

FUNDAMENTOS DE METALURGIA EXTRACTIVA

*MI51A-Pirometalurgia
Prof. Gabriel Riveros
03 de Septiembre de 2010
Refinación a fuego de cobre
Moldeo de ánodos de cobre*

Cobre blíster

- El cobre blíster desde convertidores contiene alrededor de 0,05 % de S disuelto y 0,5 % de O disuelto.
- A estos niveles el azufre y el oxígeno se combinarían durante la solidificación a la forma de ampollas de SO_2 (blíster) sobre y dentro del metal prohibiendo el moldeo de ánodos de superficie plana y fuerte.
- En términos estequiométricos la combinación de 0,01 % en peso de S y 0,01 % en peso de O producirán aproximadamente 3 cm^3 de SO_2 por cm^3 de cobre.
- **Objetivo Refinación:**
Generar un producto de calidad química y física bajo estándares establecidos,
 - a) refinería electrolítica, y*
 - b) normas de comercialización.*

Calidad cobre refinado a fuego

Tabla I Especificación química cobre anódico

Normas refinería	Rango contenido (ppm)
O	1200 - 1800
S	12 - 30
As	800 - 1500
As/Sb	= ó > de 2,5

Tabla II Especificación química cobre RAF

Normas ASTM B216 y BS 1038	Rango contenido impurezas (ppm)
O	500 -600
S	25 -30
As	100 – 150
Sb	30 – 50
Ni	400 – 500
Pb	40 - 100

Proceso de refinación a fuego de cobre

- *El proceso de refinación a fuego para producir cobre anódico ó RAF, involucra una serie de etapas y tratamientos para eliminar las impurezas presentes en el cobre blíster y obtener el producto final de calidad química que cumpla con las especificaciones exigidas por el mercado.*
- *Las etapas de proceso propiamente tal son:*
 - *Carguío.*
 - *Escoriado.*
 - *Oxidación*
 - *Reducción*
- *La refinación de cobre es un proceso discontinuo y como tal, se efectúa en hornos de tipo basculante ó estacionario (tipo reverbero) en etapas secuenciales de proceso.*
- *Una opción de refinación continua ha sido la propuesta por la Universidad de Chile – Enami de refinación en lecho empacado*

