# 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. CONVERSIÓ**N: 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

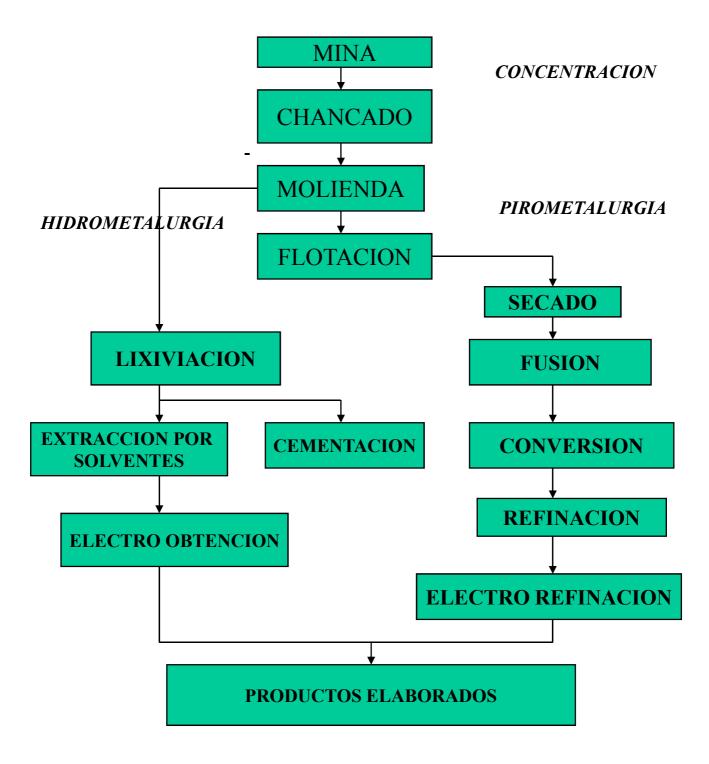
El tonelaje de producción de un metal ó de un mineral industrial depende de:

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

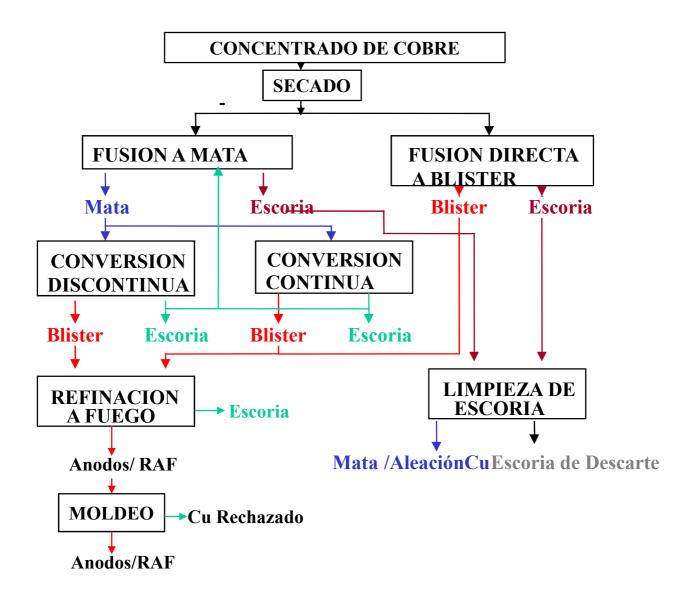
#### **PIROMETALURGIA**

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

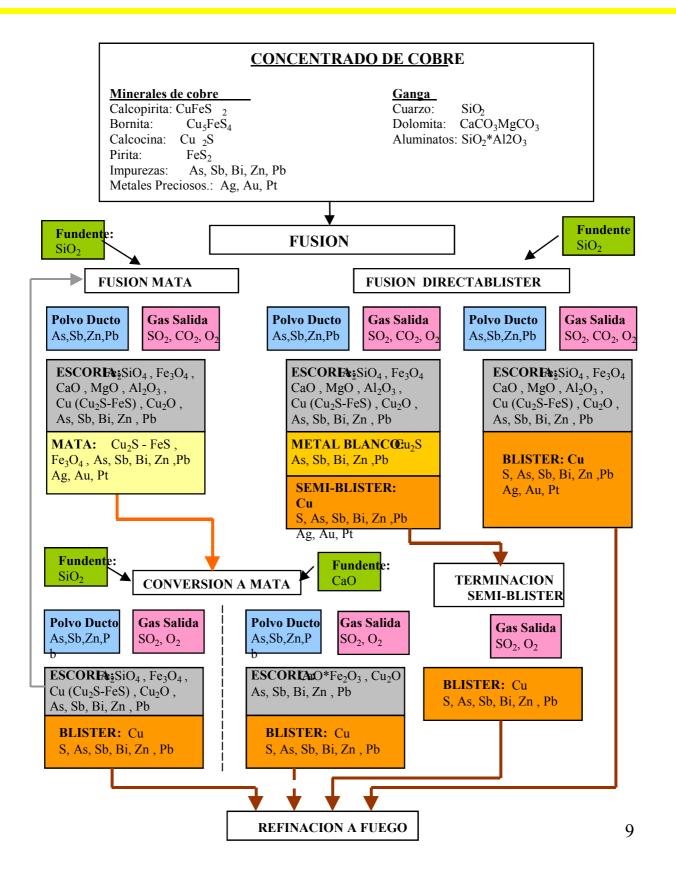


### COMPOSICION QUIMICA DEL CONCENTRADO

| FORMULA          | EL SALVADOR<br>(%Peso) | CHUQUICAMATA (%Peso) | ANDINA (%Peso) | ESCONDIDA<br>(%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 <sub>2</sub> | 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               |

### MINERALOGIA DEL CONCENTRADO

| MINERAL        | FORMULA                          | EL SALVADOR<br>(%Peso) | CHUQUICAMATA (%Peso) | ANDINA (%Peso) | ESCONDIDA<br>(%Peso) |
|----------------|----------------------------------|------------------------|----------------------|----------------|----------------------|
| Calcopirita    | $CuFeS_2$                        | 7.49                   | 12.00                | 81.01          | 4.75                 |
| Calcosina      | Cu <sub>2</sub> S                | 20.90                  | 11.15                | 1.45           | 52.80                |
| Covelina       | CuS                              | 13.97                  | 17.20                | 1.12           | 0.60                 |
| Bornita        | Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub> | 1.51                   | 1.65                 | 0.27           | 0.11                 |
| Enargita       | $Cu_3AsS_4$                      | 2.10                   | 5.30                 | 0.55           | 0.36                 |
| Pirita         | FeS <sub>2</sub>                 | 38.30                  | 35.00                | 6.15           | 30.26                |
| Molibdenita    | $MoS_2$                          | 0.29                   |                      | 0.89           | 0.29                 |
| Cu<br>Metálico | Cu                               |                        |                      | 0.46           | 0.16                 |
| Cuprita        |                                  |                        |                      |                | 0.50                 |
| Hematita       | $Fe_2O_3$                        |                        |                      | 0.20           | 0.08                 |
| Ganga          |                                  | 15.44                  | 17.70                | 7.90           | 10.07                |
| TOTAL          |                                  | 100.00                 | 100.00               | 100.00         | 100.00               |



# 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 °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:  $Cu_2S + 2$   $Cu_2O \leftarrow 800$  °C 1200 °C  $\rightarrow 6$  Cu + SO<sub>2</sub>

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<sub>2</sub>, ZnS, FeS<sub>2</sub>, 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  $Cu_2S$  de 25 a 1150 °C. La alta concentración de cobre en el  $Cu_2S$  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:

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

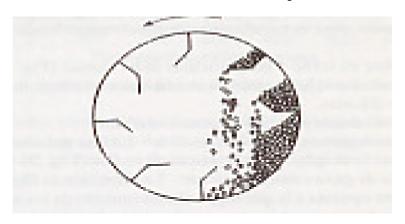
donde, P, T, son la presión y temperatura, a la que se encuentra sometida la fase en su estado líquido y gas, respectivamente. Para los efectos de balance térmico es preciso evaluar el cambio de entalpía asociado al calentamiento del agua, desde su condición ambiental, a la temperatura y presión de secado.

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.

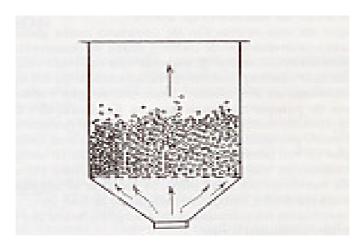
### SECADO DE CONCENTRADO



Secador de bandeja



Secador Rotatorio



#### 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

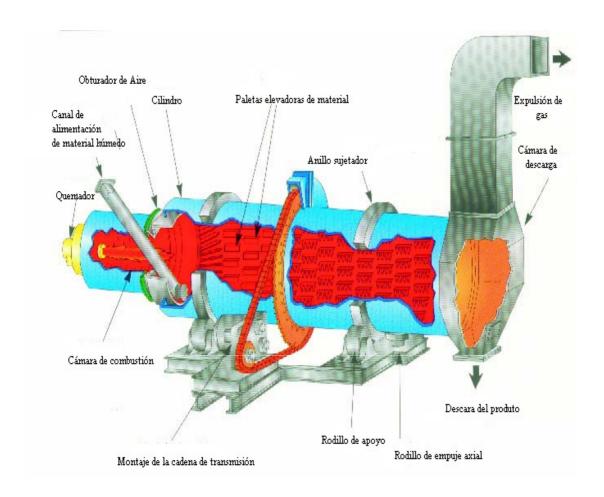
#### Calor Directo:

- 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



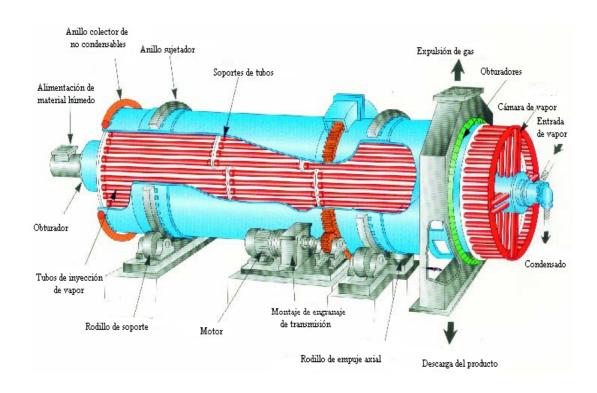
### Secador rotatorio de calor directo

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  $J/(s*m^3*K)$ , V volumen del secador en  $m^3$ , y ( $\Delta T$ ) $_m$  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:

$$N_{\text{Re}} = \sqrt{(33,7)^2 + 0.0048} N_{Ga} - 33,7$$

$$N_{\text{Re}} = d_p * \rho_f * U_{mf} / \mu$$

$$N_{Ga} = d_p^3 * \rho_f (\rho_s - \rho_f) * g / \mu^2$$

 $N_{Ga}$  número de Galileo  $U_{mf}$  velocidad mínima de fluidización, m/s  $\rho_f$  densidad del fluido, kg/m³

 $N_{Re}$  número de Reynolds de la partícula

 $\rho_s$  densidad aparente de la partícula, kg/m<sup>3</sup>

g aceleración de gravedad, m/s²

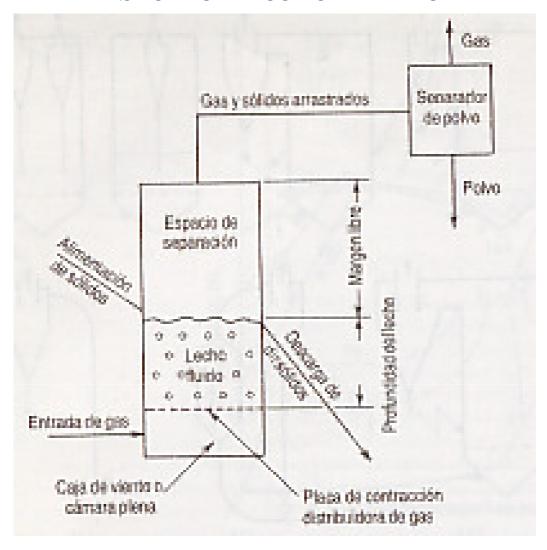
 $\mu$  viscosidad del fluido, kg/ (m.s)

#### 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

### SECADO DE CONCENTRADO – COMPARACION TECNICA

| VENTAJAS  | DESVENTAJAS   |  |  |  |
|---|---|--|--|--|
| SISTEMA ROTATORIO DE CALOR DIRECTO  |   |  |  |  |
| Menor volumen de gases generados<br>que un secador de lecho fluidizado, por<br>mayor temperatura del gas generado | Mayor potencial de combustionar el<br>azufre y evaporar impurezas por la alta<br>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<br>mayor corrosión en el primer tercio<br>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  |  |  |  |
| Menor consumo de combustible que el secador de calor directo  | Mayor volumen de gases con mayor dificultad de control  |  |  |  |
| Ningún equipo en movimiento   |   |  |  |  |
| Buena agitación y mezclado del lecho;<br>permite temperatura pareja y ausencia<br>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 °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:

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

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

 $P_{ex}$  - presión externa

V - volumen

T - temperatura

R - constante gas

### Capacidad Calórica a Volumen Constante

$$dU = dQ + dW_e - P_{ex} dV$$

$$dU = dQ_v$$

$$C_v = \frac{dq_v}{dT}$$

### Capacidad Calórica a Presión Constante

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:

$$C_p - C_v = nR$$

#### **ENTALPIA**

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

Si  $\Delta H$  es positivo la energía es absorbida por el sistema (proceso endotérmico),

Si  $\Delta H$  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 )

$$H_{\text{reacción}}^{\text{o}} = \left(2 H_{\text{Cu}}^{\text{o}} + H_{\text{SO}_2}^{\text{o}}\right) - \left(H_{\text{Cu}_2\text{S}}^{\text{o}} + H_{\text{O}_2}^{\text{o}}\right)$$

#### ENTALPIA

### Ejemplo - calor de formación:

$$3 \text{ Al} + 1.5 \text{ O}_2 = \text{Al}_2 \text{O}_3$$

$$H_{Al}^{o} = 0$$

$$H_{O_2}^0 = 0$$

$$H_{Al_2O_3}^o = H_{Al_2O_3}^o - (2 H_{Al}^o + 1.5 H_{O_2}^o)$$

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:

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

### Ejemplo - calor de vaporización:

$$H_2O(1) = H_2O(g)$$
  $H_{vap}^o = 41 \text{ kJ/mol at } 393 \text{ K}$ 

### Ejemplo - calor de solución:

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

#### **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:

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

#### ENTALPIA DE TRANSFORMACION DE FASES

El cambio de entapía total de un compuesto químico A:

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

Ejemplo - entalpía del Cu<sub>2</sub>S a 1250 °C:

$$\Delta H_{298 \to 1523} = \Delta H_{Cu_2S}^o + \int_{298}^{1403} C_{p(s)} \ dT + \Delta H_{fusi\'{o}n}^o + \int_{1403}^{1523} C_{p(l)} \ dT$$

# CALOR DE REACCION Y ENTALPIA DE BALANCE DE CALOR DE REACCION

$$3 \operatorname{FeS} + 5 \operatorname{O}_{2} = \operatorname{Fe}_{3} \operatorname{O}_{4} + 3 \operatorname{SO}_{2}$$
  
$$\Delta H_{reacción} = \Delta H_{Fe_{3}O_{4}}^{o} + 3 \Delta H_{SO_{2}}^{o} - 3 \Delta H_{FeS}^{o} - 5 \Delta H_{O_{2}}^{o}$$

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

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

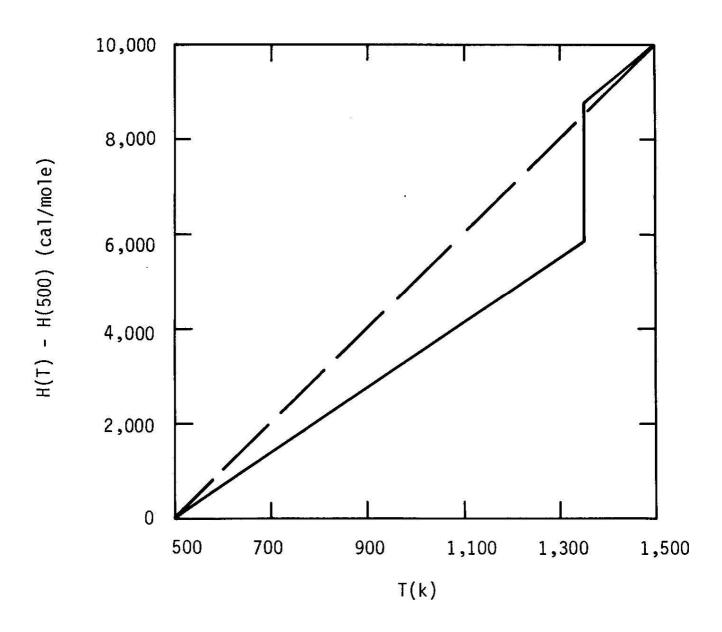
 $q_{reacción}$  - calor total por efecto de la reacción a la temperatura de los productos  $T_{reacción}$ , y a la temperatura de los

34

reactantes  $T_{O2}y$   $T_{FeS_{3}}(J)$  por un mol de  $Fe_{3}O_{4}$ .

### 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

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

- entropía (J/mol K),

 $Q_{sis}^{rev}$  - calor transferido bajo condiciones reversibles (J/mol)

T - temperatura (K).

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

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

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - T dS$$

- energía libre (J/mol), G

H - entalpía (J/mol) S - entropía (J/mol K)

- temperatura (K). T

### FUNCIÓN DE HELMHOLTZ

$$F = U - TS$$

$$dF = dU - T dS$$

*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)

$$dF_{T,V} \le 0$$
 (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 :  $\Delta G^{\circ}$ 

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

#### UNIVERSIDAD DE CHILE

#### DEPARTAMENTO INGENIERIA DE MINAS

### **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.

- actividad de la especie ai relativa al estado estándar.

Actividad es la concentración de una especie en una solución.

### CONSTANTE DE EQUILIBRIO

$$aA + bB = cC + dD$$

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

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{a_C^c \ a_D^d}{a_A^a \ a_B^b} = \Delta G^{\circ} + RT \ln K_{eq}$$

$$K_{eq} = \frac{a_C^c \ a_D^d}{a_A^a \ a_B^b} \qquad a_i = X_i \gamma_i$$

 $K_{eq}$  - constante de equilibrio,

 $G_i^o$  - energía libre estándar,

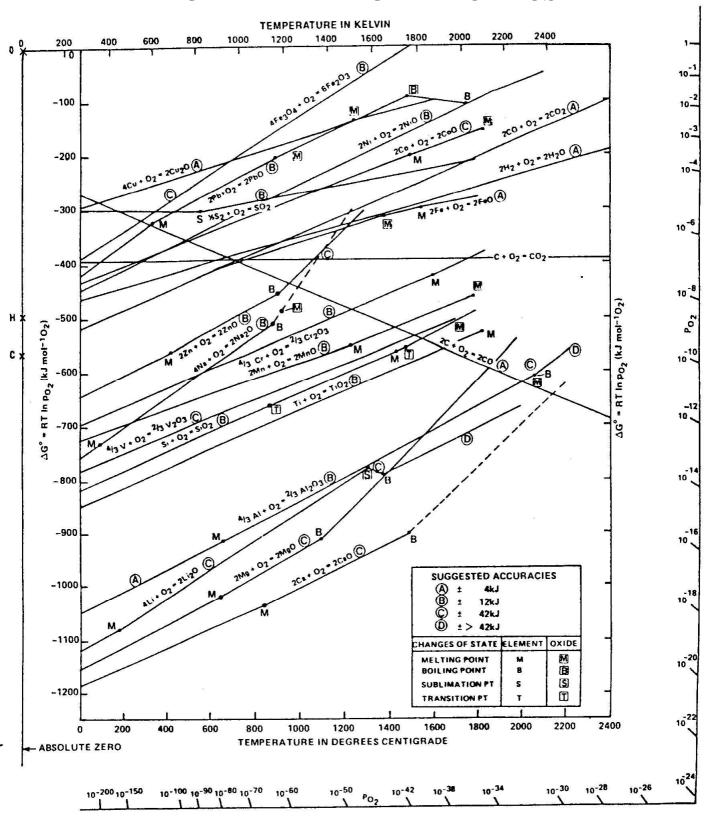
R - constante del gas,

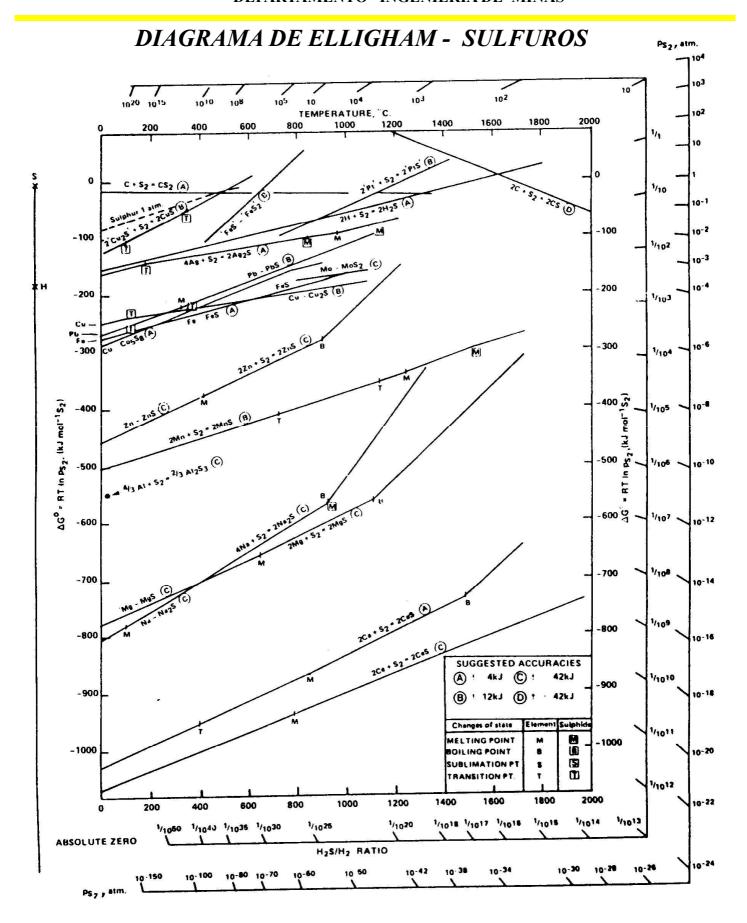
 $a_i$  - actividad.

