedo, carga fría y fundentes se alimenta por puestas localizadas sobre el techo del horno.

Los materiales sólidos se digieren dentro de la escoria turbulenta, donde la oxidación de azufre libre y los sulfuros de fierro generan la mayor parte del calor requerido para el proceso. Gas natural también se inyecta a través de las toberas, suministrando calor adicional.



FUSION EN BAÑO PROCESO VANYUKOV

La escoria y la mata son continuamente sangrados desde sifones localizados en los extremos opuestos del horno. El gas producido sale por una torre localizada en el techo del horno.

La atmósfera del horno es reductora y el gas de salida típicamente contiene de 2 a 3% de azufre elemental y cantidades menores de $CO \ e \ H_2$. El polvo transportado es de 0,5 a 1,5 % de la carga sólida. El horno Vanyukov acepta material de hasta 10 % de húmedad y tamaños de 50 mm.

La localización de las toberas da como resultado en la formación de una región vigorosamente agitada en la capa superior de la escoria con una zona inferior relativamente quieta.

Consecuentemente, ocurre una rápida cinética de fusión y una buena separación de mata-escoria se alcanza simultáneamente dentro del horno. Las dimensiones de los horno se encuentran en la Tabla III. Las tasas específicas de estos hornos es 15,4 y 17,4 t de concentrado/ m2/ día, respectivamente.

La campaña de vida del horno se estima superior a 5 años







Figura 33. Esquema del proceso Vanyukov



FUSION EN BAÑO PROCESO VANYUKOV

Tabla III - PROCESO VANYUKOV (Fundición Norilsk)			
	Horno 1	Horno 2	
Carga, t/h, (%Cu):			
Concentrado	50 (20,0)	130 (20,0)	
Escoria convertidor		25	
Craga total incluyendo fundentes	63	195	
Productos, t/h, (%Cu)			
Mata	18 (50,0)	50 (50,0)	
Escoria	35 (0,6)	90 (0,6)	
Combustible:			
Gas natural, Nm ³ /h	500	600	
Horno:			
Area solera, m ²	20	36	
Volumen, m ³	130	230	
Número de toberas (operando)	16	24	
Volumen baño, m ³	42	72	
Soplado, Nm ³ /h, (%O ₂):	16.500 (68)	37.000 (75)	
Velocidad tobera, m/s	200	200	
Presión gauge, kg/cm ²	0,8 - 1	0,8 - 1	
Utilización de Oxígeno			
Eficiencia utilización oxígeno, %	100	100	
SBSR, Nm³O ₂ usado/h/m³ volumen de baño	244	369	
SFVSR, Nm ³ O ₂ usado/h/m ³ volumen de horno	79	116	
Razón volumen horno/volumen baño	3,1	3,2	



en operación.

FUSION EN BAÑO FUSION CONTINUA MITSUBISHI

El proceso Mitsubishi tuvo su origen en Japón en los años 60, siendo un proceso continuo de fusión de concentrado y producción de cobre Blister. Ha sido comercializado por cerca de 30 años, con 4 plantas

Los dos hornos principales empleados en el diseño del proceso, fusión y conversión, son ambos procesos continuos en baño. Los hornos son de diseño circular, con lanzas de inyección de soplado superior con cerca de 50 cm por sobre la superficie del baño.

Concentrado seco, combustible (de ser necesario) y fundentes se introducen a través de la lanzas de fusión, con aire enriquecido.

La mata y la escoria del horno de fusión por sobre flujo a través de una canal a un horno de limpieza de escoria, que no es un proceso en baño. La mata de este horno de limpieza de escoria fluye a través de otra canal al horno de conversión. El cobre blister y la escoria en

El horno de conversión se separan por sobre flujo. La escoria del horno de limpieza de escoria se granalla y descarta, la del horno de conversión se granalla y envía al horno de fusión.

Un diagrama de flujo esquemático se muestra en la Figura 34, en elevación y en planta.



FUSION EN BAÑO FUSION CONTINUA MITSUBISHI

En la Tabla IV se encuentran las características de dos plantas que emplean dicho proceso, Naoshima y Kidd Creek.

La alimentación en Nooshima contiene menos Fe y S para oxidar, se agrega una cantidad de C para el suministro de calor necesario para la fusión del concentrado.

Ambas plantas reportan una alta eficiencia de utilización de O_2 . La alta velocidad de soplado de las lanzas resulta en una depresión de la superficie del baño y una intensa agitación directamente bajo las lanzas. Esto provoca la erosión de los ladrillos refractarios en el piso del horno si la velocidad de soplado de la lanza es demasiada alta ó el baño es muy bajo, particularmente si el soplado viene con un alta carga de sólidos.

La planta de Kidd Creek reporta que la magnetita en el piso reduce el volumen del horno en cerca de un 60% de su valor nominal.



UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

FUSION EN BAÑO FUSION CONTINUA MITSUBISHI



Figura 34. Vista en elevación y en planta del Proceso Mitsubishi



FUSION EN BAÑO FUSION CONTINUA MITSUBISHI

Tabla IV - HORNO FUSION CONTINUO MITSUBISHI			
	Naoshima	Kidd Creek	
Carga, t/h, (%Cu):			
Concentrado	78,3 (34,2)	65,0 (25,0)	
Escoria convertidor, scrap, retornos, etc.	13,1 (24,3)	12,0 (26,7)	
Craga total incluyendo fundentes	109,5 (27,4)	97 (19,8)	
Productos, t/h, (%Cu)			
Mata	45,7 (67,0)	27,0 (68,0)	
Escoria	57,1 (0,6)	58 (0,9)	
Combustible:			
Carbón, Nm ³ /h	4,5	0,0	
Horno:			
Volumen interno, m ³	305	220	
Número lanzas	9	10	
Altura lanza operando sobre el baño, cm	50	30-50	
Volumen baño, m ³	97	74	
Soplado, Nm³/h, (%O₂):	40.800 (45,4)	28.000 (47,0)	
Velocidad tobera, m/s	177	171	
Presión gauge, kg/cm ²	0,7 - 1,5	2,5	
Utilización de Oxígeno			
Eficiencia utilización oxígeno, %	99	98	
SBSR, Nm 3 O $_{2}$ usado/h/m 3 volumen de baño	189	184	
SFVSR, Nm ³ O ₂ usado/h/m ³ volumen de horno	60	62	
Razón volumen horno/volumen baño	3,1	3,0	



FUSION EN BAÑO HORNO ISASMELT

Este proceso fue creado en Australia, con una planta piloto que comenzó a operar el año 1987, a la fecha se encuentran Instalaciones operando en Australia, USA, Bélgica, Zambia Indonesia, y en construcción en Perú.

El horno de fusión es un cilindro vertical, 2,4 m de díametro Interior y 10 m de alto. Un esquema del horno se muestra en la Figura 35. La alimentación consiste de concentrado, fundente y carbón en la forma de pelets (10 % de humedad) que son agregados por la parte superior del horno. Aire enriquecido en oxígeno se ingresa por la lanza Sirosmelt sumergida en el baño. Adicionalmente una pequeña cantidad de petróleo se alimenta por la lanza para un control fino de la temperatura. La mata y la escoria se extraen en conjunto y fluyen a un horno decantador separador. La mata tiene una ley que fluctúa alrededor de 51% Cu. La operación es autógena con enriquecimientos superiores al 40 % de O_2 .

La lanza Sirosmelt, esta equipada con con vanos helicoidales que le imparte un movimiento rotativo al aire. Esto aumenta la transferencia de calor entre la lanza y el aire y promueve la formación de una capa protectora de escoria fría sobre la lanza. La necesidad de aire de enfriamiento de la lanza puede limitar el enriquecimiento de oxígeno. La vida típica de la lanza es de 150 h. La vida de los refractarios en el horno supera el año y medio.



