

FUNDAMENTOS DE METALURGIA EXTRACTIVA

*MI4100-Pirometalurgia
Prof. Gabriel Riveros
16 de Agosto de 2010
Secado / Tostación*

Secado de concentrado

- 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.

Secado de concentrado

- 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, y la presión a la cual se encuentra sometida.
- El diagrama de fases mono constituyente indica la dependencia, que para estados de equilibrio viene dada por la ecuación de Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{dp}{dT} \right)_{l-v} = \frac{\Delta H_{vap}}{T \Delta V_{vap}}$$

- donde, P , T , son la presión y temperatura, a la que se encuentra sometida la fase condensada y ΔH y ΔV los calores y volúmenes de vaporización 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.

Secado de concentrado

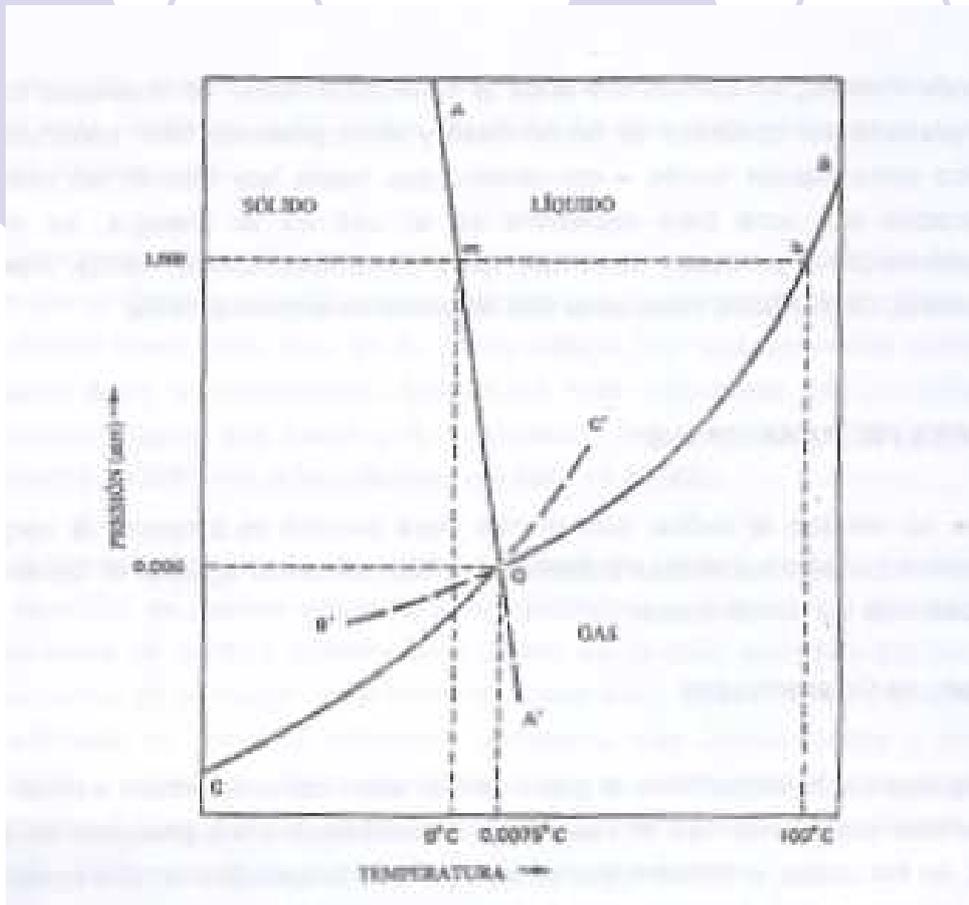
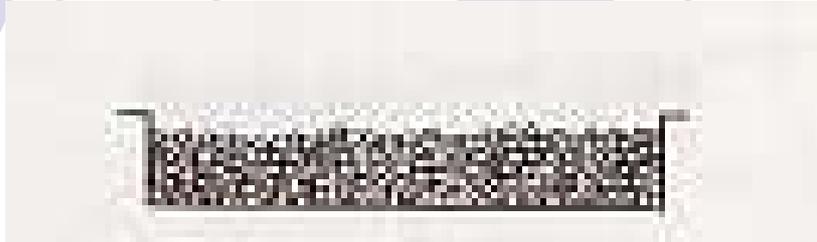


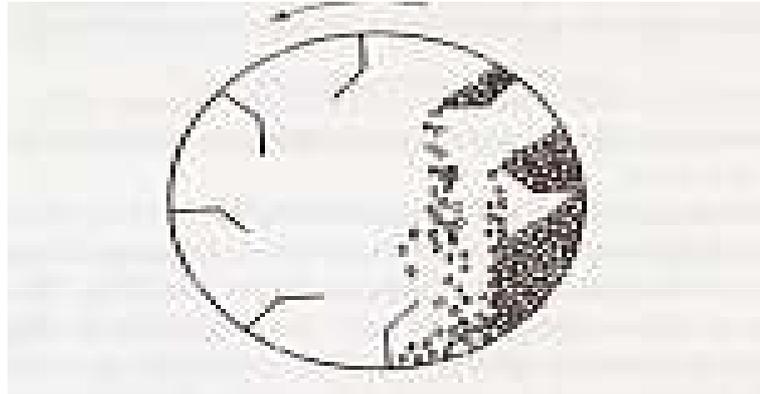
Diagrama de fases mono constituyente (H₂)

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

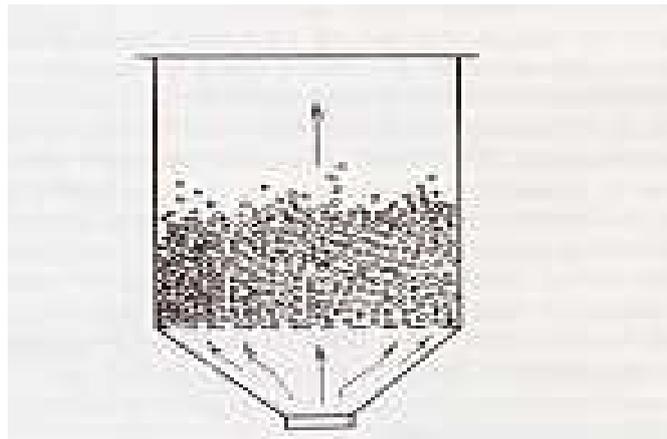
Secado de concentrado



Secador de bandeja



Secador rotatorio



Secador de lecho fluidizado

Secado de concentrado

Selección de un secador. Este depende de:

1. **Propiedades del concentrado**

- *Características físicas en húmedo y en seco*
- *Toxicidad, Inflamabilidad*
- *Tamaño de partícula*
- *Abrasividad*

2. **Características de desecación del material**

- *Tipo de humedad*
- *Contenido inicial y final de humedad*
- *Temperatura permisible de secado*
- *Tiempo probable de secado*