 $g_i$  - coeficiente de actividad,

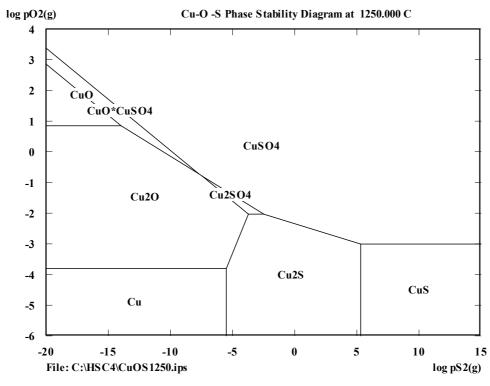
 $X_i$  - fracción molar.

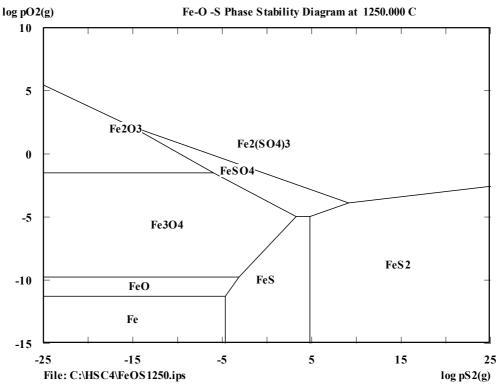
### DIAGRAMA DE ELLIGHAM - OXIDOS



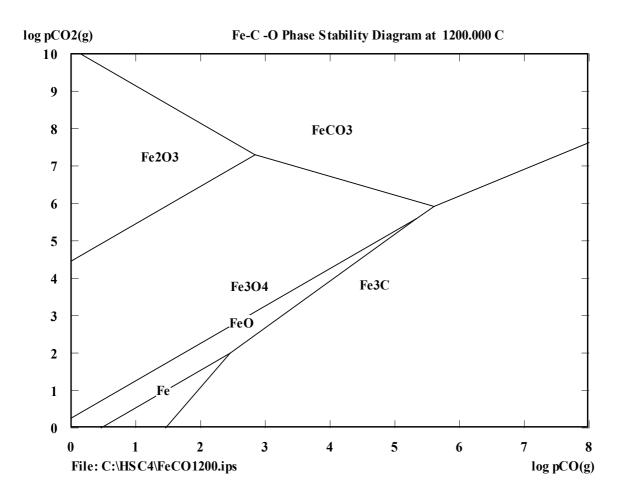


### DIAGRAMAS DE PREDOMINANCIA





### 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 :

$$2 MS(s) + 3 O_2(G) = 2 MO(s) + 2 SO_2(G)$$

$$2 \text{ MO(s)} + \text{SO}_2(G) + 1/2 \text{ O}_2(G) = \text{MO} \cdot \text{MSO}_4(S)$$

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 SO<sub>2</sub> ESTA DADO POR :

$$CAO(s) + SO_2(g) + 1/2 O_2(g) = CASO_0(s)$$

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

$$CuFeS_2(s) + 2 CaO(s) + 4 I/4 O_2(g) = CuO(s) + 1/2 Fe_2O_3(s) + 2 CaSO_4(s)$$

### TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

### Análisis Termodinámico Sistema Cu-Fe.S-O

| Equilibrio   | ΔG° (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<br>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<br>44 |

### TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

### Análisis Termodinámico Sistema Cu-Fe.S-O

| REACCION   | ΔG° = /   |       |
|--|-----------|-------|
|  | Α         | В     |
| 0.235 $\text{CuFeS}_2(s) + 0.471 \text{ CuO}(s) + 0_2(g) =$<br>0.235 $\text{CuO}(s) + 0.118 \text{ Fe}_20_3(s) + 0.471 \text{ CaSO}_4(s)$              | - 108,402 | 40.28 |
| 0.235 $CuFeS_2(s) + 0.235 CAO(s) + 0_2 (g) =$<br>0.235 $CuSO_4(s) + 0.118 Fe_2O_3 + 0.235 CASO_4(s)$   | - 99.356  | 41.59 |
| $0.235 \text{ CuFeS}_2(s) + 0.353 \text{ CaO}(s) + 0_2(g) =$ $0.118 \text{ CuO}.\text{CuSO}_4(s) + 0.118 \text{ Fe}_20_3(s) + 0.353 \text{ CaSO}_4(s)$ | - 103.758 | 40.63 |

FORMACION DE DELAFOSITA

$$Cu_2O(s) + Fe_2O_3(s) = 2 CuFeO_2(s)$$

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

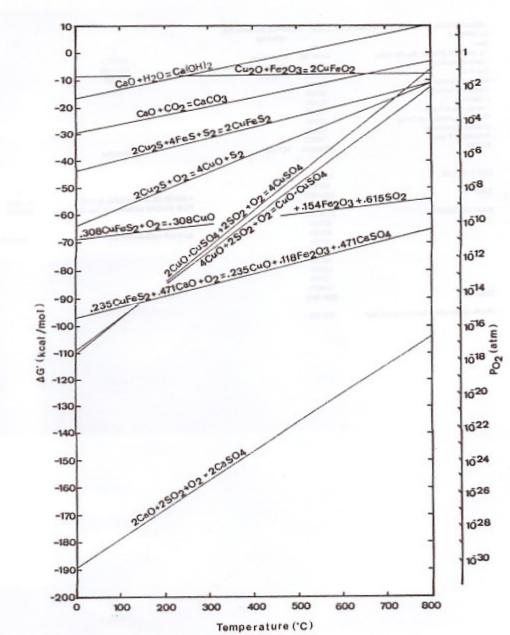


Figure 1 : Free Energy Temperature Diagram for the Oxidation and Sulphation Products of Copper-Sulphide-Lime Pellet

### TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

### Análisis Termodinámico Sistema Cu-Fe.S-O

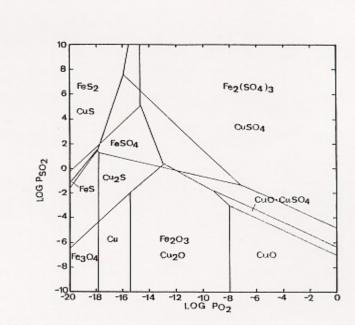


Figure 2.17 : Predominance Area Diagram of Copper-Iron-Sulphur-Oxygen System at 500 °C [26,27]

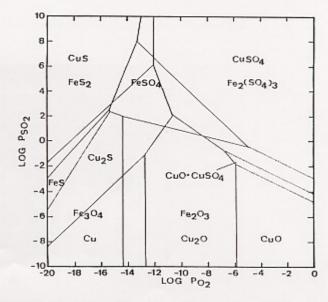


Figure 2.18 : Predominance Area Diagram of Copper-Iron-Sulphur-Oxygen System at 600 °C [26,27]

### 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  $SO_2$ , según la reacción:

$$CuFeS_2(s) + CaO(s) + 4 \frac{1}{4}O_2(g) = CuSO_4(s) + \frac{1}{2} Fe_2O_3(s) + CaSO_4(s)$$

- 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 <sup>-3</sup> T <sup>2</sup> | Cx10 <sup>5</sup> T <sup>-1</sup> | d     |
|--------------------------------|-------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------|
| CaO                            | 11,86 | 0,54                              | 1,56                              | -4050 |
| CaSO <sub>4</sub>              | 16,78 | 11,80                             | 0                                 | -6051 |
| CuSO <sub>4</sub>              | 18,77 | 8,60                              | 0                                 | -6360 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 23,49 | 9,30                              | 3,55                              | -9021 |
| CuFeS <sub>2</sub>             | 20,79 | 6,40                              | 1,34                              | -1530 |
| $O_2$                          | 7,16  | 0,50                              | 0,40                              | -2313 |
| N <sub>2</sub>                 | 6,83  | 0,45                              | 0,12                              | -2117 |

### TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL BALANCE DE CALOR

### RESPUESTA:

### Primera pregunta

$$\Delta H = \Sigma H productos - \Sigma H reactantes \\ H_T - H_{298} = (H_{CuSO4} + H_{Fe2O3} + H_{CaSO4}) - (H_{CuFeS2} + H_{CaO} + H_{O2}) \\ H_T - \left(-45.500\right) = -14.89T - 2.48 * 10^{-3} T^2 - 2.77 * 10^5 T^1 - 13539 \; (cal) \\ H_T = -14.89T - 2.48 * 10^{-3} T^2 - 2.77 * 10^5 T^1 - 59039 \; (cal) \\ H_T = -72389 \; (cal)$$

### 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  $O_2$  y 79/21 mol de  $N_2$  se deben calentar de 20 °C a 500 °C

$$O_2$$
:  $H_{773}$ -  $H_{298}$ =7,16(773) +0,50\*10<sup>-3</sup> (773)<sup>2</sup> +0,40\*10<sup>5</sup>(773)<sup>-1</sup>-2313

$$= 3572 (cal)$$

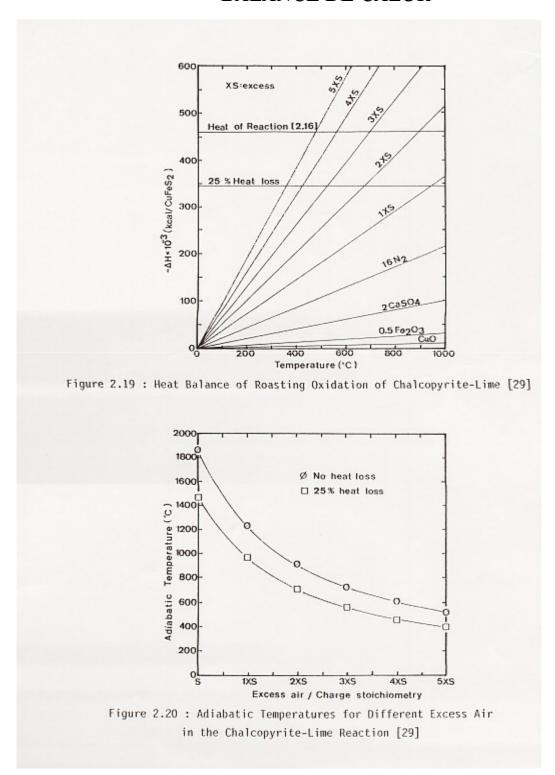
$$N_2: H_{773} - H_{298} = (79/21)*(6,83(773) +0,45*10^{-3}(773)^2 +0,12*10^5 (773)^{-1} - 2117)$$

$$= 12967 (cal)$$

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



#### 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

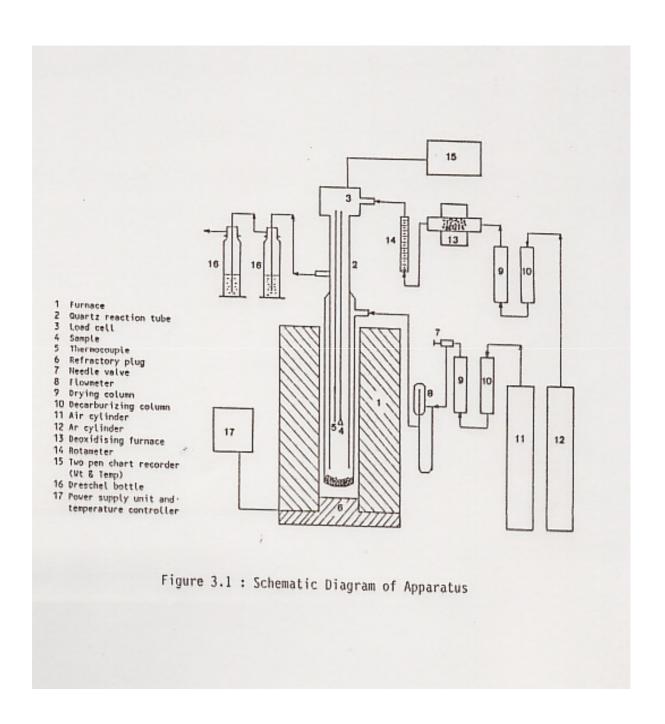
Optimizar la retención de azufre a un valor superior a 90 % con tiempos de residencia para una reacción completa no superior a 70 minutos. El azufre se capturó con un lavador de gases conteniendo agua oxigenada  $(H_2O_2)$ , midiéndose por titulación el contenido de azufre.

La porosidad  $\varepsilon$  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:

$$\% \text{Re} acci\'on = 100 \frac{\Delta W_{\text{experimental}}}{\Delta W_{\text{tiempo}}}$$



#### TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

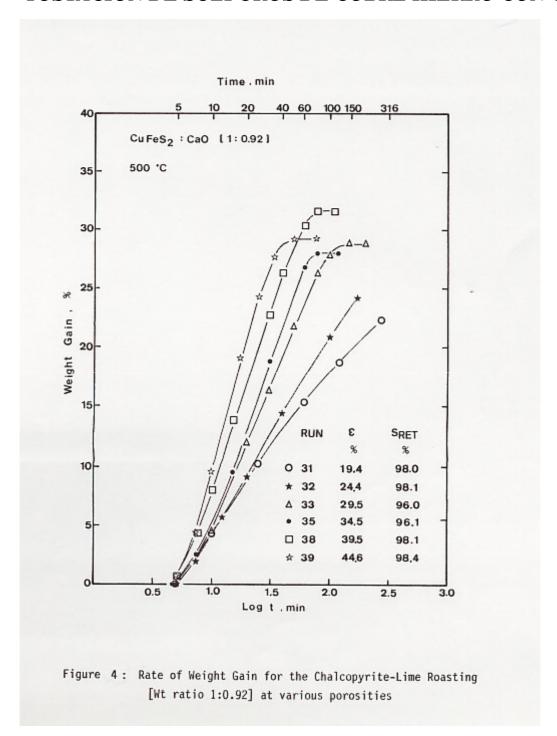
Table I. Effect of the Porosity on Oxidation and Sulphation of Chalcopyrite-lime Pellets.

| RUN | Wt<br>Pellet | Wt     | Porosity |     | tion<br>lme | Wt Gain | Wt SO <sub>2</sub> | Mass Balance |
|-----|--------------|--------|----------|-----|-------------|---------|--------------------|--------------|
|     | Cpy:CaO      | Ratio  |          | n   | in          |         | Lib.               |              |
|     | g            | W/W    | 8        | t   | t.          | 4       | g                  | 4 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         |

t' : time when the reaction stops Pellet Composition : CuFeS $_2$  : CaO : Air flow rate : 360-370 cc/min (STP) - Temperature : 500-505 °C - Pellet Size :  $\phi$  10 mm h 10 mm

Table II. X-ray Identification of the Products of Heat Treated Pellets at Various Chalcopyrite-lime Ratios.

| RUN | Pellet Composition  | X-ray Diffraction  | Remarks                                 |
|-----|---------------------|--|---|
|     | Wt/Wt               | Analysis   | executive of the state of the           |
| 21  | Cpy : CaO<br>1:0.61 | CaO ; CaSO <sub>4</sub><br>CuSO <sub>4</sub> ; Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>CuFeS <sub>2</sub> ; PeS  | Pellet heat treated<br>at 500 °C        |
| 32  | Cpy : CaO<br>1:0.92 | CaSO <sub>4</sub> ; CaO<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CuSO <sub>4</sub><br>CuFeS <sub>2</sub> ; Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub><br>FeS <sub>2</sub> (small) | Pellet heat treated<br>at 500 °C        |
| 35  | Cpy : Cao<br>1:0.92 | CaO ; CaSO,<br>Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; CuSO,<br>CuO*CuSO, (small)   | Pellet heat treated<br>at 500 °C        |
|     | Residue             | Caso, Fe <sub>3</sub> o,<br>Cuso, 2Cu(OH),   | Leach in distilled<br>water for 5 hours |
| 39  | Cpy : CaO<br>1:0.92 | CaO ; CaSO,<br>Pe <sub>1</sub> O <sub>3</sub> ; CuSO,<br>CuO'CuSO, ; CaS<br>(snall)  | Pellet head treated<br>at 500 °C        |



#### TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

Table V. Effect of the Pellet Size on the Roasting of Copper concentrate-lime Pellets.

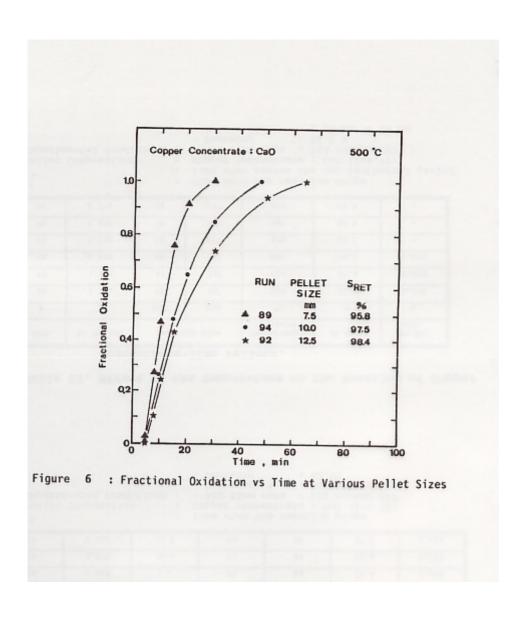
|     |           | Size   | Reaction Time<br>min |    |         | Wt So, |
|-----|-----------|--------|----------------------|----|---------|--------|
| RUN | Wt Pellet | Pellet |                      |    | Wt Gain | Lib.   |
| +   | g         | mm     | t                    | t. | 8       | g      |
| 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  |

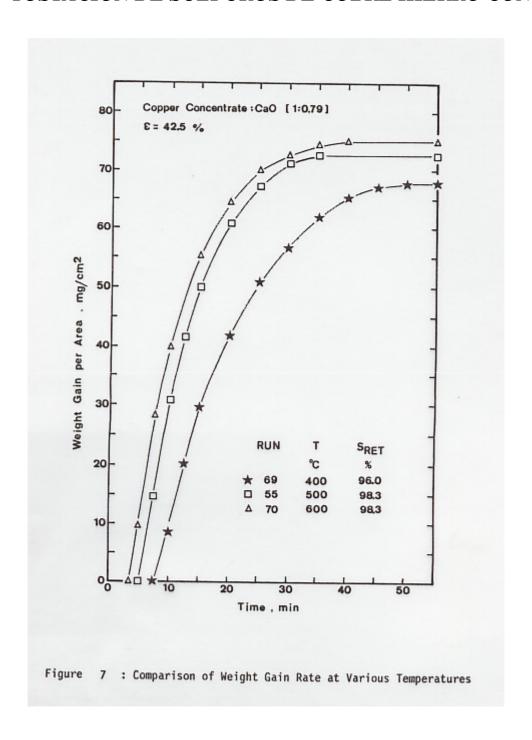
t' : time when the reaction stops
Pellet Composition : Copper concentrate : CaO (1:0.79)
Experimental Conditions : - Air flow rate : 331 cc/min STP
- Temperature : 500-505 °C
- Porosity : 42.5%

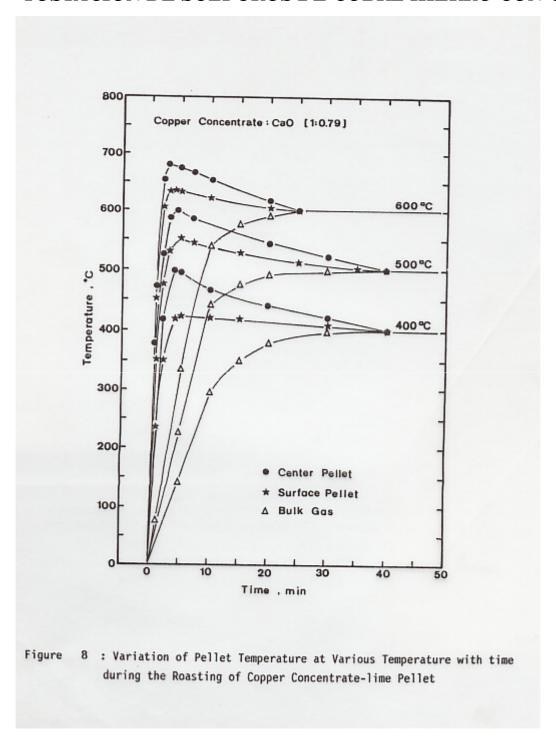
Table VI. Effect of the Temperature on the Roasting of Copper concentrate-lime Pellets.

| RUN | Wt Pellet | Reacti | on Time | Temperature<br>Purnace | Wt Gain | Wt SO,<br>Lib. |
|-----|-----------|--------|---------|------------------------|---------|----------------|
|     | 9         | min    | min     | °C                     | 8       | g              |
| 69  | 1.351     | 80     | 49*     | 400                    | 23.7    | 0.019          |
| 55  | 1.352     | 45     | 33,     | 500                    | 25.3    | 0.008          |
| 70  | 1.352     | 45     | 37*     | 600                    | 26.2    | 0.008          |
| 79  | 1.338     | 50     | 41**    | 400                    | 24.3    | -              |
| 73  | 1.330     | 39     | 32"     | 500                    | 24.9    | -              |
| 76  | 1.333     | 35     | 23**    | 600                    | 25.9    | -              |

t' : time when the reaction stops
t'' : time when ceases the non-isothermal period
Pellet Composition : Copper concentrate : CaO (1:0.79)
Experimental Conditions : - Air flow rate : 364 cc/min STP
- Porosity : 42.5 %
- Pellet Size : \$\phi\$ 10 mm h 10 mm