FUSION EN BAÑO HORNO ISASMELT

Tabla V - PROCESO ISASMELT (Lanza Sirosmelt sumergida)			
Carga, t/h, (%Cu):			
Concentrado	18,8 (~30)		
Polvo reciclo			
Escoria			
Productos, t/h,(%Cu):			
Mata	10,8 (51)		
Escoria			
Combustible:			
Carbón, t/h	2,24		
Petróleo, t/h	0,28		
Horno:			
Volumen interno, m ³	45,2		
Lanza sumergida, cm	10 - 60		
Volumen baño, m ³	12		
Soplado, Nm³/h, (%O2):	18.930 (25,3)		
Presión gauge, kg/cm ²	0,7 - 1,5		
Utilización de oxígeno			
Eficiencia utilización oxígeno, %	100		
SBSR, Nm ³ O ₂ usado/h/m ³ volumen de baño	400		
SFVSR, Nm ³ O ₂ usado/h/m ³ volumen de horno	110		
Razón volumen horno/volumen baño	3,8		



FUSION FLASH

- PROCESO QUE COMBINA LAS ETAPAS DE TUESTA FUSION Y PARCIALMENTE CONVERSIÓN EN UN SOLO REACTOR.
- BASA EN LA COMBUSTIÓN DEL CONCENTRADO CON AIRE, AIRE ENRIQUECIDO U OXIGENO EN SUSPENSIÓN.
- EL CALOR GENERADO POR LAS REACCIONES EXOTÉRMICAS PROPORCIONA LA ENERGÍA DEL PROCESO.
- BAJO CONSUMO DE COMBUSTIBLE; ES AUTÓGENO CON SUFICIENTE O₂ Y/O OXIDACIÓN DEL CONCENTRADO.
- ALTA CAPACIDAD UNITARIA DE PRODUCCION; DOS A TRES VECES SUPERIOR AL REVERBERO CON QOP.
- CONCENTRACIÓN ALTA Y PAREJA DE SO₂.
- NO SE PRESTA PARA LA LIMPIEZA DE ESCORIAS; SUS PROPIAS ESCORIAS SON ALTAS.
- •VENTAJAS: USAN ENERGÍA DE LOS MINERALES PRODUCEN GASES RICOS EN SO₂ VELOCIDAD DE PRODUCCIÓN ALTA
- EXISTEN DOS VERSIONES: OUTOKUMPU INCO


FUSION FLASH



Figura 35. Mecanismo de oxidación partículas en fusión instantánea



FUSION FLASH HORNO FLASH OUTOKUMPU

- FUE DESARROLLADO ENTRE LOS AÑOS 1946 1948 EN LA FUNDICIÓN DE HARVAJALTA DE OUTOKUMPU OY FINLANDIA
- HORNO COMPUESTO DE TRES CÁMARAS: REACCIÓN, SEDIMENTACIÓN Y GASES DE SALIDA.
- QUEMADOR (ES) UBICADO (S) VERTICALMENTE.
- CONTENIDO DE COBRE EN LA MATA VARÍA 55 75 % Cu, DEPENDIENDO DE LA LEY DE LA MATA Y EL O₂ EN EL AIRE.
- ESCORIA CONTIENE DE 2 3 %.
- TRATAMIENTO DE ESCORIA: FLOTACIÓN, H. ELECTRICO.
- GASES A 1300 °C VAN A CALDERA RECUPERADORA, DECANTA POLVOS (5 - 12 % DE LA CARGA) Y ENFRIA.
- CONTENIDO DE SO₂, DEPENDE DE O₂ EN AIRE, CONTIENE ENTRE 12 A 18 %.
- •CÁMARA DE REACCIÓN REFRIGERADA.
- HUMEDAD CONCENTRADO 0,1 0,3 %; USA FUNDENTE FINAMENTE MOLIDO
- REQUIERE ELEVADO SUMINISTRO CONSTANTE DE CONCENTRADO







Figura 36. Esquema de fundición flash Outokumpu



FUSION FLASH HORNO FLASH OUTOKUMPU



Figura 37. Horno flash Outokumpu



FUSION FLASH HORNO FLASH OUTOKUMPU



Figura 38. Cinética y mecanismos de oxidación







- 1. Concentrado
- 2. Entrada de aire
- 3. Aire distribuido

Figura 39. Quemador de concentrado con jet de distribución Central.







Figura 40. Distribución de temperaturas en quemador de concentrado



FUSION FLASH HORNO FLASH OUTOKUMPU



Figura 41. Sistema de enfriamiento en torre de reacción y en sedimentador







Figura 42. Efecto del enriquecimiento de oxígeno en el tamaño del equipo



FUSION FLASH CALDERA HORNO FLASH OUTOKUMPU

DATOS OPERACIÓN

- Capacidad máxima 68.000 Nm3/h
- T° normal entrada 1300 1350 °C
- T° máx. 1a. Pantalla radiación 880 °C
- T° máx. entrada convección 750 °C
- T° máx salida caldera 400 °C
- T° salida vapor 276 °C
- Flujo vapor promedio 48 ton/h
- Presión vapor normal 6000 KPa
- Flujo máx. vapor diseño 72 ton/h
- T° agua alimentación 190 °C
- Flujo agua circulación 340 l/s
- Nivel domo operación normal 65%



Figura 43. Caldera Recuperadora de Calor. Datos de operación



FUSION FLASH PRECIPITADOR ELECTROSTATICO HORNO FLASH OUTOKUMPU



Figura 44. Precipitador Electrostático Horno Flash . Datos de operación



FUSION FLASH HORNO FLASH OUTOKUMPU



Figura 45. Recuperación de azufre



FUSION FLASH HORNO FLASH OUTOKUMPU

Tabla VI. Parámetros control proceso

Variable Controlada	Nivel control	Sensor	Parámetro ajustado	Ajuste por Computador
Velocidad alimentación concentrado	1000 t/d	Celda de Carga	Posición	Velocidad transporte bajo tolva concentrado
Razón Fe/SiO ₂ en la escoria	1,15	Análisis químico	Razón Velocidad alimentación Fundente/ concentrado	Velocidad transporte bajo tolva fundente
Grado de la Mata	65 % Cu	Análisis Químico	Aire (O ₂)/ alimentación concentrado	Válvula entrada flujo aire en quemador concentrado
Temperatura de la mata	1200 ℃	Termopar	<i>Ajuste por balance de calor en combustión</i>	Válvula de alimentación concentrado



FUSION FLASH HORNO FLASH OUTOKUMPU



Figura 46. Sistema de control automático del horno flash



FUSION FLASH HORNO FLASH INCO

- FUE DESARROLLADO POR LA INTERNATIONAL NICKEL COMPANY EN COPPER CLIFF ENTRE LOS AÑOS 1945 – 1953.
- CONSISTE DE UN HORNO DE UNA CAMARA CON QUEMADORES DE CONCENTRADO HORIZONTALES.
- •PROCESO CONCEBIDO PARA PRODUCIR SO₂ PARA LICUACIÓN (80 %)
- •PROCESO AUTOGENO DESDE SUS ORIGENES (USA O₂PURO)
- •HUMEDAD DEL CONCENTRADO 0,1 0,3 %
- •GASES SE EVACUAN POR EL CENTRO DEL HORNO
- •ESCORIA PRODUCIDA SE DESCARTA DIRECTAMENTE, 0,6 % Cu
- •LEY DE LA MATA FIJA PARA UN DETERMINADO CONCENTRADO
- •REGULA LA LEY DE LA MATA CON RECIRCULACIÓN DE POLVOS CARGA FRIA Y ESCORIA DE CONVERTIDOR.

QUEMADORES PERMITEN TRATAR 15 – 20 T/H DE CARGA CON 2000 – 2500 Nm³O₂/h







Figura 47. Horno Flash INCO







Figura 48. Quemador Horno Flash INCO



UNIVERSIDAD DE CHILE

DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

FUSION FLASH HORNOS INCO Y OUTOKUMPU

Tabla 8.1 Detalles de producción de los hornos industriales de fundición instantánea. Véase tabla 4.1 para composiciones de concentrado, de mata y de escoria.

	INCO, Canadá (Merla y colaboradores, 1972, actualizado a 1978)	Tamono, Japón (Kitamura y colaboradores, 1973 actualizado a 1978)	Hitachi, Japón (Yanuda, 1974 actualizado a 1978)	Toyo, Japón (Ogura, 1973, 1974 actualizado a 1978)	Harjavaka, Finlandia, 1978
Tamaño horne					
$A \times L \times h$ (m)	6 × 23 × 5	7 × 20 × 3	7 × 19 × 3	7 × 20 × 1	5 + 18 + 1
Área hogar (m)	138	140	133	140	5 × 10 × 2
Terre quemador	No hay			140	90
Diámetro × altura desde la bóveda (m)		6 × 6	5.7 × 6	6 × 6	4.2 × 7.7
Quemadores concentrado	4	4	1	4	
Temperatura del aire de entrada (°C)	20%C	450°C	93050	45000	TOTAL
Toma de gases			250 C	400.0	200-0
Longitud × anche (m)	6 × 3	2.5 de diám.	7 × 1	7 1 1	4 ~ 4
Altura (m)	6	T	6		***
Detalles de producción					0
Tipo de carga	Concentrado seco (30% de Cu)	Concentrado seco (28% de Cu)	Concentrado seco	Concentrado seco	Consentrado seco
Flujo de carga sólida (t/dia)	(Total) 1 150	(Total) 1 200	(Total) 950	(Fotol I 200)	(23% Of C0)
% de Cu promedio en carga	24	25	77	10 10	(1000) 1000
Escoria del convertidor (t/dla)	No hay	No hay	No her	Min Ber	22
Mata (t/dia)	850	560	450	640	reo hay
Grado de la mata (% de Cu)	44	52	36	53	65