3. **Circulación del material que entra y sale del secador**

- *Cantidad a tratar por hora*
- *Tipos de operación, continua ó discontinua*
- *Procesos anteriores y posteriores*

4. **Cualidades del producto**

- *Contaminación*
- *Temperatura del concentrado*
- *Densidad*

5. **Recuperación de concentrado**

6. **Características físicas**

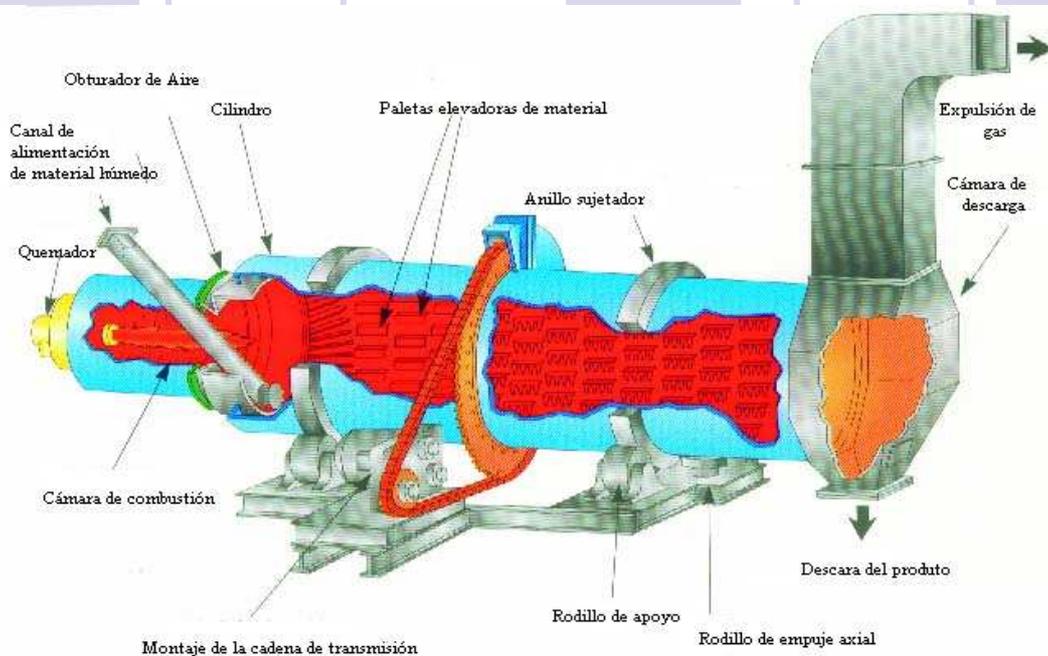
- *Espacio, combustible disponible,*
- *Condiciones ambientales*

Secado de concentrado

- **Secadores Rotatorios**
- *Son estructuras cilíndricas ligeramente inclinadas y sostenidas por dos anillos de rodadura*
- *Son para producción de alto tonelaje por su capacidad de manejar productos de considerable variación en tamaño y composición.*
- *Tienen por lo general una razón L/D (longitud/diámetro) entre 4 y 10.*
- *El volumen de llenado oscila entre 10 y 15 %.*

- **Tipos de Secadores Rotatorios**
- **Calor Directo:**
- *Son aplicables a materiales en formas granulares, que no son sensibles al calor y no son afectados por el contacto directo con gases de combustión.*
- *Los materiales pueden ser secados en paralelo o contra la corriente del gas caliente.*
- *La transferencia de calor es principalmente por convección*

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 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:

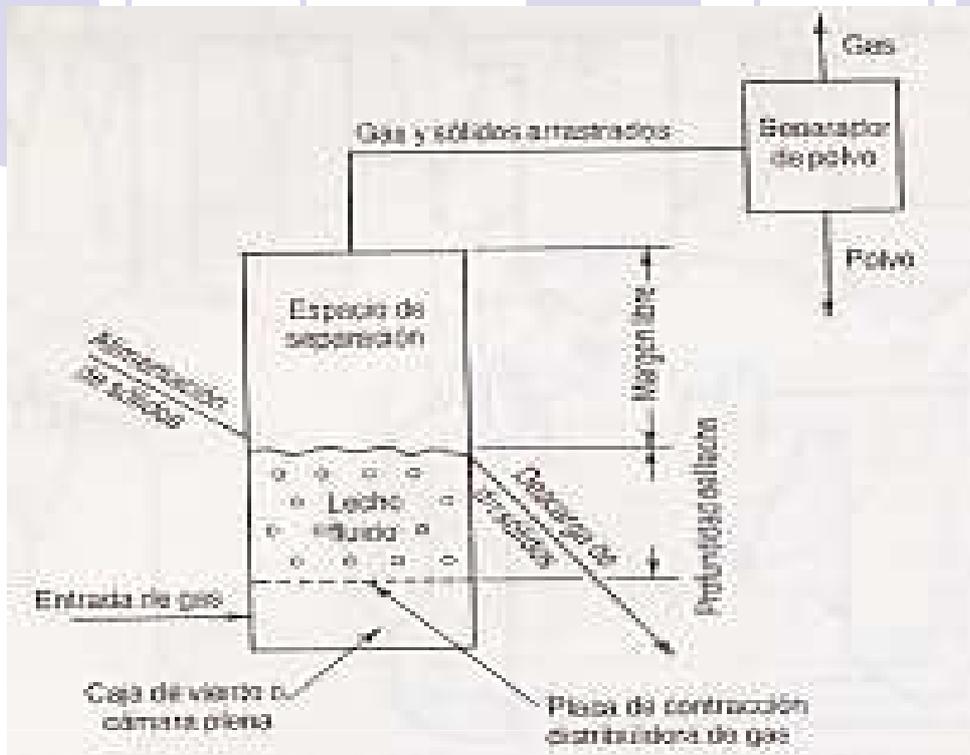
$$N_{Re} = \sqrt{(33,7)^2 + 0,0048N_{Ga}} - 33,7$$

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

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

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

Secado de concentrado



Secador de lecho fluidizado

- *El área de la sección transversal se determina mediante el flujo volumétrico de gas y la velocidad requerida para efectuar la fluidización.*

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

Secado de concentrado - Comparación

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

Pretratamiento del concentrado - Tostación

- 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 con el objetivo de lixiviar los concentrados.
- La tostación consiste en la oxidación parcial de los sulfuros del concentrado y en la eliminación parcial del azufre de éste como SO_2 y ocurre según reacciones sólido gaseosas, a temperaturas del orden de 500 a 800 °C.
- La tostación de sulfuros en presencia de O_2 y SO_2 puede ser representada por:
$$2 \text{MS}(\text{s}) + 3 \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{MO} (\text{s}) + 2 \text{SO}_2 (\text{g})$$
$$2 \text{MO} (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) = \text{MO}^* \text{MSO}_4 (\text{s})$$
$$\text{MO}^* \text{MSO}_4 (\text{s}) + \text{SO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) = 2 \text{MSO}_4 (\text{s})$$