#### TOSTACION DE SULFUROS DE COBRE HIERRO CON CAL

| Table VII. | X-ray | Identification | of | the | Products | of | Heat |
|------------|-------|----------------|----|-----|----------|----|------|

Treated Pellets at Various Temperatures.

| RUN | Pellet Composition | X-ray Diffraction<br>Analysis  | Remarks                          |
|-----|--------------------|--|----------------------------------|
| +   | Wt/Wt              | Mierlars   |                                  |
| 69  | Conc:Ca0<br>1:0.79 | CaO;CaSO <sub>4</sub><br>Fe <sub>2</sub> O;CuSO <sub>4</sub><br>CuO*CuSO <sub>4</sub><br>Cu <sub>3</sub> S;Cu <sub>1,a</sub> S;CaS | Fellet heat treated<br>at 400° C |
| 55  | Conc:Ca0<br>1:0.79 | CaSO,;CaC<br>Pe <sub>3</sub> O <sub>3</sub> ;CuSO,<br>CaS;CuO*CuSO,  | Pellet heat treated<br>at 500° C |
| 70  | Conc:CaO<br>1:0.79 | CaSO, Fe,O,<br>CaO; CaS; CuSO,<br>CuO*CuSO,  | Pellet heat treated<br>at 600° C |

#### DURANTE LA TOSTACION OCURRE :

(1) DESCOMPOSICION DE LA CALCOPIRITA SEGUN :

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

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

$$\text{CuS} \longrightarrow \text{Cu}_{1.8} \, \text{S} \rightarrow \text{Cu}_20 \longrightarrow \text{Cu0} \longrightarrow \text{Cu0} \, . \, \, \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{CuSO}_4$$

(3) FORMACION DE SULFATO DE CALCIO SEGUN :

#### 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.

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

| Elemento | Concentrado<br>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             |
| P        | 0,081                       | 0,078              |
| Pb       | 0,033                       | 0,005              |
| C        | 0,2                         | 1                  |
| Total    | 92,1                        | 93,9               |

### 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. Composic | Tabla II. Composición típica $MoO_3$ (% en peso) |  |  |  |  |
|--------------------|--|--|--|--|--|
| Elemento           | MoO₃ grado técnico                               |  |  |  |  |
| Мо                 | 55 - 60  |  |  |  |  |
| S                  | 0,15 (máx.)                                      |  |  |  |  |
| Си                 | $0.04 - 0.1(m\acute{a}x.)$                       |  |  |  |  |
| Pb                 | $0.003 - 0.010 \ (m\'ax.)$                       |  |  |  |  |
| Fe                 | 0.2 - 0.8  |  |  |  |  |
| Sn                 | 0.02 - 0.04                                      |  |  |  |  |
| Bi                 | 0.1 - 0.16                                       |  |  |  |  |
| Са                 | 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):

$$MoS_2(s) + 31/2 O_2(g) = MoO_3(s) + 2SO_2(g)$$
  
 $\Delta H_{298K}^0 = -1062,1kJ/mol$   
 $\Delta G_{298K}^0 = -1000,5kJ/mol$ 

Reacción de formación de MoO<sub>2</sub> (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<sub>2</sub> a MoO<sub>3</sub> (3):

$$MoO_2(s) + 1/2 O_2(g) = MoO_3(s)$$
  
 $\Delta H_{298K}^0 = -155,3kJ / mol$   
 $\Delta G_{298K}^0 = -134,0kJ / mol$ 

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  $\frac{1}{2}O_2(g)$ 

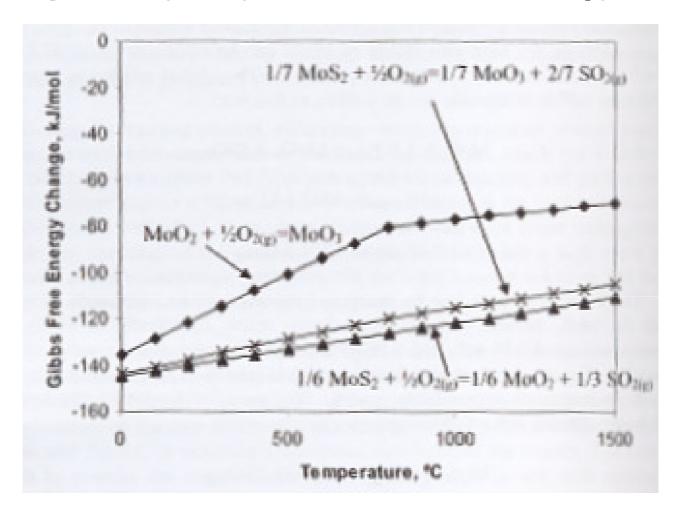


Figura 1. Diagrama de energía libre de Gibbs de las reacciones (1), (2) y (3) en función de la temperatura

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.

#### TOSTACION DE MOLIBDENITA - TERMODINAMICA

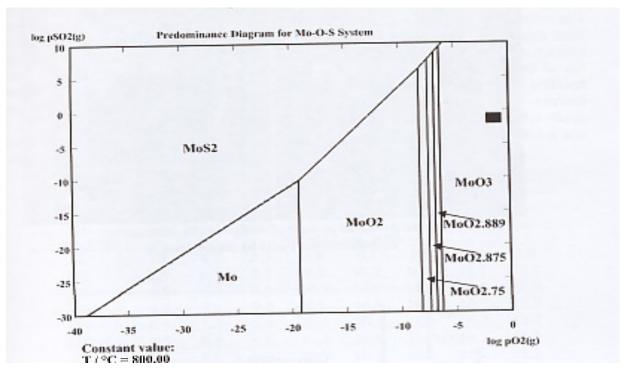


Figura 2. Diagrama de estabilidad a 800 °C para el sistema Mo-S-O. La caja negra indica el rango de presión parcial de  $O_2(g)$  y  $SO_2(g)$  entre 0.01 a 0.21 atm.

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  $FeO*MoO_2$ .

#### TOSTACION DE MOLIBDENITA

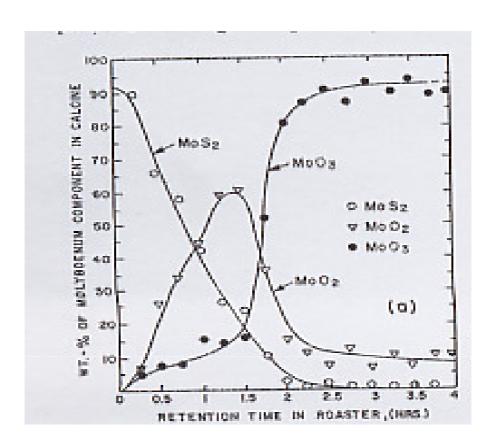


Figura 3. Perfiles de concentración de  $MoS_2$ ,  $MoO_2$  y  $MoO_3$  en función del tiempo de retención en un tostador.

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

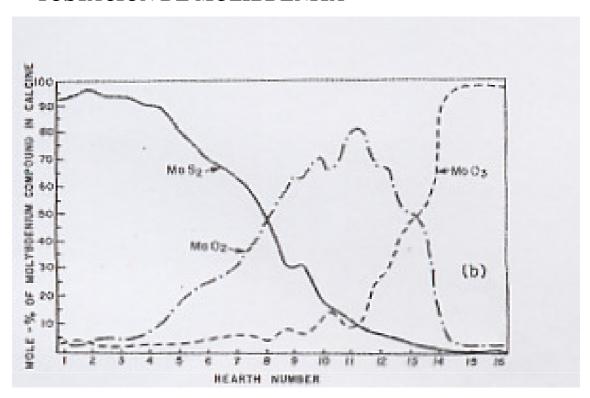


Figura 4. Perfiles de concentración de  $MoS_2$ ,  $MoO_2$  y  $MoO_3$  en función del número de pisos en un tostador.

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 %.

#### TOSTACION DE MOLIBDENITA

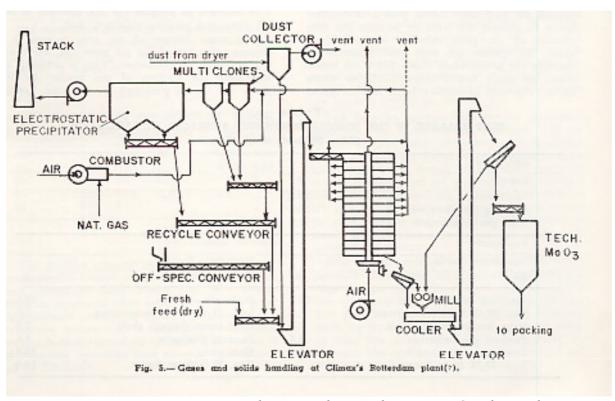


Figura 5. Esquema de una planta de tostación de moly.

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

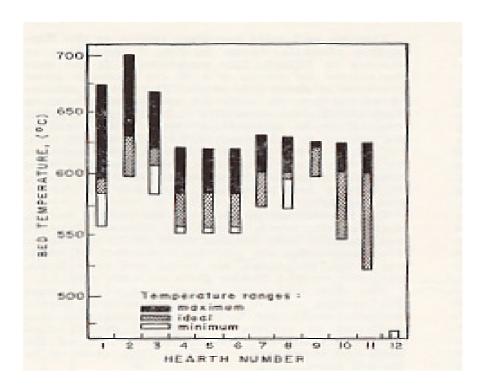


Figura 6. Rangos de temperatura de tostación en un horno de pisos.

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

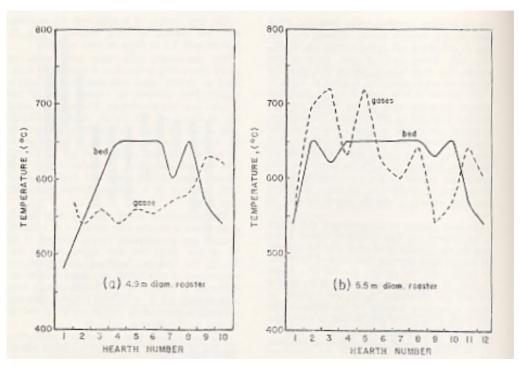


Figura 7. Perfiles de temperatura a través del número de pisos.

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 <sub>2</sub> 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 |  |

#### TOSTADORES INDUSTRIALES

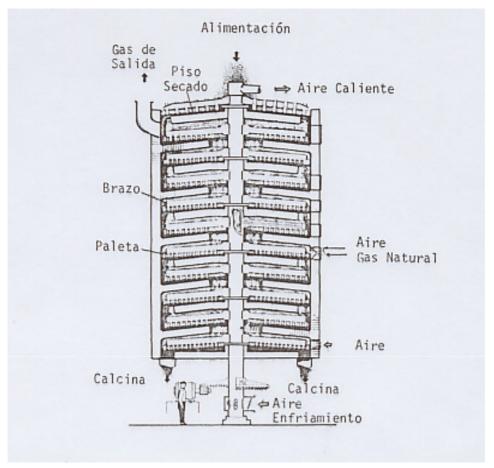


Figura 8. Corte esquemático de un tostador de pisos

Operación depende de:

Tamaño de partículas

Altura del lecho

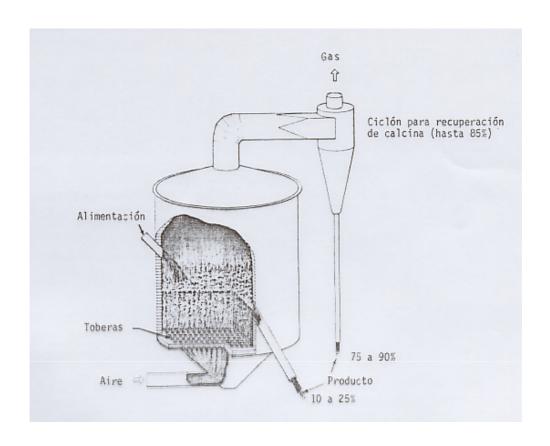
Número de pisos

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/m<sup>2</sup>

#### 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



#### 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, Cu<sub>2</sub>O

*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- $SiO_2$ . 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  $SiO_2$  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**

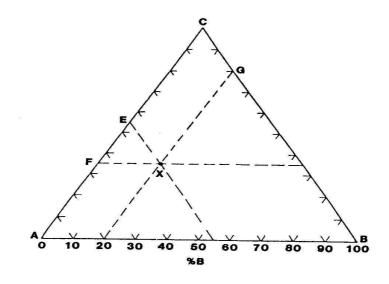


Figura 1. Fauilibrio en un sistema de tres componentes

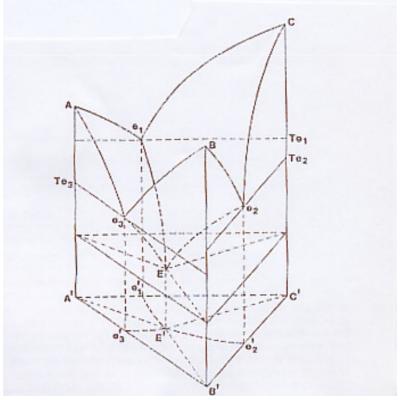


Figura 2. Superficie del liquido en un sistema ternario eutéctico simple



### 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 - Fe $_2$ O $_3$  Figuras 4, 4a y 4b.

A medida que el contenido de  $SiO_2$  aumenta se incrementa el grado de separación, con las composiciones más alejadas entre la fase oxidada y sulfurada, con contenidos de  $SiO_2$  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:  $6FeO(l) + O_2(g) = 2 Fe_3O_4(s)$ 

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



### DIAGRAMAS DE FASES FORMACIÓN DE ESCORIA FAYALÍTICA

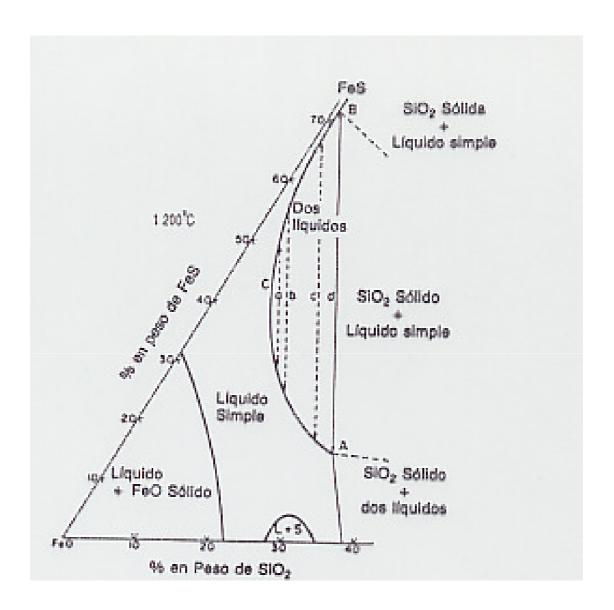


Figura 3. Diagrama de equilibrio de fases a 1200°C del sistema FeO-FeS-SiO<sub>2</sub> en que se muestra la región de inmiscibilidad líquido-líquido creada por la presencia de la sílice

77



### DIAGRAMAS DE FASES FORMACIÓN DE ESCORIA FAYALÍTICA

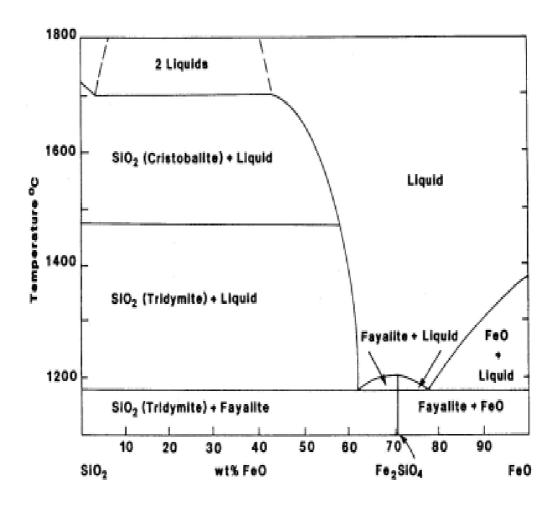


Figura 4. Sistema binario SiO<sub>2</sub> - FeO



### DIAGRAMAS DE FASES FORMACIÓN DE ESCORIA FAYALÍTICA

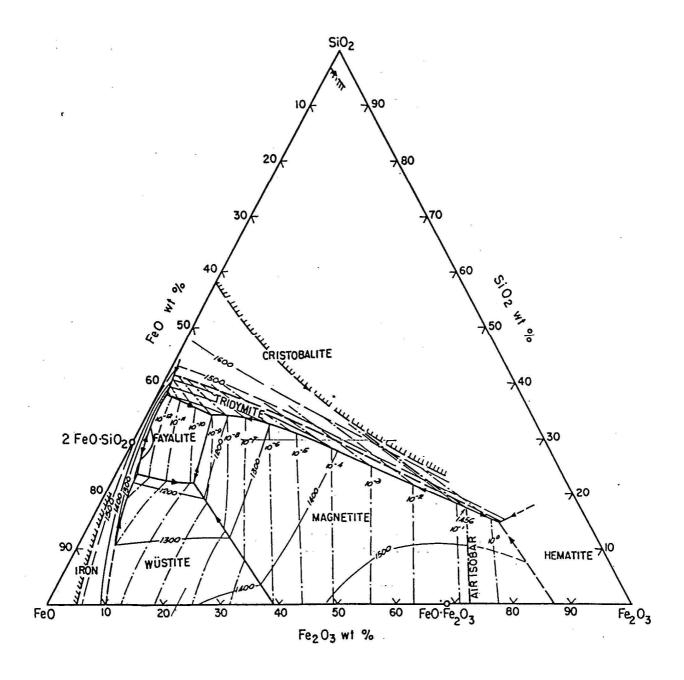


Figura 4a. Diagrama líquido en función de la temperatura. Sistema  $SiO_2 - FeO - Fe_2O_3$ . Isobaras de oxígeno

### DIAGRAMAS DE FASES FORMACIÓN DE ESCORIA FAYALÍTICA

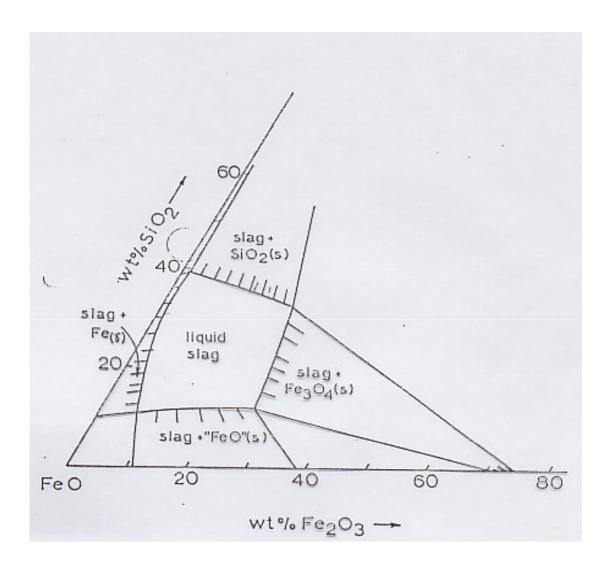


Figura 4b. Isoterma a 1300 °C del sistema  $SiO_2$ -FeO-Fe $_2O_3$  mostrando las líneas liquidus en equilibrio con Fe(s),  $SiO_2$ (s),  $Fe_3O_4$ (s) y "FeO"(s), respectivamente.