and the second

Escoria del horno de fundición	550	540	420	360	\$50
S de Cu en la encavia	0.7	0.56	- 1	a 1	= 1
so de Cu en la escoria	16	15	14	15	22
% de SiO ₂ en la elocita	Marken	Home elferrice dentes	Horno eléctrico	Horne eléctrico	Eletación en
Sistema auxiliar de recuperación de Cu	Pio may	del home de fondición	0.5	0.50	Contraction Con
% de Cu en escoria de descarga	0.7	instantinea, 0.55% de Cu	0.3	0.30	0.4
Productividad (t de carga/dia/m ³) Conjustible (t aceite bunker tipo C/dia)	11.2	8.6	9.0	8.6	11.1
Torre de combustión del horno de fundición instantánea		29	п	32	0
Hogar del horno de fundición instantínen		11 más 4.8 × 10 ⁴ kWh/día	17	16	0
Precalentador de aire		17	31	15 (estimación)	0
Secador de cares	m 13	1	9	Nuda (usa gases	8
arrest in terbe				de desecho}	
Total	= 13	58 + 0.5 × 10 ⁵ kWhMia	68	63	8
Oxfeeno (t/dia)	300	Ninda	40	Nada	160
aniferin (s ma)	(95-97% Or)		(99.5% O ₁)		(99.5% 0.)
Demanda de energía, incluyendo la manufactura de O- (keal/t de carpa)	1.5 × 10 ⁵	5.2×10^{5}	5.8×10^{5}	5.3 × 10 ³	1.3×10^{3}
Energía en el nistema auxiliar de recuperación de Cu (kcal/t de carga del borno de fundición instantánea			$\approx 0.3 \times 10^{5}$	0.3 × 10 ⁵	0.3 × 10 ⁵
Demanda total de energía (kcal/t de carga)	1.5 × 10 ⁵	5.2 × 10 ³	6.1 × 10 ³	5.6 × 10 ⁵	1.6 × 10 ⁵



CONVERSION DE MATAS DE COBRE

• TIENE POR OBJETIVO ELIMINAR Fe, S Y OTRAS IMPUREZAS DESDELA MATA PARA PRODUCIR COBRE METALICO "BLISTER" DE 98,5–99,5 % Cu.

• CONVERSION SE REALIZA EN DOS ETAPAS QUIMICA Y FISICAMENTE DISTINTAS QUE INVOLUCRAN EL SOPLADO DE AIRE A LA FASE DE SULFURO FUNDIDO.

1. Soplado de Escoria $FeS(l) + \frac{1}{2}O_2(g) = FeO(l) + SO_2(g)$ $3 FeO(l) + \frac{1}{2}O_2(g) = Fe_3O_4(s)$ $2 FeO + SiO_2 = Fe_2SiO_4$

Esta etapa termina cuando la mata contiene menos de 1% de FeS. Escoria fayalita con 10 - 20 % magnetita sólida y hasta 15 % Cu disuelto y atrapado.

2. Soplado a Cobre $Cu_2S(l) + 3/2 O_2(g) = Cu_2O(s,l) + SO_2(g)$ $Cu_2S(l) + 2 Cu_2O(s,l) = 6 Cu(l) + SO_2(g)$ $Cu_2S(l) + O_2(g) = 2 Cu(l) + SO_2(g)$

Hay 3 sub etapas en éste período. Ver Figura 49a puntos a) a d) a 1200 °C. i) $Cu_2S + xO_2 = Cu_2S_{1-x}$

Reacción ocurre hasta que el azufre ha disminuido a 19,4 %, punto b) ii) Soplado siguiente forma cobre blister con 1,2 % S, punto c). Crea una región de inmiscibilidad líquido-liquido, conteniendo metal blanco con 19,4 % S y cobre blister con 1,2 % S Figura 49 b.

iii) Finalmente el sistema pierde tanto S que sólo queda cobre blister con 1,2 % S. Este se remueve por soplado con aire, cuidando de no sobre oxidar $c A Cu_2O$.



CONVERSION DE MATAS DE COBRE



Figura 49. (a) Diagrama de equilibrio de fases Cu – Cu₂S (b) Esquema de un convertidor y sus dos líquidos inmiscibles "b" y "c" durante la etapa de formación de cobre.



CONVERSION DE MATAS DE COBRE

• Proceso se efectúa hasta que aparecen las primeras trazas de Cu_2O .

• Las solubilidades S y O a 1200°C se muestran en la Figura 50 que indica que O aumenta a medida que disminuye S. El cobre blister contiene entre 0.02% S y 0,5 %O.

> $[S]_{enCu(l)} + 2[O]_{enCu(l)} = SO_2(g)$ $K'' = \frac{p_{SO_2}(atm)}{(\%S)(\%O)^2}$



Figura 50. Concentración % en peso de O versus concentración de S en cobre blister a 1200 °C



CONVERSION DE MATAS DE COBRE



Figura 51. Esquema de un convertidor convencional Peirce-Smith

•*Típicamente están construidos con una plancha de acero de 4 – 5 cm de espesor, recubiertos con ladrillos de cromo magnesita de 25 – 75 cm.*

• *Procesan de 300 – 500 t de mata/día para producir 100 – 200 t de cobre blister.*

- Una fundición tiene de 3 a 6 convertidores, con uno en espera.
- •Caudal soplado de 500 700 Nm³/min, 40 50 toberas de 4-6 cm Φ



CONVERSION DE MATAS DE COBRE



Figura 52. Diagrama esquemático de una máquina de punzado de toberas



CONVERSION DE MATAS DE COBRE

•*EL CONVERTIDOR ESTA PROVISTO DE UN MECANISMO DE ROTACION PARA LAS OPERACIONES DE CARGA SOPLADO Y VACIADO.*

•PROCESO ES DISCONTINUO.

•REQUIERE TRASPASO DE MATERIAL LIQUIDO MEDIANTE TAZAS POR GRÚAS.

• PRODUCE FLUJOS DE GASES VARIABLES EN CONCENTRACION Y CANTIDAD.

•PRODUCTIVIDAD LIMITADA POR EL SOPLADO DE AIRE; LIMITE ESTA DADO POR EXCESIVA SALPICADURA.

•LA TASA DE PRODUCCIÓN DEPENDE DE a) LA LEY DE LA MATA Y b) CAUDAL DE AIRE DE SOPLADO.

• RECUBRIMIENTO REFRACTARIO DURA DE 100 – 200 DÍAS

Eficiencia $O_2 = \frac{O_2Calculado Estequiome tricamente}{O_2Utilizado} x100$



CONVERSION DE MATAS DE COBRE

•LAS REACCIONES DE CONVERSIÓN SON EXOTÉRMICAS Y NO REQUIERE COMBUSTIBLE ADICIONAL. LA MATA SE AGREGA A 1100 °C Y AL TÉRMINO DEL PROCESO EL COBRE BLISTER TIENE ENTRE 1200 – 1250 °C.

• EL CALOR DE CONVERSIÓN SE USA PARA REFUNDIR COBRE, CHATARRA Y CONCENTRADO .

•OBJETIVO ES EVITAR LAS ALTAS TEMPERATURAS Y EL DESGASTE DE REFRACTARIOS.

• PRODUCE ALTO CONTENIDO DE COBRE EN LAS ESCORIAS POR: a) ESCORIAS MUY VISCOSAS POR EL ALTO CONTENIDO DE MAGNETITA Y b) ALTO POTENCIAL DE OXIGENO TIENDE A LA FORMACIÓN DE Cu₂O.

•CONVERTIDORES ALTERNATIVOS AL P-S:

CONVERTIDOR TIPO SIFON U HOBOKEN Y CONVERTIDOR SOPLADO POR LANZA SUPERIOR (TBRC)



CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERTIDOR HOBOKEN

•FUE DISEÑADO POR LA FUNDICIÓN HOBOKEN DE BELGICA.

• DIFIERE CON EL CONVERTIDOR PEIRCE-SMITH EN EL SISTEMA DE CARGUIO Y EVACUACION DE GASES .

•LOS GASES SALEN POR UN SIFON EN EL EXTREMO DEL CONVERTIDOR .

• SE MINIMIZA LA DILUCIÓN DEL GAS MANTENIENDO EL FLUJO DE GAS CONCENTRADO

•EVITAN LAS EMISIONES FUGITIVAS A TRAVES DE LA BOCA

•*EL PRODUCTO DE CONVERSIÓN ES COBRE BLISTER CON UN ANALISIS TIPICO DE 98,5 A 99,0 %*

•NO PERMITE EL AGREGADO DE CARGA FRIA DE GRANDES DIMENSIONES.



CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERTIDOR HOBOKEN



Figura 53. Sección transversal convertidor Hoboken



CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERTIDOR TBRC

•PROCESO DESARROLLADO POR LA INCO ADOPTADO DELPROCESO KALDO DE PRODUCCIÓN DE ACERO DENOMINADO TBRC (TOP BLOWN ROTARY CONVERTER)

•CONVERTIDOR ROTATORIO SOPLADO MEDIANTE UNA LANZA REFRIGERADA; PUEDE SOPLAR AIRE, O2 Ó GAS.

•PROCESO QUE PUEDE REEMPLAZAR LAS TRES ETAPAS DEL PROCESO CONVENCIONAL.

•CADA OPERACIÓN ES DISCONTINUA.

• ALTO CONTENIDO DE SO₂ EN LOS GASES

•OPERACIÓN FLEXIBLE QUE PERMITE TRATAMIENTO DE DISTINTOS TIPOS DE CONCENTRADOS.

• EXISTEN DOS OPERACIONES INFORMADAS: AFTON CANADA (25000 t Cu/año), TRATAR CONCENTRADOS CON ALTO COBRE, >70%; Y RONNSKAR, SUECIA (30000 t Cu/año), TRATAR CONCENTRADOS COMPLEJOS CON ALTO As, Sb, Bi, Pb Y Zn.



CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERTIDOR TBRC

•REVESTIMIENTO REFRACTARIO ES DE CROMO MAGNESITA, AUMENTADO 15 CM SOBRE LA LINEA DE TRABAJO A 38-61 CMEN LA PARTE INFERIOR DEL CONO.

•LA CAMPAÑA DURA DE 35 A 53 DÍAS

•CONSUMO DE REFRACTARIOS ES DEL ORDEN DE 18,8 kg/t CONCENTRADO.

•LA LANZA TIENE 4 TUBERIAS, 2 PARA AIRE (O_2) , 1 PARA GAS Y 1 PARA REFRIGERACIÓN.

•DURANTE EL PROCESO EL REACTOR SE UBICA 20° DE LA HORIZONTAL Y ES CONSTANTEMENTE ROTADO (10 – 15 rpm).

•EL CONCENTRADO CON 3-7 %HUMEDAD CON FUNDENTE FUNDE CON GAS NATURAL + 0₂.

•UNA VEZ FORMADA LA MATA POR SUCESIVAS CARGAS Y ESCORIADOS, SOPLA AIRE PARA OBTENER COBRE BLISTER.

•TIENE ALTAS EMISIONES DE POLVO PROVOCANDO PROBLEMAS EN LA CAMPANA Y DUCTOS. 173



CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERTIDOR TBRC



Figura 53. Sección transversal convertidor TBRC



CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERSIÓN CONTINUA

I. Conversión Continua



I. Conversión Semi-Continua





CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERSIÓN CONTINUA

I. CONVERSIÓN EN BAÑO 1. NORANDA 2. MITSUBISHI

3. EL TENIENTE CPS

4. AUSMELT C3

II. CONVERSIÓN FLASH

1. KENNECOTT – OUTOKUMPU

2. INCO

III. CONVERSION EN LECHO 1. ENAMI - UCHILE



CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERSIÓN CONTINUA

En conversión continua se debe notar:

- *1.* En todo momento hay cobre blister a $1220 \ ^{\circ}C$
- 2. Formación escoria altamente oxidada contiene Cu, $Fe^{+3}y$ $Fe_3O_4(s)$

Por tanto, cobra relevancia.

- 1. Impurezas. El Cu metálico tiende a absorber parte de las impurezas, en el proceso discontinuo el Cu reside sólo el 30
 - % del ciclo en conversión continua todo el ciclo lo que implica que en la alimentación se debe minimizar su contenido.
- 2. Espumación.
- 3. Minimización de escorias.



Diagramas de Predominancia Diagrama de Yazawa $log(p_{O2}) = f(log(p_{S2}))$



178



PRINCIPIOS DE CONSTRUCCIÓN DE BALANCES DE MASA Y CALOR --- REGLAS GENERALES

1. Ley de Conservación de la Materia

2. Ley de Conservación de la Energía

ENTRADA

SISTEMA

ACUMULACION)

SALIDA

Los balances de materiales pueden ser escritos en términos de

- masa total
- moles totales
- masa de una especie en particular
- moles de una especie en particular
- masa de una especie atómica
- moles de especies atómicas

Para un proceso en estado - estable continuo la acumulación = 0

ENTRADA = SALIDA



Principios de construcción de balances de masa Definición de "SISTEMA" - Principio de "CAJA NEGRA"



Balance de Masa Total:

$$\begin{split} m_{conc} + m_{fund} + m_{retornos} + m_{aire} + m_{oxígeno} - m_{mata} - m_{escoria} - m_{polvo} - m_{gas} &= \Delta m_{escoria} + \Delta m_{mata} \end{split}$$

A causa que el proceso es continuo no hay estado estacionario de entrada y salida de materiales y debe estar referido a una unidad de tiempo.

 Δm_{esc} , Δm_{mata} - acumulación de escoria y mata en el CT Balance de masa de Cobre:

 $m_{conc} \%Cu_{conc} + m_{retornos} \%Cu_{retornos} - m_{mata} \%Cu_{mat} - m_{escoria} \%Cu_{esc}$ $- m_{polvo} \%Cu_{polvo} = \Delta m_{escoria} \%Cu_{escoria} + \Delta m_{mata} \%Cu_{mata}$

180


Principios de construcción de balances de masa Definición de "SISTEMA" - Principio de "CAJA NEGRA"



Balance total de masa :

 $m_{mata} + m_{fun} + m_{retor} + m_{aire} - m_{metal} - m_{esc} - m_{polvo} - m_{gas} = 0$

El proceso discontinuo (batch) tal como la primera etapa de conversión de mata de cobre necesita definir el período del proceso. La masa total suministrada de reactantes y productos en un ciclo debe ser considerada.

No hay acumulación de masa. Balance de masa de cobre :

$$m_{mata} \%Cu_{mata} + m_{retor} \%Cu_{retor} - m_{metal} \%Cu_{metal} - m_{esc} \%Cu_{esc}$$
$$- m_{polvo} \%Cu_{polvo} = 0$$



Principios de construcción de balances de masa Presentación Gráfica - Diagrama de Sankey



182



Principios de construcción de balances de masa balance de masa para una masa desconocida de productos



Suposiciones y procedimiento:

1. La masa de polvos es conocida como un porcentaje de la alimentación,

2. La composición química de los productos es conocida,

3. La masa de la escoria y mata de cobre es calculada por la comparación del balance de fierro y cobre,

4. Masa de cobre se verifica por el balance de sílice,

5. Para saber la utilización de oxígeno, la masa de gases de salida se calcula basado en los balances de azufre y oxígeno,

6. La acumulación de mata de cobre y escoria es conocida.

 $m_{conc} \%Cu_{conc} + m_{retor} \%Cu_{retor} - m_{mata} \%Cu_{mata} - m_{esc} \%Cu_{esc}$

- m
$$_{polvo}$$
 %Cu $_{polvo}$ = Δm_{esc} %Cu $_{esc}$ + Δm_{mata} %Cu $_{mata}$

 $m_{conc} \%Fe_{conc} + m_{retor}\%Fe_{retor} - m_{mata} \%Fe_{mata} - m_{esc} \%Fe_{esc}$

 $- m_{\text{polvo}} \% F e_{\text{polvo}} = \Delta m_{\text{esc}} \% F e_{\text{esc}} + \Delta m_{\text{mata}} \% F e_{\text{mata}}$ 183



Principios de construcción de balances de masa y energía Balance simple de masa y energía

Balance de Energía de la Capacidad Calórica

Promedio del valor de la capacidad calorífica en el rango de temperatura $T_1 - T_2$

 $\overline{C}_{p} = \frac{\int_{T_{1}}^{T_{2}} C_{p} dT}{T_{2} - T_{1}}$

El calor necesario para calentar una masa de m_i de una especie idesde la temperatura T_1 a T_2

$$\mathbf{q}_{i} = \mathbf{m}_{i} \,\overline{\mathbf{C}}_{p(i)} \left(\mathbf{T}_{2} - \mathbf{T}_{1}\right)$$