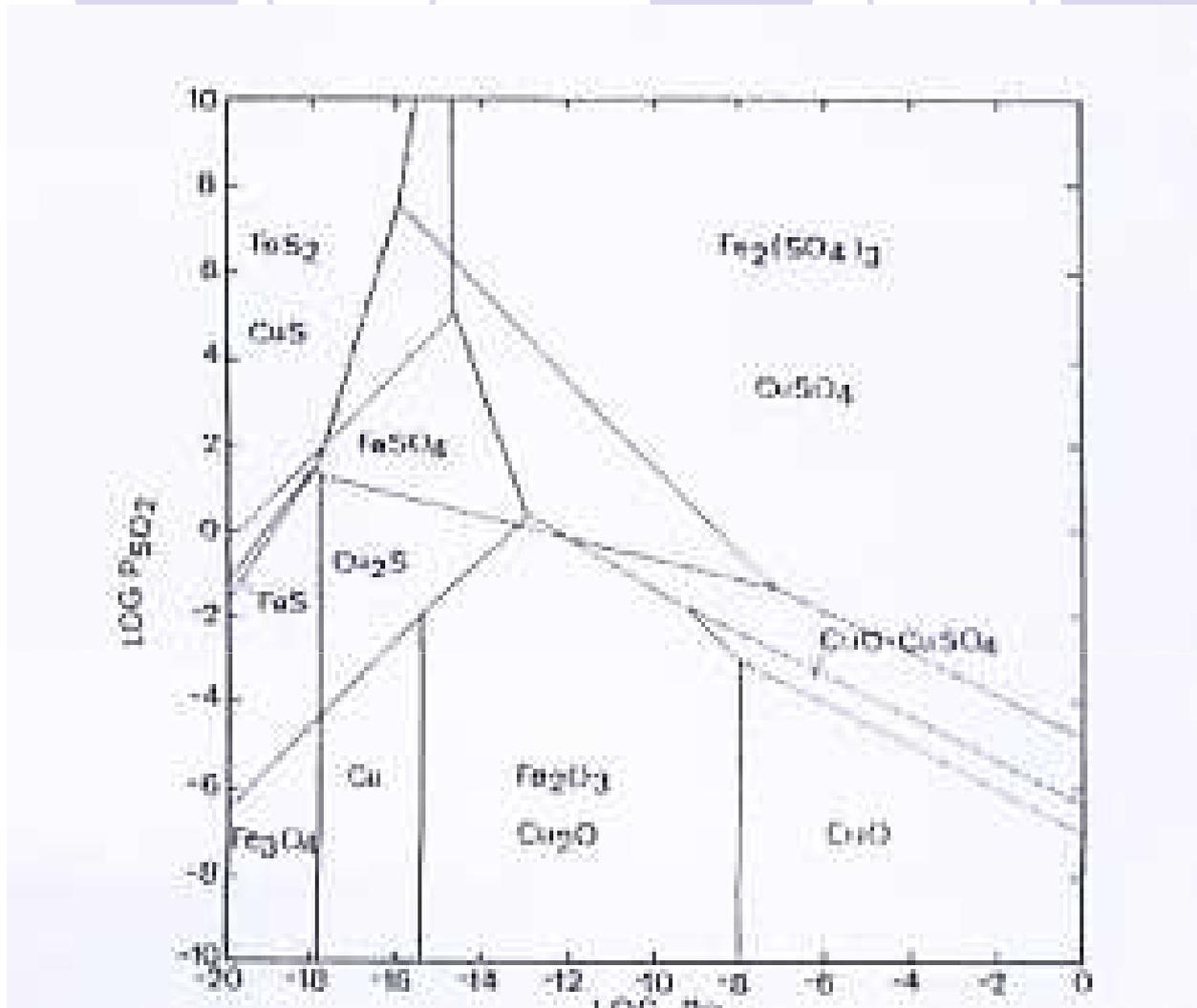
Pretratamiento del concentrado - Tostación

- *Un análisis de varianza permite, para el caso en que haya una sola fase sólida en equilibrio con la fase gaseosa, fijar el estado de tostación con tres parámetros. Por lo accesible e importancia se eligen la presión parcial de oxígeno, p_{O_2} , la presión parcial de anhídrido sulfuroso, p_{SO_2} , y la temperatura T , como variables.*
- *Sí se fija la temperatura, la estabilidad de las fases queda representada por p_{O_2} y p_{SO_2} a la salida del reactor. Así se pueden utilizar los diagramas de Kellog derivados de los datos de energía libre de las reacciones y denominados diagramas de predominancia.*
- *En las Figuras siguientes se muestran los diagramas de predominancia para los ternarios Cu-S-O y Fe-S-O a 500 y 600 °C.*