#### 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:

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

$$\rho_{Fe,O_4} = 5.0 - 5.5g/cm^3$$

$$\rho_{mata} = 4.1 - 5.0ga/cm^3$$

$$\rho_{escoria} = 3.0 - 3.7g/cm^3$$



#### DIAGRAMAS DE FASES FORMACION DE ESCORIA FAYALÍTICA

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

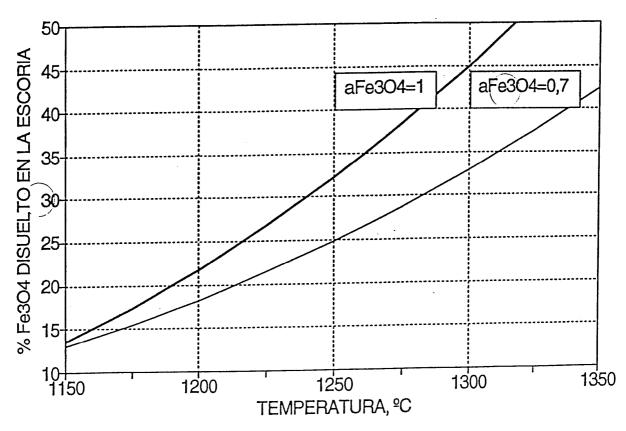


Figura 5. Solubilidad de magnetita en escoria fayalítica



#### DIAGRAMAS DE FASES FORMACION DE ESCORIA FAYALÍTICA

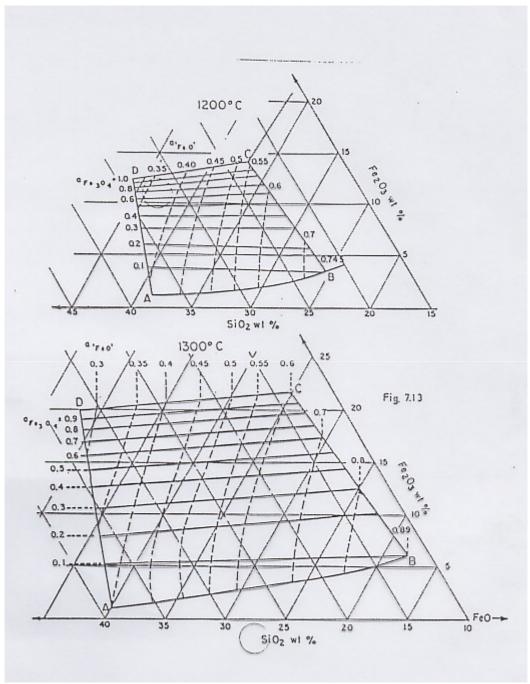


Figura 6. Isotermas de escoria fayalítica a 1200 y 1300 °C con Líneas de isoactividad del FeO y  $Fe_3O_4$ 



#### PERDIDAS DE COBRE EN ESCORIA FAYALITICA

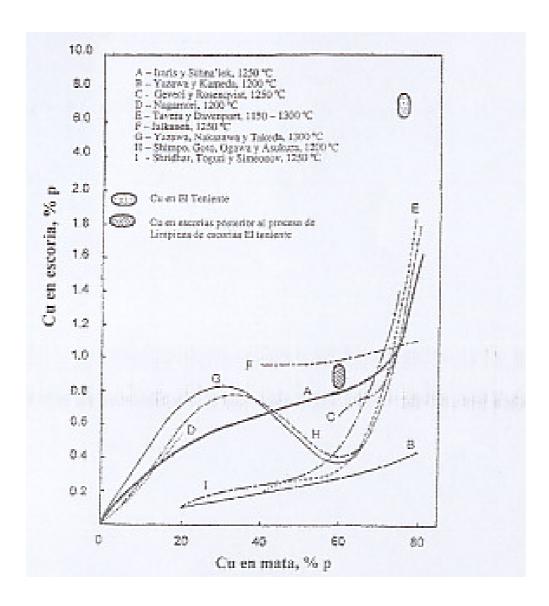


Figura 7. Contenido de cobre en las escorias en función del cobre en la mata



### 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,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{+2}$ , (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:

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

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  $SiO_2$  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

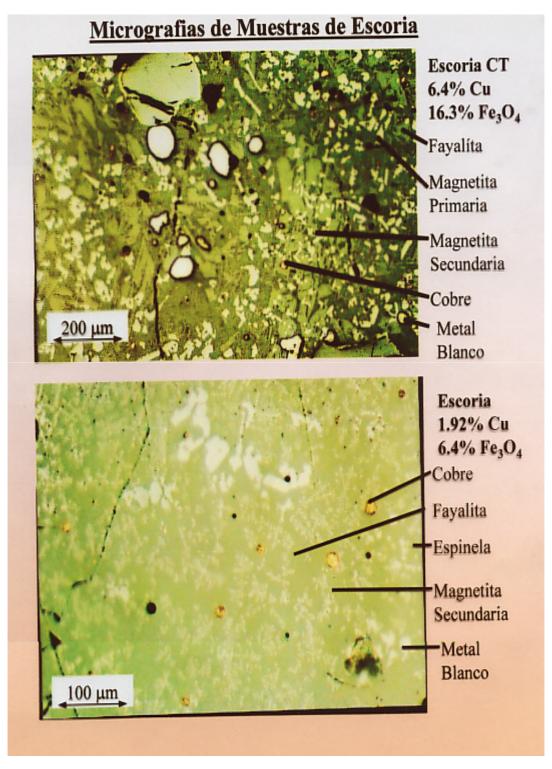


Figura 8. Microfotografía de escorias de CT original y botadero



### PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS

#### Modelo de Temkin

| Liquid slag is a solution of following io |                                 |  |
|---|---------------------------------|--|
| <u>Cations</u>                            | <u>Anions</u>                   |  |
| Fe <sup>2+</sup>                          | SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>  |  |
| Fe <sup>3+</sup>                          | SiO <sub>4</sub> <sup>2</sup> - |  |
| Cu <sup>2+</sup>                          | SiO <sub>4</sub> <sup>2</sup> - |  |
| Ca 2+                                     | $\mathbf{O}^{2-}$               |  |
| Mg <sup>2+</sup>                          |                                 |  |
| Al <sup>3+</sup>                          |                                 |  |

### Modelo de Schenk

| id slag is a solution of foll      | owing silicates and oxide      |
|------------------------------------|--------------------------------|
| 2FeO·SiO <sub>2</sub>              | Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> |
| CaO·SiO <sub>2</sub>               | FeO                            |
| 2CaO·SiO <sub>2</sub>              | Cu <sub>2</sub> O              |
| MgO·SiO <sub>2</sub>               | CuO·Fe2O3                      |
| CaO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                |

Figura 9. Modelos de estructura de escorias Temkin y Schenk



### PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS

Tabla I. basicidad relativa de óxidos

| Por tipo                       | Por descomposición                   | Por descomposición d           |
|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------|
| De enlace                      | De carbonato (1660°C)<br>(Más ácido) | Sulfato<br>(25°C)              |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>        | ,                              |
| SiO <sub>2</sub>               |                                      |                                |
| B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | SiO <sub>2</sub>                     | _                              |
| TiO <sub>2</sub>               | TiO <sub>2</sub>                     |                                |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                      | -                              |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                      |                                |
| BeO                            |                                      | BeO                            |
| ZrO <sub>2</sub>               |                                      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| MgO                            |                                      | CuO                            |
| ZnO                            | CoO                                  | CoO                            |
| FeO                            | FeO                                  | NiO                            |
| MnO                            | ZnO                                  | ZnO                            |
| CaO                            | AgO                                  | CdO                            |
| SrO                            | MnO                                  | MnO                            |
| PbO                            | MgO                                  | AgO                            |
| BaO                            | CdO                                  | MgO                            |
| Li <sub>2</sub> O              | PbO                                  | PbO                            |
| Na <sub>2</sub> O              | CaO                                  | CaO                            |
| K2O                            | Li₂O                                 | Li <sub>2</sub> O              |
|                                | BaO                                  | BaO                            |
|                                | (Más básico)                         |                                |



### 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<sub>2</sub> como lo muestra la figura 10 y de los contenidos de Cu<sub>2</sub>O 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/cm<sup>3</sup>.



### PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS

Tabla II. Propiedades de mata y escoria

| Material                       | Punto de<br>Fusión<br>(°C) | Densidad de<br>Liquido 1200°C<br>(g cm <sup>-2</sup> )* | Viscosidad<br>1200°C<br>(cP) |
|--------------------------------|----------------------------|---|------------------------------|
| Cobre Blister                  | 1080                       | 7.8   | 3.3                          |
| Cu <sub>2</sub> S              | 1130                       | 5.2   |                              |
| FeS                            | 1190                       | 4.0   |                              |
| Matas Cu₂S-FeS                 |                            |   |                              |
| 30% Cu                         | 1050                       | 4.1   |                              |
| 50%Cu                          | 1000                       | 4.6   | 10                           |
| 80%Cu(Metal blanco)            | 1130                       | 5.2   | top it is a list of the      |
| FeO                            | 1377                       |   |                              |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 1597                       | 5.0-5.5 (sólido)  |                              |
| SiO <sub>2</sub>               | 1723                       | 2.6 (solid)   |                              |
| Escoria de fusión              | ≃1150                      | 3-3.7   | 500-2000                     |
| Escoria de convertidor         | ≈1150                      | 3.2-3.6   |                              |

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

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



#### PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS DENSIDAD DE ESCORIAS

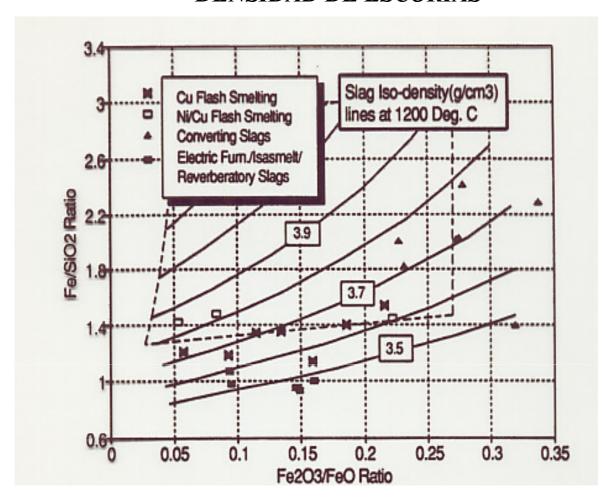


Figura 10. Líneas de iso densidad y composición industrial de escorias en función de las razones Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO y Fe/SiO<sub>2</sub> a 1200 °C. Se asume que la escoria contiene un total de 10% en peso de CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>O, para escorias de horno flash, convertidor, horno eléctrico, Isamelt y reverbero



### PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS DENSIDAD DE ESCORIAS

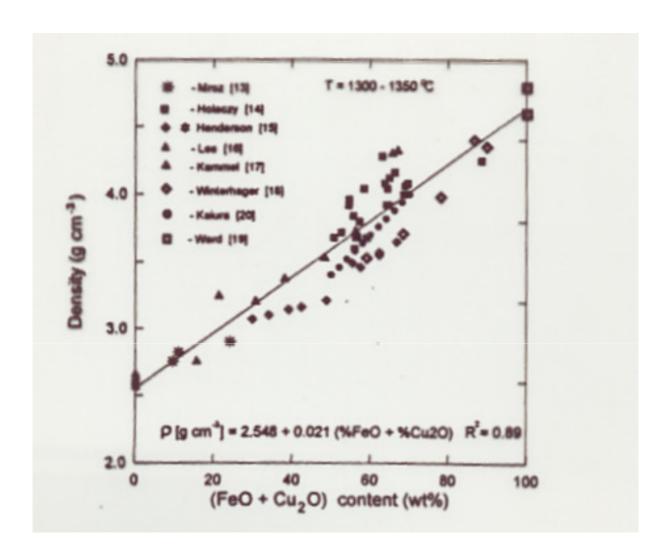


Figura 11. Densidad en función de la suma de los contenidos de  $FeO\ y\ Cu_2O$ .



### PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS VISCOSIDAD 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  $K_v$ :

$$K_v = \frac{\%(CaO + FeO + Fe_3O_4 + MgO)}{\%(Al_2O_3 + SiO_2)}$$

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

- a) La adición de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducen la viscodidad

La figura 13 ilustra lo descrito en el párrafo anterior



### PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS VISCOSIDAD DE ESCORIAS

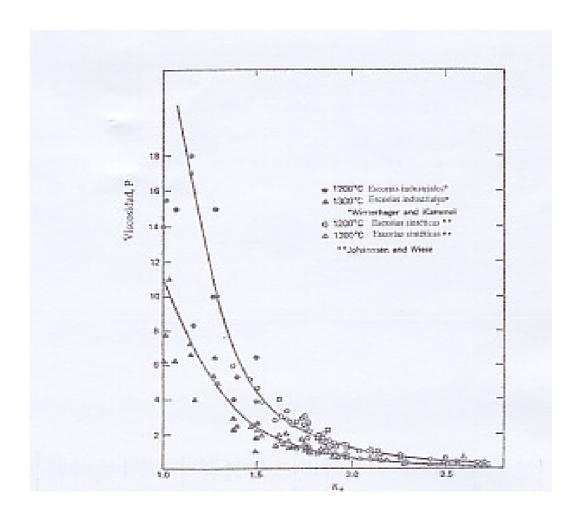


Figura 12. Viscosidad de escorias industriales y sintéticas en función del modulo de composición a 1200 y 1300 °C.



### PROPIEDADES FISICO QUIMICAS DE LAS ESCORIAS VISCOSIDAD DE ESCORIAS

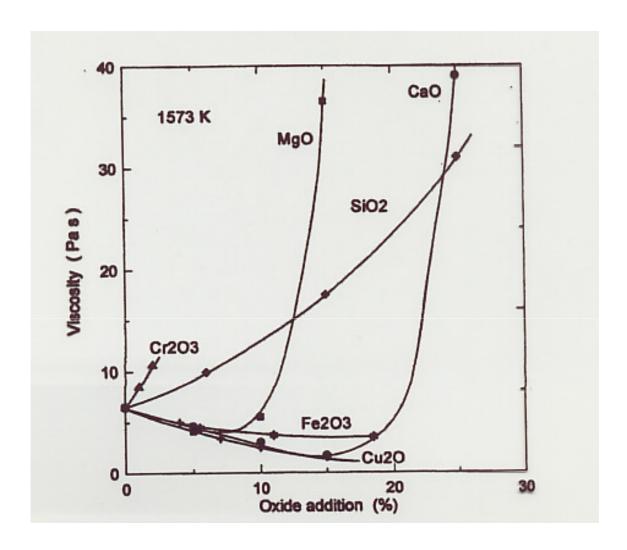


Figura 13. Viscosidad de escorias a 1300 °C en función de la adición de óxidos metálicos CaO, MgO, SiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Fe<sub>3</sub>O<sub>4.</sub>



### 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-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

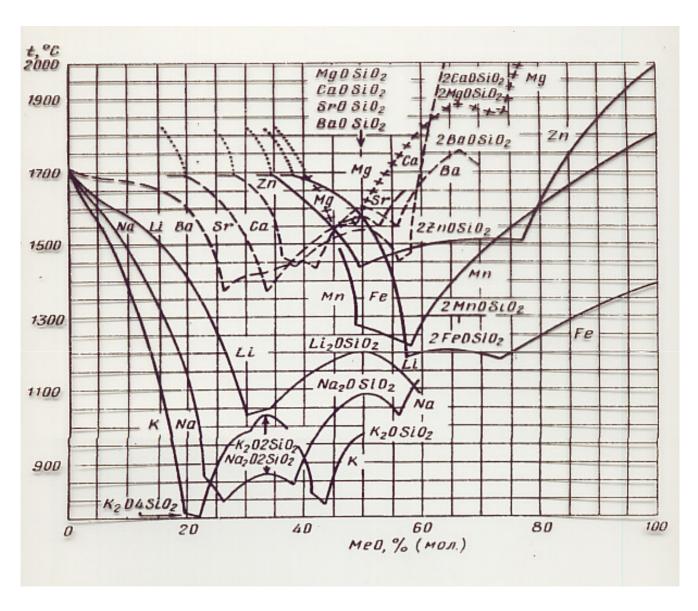


Figura 14. Formación de silicatos metálicos en función de la temperatura



#### DIAGRAMAS DE FASES Escoria Ferrítica de Calcio

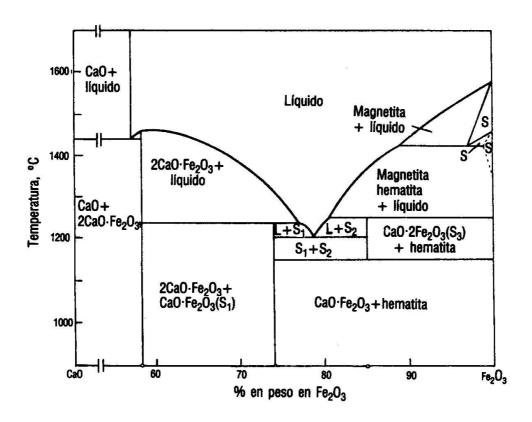


Figura 15. Diagrama de fases CaO – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### DIAGRAMAS DE FASES Escoria Ferrítica de Calcio

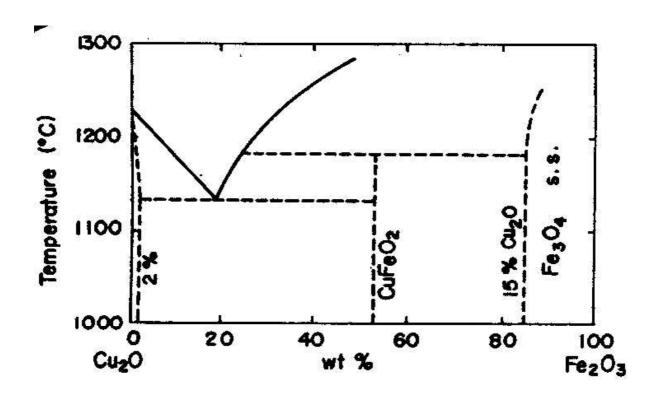


Figura 16. Diagrama de fases  $Cu_2O - Fe_2O_3$ 



### DIAGRAMAS DE FASES Escoria Ferrítica de Calcio

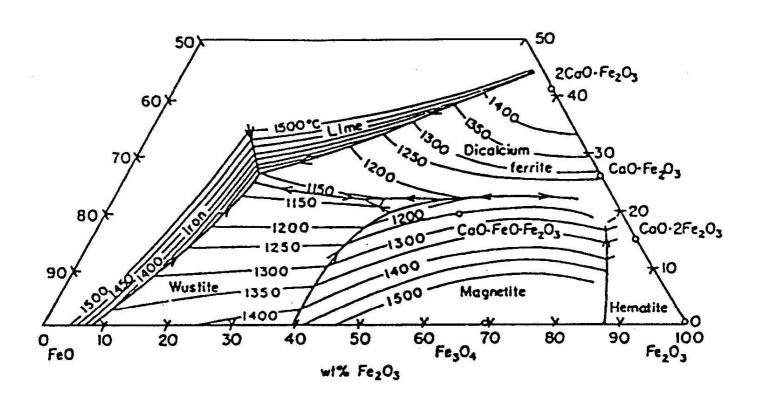


Figura 17. Diagrama de fases sistema FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO



### 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  $Co_3S_2$  y 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<sub>2</sub>S y 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

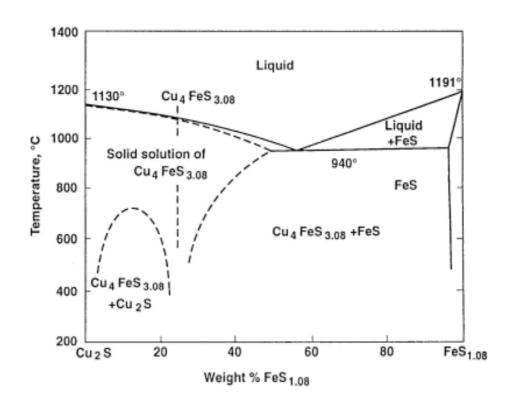


Figura 18. Diagrama de equilibrio de fases Cu<sub>2</sub>S-FeS



### DIAGRAMAS DE FASES Formación de mata

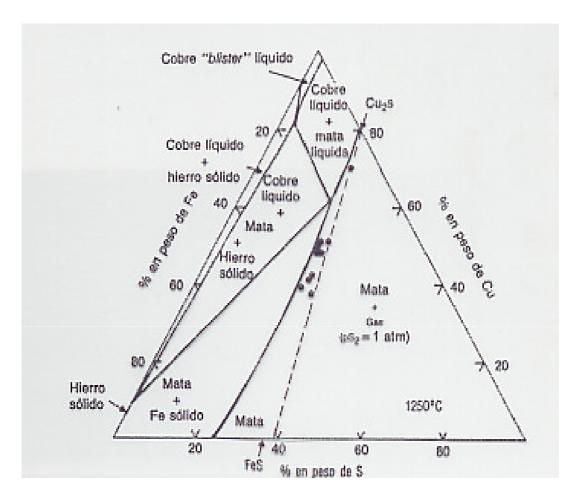


Figura 19. Diagrama de equilibrio de fases Cu-Fe-S a 1250 °C. Los puntos negros indican las composiciones de matas industriales



### DIAGRAMAS DE FASES Formación de mata

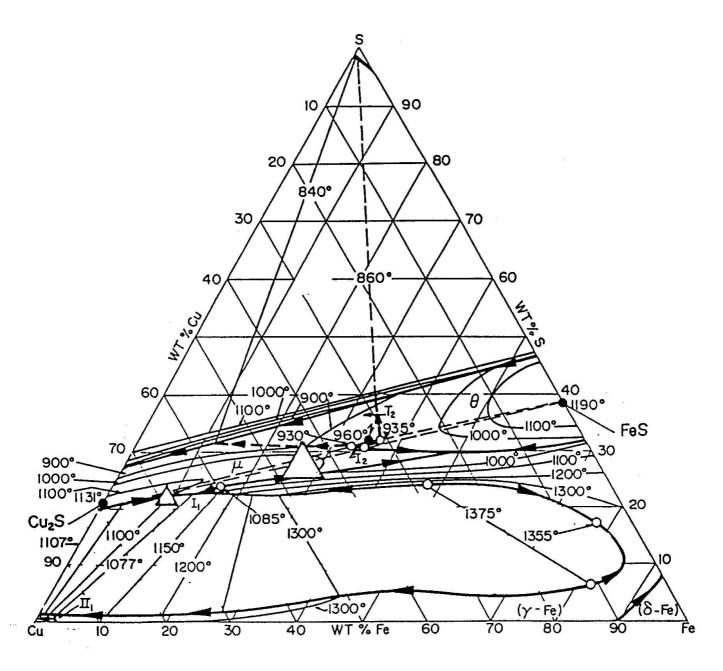


Figura 20. Diagrama de fases Cu-Fe-S



### 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



### FUSION POR CALENTAMIENTO HORNO DE REVERBERO

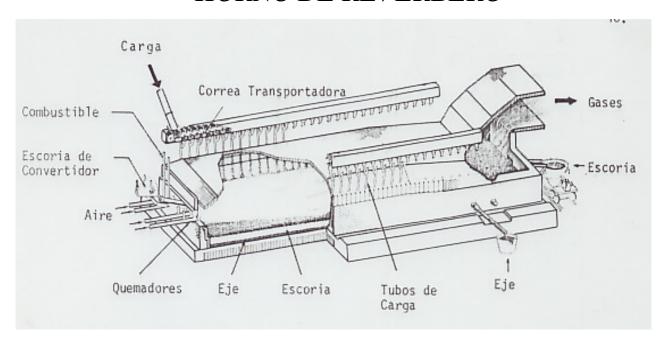


Figura 21. Vista general horno de Reverbero

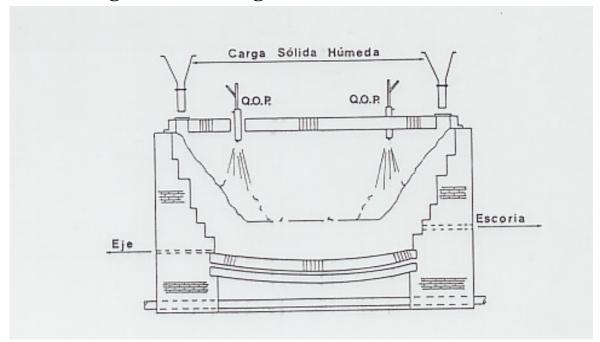


Figura 22. Corte sección horno de Reverbero con quemadores Oxígeno - petróleo



### 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<sup>2</sup>
- 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