 $\begin{array}{l} q_i \ - \ calor, J \ , \\ m_i \ - \ masa \ de \ la \ especie \ i, \ kg \ , \\ c_{p(i)} \ - \ promedio \ de \ la \ capacidad \ calorífica \ de \ la \ especie \ i, \ J \ kg^{-1} \ K^{-1} \ , \end{array}$

<u>Ejemplo</u>

Encuentre el calor necesario para calentar y fundir 1 kg de cobre desde 500 K a 1500 K

$$\Delta H_{fusión} = 13.14 \text{ kJ/mol} \qquad T_{fusión} = 1357 \text{ K}$$

$$C_{p(Cu s)} = 17.3 \text{ kJ/mol} \qquad C_{p(Cu l)} = 45.2 \text{ J/mol}$$

$$MW_{Cu} = 63.55$$

$$q_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{MW_{Cu}} \left[\overline{C}_{p(Cus)} \left(T_m - T_1 \right) + \Delta H_{fusión} + \overline{C}_{p(Cul)} \left(T_2 - T_m \right) \right]$$
$$q_{Cu} = 1330 \text{ MJ}$$

184



Principios de construcción de balances de energia Calor de Reacción

 $3 \text{ FeS} + 5 \text{ O}_2 = \text{Fe}_3 \text{O}_4 + 3 \text{ SO}_2$

 $\Delta H_{Fe_{3}O_{4}}^{o} = -1118 \text{ kJ/mol}$

 $\Delta H_{FeS}^{o} = -102 \text{ kJ/mol}$

 $\Delta H_{SO_2}^{o} = -297 \text{ kJ/mol}$

 $\Delta H_{O_2}^{o} = 0 \text{ kJ/mol}$

 $\Delta H^{o}_{reacción} = \Delta H^{o}_{Fe_{3}O_{4}} - 3\,\Delta H^{o}_{SO_{2}} - 3\,\Delta H^{o}_{FeS} = -1703 \, kJ \,/\,mol \, Fe_{3}O_{4}$

Cambio Total de Entalpía

Temperatura de reactantes: 298 K Temperatura de productos para $\Delta H = 0$: 4063 K Temperatura de productos 1473 K : $\Delta H = -1.26$ MJ/mol



Principios de construcción de balances de energía Reglas Generales Ley de Conservación de Energía



$$\sum_{i=1}^{n} \Delta H_{i (productos)} - \sum_{j=1}^{m} \Delta H_{j (reactantes)} = \Delta H_{acumulado} + Q_{pérdidas}$$

El balance de energía puede ser escrito en términos de:

• entalpía de todas las especies (fases) en la entrada y salida de materiales

• cambios relativos de entalpía de todas las especies con su masa y temperatura





Las pérdidas de calor de reactores metalúrgicos pueden ser determinadas:

- desde el balance de energía
- flujo de calor a través de las paredes del horno
- calor transferido desde la carcaza del horno o del agente refrigerante



$$q_{p\acute{e}rdidas} = \frac{T_s - T_p}{\frac{1}{k_h} + \frac{x_1}{\kappa_1} + \frac{x_2}{\kappa_2} + \frac{x_3}{\kappa_3}}$$

 $Q_{p\acute{e}rdido}$ - flujo calor, W/m^2 T_s - temperatura escoria, °C T_p - temperatura surperficie, °C $x_1..x_3$ - espesor refractarios, m $\kappa_1..\kappa_3$ - conductividad, W/m K



$$q_{p\acute{e}rdidas} = k_{h(a)} \left(T_p - T_a \right)$$

- Ta temperatura ambiente, °C
- *k_h* coeficiente transferencia calor escoria/refractario, *W/m2* K
- $k_{h(a)}$ coeficiente transferencia cald87 carcaza/aire = 20-100 W/m² K



Utilización de programas computacionales en el cálculo de balances de masa y energía

HSC - Balance de masa y energía de la conversión de mata de cobre

_						
	Temp	Amount	Amount	Amount	Latent H	Total H
	oC	kmol	kg	Nm3	MJ	MJ
AIR:	25.000	4.386	126.537	99.971	0.000	0.00
N2(g)	25.000	3.465	97.066	78.980	0.000	0.00
O2(g)	25.000	0.921	29.471	20.991	0.000	0.000
FLUX:	25.000	0.215	12.918	0.005	0.000	-195.834
SiO2	25.000	0.215	12.918	0.005	0.000	-195.834
MATTE:	1250.000	1.040	127.046	0.024	122.834	27.347
Cu2S	1250.000	0.500	79.576	0.014	61.454	20.869
FeS	1250.000	0.540	47.470	0.010	61.380	6.477
		!	1		1	
			1		1	
			1		1	
			1		1	
			1		1	
	j	[ii	i i i i i i i i i i i i i i i i i i i	i T	
OUTPUT	<u> </u>	<u> </u>	<u></u>	<u> </u>	<u>, ititititititititititititititititititit</u>	<u></u>
	Temp	Amount	Amount	Amount	Latent H	Total H
	oC	kmol	kg	Nm3	MJ	MJ
OFF-GAS:	1250.000	4.082	135.121	93.044	174.772	5.292
N2(a)	1250.000	3.465	97.066	78.980	135.910	135.910
O2(q)	1250.000	0.046	1.477	1.052	1.913	1.913
SO2(a)	1250.000	0.571	36.578	13.012	36.949	-132.532
SLAG:	1300.000	0.283	56.738	0.013	80.757	-279.053
*2FeO*SiO2(I	1300.000	0.215	43.812	0.010	65.949	-247.562
Fe3O4	1300.000	0.037	8.490	0.002	9.604	-31.404
Cu2O	1300.000	0.031	4.436	0.001	5.204	-0.088
WHITE MET	1250.000	0.469	74.642	0.013	57.644	19.576
Cu2S	1250.000	0.469	74.642	0.013	57.644	19.576
00		-	1 !		1	1
Heat Losses			1 !		1	1
11000 200000					1	1
	,	·				



Utilización de programas computacionales en el cálculo de balances de masa y energía

HSC - Balance de masa y energía de la conversión de mata de cobre Etapa de escoriado

INPUT						
	Temp	Amount	Amount	Amount	Latent H	Total H
	oC	kmol	kg	Nm3	MJ	MJ
AIR:	25.000	39.486	1139.175	900.000	0.000	0.000
N2(g)	25.000	31.193	873.819	711.000	0.000	0.000
O2(g)	25.000	8.293	265.356	189.000	0.000	0.000
FLUX:	25.000	2.164	130.000	0.050	0.000	-1970.754
SiO2	25.000	2.164	130.000	0.050	0.000	-1970.754
MATTE:	1250.000	8.524	1000.000	0.193	1001.405	206.904
Cu2S	1250.000	3.519	560.000	0.100	432.472	146.865
FeS	1250.000	5.005	440.000	0.093	568.933	60.039
OUTPUT						
	Temp	Amount	Amount	Amount	Latent H	Total H
	оС	kmol	kg	Nm3	MJ	MJ
OFF-GAS:	1250.000	36.736	1217.292	837.314	1573.759	35.905
N2(g)	1250.000	31.193	873.819	711.000	1223.503	1223.503
O2(g)	1250.000	0.362	11.571	8.241	14.986	14.986
SO2(g)	1250.000	5.181	331.903	118.073	335.270	-1202.584
SLAG:	1300.000	2.658	519.883	0.118	746.343	-2718.944
*2FeO*SiO2(I	1300.000	2.025	412.622	0.096	621.107	-2331.531
Fe3O4	1300.000	0.319	73.749	0.014	83.425	-272.801
SiO2	1300.000	0.139	8.337	0.003	12.276	-114.114
Cu2O	1300.000	0.176	25.174	0.004	29.535	-0.498
WHITE META	1250.000	3.343	532.000	0.095	410.849	139.522
Cu2S	1250.000	3.343	532.000	0.095	410.849	139.522
Haat Lossas						
					<u></u>	



DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

Utilización de programas computacionales en el cálculo de balances de masa y energía

HSC - Balance de masa y energía de la conversión de mata de cobre Etapa de soplado a cobre