Tostación Sistema Cu – Fe – S – O₂

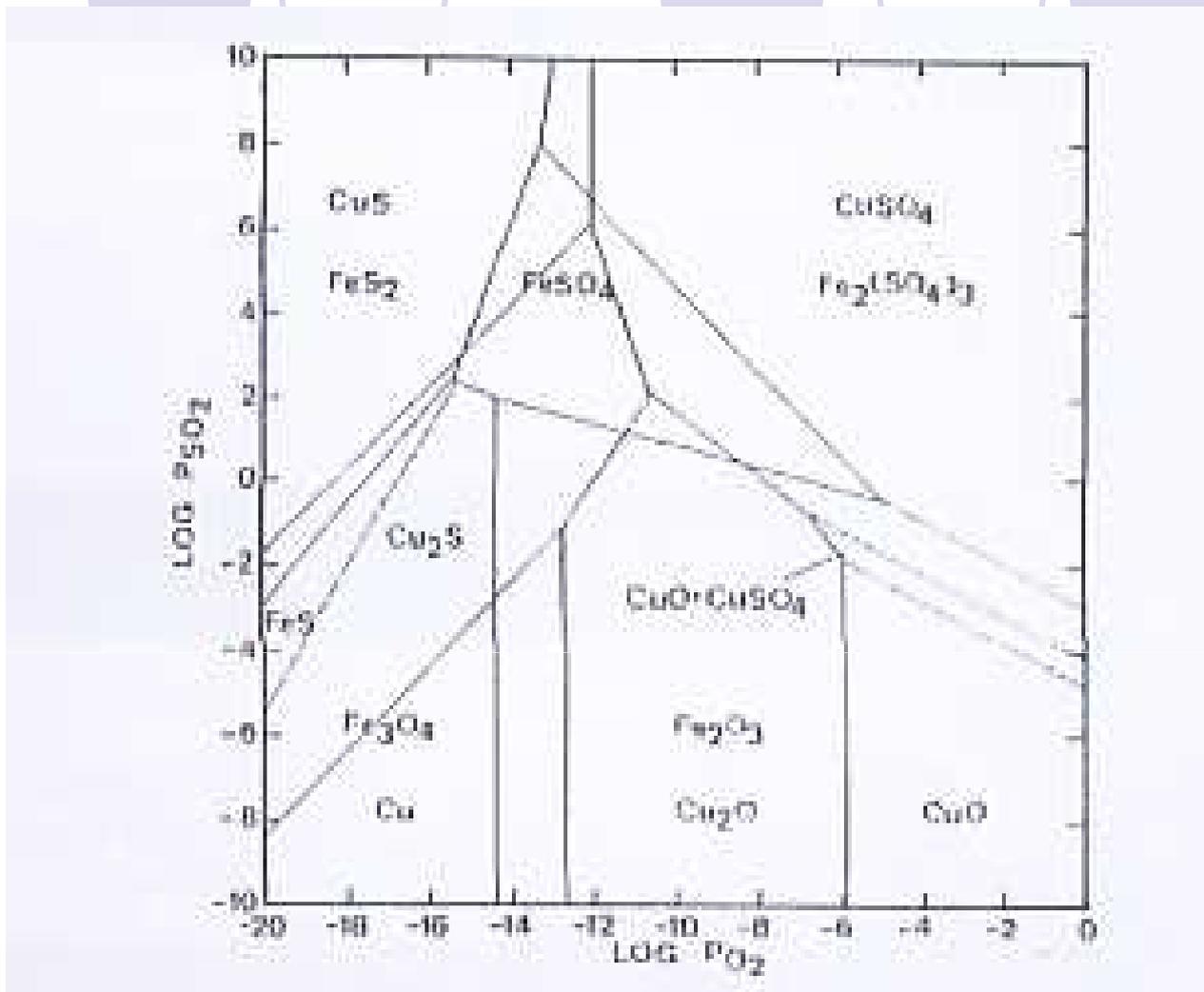
<i>Equilibrio</i>	<i>ΔG° (cal)</i>	<i>Rango (°C)</i>
$2Cu (s) + \frac{1}{2} O_2 = Cu_2O (s)$	$-40.250 + 17,03 T$	25 - 1083
$Cu (s) + \frac{1}{2} O_2 = CuO (s)$	$-36.390 + 20,40 T$	25 - 1083
$2Cu (s) + \frac{1}{2} S_2 = Cu_2S (s)$	$-31.500 + 7,36 T$	435 - 1139
$Cu (s) + \frac{1}{2} S_2 = CuS (s)$	$-27.630 + 18,18 T$	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
$2 CuO (s) + SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = CuO * CuSO_4(s)$	$-70.890 + 59,80 T$	500 - 900
$3 Fe (s) + 2 O_2(g) = Fe_3O_4(s)$	$-263.430 + 73,46 T$	25 - 1597
$2 Fe (s) + \frac{3}{2} O_2(g) = Fe_2O_3(s)$	$-194.580 + 50,91 T$	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
$Fe_2O_3(s) + 3 SO_2(g) + \frac{3}{2} O_2(g) = Fe_2(SO_4)_3(s)$	$-184.590 + 173,01 T$	400 - 800
$Fe_2SO_4(s) + 2 SO_2(g) + 2 O_2(g) = Fe_2(SO_4)_3(s)$	$-94.500 + 84,04 T$	430 - 630
$\frac{1}{2} Fe_2O_3(s) + SO_2(g) + \frac{1}{4} O_2(g) = FeSO_4(s)$	$-48.630 + 48,36 T$	500 - 630
$\frac{1}{2} S_2 + O_2(g) = SO_2(g)$	$-86.440 + 17,37 T$	445 - 2000

Tostación Diagramas predominancia



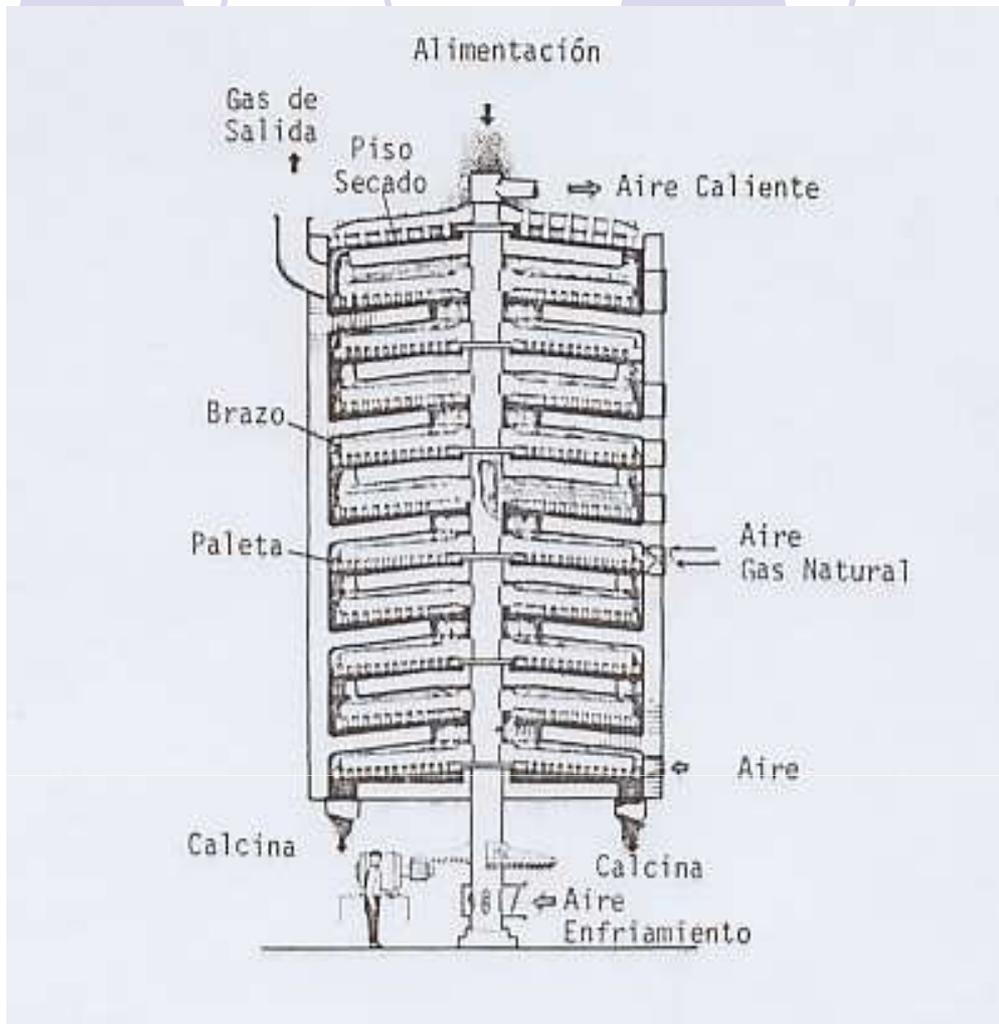
*Área de predominancia del sistema Cu-Fe-S-O
a 500 °C*