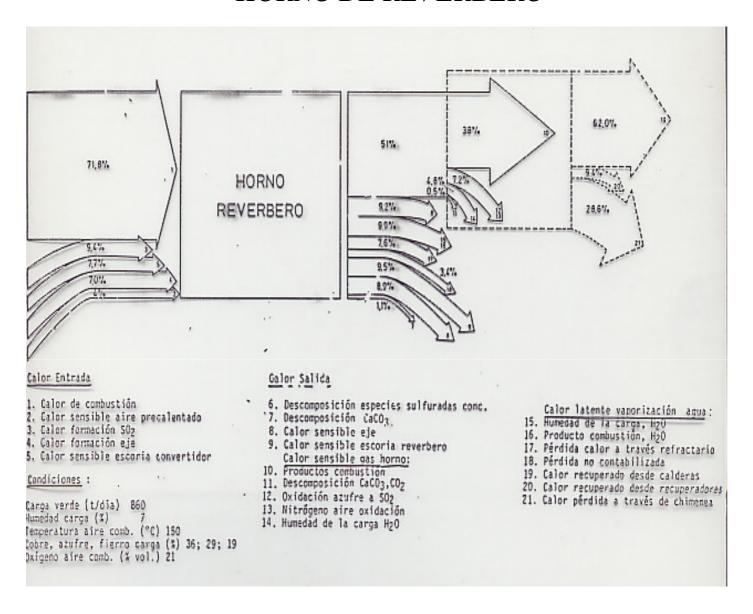


Figura 22. Distribución del flujo de calor en la fusión de concentrado en un horno de reverbero con aire precalentado



#### **FUSION POR CALENTAMIENTO** HORNO DE REVERBERO

## ECONOMIA DEL USO DE OXIGENO EN LA FUSION

 $1~{\rm KG}~0_2$  EQUIVALE :  $1~{\rm KG}~0_2$  AIRE  $~(0.0313~{\rm KG}$  . MOL  $0_2)$   $3.29~{\rm KG}~N_2$  AIRE  $~(0.1176~{\rm KG}$  . MOL  $N_2)$ 

1 kg . Mol  $\mathrm{N}_2$  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

AHORRO PETRÓLEO  $\frac{1082}{4150} = 0.26 \text{ kg}$ 

CON AIRE PRECALENTADO : 0.22 KG

RELACIÓN PRECIO PETRÓLEO/OXÍGENO ECONÓMICO 4/1



#### 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

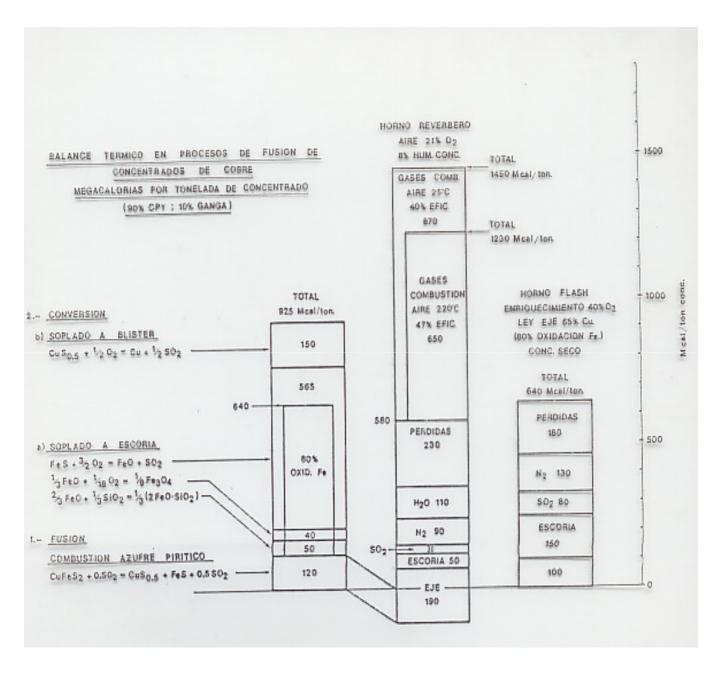


Figura 23. Balance térmico en procesos de fusión de concentrados



#### 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

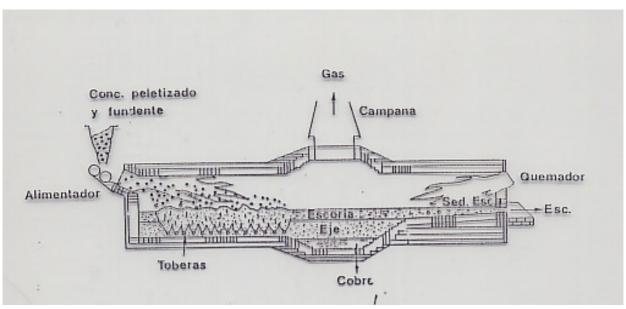


Figura 24 a. Corte esquemático reactor Noranda piloto industrial Versión a cobre blister

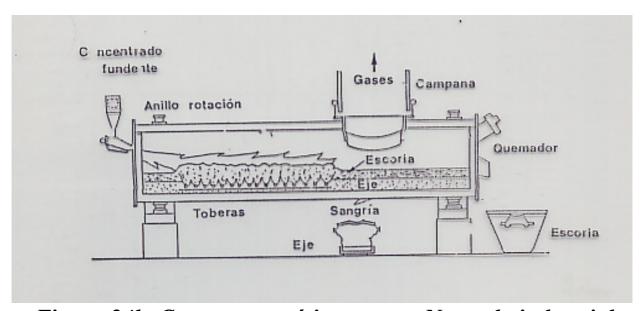


Figura 24b. Corte esquemático reactor Noranda industrial.

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/ m³ 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.



## FUSION EN BAÑO PROCESO NORANDA

| Tabla I - REA   | CTOR 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                                       |               | (72,4) |
|   | Escoria                                    | 80            | (5,7)  |
| Combustible:  | •  |               | 2      |
|   | Gas natural, Nm <sup>3</sup> /h            | 0             | -560   |
| Reactor:  | Diámetro externo, m                        |               | 5,2    |
|   | Longitud,m                                 | 2             | 21,3   |
|   | Volumen interno, m <sup>3</sup>            |               | 316    |
|   | Número de toberas                          |               | 56     |
|   | Diámetro toberas, mm                       |               | 54     |
| Volumen baño, m³                                      |  | 88            |        |
| Soplado, Nm³/h, (%O₂):                                |  | 72.340 (35,8) |        |
|   | Velocidad tobera, m/s                      |               | 157    |
|   | Presión gauge, kg/cm <sup>2</sup>          |               | 1,27   |
| Utilización de  | Oxígeno                                    |               |        |
| Eficiencia utilización oxígeno, %                     |  | (             | 97,5   |
| SBSR, Nm³ O <sub>2</sub> usado/h/m³ volumen de baño   |  | 286           |        |
| SFVSR, Nm³ O <sub>2</sub> usado/h/m³ volumen de horno |  | 80            |        |
| Razón volumen 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.



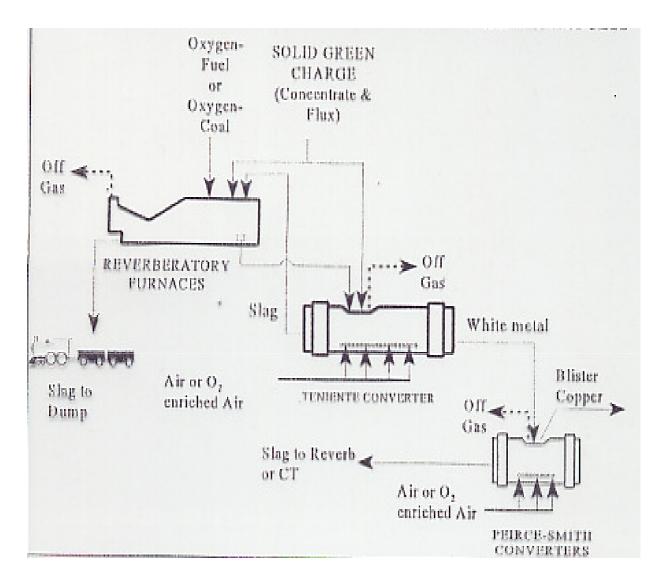


Figura 25. Diagrama de flujo básico que incluye al convertidor Teniente



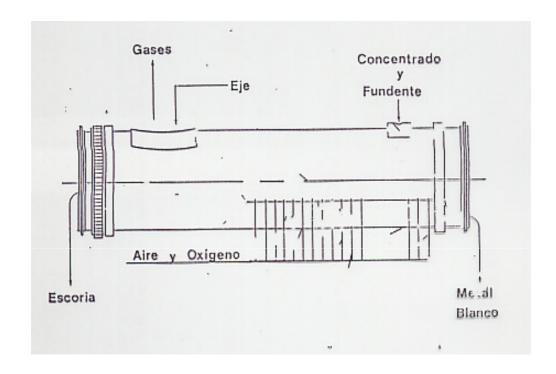


Figura 26. Esquema Convertidor Teniente configuración inicial



| Tabla II - CONVERTIDOR TENIENTE (Fundición Caletones)                         |                                 |               |  |
|---|---------------------------------|---------------|--|
| Carga, t/h, (%  | GCu):                           |               |  |
|   | 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 <sup>3</sup> | 293           |  |
|   | Número de toberas               | 47            |  |
|   | Diámetro toberas, mm            | 59            |  |
| Volumen baño, m³  |                                 | 108           |  |
| Soplado, Nm <sup>3</sup> /h, (%O <sub>2</sub> ):                              |                                 | 60.000 (30,1) |  |
|   | Velocidad tobera, m/s           | 79            |  |
|   | Presión gauge, kg/cm²           | 1,27          |  |
| Utilización de  | Oxígeno                         |               |  |
| Eficiencia utilización oxígeno, %   |                                 | 95            |  |
| SBSR, Nm³ O <sub>2</sub> usado/h/m³ volumen de baño                           |                                 | 159           |  |
| SFVSR, Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> usado/h/m <sup>3</sup> volumen de horno |                                 | 59            |  |
| Razón volumen horno/volumen baño  |                                 | 2,7           |  |



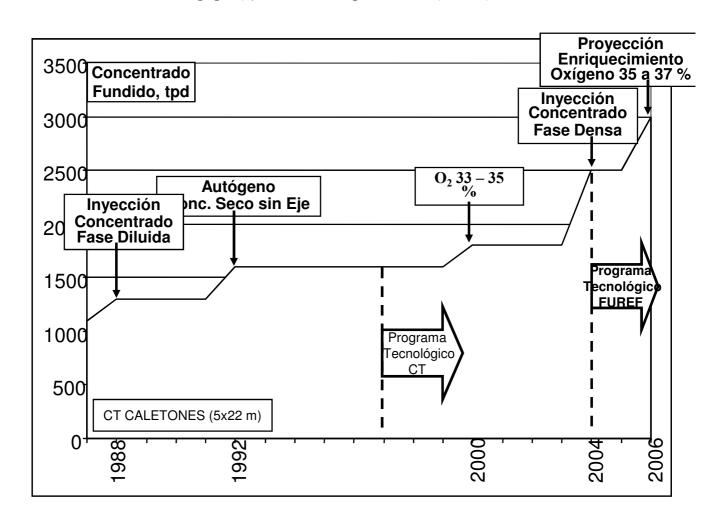


Figura 27. Desarrollo de la tecnología Teniente



#### FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE

# Alimentación húmeda: •Carga Fría •Fundente (Cuarzo) •Carbón Aire y oxíg no Aire y oxíg no Toberas Inyección Concentrado Seco Toberas Aire Soplado

Figura 28. Esquema Convertidor Teniente configuración actual





Figura 29. Convertidor Teniente



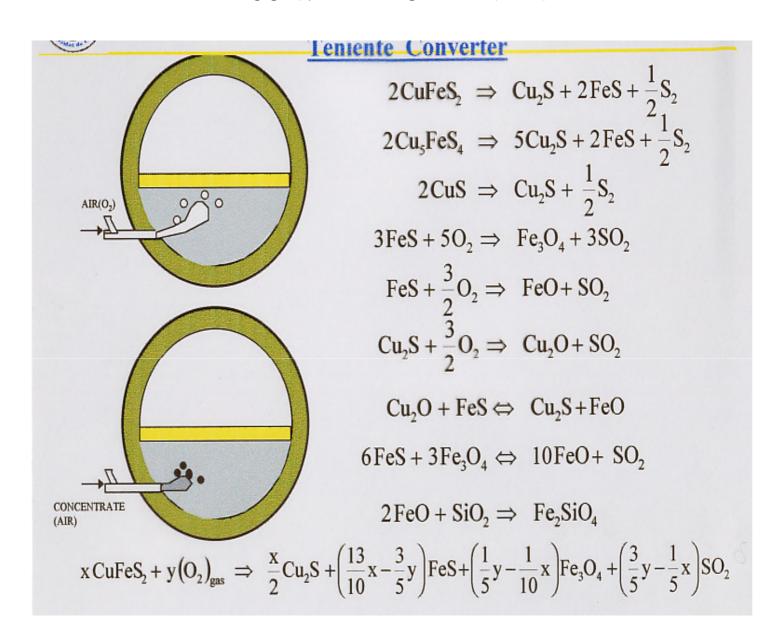


Figura 30. Reacciones químicas en convertidor Teniente



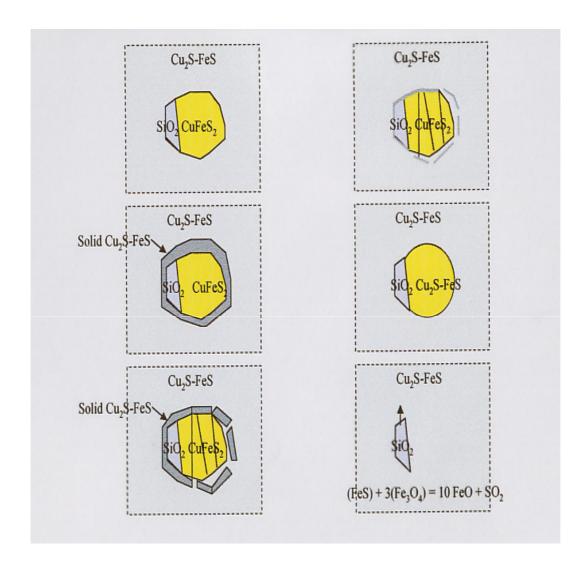


Figura 31. Mecanismos de fusión de concentrado



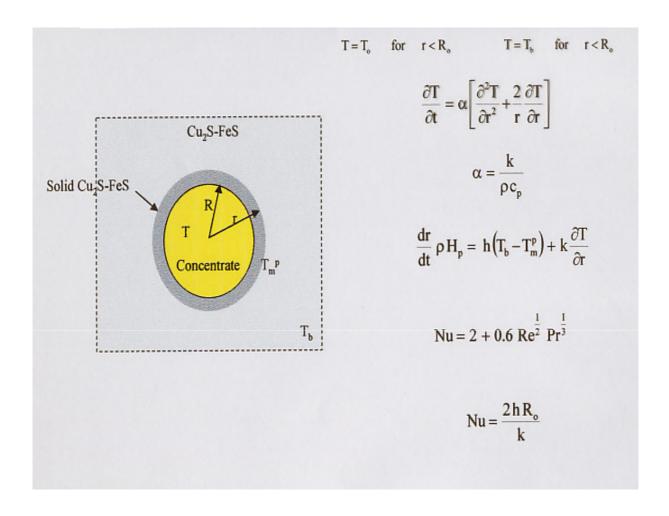
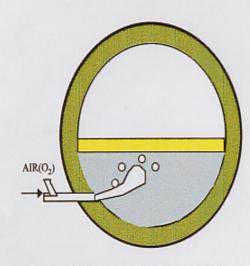


Figura 31. Mecanismos de fusión de concentrado Modelación matemática



## FUSION EN BAÑO **CONVERTIDOR TENIENTE**



$$3FeS + 5O_2 \Rightarrow Fe_3O_4 + 3SO_2$$

$$FeS + \frac{3}{2}O_2 \Rightarrow FeO + SO_2$$

$$6\text{FeS} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 \Leftrightarrow 10\text{FeO} + \text{SO}_2$$

$$2 \text{FeO} + \text{SiO}_2 \Rightarrow \text{Fe}_2 \text{SiO}_4$$

#### Diameter of Bubbles:

$$d_b = 0.091 \left(\frac{\sigma_{MB}}{\rho_{MB}}\right)^{0.5} \left(\frac{6 F_{Air}}{\pi d_t^2 n_t}\right)^{0.44}$$

#### Dynamic Surface area of reaction:

$$A_r = \frac{108 \quad F_{Air} \quad h \quad \eta_{MB}}{\left(\rho_{MB} - \rho_{Air}\right) g \quad d_b^3}$$

#### **Energy of Stirring:**

$$E_{s} = \frac{F_{Air} P_{o} \left\{ \frac{T}{T_{o}} \left[ 1 + \ln \frac{P_{b} + \rho_{MB} g h}{P_{b}} \right] - 2 \right\}}{S_{f} 7.5 d_{f} n_{f}}$$

#### Reaction Rate:

Rate 
$$\approx p_0, A_r, E_s$$

σ, - surface tensio, erg/cm2

d, - tuyers diameter, cm,

- blast pressure, Pa,

T. - standard temperature, °C

- furnace cross-section on the level of tuyers, m2

Figura 31. Mecanismos de fusión de concentrado Modelación matemática



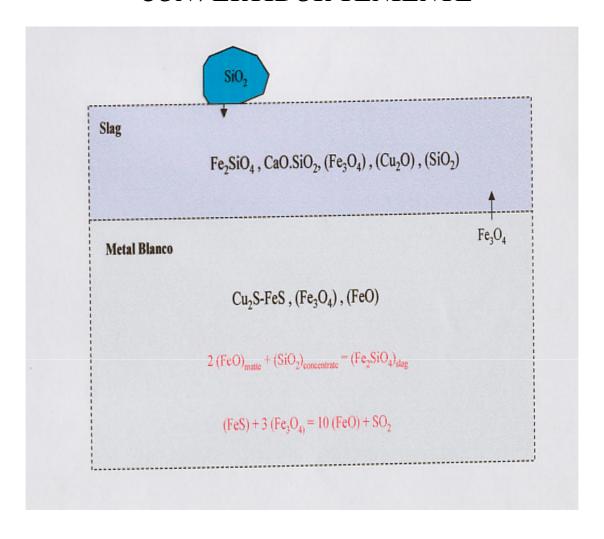


Figura 32. Mecanismos de formación de escoria



## FUSION EN BAÑO CONVERTIDOR TENIENTE Balance de Masa y Calor

## Balance de Oxígeno

$$m_c \cdot f_c + m_E \cdot f_c = V_{ae} \eta$$

## Balance de Calor

$$m_{\text{C}} \cdot q_{\text{C}} + m_{\text{E}} \cdot q_{\text{E}} - Q_{\text{P}} = 0$$

 $m_{c}$ ,  $m_{E}$  = masa de concentrado o eje (t/d)

f<sub>c</sub>, f<sub>E</sub> = factor de aire enriquecido requerido por tonelada de concentrado o eje. (Nm³/t)

 $q_c$ ,  $q_E$  = calor neto aportado por una tonelada de concentrado o eje ( $q_c$  < 0) (Mcal/t)

V<sub>ac</sub> = Volumen total de aire enriquecido (Nm³/d)

η = eficiencia fraccional de uso del oxígeno

Q<sub>P</sub> = 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% SiO<sub>2</sub>, 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<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

La escoria tiene 45% Fe y 18% Fe $_3O_4$ , lo que significa:  $18*(3M_{Fe}/M_{Fe3O4})$  de Fe como Fe $_3O_4$ =(18/0,724)\*100=13,03%. O sea, del total de FeO oxidado 13,03/45=28,9% se oxida a Fe $_3O_4$ . Kg moles de Fe oxidado a magnetita=5,126\*0,289=1,484 Calor oxidación del FeO a Fe $_3O_4$ =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 <sub>2</sub>          | 591,0      |
| Oxidación FeO a Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 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

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

FeS:  $H^o_{1200 \text{ °C}} - H^o_{25 \text{ °C}} = 26500 \text{ kcal/mol}$ 

Calor necesario: 0.059\*5.45\*26500 = 8.5 Mcal/t cpy

Total Mata: 86,8 Mcal/t cpy

**Escoria** 

Fayalita:  $H^{o}_{1200 \text{ °C}} - H^{o}_{25 \text{ °C}} = 72000 \text{ kcal/kg mol}$ 