INPUT

	Temp	Amount	Amount	Amount	Latent H	Total H
	oC	kmol	kg	Nm3	MJ	MJ
White Metal	1250.000	628.330	100000.000	17.857	77227.17	26225.86
Cu2S	1250.000	628.330	100000.000	17.857	77227.17	26225.86
		!			,	
Air	40.000	3246.592	93665.499	74000.000	1419.58	1419.58
N2(g)	40.000	2564.749	71847.338	58460.000	1120.97	1120.97
O2(g)	40.000	681.843	21818.161	15540.000	298.61	298.61
	10,000	0.000	0.000	0.000		
Oxygen	40.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
N2(g)	40.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
O2(g)	40.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
	1 1	1 1	1 1		, I	1
					, I	1
[]		<u> </u> /				<u> </u>
	<u> </u>	<u> </u>	<u> </u>	<u>I</u>		
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	<u> </u>		
	Iemp	Amount	Amount	Amount	Latent H	I otal H
	00	kmoi	кд	Nm3	MJ	MJ
Blister	1240.000	1256.660	79855.741	8.912	60236.54	60236.54
Cu	1240.000	1256.660	79855.741	8.912	60236.54	60236.54
~	1040.000	0040 500	110000 704	70000.000	110104.00	11000 40
Off-gas	1240.000	3246.592	113809.764	/3998.396	142194.06	-44302.49
N2(g)	1240.000	2564.749	/184/.338	58460.000	99703.29	99703.29
O2(g)	1240.000	53.513	1/12.349	1219.622	2198.29	2198.29
SO2(g)	1240.000	628.330	40250.077	14318.775	40292.48	-146204.07
	1 1	1	1 1		. !	10000.00
HEAT LUSSES			1 1		,	12000.00
		<u> </u>			ļ	<u>1</u>
					, I	1
					. !	l
TOTAL			ii	<u> </u>	127783.850	288.620



HSC - Balance de masa y energía de fusión de cobre en CT

PARAMETERS	UNITS		PRODUCTS		
Blast	Nm3/h	33000	Matte		
Conc.Feed	t/h	50	Temperature	oC	
Flux Feed	t/h	6	Cu	%	96.34482
Time	h	1			
% O2 Blast	%	34	Slag		
HEAT LOSSES	GJ/h	8	Temperature	oC	
			Cu	%	9.782921
			Fe3O4	%	16.67644
			SiO2 lib	%	8.004433
			Gases		
			Temperature	oC	
			Flowrate	Nm3/h	31586.23
			SO2	%	24.9673
			CO2	%	3.857016
			02	%	2.221596

Concentra	te	Phase	
Cu	25.00	CuFeS2	73.00
Fe	28.00	Cu5FeS4	0.00
S	29.00	Cu2S	0.00
SiO2	5.00	FeS2	5.00
CaO	3.00	SiO2	5.00
MgO	2.88	CaCO3*MgCO3	9.86
A12O3	2.00	A12O3	2.00
Total	94.88	Fe2O3	5.14
		Total	100.00



DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

HSC - Balance de masa y energía de fusión de cobre en CT

INPUT						
	Temp.	Amount	Amount	Amount	Latent H	Latent H
	oC	kmol	kg	Nm3	mJ	MJ
Concentrate	30.000	313.971	49998.571	12.609	145.46	-171063.59
CuFeS2	30.000	198.896	36500.000	8.690	96.35	-37767.88
Cu5FeS4	30.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
Fe2O3	30.000	16.093	2570.000	0.490	8.47	-13256.53
FeS2	30.000	20.839	2500.000	0.498	6.50	-3568.32
SiO2	30.000	41.608	2500.000	0.962	9.33	-37889.79
CaCO3*MgCO3	30.000	26.727	4928.571	1.716	20.91	-62154.49
AI2O3	30.000	9.808	1000.000	0.252	3.90	-16426.59
Flux	25.000	98.647	6000.000	2.245	0.00	-89882.35
SiO2	25.000	89.874	5400.000	2.077	0.00	-81862.09
CaO	25.000	6.419	360.000	0.108	0.00	-4076.94
AI2O3	25.000	2.354	240.000	0.061	0.00	-3943.32
Air	40.000	1193.461	34431.821	27202.703	521.84	521.84
N2(g)	40.000	942.812	26411.375	21490.135	412.07	412.07
O2(g)	40.000	250.648	8020.445	5712.568	109.77	109.77
Oxygen	40.000	254.365	8088.679	5797.297	111.39	111.39
N2(g)	40.000	12.717	356.244	289.865	5.56	5.56
O2(g)	40.000	241.648	7732.435	5507.432	105.83	105.83

OUTPUT

	Temp.	Amount	Amount	Amount	Latent H	Latent H
	оС	kmol	kg	Nm3	mJ	MJ
Copper Matte	1220.000	81.547	11958.618	2.120	9253.83	3097.77
Cu2S	1220.000	69.614	11079.143	1.978	8368.85	2718.35
FeS	1220.000	4.972	437.109	0.092	555.86	50.31
Cu	1220.000	6.961	442.367	0.049	329.11	329.11
Slag	1240.000	255.821	34286.920	8.130	43690.27	-211200.65
*2FeO*SiO2(I)	1240.000	85.805	17485.070	4.066	25081.17	-100038.52
Fe3O4	1240.000	24.695	5717.836	1.106	6175.08	-21443.35
SiO2	1240.000	45.677	2744.474	1.056	3841.00	-37764.25
Cu2O	1240.000	8.785	1256.997	0.209	853.21	-646.38
Cu2S	1240.000	17.569	2796.165	0.499	2143.65	717.57
FeS	1240.000	1.255	110.318	0.023	141.86	14.27
CaO	1240.000	33.147	1858.841	0.557	2101.25	-18949.79
MgO	1240.000	26.727	1077.221	0.301	1602.85	-14466.58
AI2O3	1240.000	12.161	1240.000	0.313	1750.20	-18623.61
<u>Afr</u>	1040.000	1005 000	50070 500	01500.000	00044.00	50004.05
UII-gas	1240.000	1385.832	52273.532	31586.233	03944.68	-59804.95
NZ(g)	1240.000	900.029	20/07.019	21780.000	3/145.70	3/145.70
$O_2(g)$	1240.000	30.789	965.213	701.718	1204.80	1204.80
502(g)	1240.000	346.060	22168.190	/880.229	22191.04	-80523.56
CO2(g)	1240.000	53.454	2352.510	1218.286	3342.63	-17691.89
52(y)	1240.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
Heat Leases						8000.00
neat Losses						8000.00
TOTAL					116110.89	404.89



HSC - Balance de masa y energía de fusión de cobre en CT

PARAMETERS	UNITS		PRODUCTS		
Blast	Nm3/h	27500	Matte		
Conc.Feed	t/h	50	Temperature	oC	
Flux Feed	t/h	6	Cu	%	96.34482
Time	h	1			
% O2 Blast	%	40	Slag		
HEAT LOSSES	GJ/h	8	Temperature	oC	
			Cu	%	9.782921
			Fe3O4	%	16.67644
			SiO2 lib	%	8.004433
			Gases		
			Temperature	oC	
			Flowrate	Nm3/h	26086.23
			SO2	%	30.23138
	1		CO2	%	4.670226
			02	%	1.846639

Concentra	te	Phase	
Cu	25.00	CuFeS2	73.00
Fe	28.00	Cu5FeS4	0.00
S	29.00	Cu2S	0.00
SiO2	5.00	FeS2	5.00
CaO	3.00	SiO2	5.00
MgO	2.88	CaCO3*MgCO3	9.86
Al2O3	2.00	A12O3	2.00
Total	94.88	Fe2O3	5.14
		Total	100.00



DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

HSC - Balance de masa y energía de fusión de cobre en CT

INPUI						
	Temp.	Amount	Amount	Amount	Latent H	Latent H
	oC	kmol	kg	Nm3	mJ	MJ
Concentrate	30.000	313.971	49998.571	12.609	145.46	-171063.59
CuFeS2	30.000	198.896	36500.000	8.690	96.35	-37767.88
Cu5FeS4	30.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
Fe2O3	30.000	16.093	2570.000	0.490	8.47	-13256.53
FeS2	30.000	20.839	2500.000	0.498	6.50	-3568.32
SiO2	30.000	41.608	2500.000	0.962	9.33	-37889.79
CaCO3*MgCO3	30.000	26.727	4928.571	1.716	20.91	-62154.49
AI2O3	30.000	9.808	1000.000	0.252	3.90	-16426.59
Flux	25.000	98.647	6000.000	2.245	0.00	-89882.35
SiO2	25.000	89.874	5400.000	2.077	0.00	-81862.09
CaO	25.000	6.419	360.000	0.108	0.00	-4076.94
AI2O3	25.000	2.354	240.000	0.061	0.00	-3943.32
Air	40.000	896.726	25870.903	20439.189	392.10	392.10
N2(g)	40.000	708.397	19844.613	16146.959	309.62	309.62
O2(g)	40.000	188.329	6026.291	4292.230	82.48	82.48
Oxygen	40.000	309.803	9851.597	7060.811	135.66	135.66
N2(g)	40.000	15.489	433.887	353.041	6.77	6.77
O2(g)	40.000	294.314	9417.710	6707.770	128.89	128.89