Tostación Diagramas predominancia



Área de predominancia del sistema Cu-Fe-S-O
a 600 °C

Tostadores industrial de pisos



Corte esquemático tostador pisos Nichols-Herreshoff

Operación depende de:

Tamaño de partículas

Altura del lecho

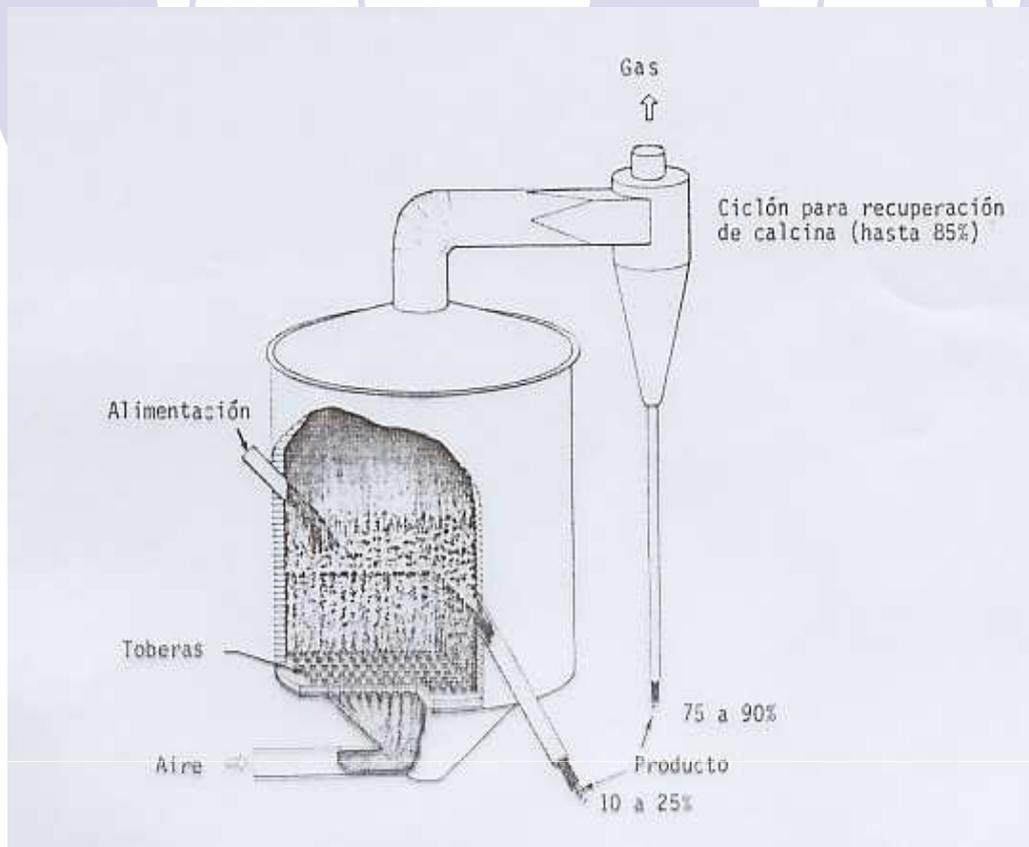
Número de pisos

Número y diseño de los orificios de traspaso

Tipo de concentrado e impurezas

Capacidad de carga en 24 h 0,5 a 1,0 t/m²

Tostadores industrial lecho fluidizado



Corte esquemático tostador lecho fluidizado

La operación depende:

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

Tostación 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

<i>Elemento</i>	<i>Concentrado Chuquicamata</i>	<i>Concentrado Andina</i>
<i>Mo</i>	55	57
<i>S</i>	34,9	36,5
<i>Cu</i>	1,92	0,22
<i>As</i>	0,085	0,041
<i>Cl</i>	0,048	0,053
<i>F</i>	0,0001	0,0001
<i>P</i>	0,081	0,078
<i>Pb</i>	0,033	0,005
<i>C</i>	0,2	1
<i>Total</i>	92,1	93,9

Tostación Molibdenita

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

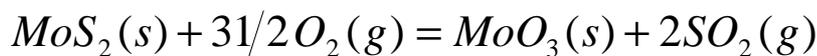
Tabla II. Composición típica MoO_3

<i>Elemento</i>	<i>MoO_3 grado técnico</i>
<i>Mo</i>	<i>55-60</i>
<i>S</i>	<i>0,15 (máx)</i>
<i>Cu</i>	<i>0,04 - 0,1 (máx)</i>
<i>Pb</i>	<i>0,03 – 0,010 (máx)</i>
<i>Fe</i>	<i>0,2 – 0,8</i>
<i>Sn</i>	<i>0,02 – 0,04</i>
<i>Bi</i>	<i>0,1 – 0,16</i>
<i>Ca</i>	<i>0,1 – 0,15</i>
<i>Mg</i>	<i>0,03 – 0,04</i>
<i>SiO₂</i>	<i>2 - 5</i>
<i>Al₂O₃</i>	<i>0,5</i>

Tostación Molibdenita

- *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:*

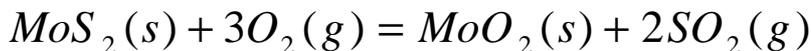
- *Reacción global de oxidación (1):*



$$\Delta H_{298K}^0 = -1062,1 \text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta G_{298K}^0 = -1000,5 \text{kJ} / \text{mol}$$

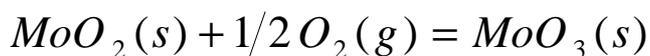
- *Reacción de formación de MoO_2 (2) como producto intermedio:*



$$\Delta H_{298K}^0 = -906,8 \text{kJ} / \text{mol}$$

$$\Delta G_{298K}^0 = -866,5 \text{kJ} / \text{mol}$$

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



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

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

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

Tostación Molibdenita

- 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 $\frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$