Calor necesario: (3,645/2)\*72000 = 131,2 Mcal/t cpy

 $SiO_2$  remanente  $H^o_{1200\,°C} - H^o_{25\,°C} = 21300$  kcal/kg mol La escoria tiene 25%  $SiO_2$  (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  $SiO_2$ . Luego los kg moles totales de  $SiO_2$  en la escoria son: 5,126\*0,516 = 2,647 Calor necesario: (2,647-3,645/2)\*21300 = 17,6 Mcal/tcpy

Magnetita:  $H^{o}_{1200 \text{ °C}} - H^{o}_{25 \text{ °C}} = 91900 \text{ kcal/kg mol}$ 

Calor necesario: 1,484/3 \* 91900 = 45,5 Mcal/tcpy

Total escoria: 194,3 Mcal/t cpy

## 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 Mcal/t cpy* 

 $N_2$ :  $H^o_{1220^{\circ}C} - H^o_{25^{\circ}C} = 8350 \text{ kcal/t cpy}$ 

 $kg \ moles \ de \ O_2 \ ocupados: \ reacción \ 1+2+3: \ (0,5*5,45+1,5*5,126+1)$ 

1/6\*1,484 = 10,661 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  $kg \ base \ seca/0,9$ )\*0,1 = 111,1  $kg \ H_2O$ /18 =

6,167 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      |



## 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  $O_2$ 

 $O_2$ :  $H^o_{1230^{\circ}C}$  -  $H^o_{25^{\circ}C} = 8835 \ kcal/kmol$ 

*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



## FUSION EN BAÑO PROCESO VANYUKOV

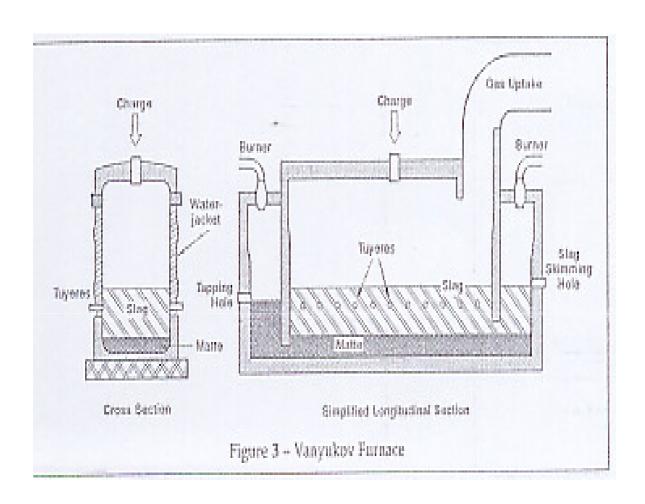


Figura 33. Esquema del proceso Vanyukov



## 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)   |             |
| Escoria  | 35 (0,6)    | 90 (0,6)    |
| Combustible:   |             |             |
| Gas natural, Nm³/h                                   | 500         | 600         |
| Horno:   |             |             |
| Area solera, m²                                      | 20          | 36          |
| Volumen, m <sup>3</sup>                              | 130         | 230         |
| Número de toberas (operando)                         | 16          | 24          |
| Volumen baño, m <sup>3</sup>                         | 42          | 72          |
| Soplado, Nm <sup>3</sup> /h, (%O <sub>2</sub> ):     | 16.500 (68) | 37.000 (75) |
| Velocidad tobera, m/s                                | 200         | 200         |
| Presión gauge, kg/cm²                                | 0,8 - 1     | 0,8 - 1     |
| Utilización de Oxígeno                               |             |             |
| Eficiencia utilización oxígeno, %                    | 100         | 100         |
| SBSR, Nm³ O <sub>2</sub> usado/h/m³ volumen de baño  | 244         | 369         |
| SFVSR, Nm³O <sub>2</sub> usado/h/m³ volumen de horno | 79          | 116         |
| Razón volumen horno/volumen baño                     | 3,1         | 3,2         |



#### 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 en operación.

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.



#### FUSION EN BAÑO FUSION CONTINUA MITSUBISHI

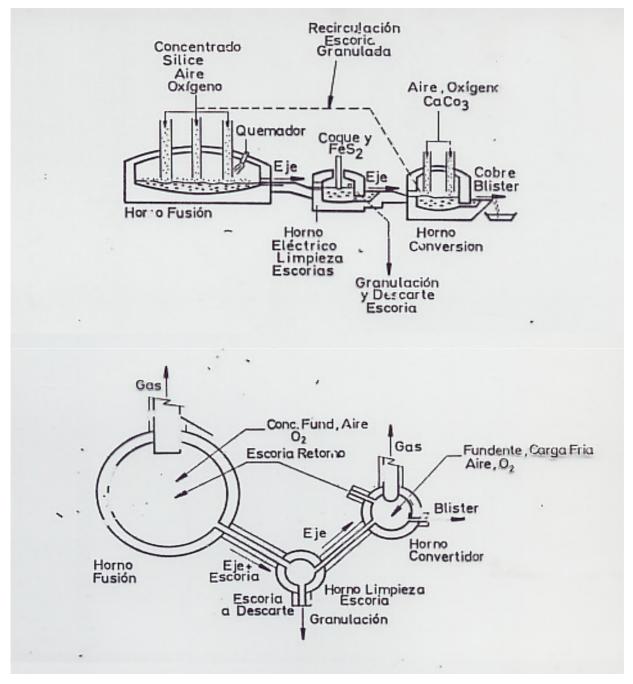


Figura 34. Vista en elevación y en planta del Proceso Mitsubishi



## FUSION EN BAÑO FUSION CONTINUA MITSUBISHI

| Tabla IV - HORNO FUSION CONTINUO MITSUBISHI           |               |               |
|---|---------------|---------------|
|   | Naoshima      | Kidd Creek    |
| Carga, t/h, (%Cu):                                    |               |               |
| Concentrado   |               | 65,0 (25,0)   |
| Escoria convertidor, scrap, retornos, etc.            | . , ,         | ` ,           |
| Craga total incluyendo fundentes                      | 109,5 (27,4)  | 97 (19,8)     |
| Productos, t/h, (%Cu)                                 |               |               |
| Mata  | , ,           | 27,0 (68,0)   |
| Escoria   | 57,1 (0,6)    | 58 (0,9)      |
| Combustible:  |               |               |
| Carbón, Nm³/h   | 4,5           | 0,0           |
| Horno:  |               |               |
| Volumen interno, m <sup>3</sup>                       | 305           | 220           |
| Número lanzas   | 9             | 10            |
| Altura lanza operando sobre el baño, cm               | 50            | 30-50         |
| Volumen baño, m <sup>3</sup>                          | 97            | 74            |
| Soplado, Nm³/h, (%O₂):                                | 40.800 (45,4) | 28.000 (47,0) |
| Velocidad tobera, m/s                                 | 177           | 171           |
| Presión gauge, kg/cm²                                 | 0,7 - 1,5     | 2,5           |
| Utilización de Oxígeno                                |               |               |
| Eficiencia utilización oxígeno, %                     | 99            | 98            |
| SBSR, Nm³ O <sub>2</sub> usado/h/m³ volumen de baño   | 189           | 184           |
| SFVSR, Nm³ O <sub>2</sub> usado/h/m³ 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 su                                | mergida)      |
|---|---------------|
| 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 <sup>3</sup>   | 45,2          |
| Lanza sumergida, cm   | 10 - 60       |
| Volumen baño, m <sup>3</sup>  | 12            |
| Soplado, Nm³/h, (%O2):  | 18.930 (25,3) |
| Presión gauge, kg/cm <sup>2</sup>   | 0,7 - 1,5     |
| Utilización de oxígeno  |               |
| Eficiencia utilización oxígeno, %   | 100           |
| SBSR, Nm³ O <sub>2</sub> usado/h/m³ volumen de baño                           | 400           |
| SFVSR, Nm <sup>3</sup> O <sub>2</sub> usado/h/m <sup>3</sup> 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 O<sub>2</sub> Y/O OXIDACIÓN DEL CONCENTRADO.
- ALTA CAPACIDAD UNITARIA DE PRODUCCION; DOS A TRES VECES SUPERIOR AL REVERBERO CON QOP.
- CONCENTRACIÓN ALTA Y PAREJA DE SO<sub>2</sub>.
- NO SE PRESTA PARA LA LIMPIEZA DE ESCORIAS; SUS PROPIAS ESCORIAS SON ALTAS.
- •VENTAJAS: USAN ENERGÍA DE LOS MINERALES PRODUCEN GASES RICOS EN SO<sub>2</sub> VELOCIDAD DE PRODUCCIÓN ALTA
- EXISTEN DOS VERSIONES: OUTOKUMPU INCO



#### **FUSION FLASH**

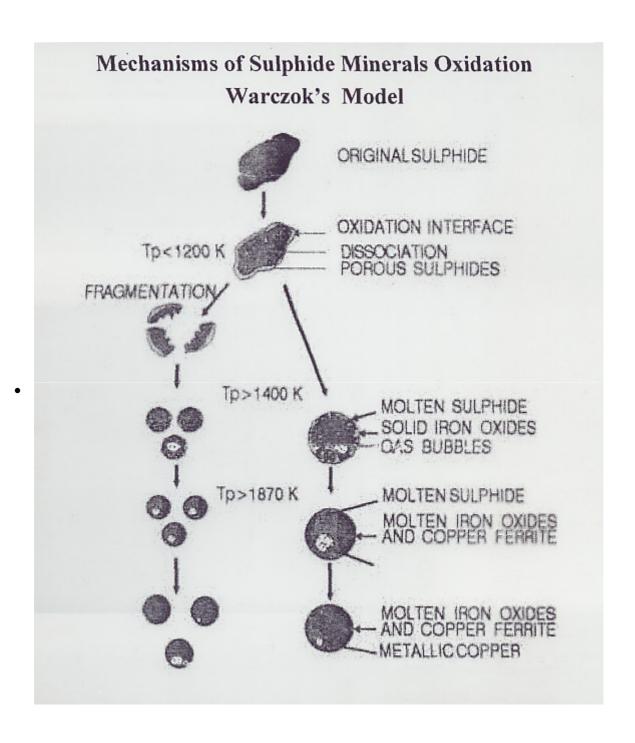


Figura 35. Mecanismo de oxidación partículas en fusión instantánea



- 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 O, 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 SO<sub>2</sub>, DEPENDE DE O<sub>2</sub> 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



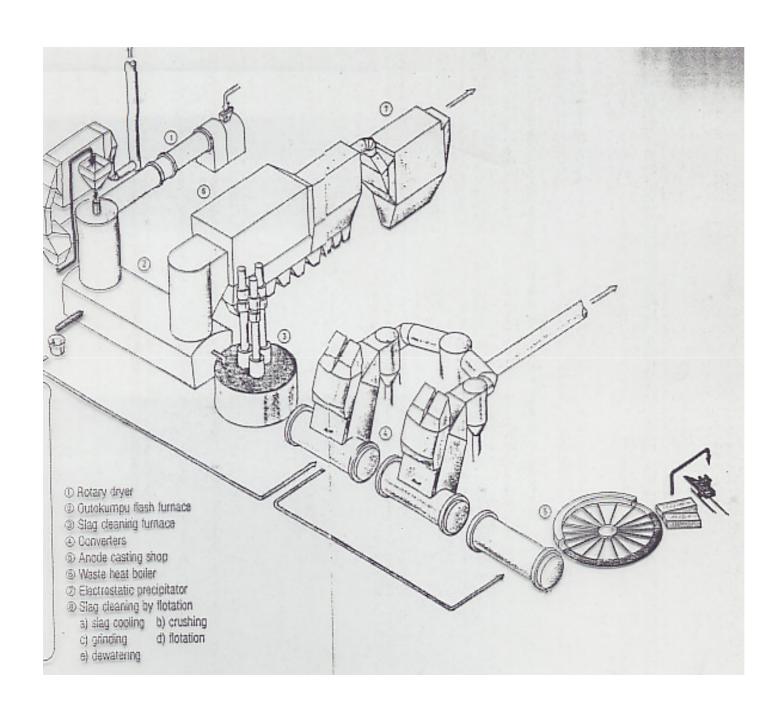


Figura 36. Esquema de fundición flash Outokumpu



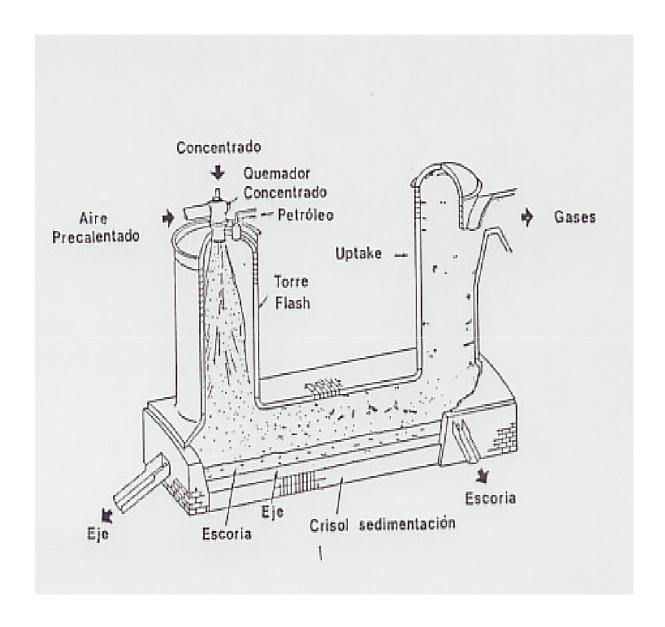


Figura 37. Horno flash Outokumpu



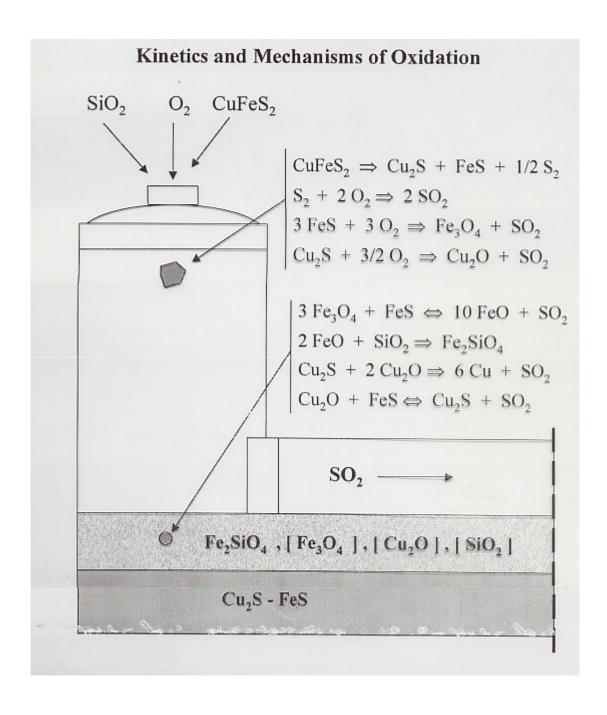
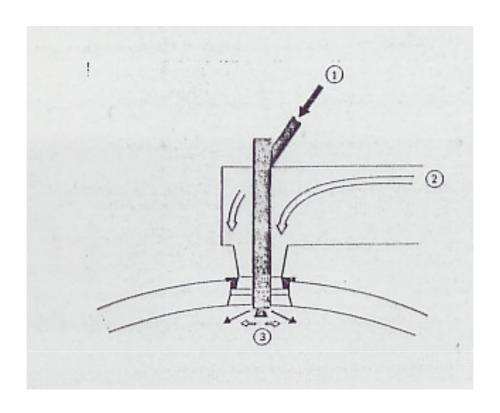


Figura 38. Cinética y mecanismos de oxidación





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

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



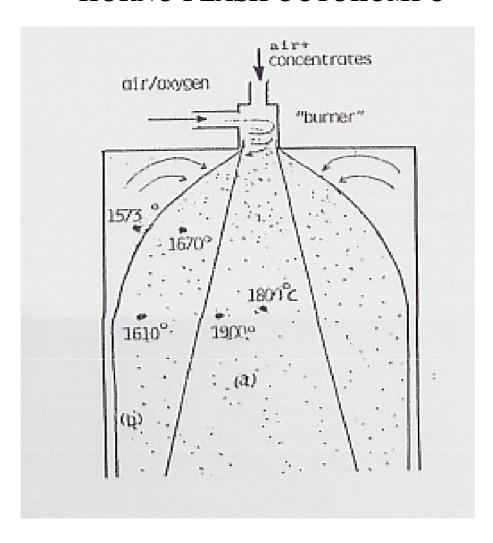


Figura 40. Distribución de temperaturas en quemador de concentrado



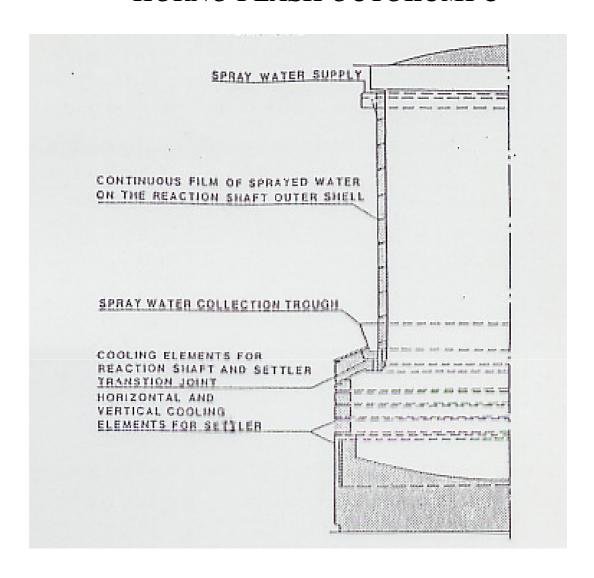


Figura 41. Sistema de enfriamiento en torre de reacción y en sedimentador



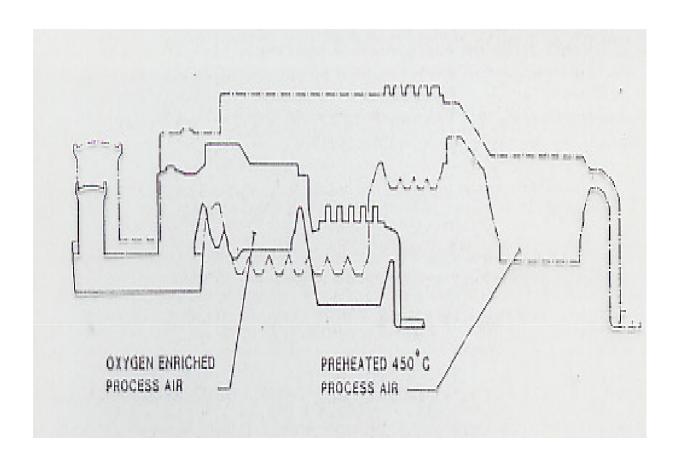


Figura 42. Efecto del enriquecimiento de oxígeno en el tamaño del equipo



#### 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%

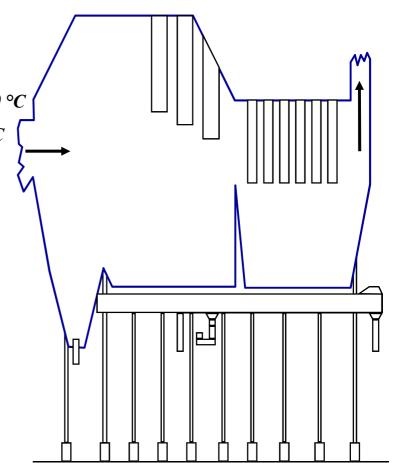


Figura 43. Caldera Recuperadora de Calor.

Datos de operación



# FUSION FLASH PRECIPITADOR ELECTROSTATICO HORNO FLASH OUTOKUMPU

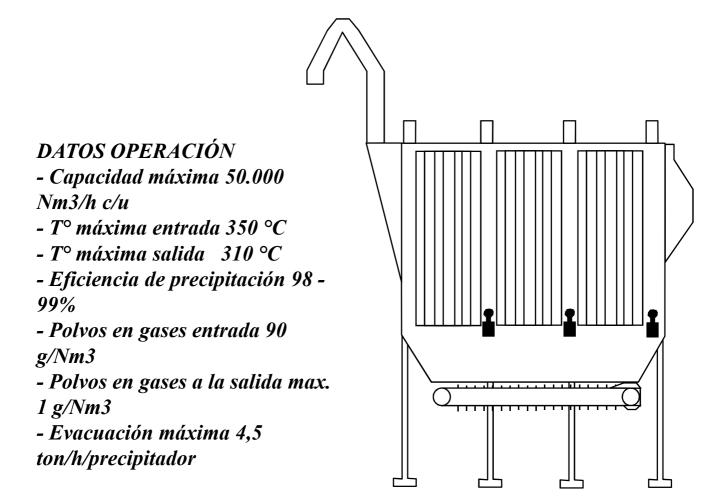


Figura 44. Precipitador Electrostático Horno Flash .