OUTPUT

	Temp.	Amount	Amount	Amount	Latent H	Latent H
	oC	kmol	kg	Nm3	mJ	MJ
Copper Matte	1220.000	81.547	11958.618	2.120	9253.83	3097.77
Cu2S	1220.000	69.614	11079.143	1.978	8368.85	2718.35
FeS	1220.000	4.972	437.109	0.092	555.86	50.31
Cu	1220.000	6.961	442.367	0.049	329.11	329.11
Slag	1240.000	255.821	34286.920	8.130	43690.27	-211200.65
*2FeO*SiO2(I)	1240.000	85.805	17485.070	4.066	25081.17	-100038.52
Fe3O4	1240.000	24.695	5717.836	1.106	6175.08	-21443.35
SiO2	1240.000	45.677	2744.474	1.056	3841.00	-37764.25
Cu2O	1240.000	8.785	1256.997	0.209	853.21	-646.38
Cu2S	1240.000	17.569	2796.165	0.499	2143.65	717.57
FeS	1240.000	1.255	110.318	0.023	141.86	14.27
CaO	1240.000	33.147	1858.841	0.557	2101.25	-18949.79
MgO	1240.000	26.727	1077.221	0.301	1602.85	-14466.58
AI2O3	1240.000	12.161	1240.000	0.313	1750.20	-18623.61
Off-gas	1240.000	1144.536	45475.533	26086.233	54543.12	-69206.50
N2(g)	1240.000	723.886	20278.500	16500.000	28140.68	28140.68
O2(g)	1240.000	21.136	676.333	481.718	868.27	868.27
SO2(g)	1240.000	346.060	22168.190	7886.229	22191.54	-80523.56
CO2(g)	1240.000	53.454	2352.510	1218.286	3342.63	-17691.89
S2(g)	1240.000	0.000	0.000	0.000	0.00	0.00
Heat Losses						8000.00
TOTAL					106814	-8891.19

194



HSC - Balance de masa y energía limpieza de escoria en HLE

	A	В
43	Escoria (kg)	150.000
44	Fe3O4 (%)	16.000
45	Temp(°C)	1220.000
46	Carboncillo (kg/min)	9.000
47	Petróleo (kg/min)	8.000
48	Tiempo (min)	72.000
49	Coque (kg)	0.000
50	Toberas Aire (Nm3/h)	1900.000
51	Toberas Oxígeno (Nm3/h)	0.000
52	Toberas Nitrógeno (Nm3/h)	130.000
53	Aire Gurr-Gun (Nm3/h)	1000.000
54	Aire Quemador	1500.000
55	Oxígeno Quemador (Nm3/h)	550.000
56	Toberas O2(%)	
57	Unitario Carb + Petr.(kg/t)	8.160
58	Temp Escoria Final (oC)	1204.000



DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

HSC - Balance de masa y energía limpieza de escoria en HLE

	T	A	A	A	1 - 1 1 1 1	1 -11 11
	remp.	Amount	Amount	Amount	Latent H	Latent H
		KITIOI	ĸg	INITI3	mJ	IVIJ
Coal	35	39	648	0	22	-1063
	35	35	415	0	3	3
C3H8(a)	35	4	181	0	19	-506
FeS2	35	0	19	0	0	-28
AI2O3	35	0	32	0	0	-532
Air	40	83	2405	1900	36	36
O2(g)	40	18	560	399	8	8
N2(g)	40	66	1845	1501	29	29
Oxygen	40	24	767	550	11	11
$O_2(q)$	40	23	734	523	10	10
N2(q)	40	1	34	28	1	
(g)	+0		0-1	20		
Nitrogen	40	6	160	130	2	2
O2(g)	40	0	2	1	0	0
N2(g)	40	6	158	129	2	2
Slag	1220	1016	150000	35	190534	-901456
*2FeO*SiO2(I)	1220	416	84870	20	119736	-487576
Fe3O4	1220	104	24000	5	25511	-90414
SiO2	1220	187	11265	4	15493	-155281
AI2O3	1220	60	6165	2	8542	-92752
CaO	1220	134	7500	2	8328	-76608
Cu2S	1220	69	10995	2	8305	2698
Cu2O	1220	23	3300	1	2196	-1741
FeS	1220	22	1905	0	2423	219
	1220					
Air Gurrgun+Burner	40	110	3164	2500	48	48
O2(g)	40	23	737	525	10	10
N2(g)	40	87	2427	1975	38	38
Petroleo	40	25	576	0	62	-1038
С	40	16	196	0	2	2
C3H8(a)	40	9	380	0	60	-1040
Coque	30	0	0	0	0	0
С	30	0	0	0	0	0
C3H8(a)	30	0	0	0	0	0
AI2O3	30	0	0	0	0	0



DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

HSC - Balance de masa y energía limpieza de escoria en HLE

OUTPUT						
	Temp.	Amount	Amount	Amount	Latent H	Latent H
	оС	kmol	kg	Nm3	mJ	MJ
Off-gas	1234	299	9297	6807	14154	-32931
CO(g)	1234	1	25	20	35	-63
CO2(g)	1234	88	3880	2009	5482	-29207
H2O(g)	1234	51	918	1142	2469	-9850
H2(g)	1234	0	0	0	0	0
SO2(g)	1234	0	0	0	0	0
N2(g)	1234	159	4464	3632	6161	6161
O2(g)	1234	0	0	0	0	0
S2(g)	1234	0	10	4	7	28
Dust	1234	0	0	0	0	0
С	1234	0	0	0	0	0
Final Slag	1204	833	134179	32	181396	-876708
*2FeO*SiO2(I)	1204	537	109441	25	152335	-630805
Fe3O4	1204	23	5400	1	5667	-20416
SiO2	1204	67	4020	2	5451	-55492
AI2O3	1204	61	6197	2	8458	-93368
Cu2S	1204	7	1100	0	821	260
Cu2O	1204	2	330	0	216	-178
FeS	1204	2	191	0	240	20
CaO	1204	134	7500	2	8208	-76728
Metal Blanco	1184	123	14248	2	10689	3659
Cu2S	1184	62	9896	2	7274	2227
FeS	1184	20	1715	0	1501	-482
Cu	1184	42	2638	0	1913	1913
HEAT LOSSES					2600	2600
					10100.00	70.00
IUTAL					10123.38	/ 8.86



HSC - Balances de masa y energía en Horno de Decantación

	А	В
43	Escoria (t)	300.000
44	Fe3O4 (%)	16.000
45	Temperatura (°C)	1220.000
46	Carboncillo (kg/min)	0.000
47	Petróleo (kg/min)	16.000
48	Tiempo (min)	60.000
49	Coque (kg)	0.000
50	Toberas Aire (Nm3/h)	0.000
51	Toberas Oxígeno (Nm3/h)	0.000
52	Toberas Nitrógeno (Nm3/h)	0.000
53	Aire Gurr-Gun (Nm3/h)	0.000
54	Aire Quemador	0.000
55	Oxígeno Quemador (Nm3/h)	900.000
56	Toberas O2(%)	
57	Unitario Carb + Petr.(kg/t)	3.200
58	Temperatura Escoria Final (oC)	1220.000
59	Fe3O4 (%)	15.000
60	Temperatura. Gas	1360.000
61	CO/CO2	0.928



DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

HSC - Balances de masa y energía en Horno de Decantación

	Temp.	Amount	Amount	Amount	Latent H	Latent H
	оС	kmol	kg	Nm3	mJ	MJ
Coal	35	0	0	0	0	C
C	35	0	0	0	0	C
C3H8(a)	35	0	0	0	0	C
FeS2	35	0	0	0	0	(
AI2O3	35	0	0	0	0	(
* •	10			•	0	
Air 20(=)	40	0	0	0	0	Ĺ
J2(g)	40	0	0	0	0	L.
N2(g)	40	0	0	0	0	(
Oxygen	40	39	1256	900	17	17
O2(g)	40	38	1200	855	16	16
N2(g)	40	2	55	45	1	1
Nitrogen	40	n	0	n	0	ſ
$\frac{1}{2}$	40	0	0	0	0	(
N2(q)	40	0	0	0	0	c C
v z(g)	-0	0	0	0	U	· · ·
Slag	1220	2031	300000	71	381067	-1802912
2FeO*SiO2(I)	1220	833	169740	39	239473	-975153
⁼ e3O4	1220	207	48000	9	51023	-180828
SiO2	1220	375	22530	9	30985	-310562
AI2O3	1220	121	12330	3	17083	-185504
CaO	1220	267	15000	4	16656	-153216
Cu2S	1220	138	21990	4	16611	5395
Cu2O	1220	46	6600	1	4391	-3482
-eS	1220	43	3810	1	4845	439
	1220					.00
Air Gurrgun+Burner	40	0	0	0	0	(
O2(g)	40	0	0	0	0	C
N2(g)	40	0	0	0	0	C
Petroleo	40	42	960	0	103	-1730
?	40	27	326	0	4	
C3H8(a)	40	14	634	0	100	-1733
ουπο(α)	-0	17	004	0	100	1700
Coque	30	0	0	0	0	(
C	30	0	0	0	0	(
C3H8(a)	30	0	0	0	0	(
AI2O3	30	0	0	0	0	C