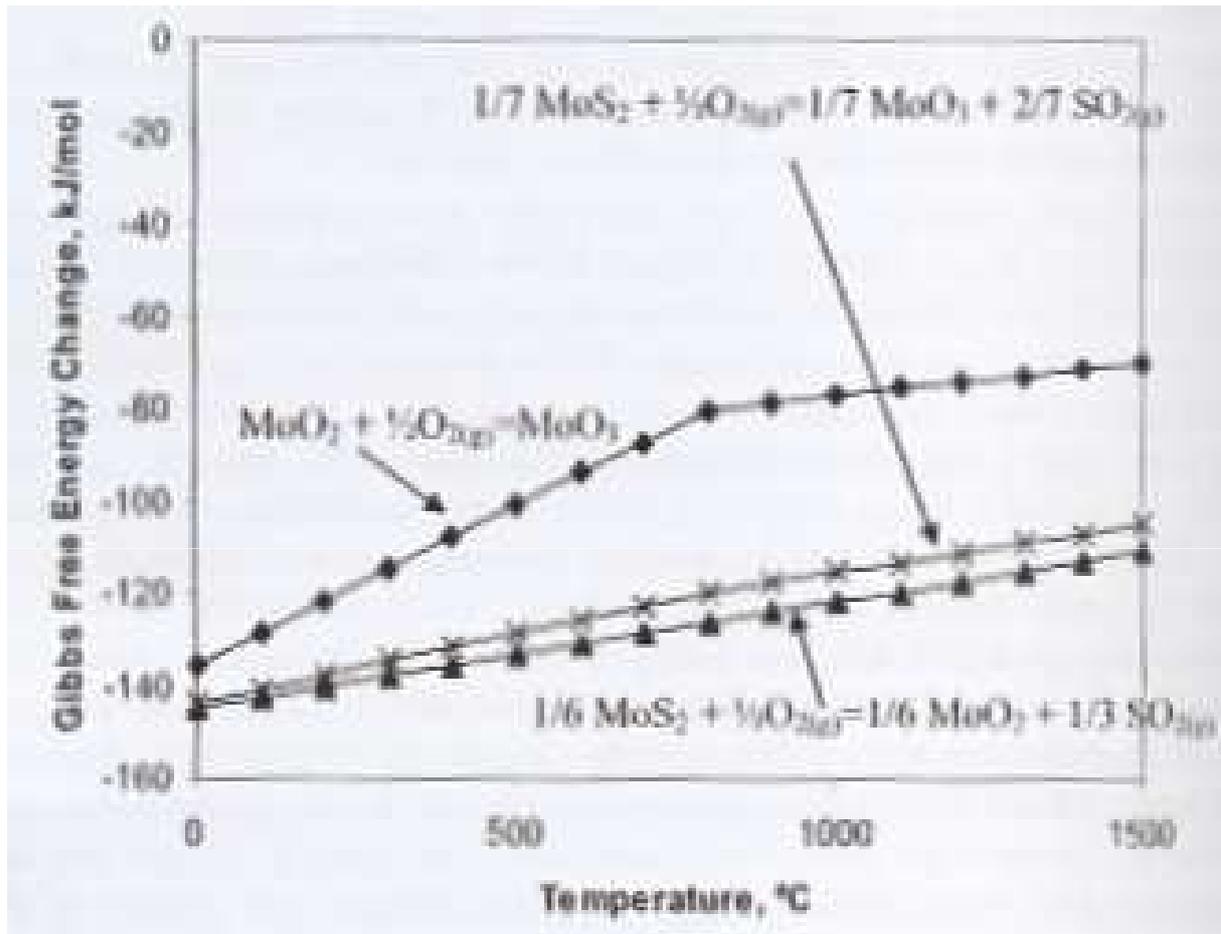


Figura 1. Diagrama de energía libre de Gibbs de las reacciones (1), (2) y (3) en función de la temperatura

- 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.

Tostación Molibdenita

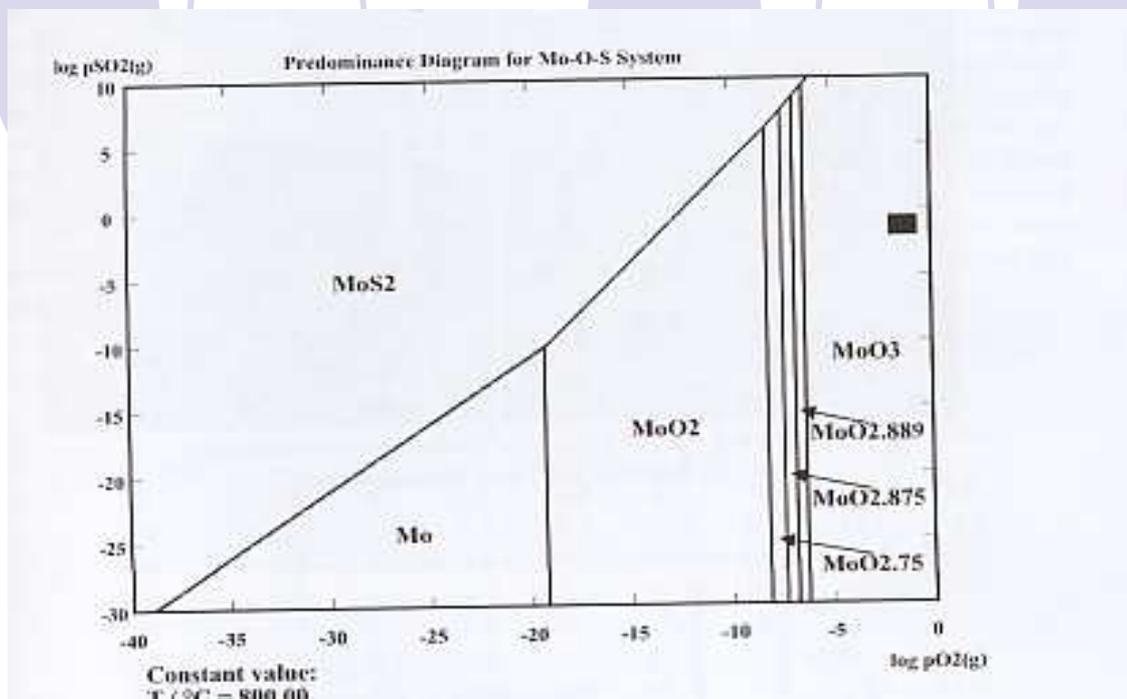


Figura 2. Diagrama de estabilidad a 800 °C para el sistema Mo-S-O. La caja negra indica el rango de presión parcial de O₂(g) y SO₂(g) entre 0.01 a 0.21 atm.

- 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.