Datos de operación



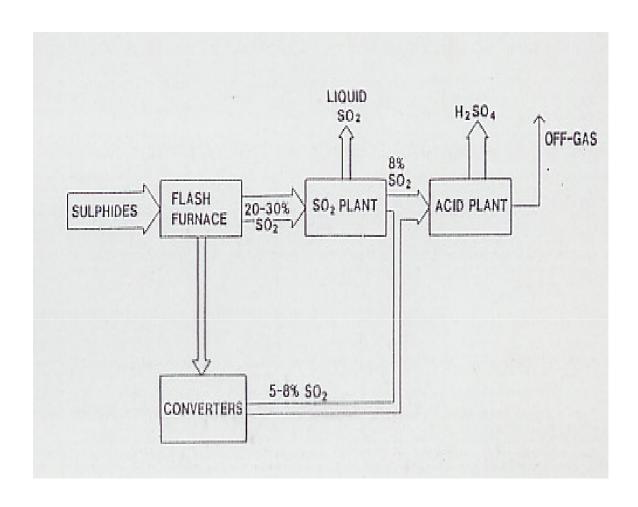


Figura 45. Recuperación de azufre



#### FUSION FLASH HORNO FLASH OUTOKUMPU

#### Tabla VI. Parámetros control proceso

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



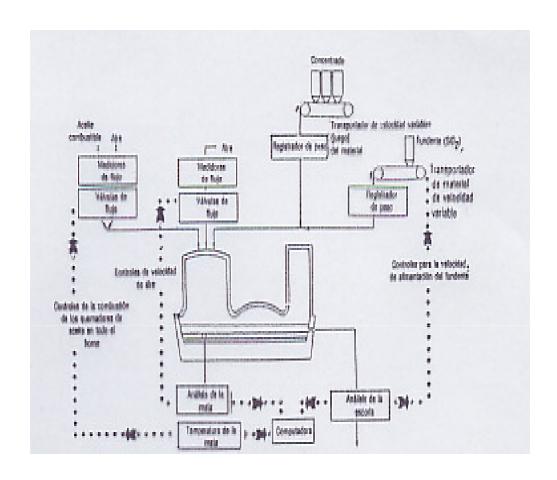


Figura 46. Sistema de control automático del horno flash



#### 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 SO<sub>2</sub> PARA LICUACIÓN (80 %)
- •PROCESO AUTOGENO DESDE SUS ORIGENES (USA O<sub>2</sub>PURO)
- •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  $2000 - 2500 \text{ Nm}^3 O_2/h$ 



#### FUSION FLASH HORNO FLASH INCO

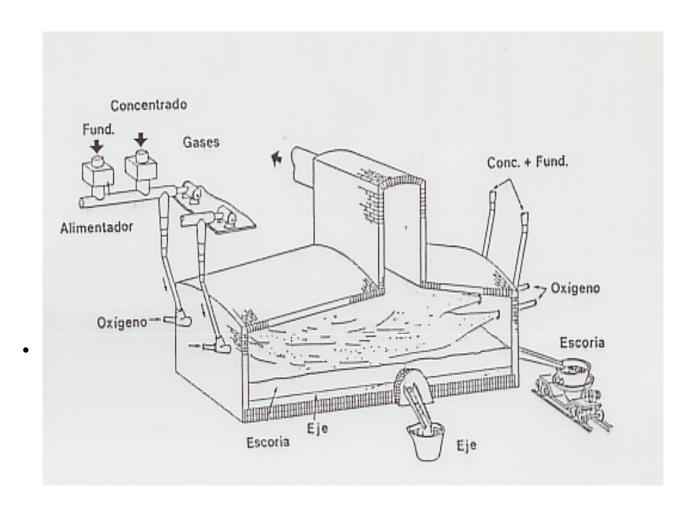


Figura 47. Horno Flash INCO



#### FUSION FLASH HORNO FLASH INCO

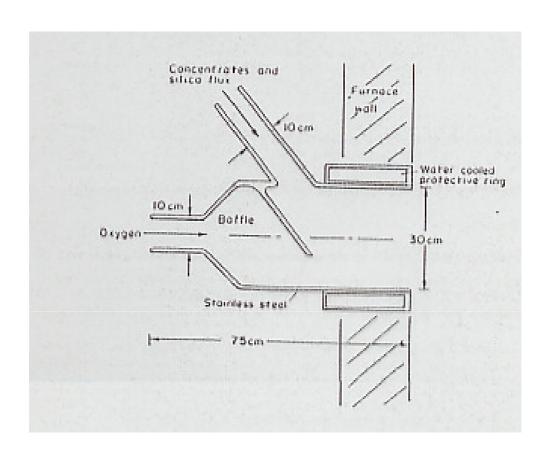


Figura 48. Quemador Horno Flash INCO



#### 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, Canada<br>(Meria y evlaboradores,<br>1972, actualizado<br>a 1978) | Tamano, Japón<br>(Kitamura y colaboradores,<br>1973 actualizado<br>a 1978) | Hitachi, Japón<br>(Yazuda, 1974<br>actualizado a<br>1978) | Toyo, Japón<br>(Ogura, 1973,<br>1974 actualizado<br>a 1978) | Harjavaha,<br>Finlandia,<br>1978 |
|--|---|--|---|---|----------------------------------|
| Tamaño horne                             |   |  |   |   |                                  |
| A × L × h (m)                            | 6 × 23 × 5  | 7 × 20 × 3   | 7 × 19 × 3  | 7 × 20 × 3  | 5 × 18 × 2                       |
| Área hogar (m)                           | 138   | 140  | 133   | 140   | 90                               |
| Terre quemador                           | No hay  |  | ****  | 140   | 90                               |
| Diámetro × altura desde la<br>búveda (m) |   | 6 × 6  | 5.7 × 6   | 6 × 6   | 4.2 × 7.7                        |
| Quemaderes concentrado                   | 4   | 4  | 3   | 4   | 4                                |
| Temperatura del nire de entrada (°C)     | 20°C  | 450°C  | 930°C   | 450°C   | 200°C                            |
| Forma de gases                           |   |  | 1011 10   | 400 0   | 200 €                            |
| Longitud × ancho (m)                     | 6 × 3   | 2.5 de diám.   | 7 × 3   | $7 \times 3$  | 4 × 3                            |
| Altura (m)                               | 6   | 7  | 6   | 6   | 6                                |
| Detalles de producción                   |   |  |   |   |                                  |
| Tipo de carga                            | Concentrado seco  | Concentrado seco   | Concentrado seco  | Concentrado seco  | Consentrado area                 |
|  | (30% de Cu)   | (28% de Cu)  | (29% de Cu)   | (31% de Cu)   | (25% de Cu)                      |
| Flujo de carga sdiida (t/dia)            | (Total) 1 150   | (Total) 1 200  | (Total) 950   | (Total I 200  | (Total) I 000                    |
| % de Cu promedio en carga                | 24  | 25   | 27  | 29  | 22                               |
| Escoria del convertidor (t/dla)          | No hay  | No hay   | No hay  | No hay  | No hay                           |
| Mata (t/dlk)                             | 850   | 560  | 450   | 640   | 340                              |
| Grado de la mata (% de Cu)               | 44  | 52   | 36  | 53  | 65                               |

| Escoria del horno de fundición<br>instantinea (Udla)   | 550                             | 540  | 420                           | 350                             | 550                          |
|--|---------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| % de Cu en la escoria  | 0.7                             | 0.56   | - 1                           | a 1                             | = 1                          |
| % de SiO <sub>2</sub> en la escoria  | 36                              | 38   | 34                            | 3.5                             | 2.7                          |
| Sistema auxiliar de recuperación de Cu   | No hay                          | Homo eléctrico dentro                              | Horno eléctrico               | Horno eléctrico                 | Flotación es                 |
| % de Cu en escoria de descarga   | 0.7                             | del horno de fundición<br>instantánea, 0.55% de Cu | 0.5                           | 0.50                            | 0.4                          |
| Productividad (t de carga/dia/m²)<br>Combustible (t aceite bunker tipo C/dis)                                  | 11.2                            | 8.6  | 9.0                           | 8.6                             | 11.1                         |
| Torre de combustión del horno de<br>fundición instantines  |                                 | 29   | 11                            | 32                              | 0                            |
| Hogar del horno de fundición<br>instantinen  |                                 | 11 más 4.8 × 10 <sup>4</sup><br>kWh/día            | 17                            | 16                              | 0                            |
| Precalentador de aire  |                                 | 17   | 31                            | 15 (estimación)                 | 0                            |
| Secador de carga   | ≈ 13                            | 1  | 9                             | Ninda (usa gases<br>de desecho) | 8                            |
| Total  | = 13                            | 58<br>+ 0.5 × 10 <sup>5</sup> kWhAlia              | 68                            | 63                              | 8                            |
| Oxfgeno (t/din)  | 300<br>(95-97% O <sub>2</sub> ) | Ninda  | 40<br>(99.5% O <sub>2</sub> ) | Nala                            | 160<br>(99.5% O <sub>1</sub> |
| Demanda de energía, incluyendo la<br>manufactura de O <sub>2</sub> (kcal/t de carga)                           | 1.5 × 10 <sup>5</sup>           | 5.2 × 10 <sup>5</sup>                              | 5.8 × 10 <sup>5</sup>         | 5.3 × 10 <sup>5</sup>           | 1.3 × 10                     |
| Energía en el nistema auxiliar de<br>recuperación de Cu (keal/t de carga<br>del horno de fundición instantánea |                                 |  | ≈ 0.3 × 10 <sup>5</sup>       | 0.3 × 10 <sup>5</sup>           | 0.3 × 10                     |
| Demanda total de energía<br>(kcal/t de carga)  | 1.5 × 10 <sup>5</sup>           | 5.2 × 10 <sup>5</sup>                              | 6.1 × 10 <sup>5</sup>         | 5.6 × 10 <sup>5</sup>           | 1.6 × 10                     |



#### 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  $\varphi$   $A Cu_2O$ .



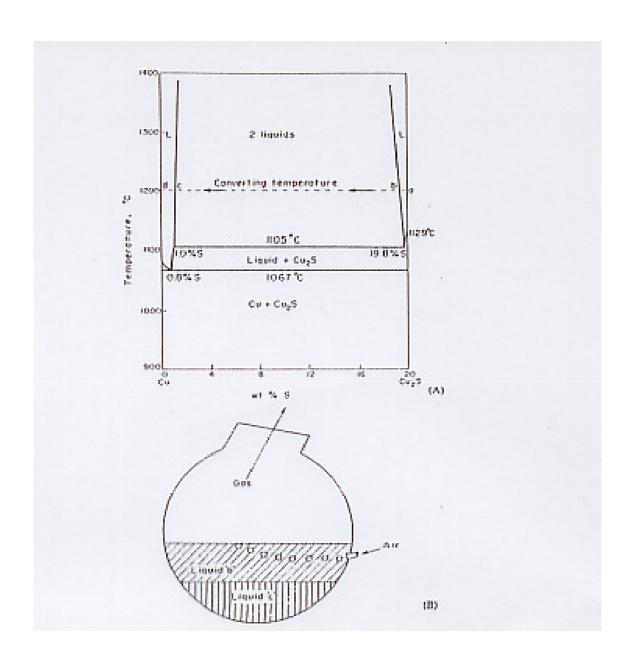


Figura 49. (a) Diagrama de equilibrio de fases  $Cu - Cu_2S$  (b) Esquema de un convertidor y sus dos líquidos inmiscibles "b" y "c" durante la etapa de formación de cobre.



#### 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.

$$[S]_{enCu(l)} + 2[O]_{enCu(l)} = SO_2(g)$$

$$K' = \frac{p_{SO_2}(atm)}{(\%S)(\%O)^2}$$

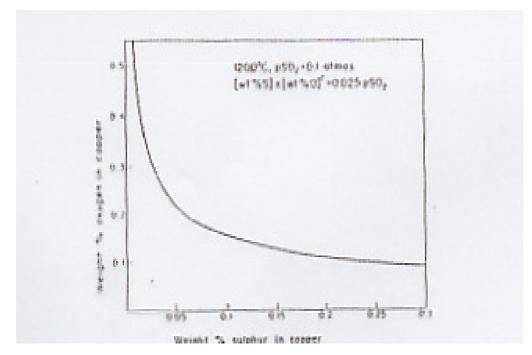


Figura 50. Concentración % en peso de O versus concentración de S en cobre blister a 1200 °C

165



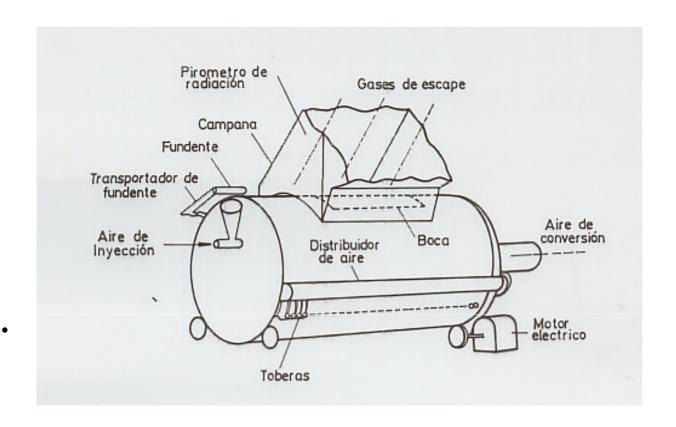


Figura 51. Esquema de un convertidor convencional Peirce-Smith

- •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  $500-700~\mathrm{Nm^3/min},~40-50$  toberas de 4- $6~\mathrm{cm}\,\Phi$



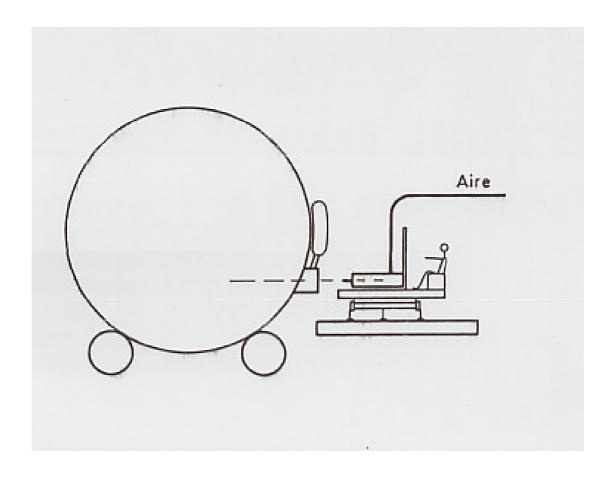


Figura 52. Diagrama esquemático de una máquina de punzado de toberas



- •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

$$Eficiencia \ O_2 = \frac{O_2 Calculado \ Estequiome \ tricamente}{O_2 Utilizado} x 100$$



#### 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 Cu<sub>2</sub>O.
- •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

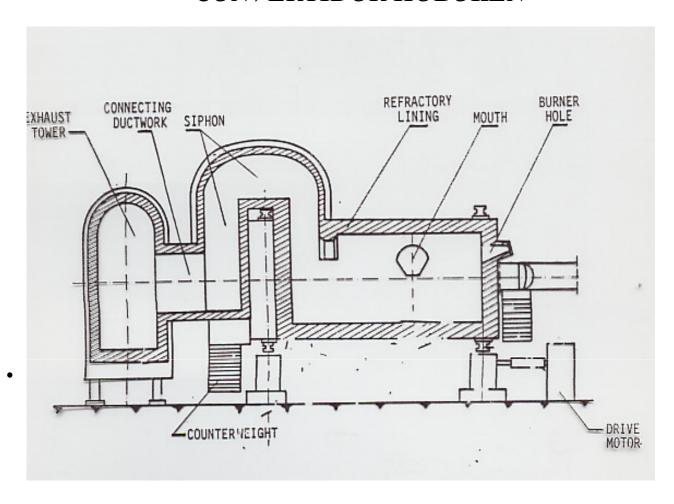


Figura 53. Sección transversal convertidor Hoboken



#### 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 SO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>), 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 + O<sub>2</sub>.
- •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.



#### CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERTIDOR TBRC

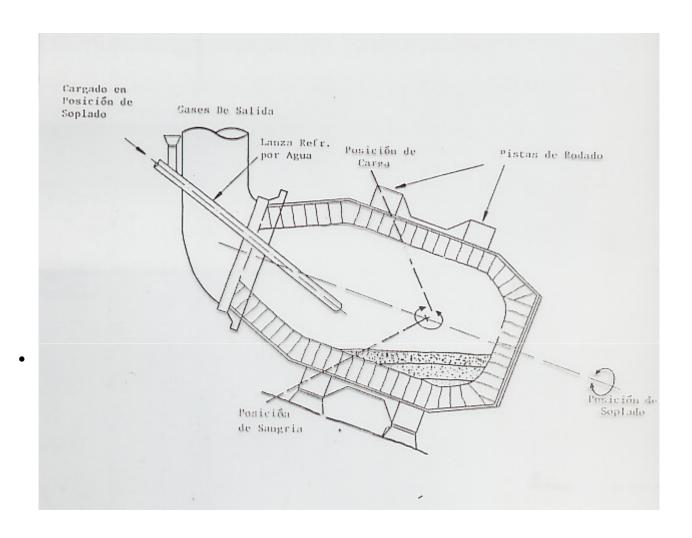
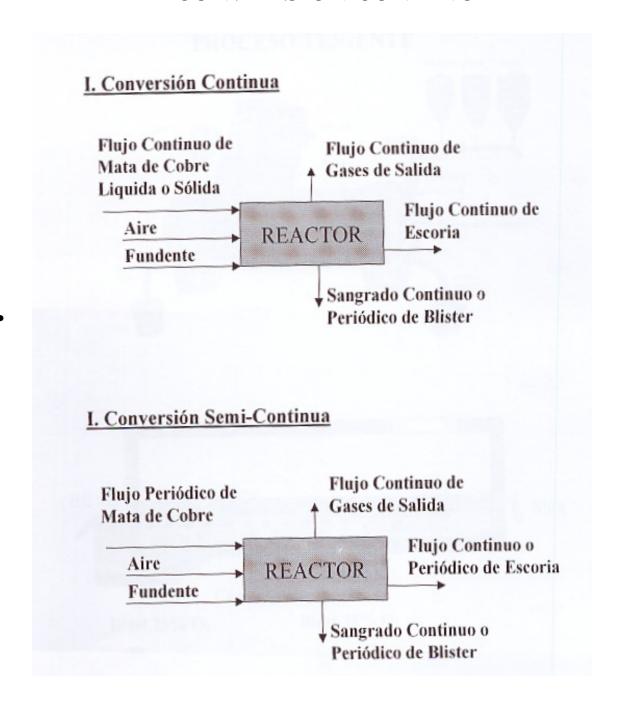


Figura 53. Sección transversal convertidor TBRC



#### CONVERSION DE MATAS DE COBRE CONVERSIÓN 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:

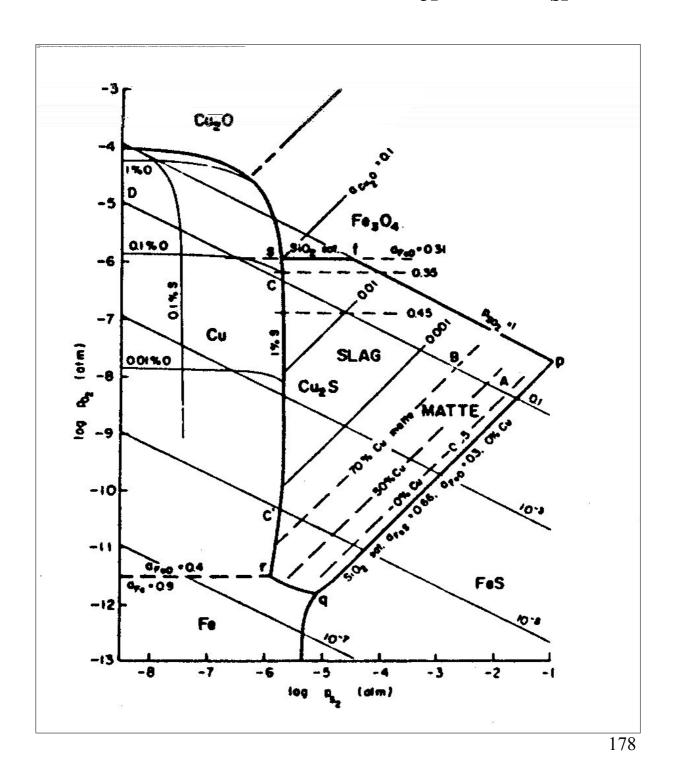
- 1. En todo momento hay cobre blister a 1220 °C
- 2. Formación escoria altamente oxidada contiene Cu,  $Fe^{+3}y$  $Fe_3O_4(s)$

#### 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.



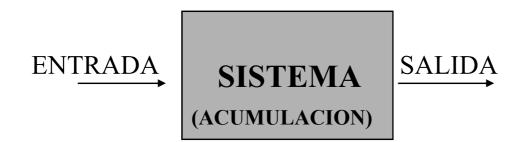
#### Diagramas de Predominancia Diagrama de Yazawa $log(p_{O2}) = f(log(p_{S2}))$





# 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



### Los balances de materiales pueden ser escritos en términos de

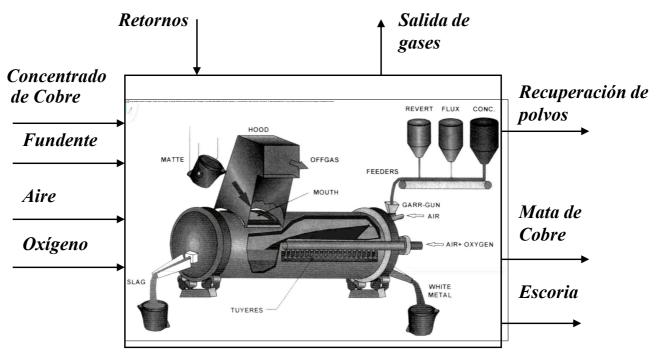
- masa total
- moles totales
- masa de una especie en particular
- moles de una especie en particular
- masa de una especie atómica
- moles de especies atómicas

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:

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

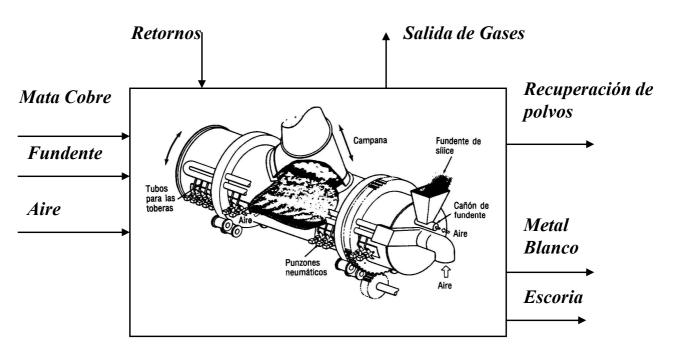
A causa que el proceso es continuo no hay estado estacionario de entrada y salida de materiales y debe estar referido a una unidad de tiempo.