HSC - Balances de masa y energía en Horno de Decantación

OUTPUT						
	Temp.	Amount	Amount	Amount	Latent H	Latent H
	оС	kmol	kg	Nm3	mJ	MJ
Off-gas	1360	130	3517	2935	7021	-22737
CO(g)	1360	42	1168	950	1817	-2791
CO2(g)	1360	29	1258	652	1988	-9264
H2O(g)	1360	57	1035	1288	3132	-10767
H2(g)	1360	0	0	0	0	0
SO2(g)	1360	0	0	0	0	0
N2(g)	1360	2	55	45	85	85
O2(g)	1360	0	0	0	0	0
S2(g)	1360	0	0	0	0	0
Dust	1400	0	0	0	0	0
С	1400	0	0	0	0	0
Final Slag	1220	1899	285262	68	371443	-1793518
*2FeO*SiO2(I)	1220	882	179641	42	253442	-1032035
Fe3O4	1220	175	40500	8	43050	-152574
SiO2	1220	326	19611	8	26970	-270320
AI2O3	1220	121	12330	3	17083	-185504
Cu2S	1220	69	10995	2	8305	2698
Cu2O	1220	37	5280	1	3513	-2786
FeS	1220	22	1905	0	2423	219
CaO	1220	267	15000	4	16656	-153216
Metal Blanco	1200	109	14072	2	11437	3626
Cu2S	1200	69	10995	2	8181	2574
FeS	1200	22	1905	0	2395	192
Cu	1200	18	1172	0	860	860
HEAT LOSSES					8000	8000
						.
TOTAL					16713	-4.72



MODELOS MATEMATICOS DE PROCESOS METALURGICOS

El modelo matemático es un conjunto ligado de ecuaciones de entrada y salida de parámetros de proceso:

$$(P_{i..n})_{entrada} = f(P_{j..m})_{salida}$$

El modelo matemático usualmente se basa en los balances de masa y energía de un proceso como una parte principal dentro de las cuales las ecuaciones cinéticas determinan el grado de reacción o de conversión.

El modelo matemático permite predecir el proceso y un valor de los parámetros resultantes como una función de los parámetros de control.

EJEMPLO DE UN MODELO MATEMATICO DE LIMPIEZA DE ESCORIA EN HLE





EJEMPLO DE UN MODELO MATEMATICO DE LIMPIEZA DE ESCORIA EN HLE

$$\sum_{i=1}^{o} \sum_{j=1}^{p} \sum_{k=1}^{r} E_{i,j,k} = \sum_{l=1}^{s} \sum_{m=1}^{t} \sum_{k=1}^{r} E_{l,m,k}$$

donde: $\mathbf{m}_i \ y \ \mathbf{m}_l$ representan respectivamente la entrada y salida de materiales tales como la escoria, fundente, combustible, flujo de aire, salida de gas, etc., $\mathbf{P}_{i,j} \ y \ \mathbf{P}_{l,m}$, representan los componentes químicos como fayalíta, magnetita, carbón, hidrocarburos, etc., $\mathbf{E}_{i,j,k} \ y \ \mathbf{E}_{l,m,n}$ representan los elementos de los materiales de entrada \mathbf{i} , compuestos \mathbf{j} , y salida de materiales \mathbf{l} , compuestos \mathbf{m} .

$$\sum_{i=1}^{o} \sum_{j=1}^{p} H_{i,j}^{T_i} = \sum_{l=1}^{s} \sum_{m=l}^{t} H_{l,m}^{T_j} + Q_{loss}$$

$$Fe_{3}O_{4} = Fe_{3}O_{4}^{o} e^{-k_{c}\frac{(A_{c}p_{CO}^{c} + A_{b}p_{CO}^{b})}{V_{s}}t}$$

$$k_{\rm C} \left[\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}} \right] = 2.16 \cdot 10^8 \, \mathrm{e}^{-\frac{287500}{\mathrm{R}\,\mathrm{T}}}$$

$$Cu_0 = c_1 Fe_3O_4$$

$$A_{C} = 108 \frac{\left[1.66 \cdot 10^{-4} F_{C} \left(z_{C} - z_{H_{2}}\right) - 0.625 B_{air} z_{O_{2}}\right] h \eta_{s}}{\rho_{C} \left(\rho_{s} - \rho_{C}\right) g} \sum_{i=1}^{n} \frac{u_{i}^{C}}{\left(d_{i}^{C}\right)^{2}}$$

$$A_{b} = 108 \frac{F_{C} h \eta_{s}}{\rho_{C} (\rho_{s} - \rho_{C}) g d_{b}}$$

$$Cu = Cu^{o} \alpha e^{-\left[\frac{(\rho_{Cu_{2}S} - \rho_{s})gt}{18H\eta_{s}}\sum_{i=1}^{n}u_{i}d_{i}^{2}\right]} + (1-\alpha)c_{1}Fe_{3}O_{4}$$
202



ESTRUCTURA DEL MODELO MATEMATICO

BALANCE DE MASA

Elementos:

- 1. Oxígeno
- 2. Cobre
- 3. Hierro
- 4. Azufre
- 5. Silicio
- 6. Carbón
- 7. Hidrógeno
- 8. Aluminio
- 9. Calcio

ECUACIONES DE UNION

- 1. Ecuaciones Cinéticas
 - a). Cinética de Reducción de Magnetita
 - b). Transferencia de Masa (Energía de Agitación)
- 2. Ecuaciones Fluidodinámicas
- 3. Separación de Fases (Escoria-Mata de Cobre)
- 4. Correlación %Cu= f(%Fe₃O₄)

BALANCES MASA Y CALOR

I. C II. Reduction III. Sedimentation IV. Discharging

BALANCE DE CALOR (BALANCE ENTALPIA)

Fases:

- 1. Fayalíta
- 2. Magnetita
- 3. Wustita
- 4. Sílice
- 5. Cal
- 6. Alúmina
- 7. Sulfuro Cobre
- 8. Sulfuro Hierro
- 9. Carbón
- 10. Hidrocarburos
- 11. Aire
- 12. Oxígeno
- 13. Monóxido Carbono
- 14. Dióxido carbono
- 15. Agua
- 16. Dióxido Azufre



DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

Diagrama de Flujo del Cálculo en un computador





Programa de Control computacional en HLE





Programa de Control computacional en HLE

UNIVERSIDAD DE CHILE DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS Image: Index and antes index andex andex andex and antes index and antes index antes index antes									<u>_ ×</u>		
CODELCO CHILE DIVISION EL TENIENTE FUNDICION CALETONES											
FECHA: 07-02-1999 HODNO LIMPLEZA DE ESCODIA											
HORA: 14:45:22 CONTROL METALURCICO											
CONTROL METALURGICO											
	HOF	NO No: 1					HOR	NO No: 2			
CARGA No:	121	Temper	atura (oC)	1225		CARGA No:	121	Temperatura (oC)	1225		
TAZA No:	0	Fe3O4 ((%)	18.0		TAZA No:	0	Fe3O4 (%)	18.0		
Masa Escoria (t) 0	Cu (%)		8.5		Masa Escoria (t)	0	Cu (%)	8.5		
Tiempo (min)	0.0					Tiempo (min)	0.0				
CA	RGUIO		TAZA NU	JEVA		CAR	GUIO	TAZA N	UEVA		
Inicio Ti	empo (mi	in) 0.0	PARAMETE	ROS		Inicio Tiem	Inicio Tiempo (min) 0.0 PARAMETROS				
	REI	DUCCION				REDUCCION					
Inicio Ti	empo (mi	in) 0.0	PARAMETE	ROS		Inicio Tiem	po (min) 0.0 PARAMET	ROS		
	SEDIM	ENTACIO	N			S	EDIMI	ENTACION			
Inicio Ti	empo (m	<mark>in)</mark> 0.0	PARAMETE	ROS		Inicio Tiem	po (min) 0.0 PARAMET	ROS		
	V	ACIADO				VACIADO					
Inicio Ti	empo (mi	in) 0.0	PARAMETE	ROS		Inicio Tiem	po (min	I) 0.0 PARAMET	ROS		
Fin						Fin					
CALCULO PARAMETROS OPTIMOS CALCULO PARAMETROS OPTIMOS											