- Durante la tostación también se podrían generar otros molibdatos como CaMoO₄, PbMoO₄, ZnMoO₄, CuMoO₄, FeO*MoO₃ y FeO*MoO₂

Tostación Molibdenita

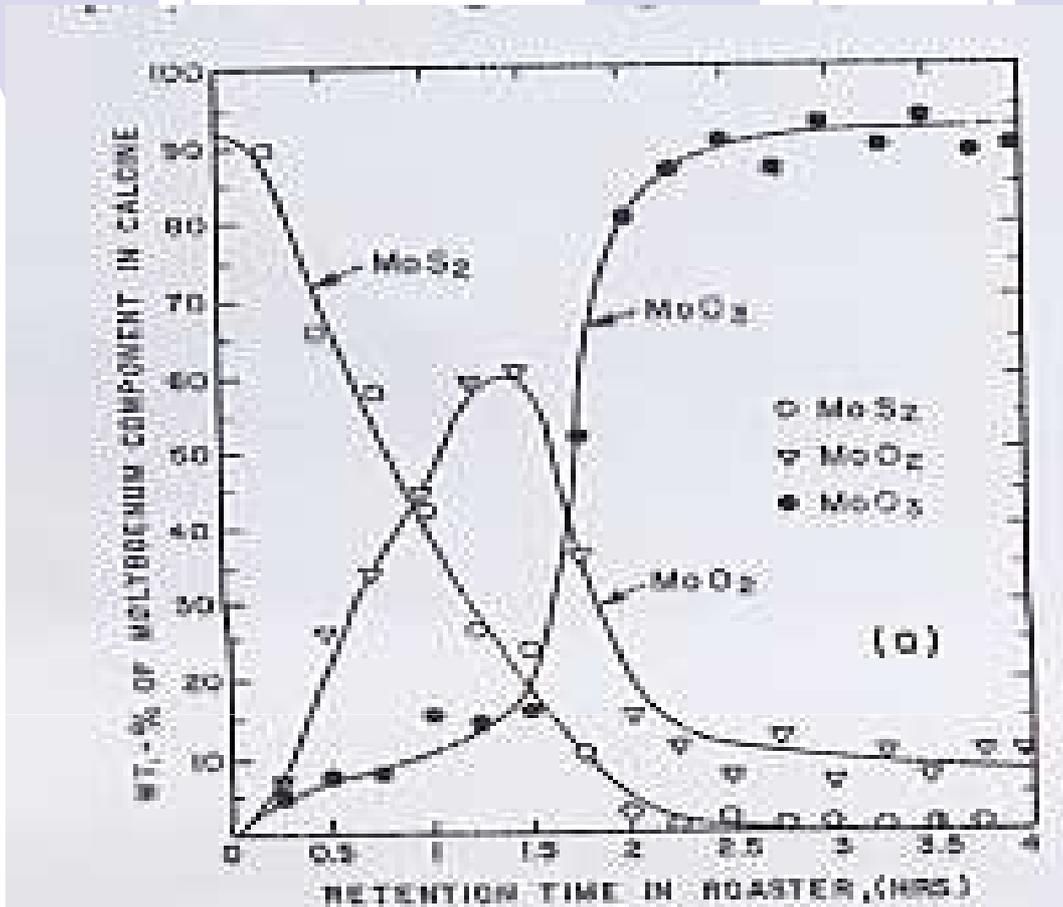


Figura 3. Perfiles de concentración de MoS_2 , MoO_2 y MoO_3 en función del tiempo de retención en un tostador.

Tostación Molibdenita

- *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 está 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.*

Tostación Molibdenita

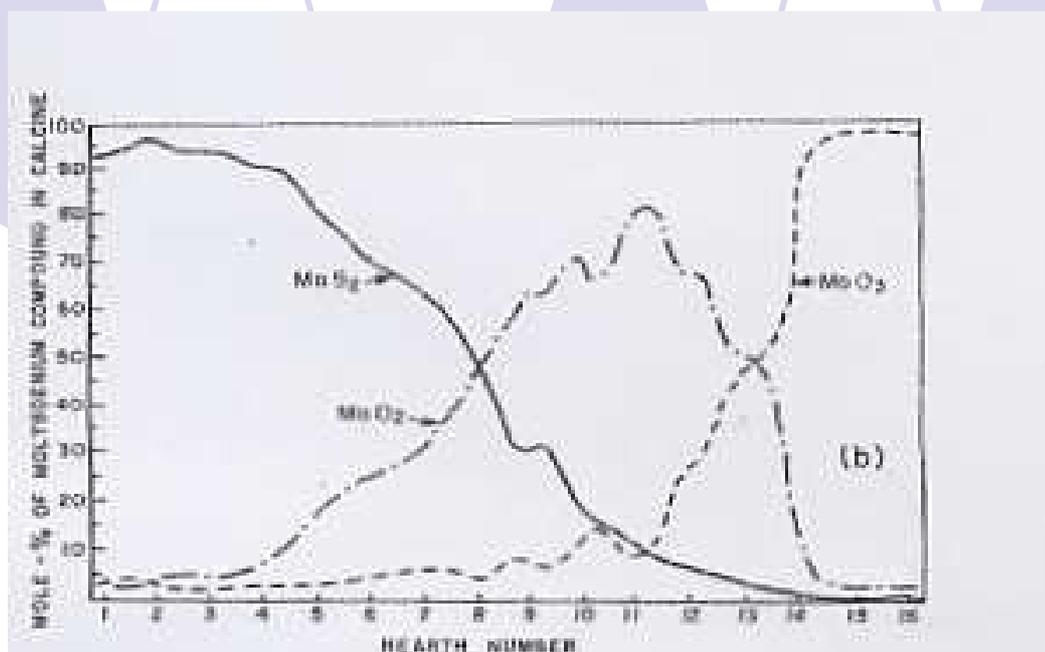


Figura 4. Perfiles de concentración de MoS_2 , MoO_2 y MoO_3 en función del número de pisos

- 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 $550\text{ }^\circ\text{C}$.
- En el horno se pueden establecer 4 zonas:
 - I zona. Pre calentamiento 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 desaparecer y el MoO_2 oxida rápidamente a MoO_3 .
 - IV zona. Usa para ajustar el contenido del azufre residual bajo $0,1\%$.