 $\Delta m_{esc}$ ,  $\Delta m_{mata}$  - acumulación de escoria y mata en el CT **Balance de masa de Cobre:** 

$$\begin{split} &m_{conc}~\%Cu_{conc} + m_{retornos}~\%Cu_{retornos} - m_{mata}~\%Cu_{mat} - m_{escoria}~\%Cu_{esc}\\ &- m_{polvo}~\%Cu_{polvo} = \Delta m_{escoria}~\%Cu_{escoria} + \Delta m_{mata}~\%Cu_{mata} \end{split}$$



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



### Balance total de masa:

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

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.

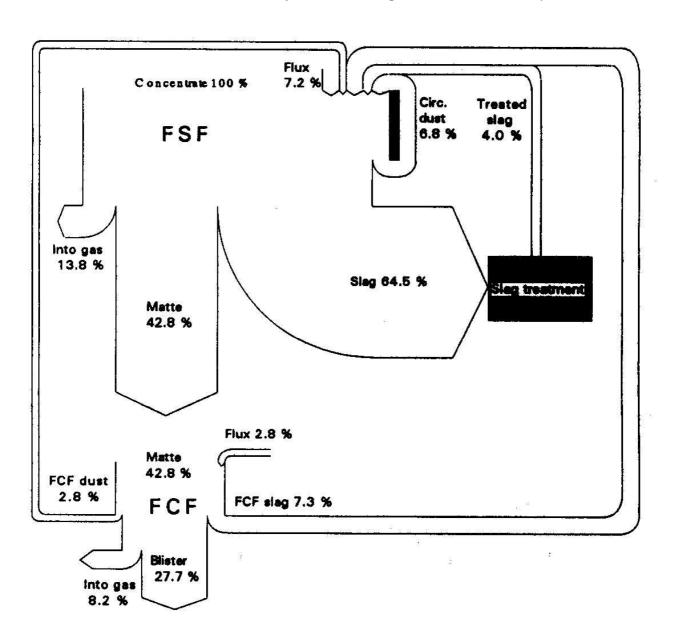
No hay acumulación de masa.

### Balance de masa de cobre :

$$\begin{split} &m_{mata}~\%Cu_{mata} + m_{retor}~\%Cu_{retor} - m_{metal}~\%Cu_{metal} - m_{esc}~\%Cu_{esc} \\ &- m_{polvo}~\%Cu_{polvo} = ~0 \end{split}$$

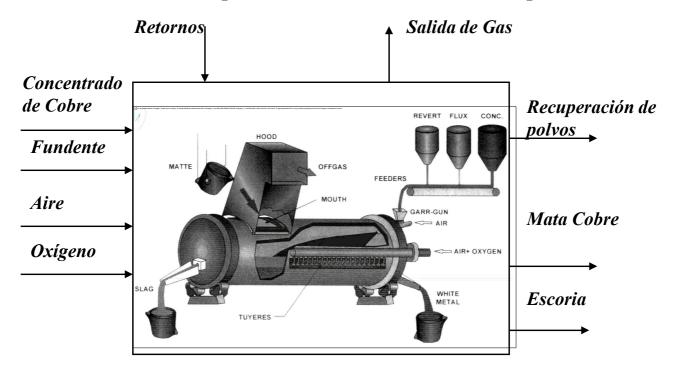


### Principios de construcción de balances de masa Presentación Gráfica - Diagrama de Sankey





# 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.

$$m_{\text{conc}} \% \text{Cu}_{\text{conc}} + m_{\text{retor}} \% \text{Cu}_{\text{retor}} - m_{\text{mata}} \% \text{Cu}_{\text{mata}} - m_{\text{esc}} \% \text{Cu}_{\text{esc}}$$

$$- m_{\text{polvo}} \% \text{Cu}_{\text{polvo}} = \Delta m_{\text{esc}} \% \text{Cu}_{\text{esc}} + \Delta m_{\text{mata}} \% \text{Cu}_{\text{mata}}$$

$$m_{\text{conc}} \% \text{Fe}_{\text{conc}} + m_{\text{retor}} \% \text{Fe}_{\text{retor}} - m_{\text{mata}} \% \text{Fe}_{\text{mata}} - m_{\text{esc}} \% \text{Fe}_{\text{esc}}$$

$$- m_{\text{polvo}} \% \text{Fe}_{\text{polvo}} = \Delta m_{\text{esc}} \% \text{Fe}_{\text{esc}} + \Delta m_{\text{mata}} \% \text{Fe}_{\text{mata}}$$

$$183$$



# 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  $\mathbf{m_i}$  de una especie  $\mathbf{i}$  desde la temperatura  $T_1$  a  $T_2$ 

$$q_i = m_i \overline{C}_{p(i)} (T_2 - T_1)$$

 $q_i$  - calor, J,

 $m_i$  - masa de la especie i, kg,

 $c_{p(i)}$  - promedio de la capacidad calorífica de la especie i,  $J \, \mathrm{kg}^{\text{--}1} \, \mathrm{K}^{\text{--}1}$  ,

### **Ejemplo**

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

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

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

$$MW_{Cu} = 63.55$$

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

$$q_{Cu} = 1330 \text{ MJ}$$



### Principios de construcción de balances de energia Calor de Reacción

$$3 \text{ FeS} + 5 O_2 = \text{Fe}_3 O_4 + 3 SO_2$$

$$\Delta H_{Fe_3O_4}^o = -1118 \text{ kJ/mol}$$

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

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

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

$$\Delta H_{reacción}^{o} = \Delta H_{Fe_3O_4}^{o} - 3\Delta H_{SO_2}^{o} - 3\Delta H_{FeS}^{o} = -1703 \text{ kJ/mol } Fe_3O_4$$

### Cambio Total de Entalpía

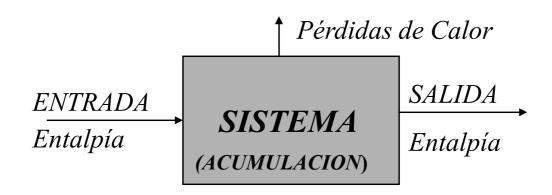
Temperatura de reactantes: 298 K

Temperatura de productos para  $\Delta H = 0$ : 4063 K

Temperatura de productos 1473 K :  $\Delta H = -1.26 \text{ MJ/mol}$ 



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



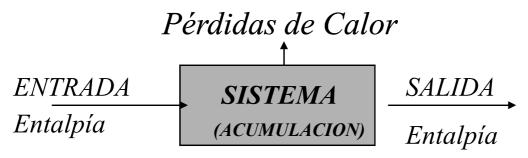
$$\sum_{i=1}^{n} \Delta H_{i \, (productos)} - \sum_{j=1}^{m} \Delta H_{j \, (reactantes)} = \Delta H_{acumulado} + Q_{p\'erdidas}$$

### 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

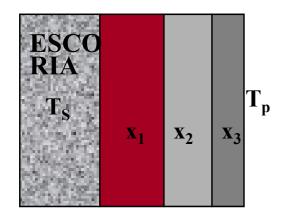


### Principios de construcción de balances de energia



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



$$q_{p\acute{e}rdidas} = \frac{T_{s} - T_{p}}{\frac{1}{k_{h}} + \frac{x_{1}}{\kappa_{1}} + \frac{x_{2}}{\kappa_{2}} + \frac{x_{3}}{\kappa_{3}}}$$

 $Q_{p\'erdido}$  - flujo calor,  $W/m^2$ 

 $T_s$  - temperatura escoria,  ${}^{o}C$ 

 $T_p$  - temperatura surperficie,  ${}^{o}C$ 

 $x_1..x_3$  - 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 cald 87 carcaza/aire = 20-100 W/m<sup>2</sup> 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  |
|--------|----------|--------|---------|--------|----------|----------|
|        | оС       | kmol   | kg      | Nm3    | MJ       | MJ       |
| AIR:   | 25.000   | 4.386  | 126.537 | 99.971 | 0.000    | 0.000    |
| N2(g)  | 25.000   | 3.465  | 97.066  | 78.980 | 0.000    | 0.000    |
| 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    |
|        |          |        |         |        |          |          |
|        |          |        |         |        |          |          |
|        |          |        |         |        |          |          |
| I      |          |        |         |        |          |          |
|        |          |        |         |        |          |          |
|        |          | -      | _       |        |          |          |

|              | 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(g)        | 1250.000 | 3.465  | 97.066  | 78.980 | 135.910  | 135.910  |
| O2(g)        | 1250.000 | 0.046  | 1.477   | 1.052  | 1.913    | 1.913    |
| SO2(g)       | 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   |
| Heat Losses  |          |        |         |        |          |          |
| TOTAL        |          |        |         |        | 190.340  | -87.500  |



# 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<br>oC | Amount<br>kmol | Amount<br>kg | Amount<br>Nm3 | Latent H<br>MJ | Total H<br>MJ |
|--------|------------|----------------|--------------|---------------|----------------|---------------|
| AIR:   | 25.000     | 39.486         |              | 900.000       | 0.000          | 0.000         |
| N2(g)  | 25.000     | 31.193         |              |               | 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        |
|        |            |                |              |               |                |               |
|        |            |                |              |               |                |               |
|        |            |                |              |               |                |               |
|        |            |                |              |               |                |               |
|        |            |                |              |               | Ì              |               |

|              | Temp     | Amount | Amount   | Amount  | Latent H | Total H   |
|--------------|----------|--------|----------|---------|----------|-----------|
|              | οС       | 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   |
|              |          |        |          |         |          |           |
| Heat Losses  |          |        |          |         |          |           |
| TOTAL        |          |        |          |         | 1729.550 | -779.670  |



# 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<br>oC | Amount<br>kmol | Amount<br>kg | Amount<br>Nm3 | Latent H<br>MJ | Total H<br>MJ |
|-------------|------------|----------------|--------------|---------------|----------------|---------------|
| White Metal | 1250.000   | 628.330        |              | 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        |
| 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          |
|             |            |                |              |               |                |               |

|             | Temp<br>oC | Amount<br>kmol | Amount<br>kg | Amount<br>Nm3 | Latent H<br>MJ | Total H<br>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      |
| Off-gas     | 1240.000   | 3246.592       | 113809.764   | 73998.396     | 142194.06      | -44302.49     |
| N2(g)       | 1240.000   | 2564.749       | 71847.338    | 58460.000     | 99703.29       | 99703.29      |
| O2(g)       | 1240.000   | 53.513         | 1712.349     | 1219.622      | 2198.29        | 2198.29       |
| SO2(g)      | 1240.000   | 628.330        | 40250.077    | 14318.775     | 40292.48       | -146204.07    |
| HEAT LOSSES |            |                |              |               |                | 12000.00      |
|             |            |                |              |               |                |               |
| TOTAL       |            |                |              |               | 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 |
|             |       |       | O2          | %     | 2.221596 |

| Concentrate |       | 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  | Al2O3       | 2.00   |
| Total       | 94.88 | Fe2O3       | 5.14   |
|             |       | Total       | 100.00 |



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

INPUT

|             | Temp.<br>oC | Amount<br>kmol | Amount<br>kg | Amount<br>Nm3 | Latent H<br>mJ | Latent H<br>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      |
| Al2O3       | 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       |
| Al2O3       | 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         |

|               | Temp.    | Amount  | Amount    | Amount    | Latent H  | Latent H   |
|---------------|----------|---------|-----------|-----------|-----------|------------|
|               | οС       | kmol    | kg        | Nm3       | mJ        | MJ         |
| Copper Matte  | 1220.000 | 81.547  | 11958.618 |           | 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  |
| Al2O3         | 1240.000 | 12.161  | 1240.000  | 0.313     | 1750.20   | -18623.61  |
|               |          |         |           |           |           |            |
|               |          |         |           |           |           |            |
| Off-gas       | 1240.000 |         |           | 31586.233 |           | -59804.95  |
| N2(g)         | 1240.000 | 955.529 |           | 21780.000 | 37145.70  | 37145.70   |
| O2(g)         | 1240.000 | 30.789  | 985.213   | 701.718   | 1264.80   | 1264.80    |
| SO2(g)        | 1240.000 | 346.060 |           | 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         |          |         |           |           | 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 |
|             |       |       | CO2         | %     | 4.670226 |
|             |       |       | O2          | %     | 1.846639 |

| Concentrate |       | 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  | Al2O3       | 2.00   |
| Total       | 94.88 | Fe2O3       | 5.14   |
|             |       | Total       | 100.00 |



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

INPUT

| INPUT       |        |         |           |           |          |            |
|-------------|--------|---------|-----------|-----------|----------|------------|
|             | Temp.  | Amount  | Amount    | Amount    | Latent H | Latent H   |
|             | οС     | 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  |
| Al2O3       | 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   |
| Al2O3       | 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     |

|               | Temp.    | Amount   | Amount    | Amount    | Latent H | Latent H   |
|---------------|----------|----------|-----------|-----------|----------|------------|
|               | οС       | 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     |          | -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  |
| Al2O3         | 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   |



### 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 |



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

#### **INPUT**

| INPUT              | Temp. | Amount | Amount | Amount | Latent H | Latent H |
|--------------------|-------|--------|--------|--------|----------|----------|
|                    | οС    | kmol   | kg     | Nm3    | mJ       | MJ       |
| Coal               | 35    | 39     | 648    | 0      | 22       | -1063    |
| С                  | 35    | 35     | 415    | 0      | 3        | 3        |
| C3H8(a)            | 35    | 4      | 181    | 0      | 19       | -506     |
| FeS2               | 35    | 0      | 19     | 0      | 0        | -28      |
| Al2O3              | 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       |
| O2(g)              | 40    | 23     | 734    | 523    | 10       | 10       |
| N2(g)              | 40    | 1      | 34     | 28     | 1        | 1        |
| 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  |
| Al2O3              | 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        |
| Al2O3              | 30    | 0      | 0      | 0      | 0        | 0        |



### 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   |
| Al2O3         | 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     |
|               |       |        |        |        |          |          |
|               |       |        |        |        | 2.2      | <u>.</u> |
| HEAT LOSSES   |       |        |        |        | 2600     | 2600     |
| TOTAL         |       |        |        |        | 10100 55 | 70.00    |
| TOTAL         |       |        |        |        | 18123.38 | 78.86    |



# HSC - Balances de masa y energía en Horno de Decantación

|    | A                              | 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    |



### HSC - Balances de masa y energía en Horno de Decantación

#### **INPUT**

|                       | Temp.    | Amount | Amount | Amount | Latent H | Latent H |
|-----------------------|----------|--------|--------|--------|----------|----------|
|                       | оС       | kmol   | kg     | Nm3    | mJ       | MJ       |
| Coal                  | 35       | 0      | 0      |        | 0        | (        |
| С                     | 35       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| C3H8(a)               | 35       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| FeS2                  | 35       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| Al2O3                 | 35       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
|                       |          |        |        |        | T        |          |
| Air                   | 40       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| O2(g)                 | 40       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| N2(g)                 | 40       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| (9)                   |          |        |        |        | T        |          |
| Oxygen                | 40       | 39     | 1256   | 900    | 17       | 17       |
| O2(g)                 | 40       | 38     | 1200   | 855    | 16       | 16       |
| N2(g)                 | 40       | 2      | 55     | 45     | 1        | 1        |
| (3)                   |          |        |        |        |          |          |
| Nitrogen              | 40       | 0      | 0      | 0      | 0        | C        |
| O2(g)                 | 40       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| N2(g)                 | 40       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| (9)                   |          |        |        |        | T        |          |
| Slag                  | 1220     | 2031   | 300000 | 71     | 381067   | -1802912 |
| *2FeO*SiO2(I)         | 1220     | 833    | 169740 | 39     | 239473   | -975153  |
| Fe3O4                 | 1220     | 207    | 48000  | 9      | 51023    | -180828  |
| SiO2                  | 1220     | 375    | 22530  |        | 30985    | -310562  |
| Al2O3                 | 1220     | 121    | 12330  | 3      | 17083    | -185504  |
| CaO                   | 1220     | 267    | 15000  |        | 16656    | -153216  |
| Cu2S                  | 1220     | 138    | 21990  | 4      | 16611    | 5395     |
|                       |          |        |        |        |          |          |
| Cu2O                  | 1220     | 46     | 6600   | 1      | 4391     | -3482    |
| FeS                   | 1220     | 43     | 3810   | 1      | 4845     | 439      |
| Ata Caranana I Barana | 1220     | 0      | 0      | 0      | Λ        | (        |
| Air Gurrgun+Burner    | 40<br>40 | 0<br>0 | 0      | 0      | 0        | (        |
| O2(g)                 | 40       | 0      |        |        |          |          |
| N2(g)                 | 40       | U      | 0      | 0      | 0        | (        |
| Petroleo              | 40       | 42     | 960    | 0      | 103      | -1730    |
| C                     | 40       | <br>27 |        |        | 4        | 1700     |
| C3H8(a)               | 40       | 14     | 634    | 0      | 100      | -1733    |
| ουι 10(a)             | 40       | 14     | 034    |        | 100      | -1730    |
| Coque                 | 30       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| C                     | 30       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |
| C3H8(a)               | 30       | 0      | 0      | 0      | 0        | Ċ        |
| Al2O3                 | 30       | 0      | 0      | 0      | 0        | (        |



# 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  |
| Al2O3         | 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

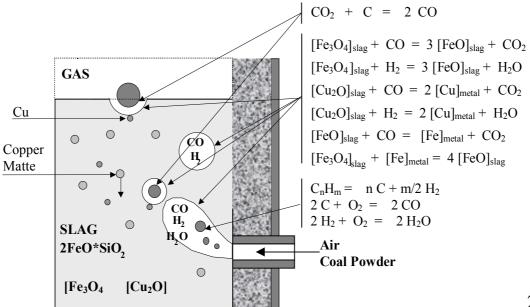
El modelo matemático es un conjunto ligado de ecuaciones de entrada y salida de parámetros de proceso:

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

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



201



# 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  $\mathbf{m}$ .

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

$$Fe_3O_4 = Fe_3O_4^o e^{-k_C \frac{(A_c p_{CO}^c + A_b p_{CO}^b)}{V_S}t}$$

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

$$Cu_0 = c_1 Fe_3O_4$$

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

$$A_b = 108 \frac{F_C h \eta_s}{\rho_C (\rho_s - \rho_C) g d_b}$$

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



#### 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

#### **BALANCES**

#### **MASAY CALOR**

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

#### **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(%Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

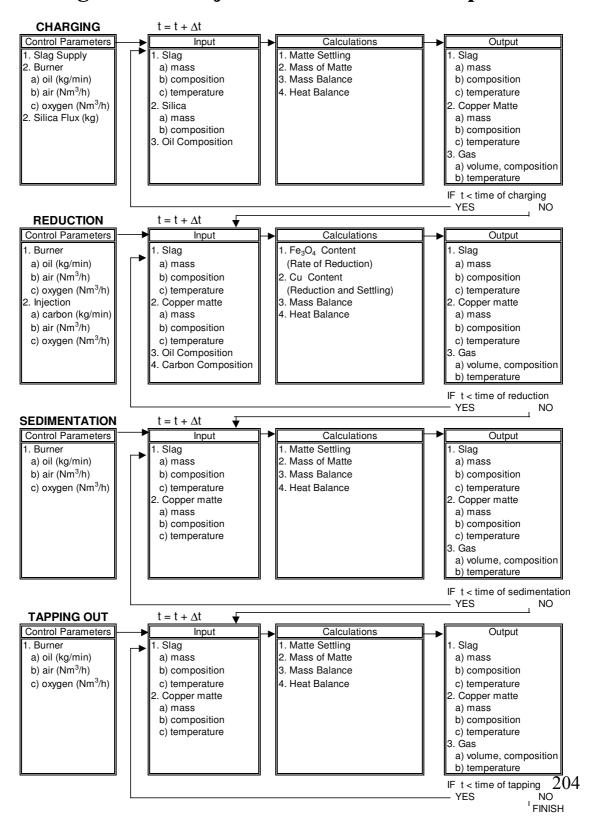
### BALANCE DE CALOR (BALANCE ENTALPIA)

#### 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

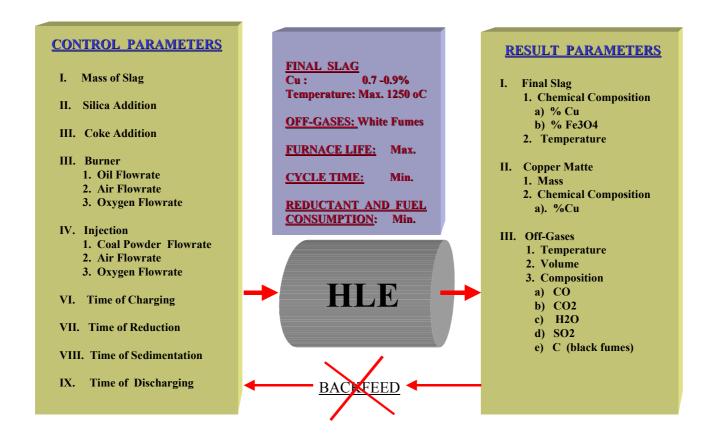


### Diagrama de Flujo del Cálculo en un computador





### Programa de Control computacional en HLE





### Programa de Control computacional en HLE