Tostación Molibdenita

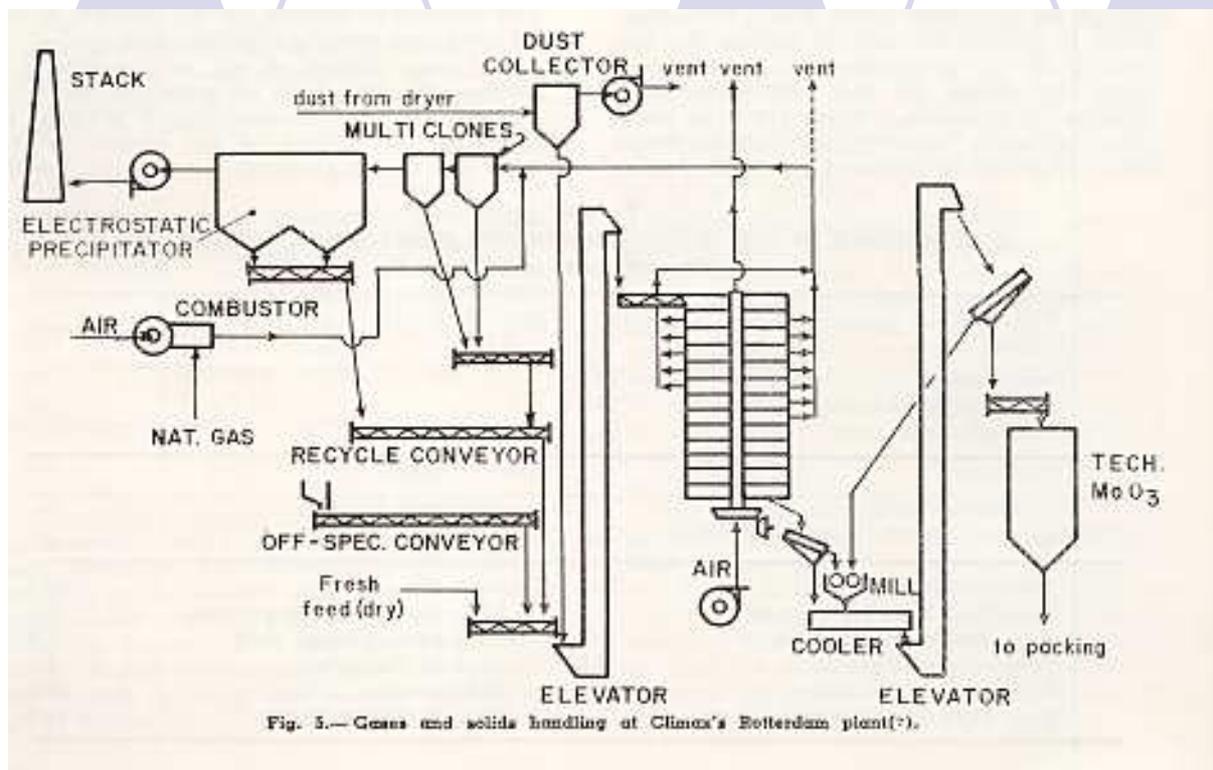
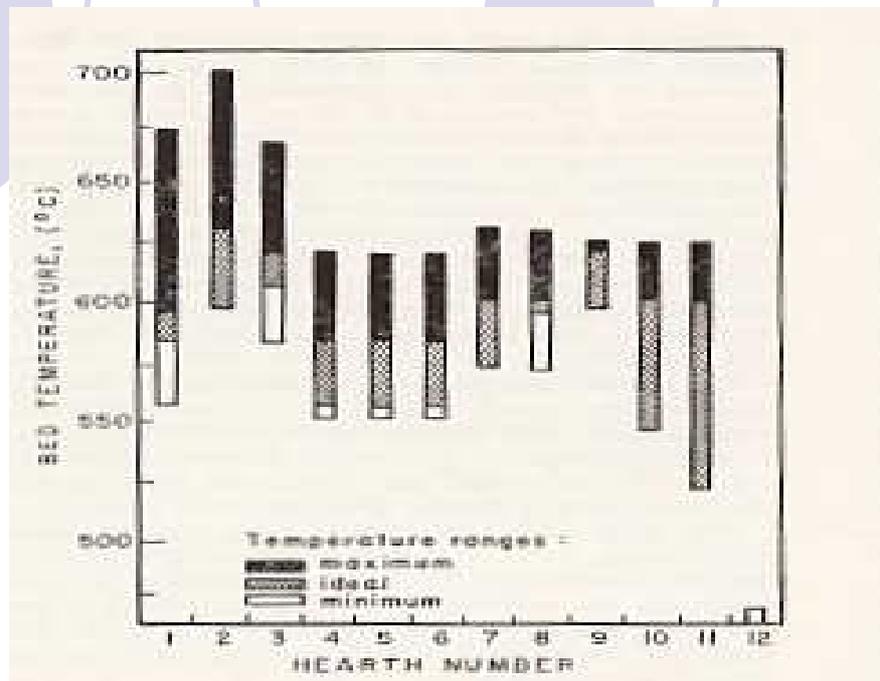


Figura 5. Esquema de una planta de tostación de moly.

- Los hornos de tostación de pisos tienen un número de pisos que oscila entre 12 a 16, con un diámetro entre 6 – 7 m. El árbol central rota 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 e gases en ambos lados.
- El sistema de captura y limpieza de gases tiene ciclones y precipitador electrostático para alcanzar sobre el 95 % de eficiencia en la captura del polvo, que se retorna al tostador.

Tostación 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.*

Tostación Molibdenita

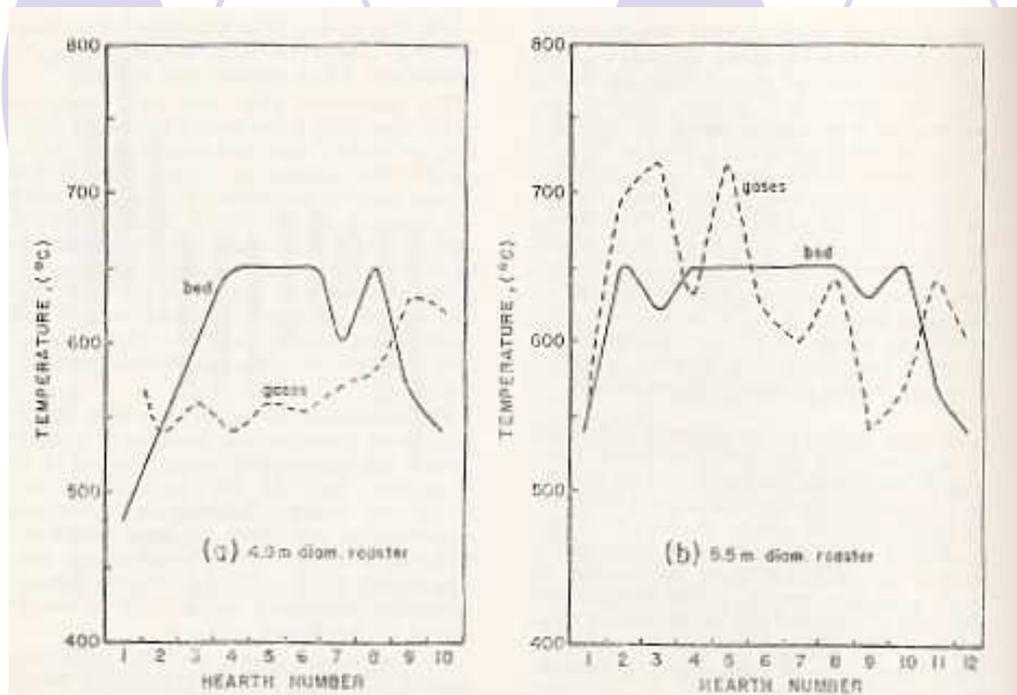


Figura 7. Perfiles de temperatura a través del número de pisos

Tabla III. Balance de Calor tostador Nichols-Herreshoff

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