Proceso de refinación – Horno basculante

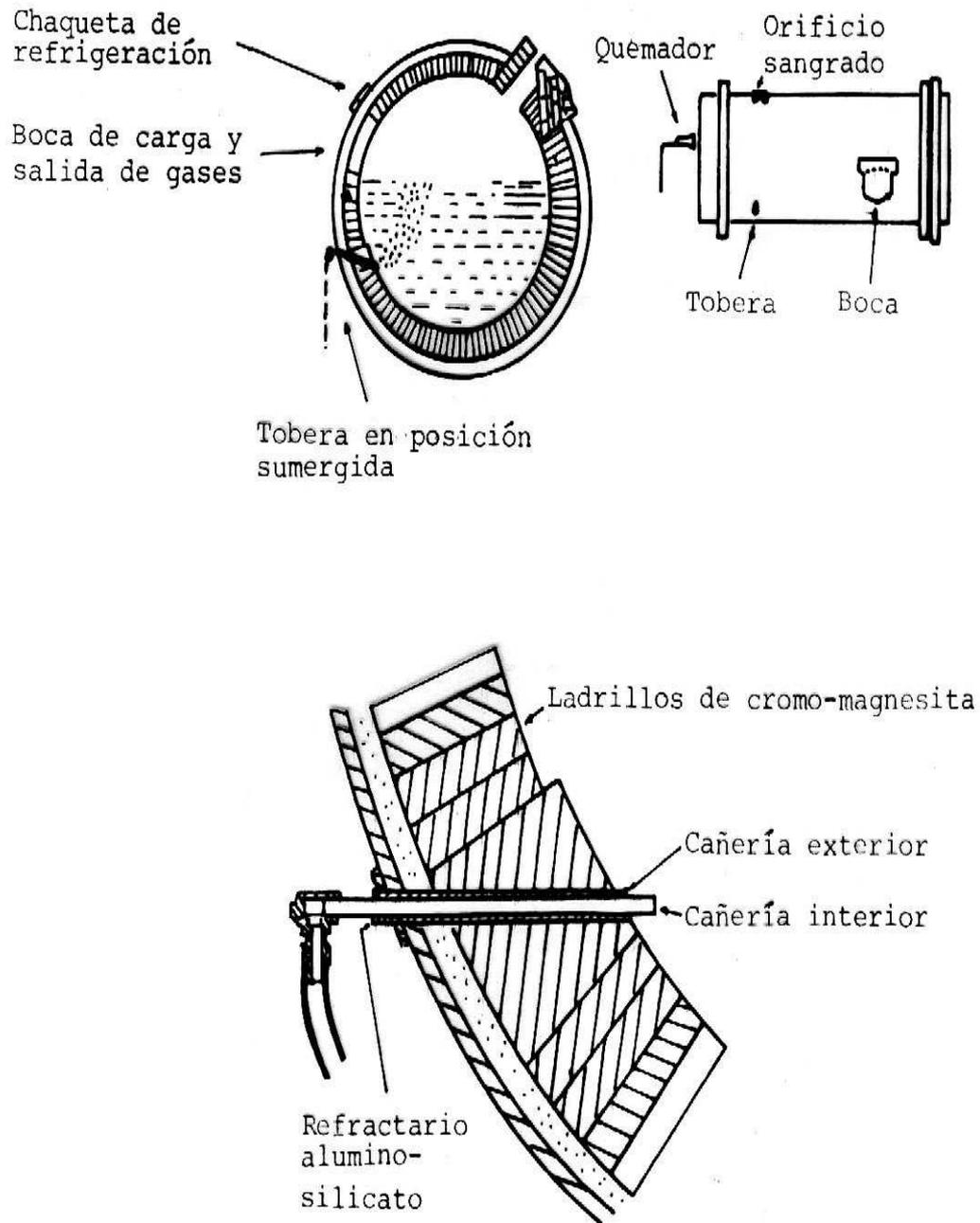


Figura 1. Esquema horno basculante de refinación a fuego

Proceso de refinación – Horno lecho empacado

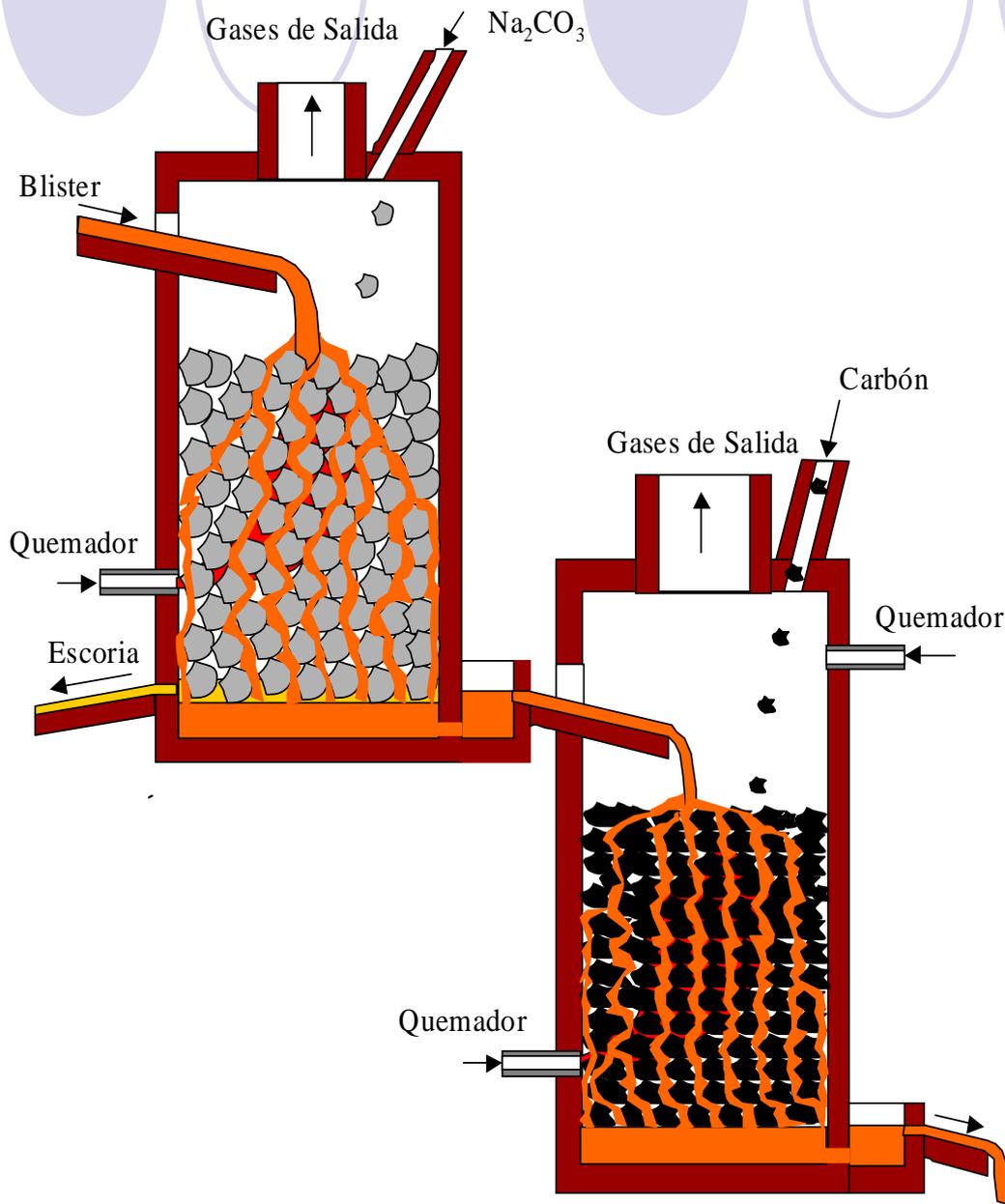


Figura 2. Esquema horno de refinación a fuego continuo en lecho empacado

Oxidación del cobre

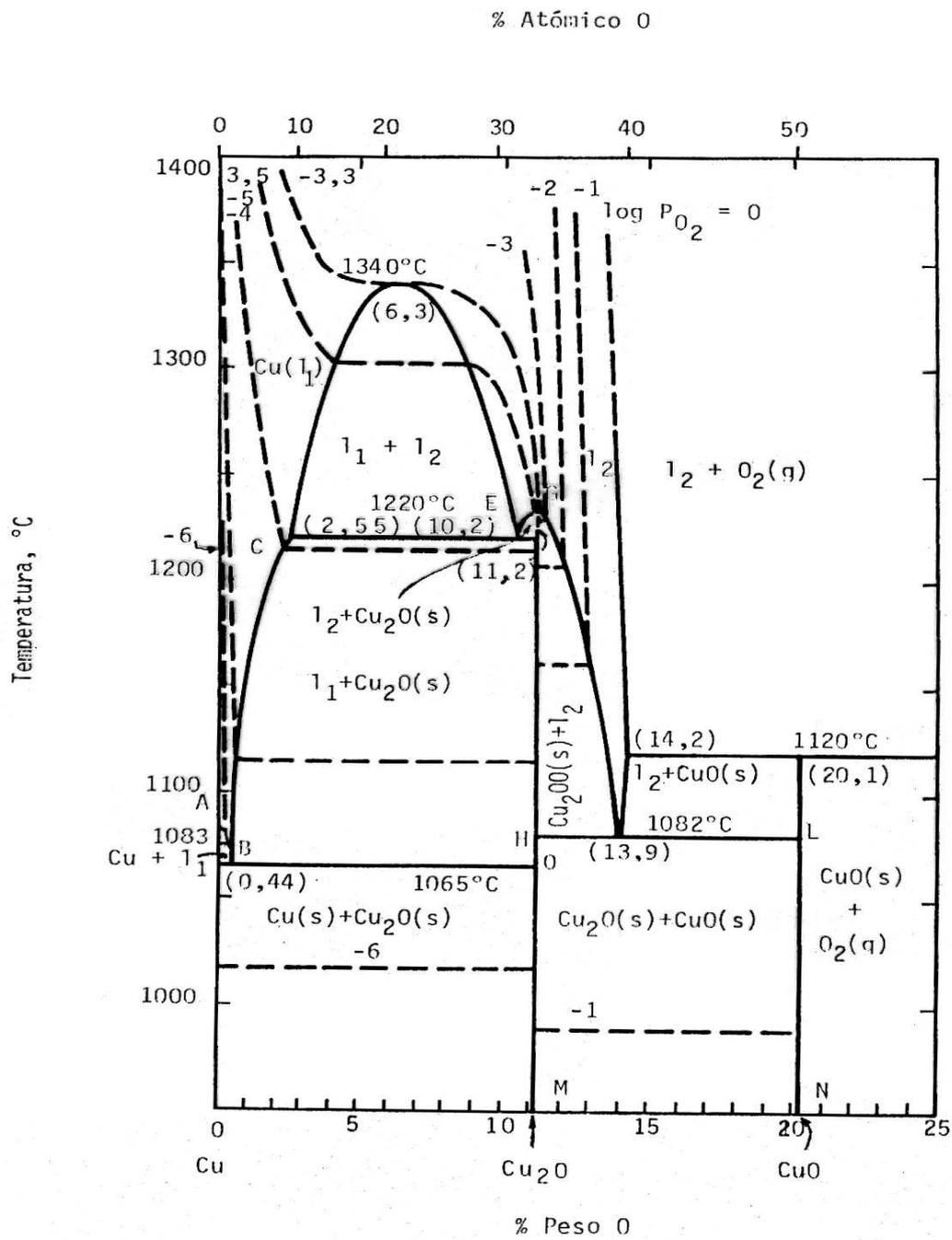
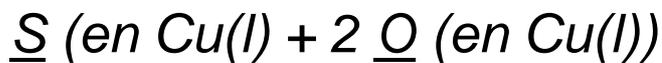
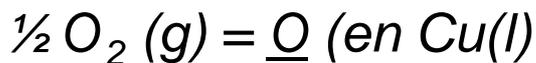


Figura 3. Sistema binario Cu - O

Remoción de azufre del cobre

- La remoción de azufre puede ser descrita por las reacciones:



- Las dos primeras describen la oxidación por absorción de oxígeno desde el aire de soplado al metal, para formar SO_2 ó disolverse en el metal. La tercera describe la relación de equilibrio entre \underline{S} y \underline{O} .

Sistema ternario Cu – S – O

- Este sistema ternario tiene de acuerdo a la regla de las fases ($F = C+2-P$) dos grados de libertad para el equilibrio entre gas y dos fases condensadas. A T constante se puede representar por el diagrama $\log p_{O_2}$ versus $\log p_{S_2}$ por curvas límites entre fases líquidas.

Remoción de azufre del cobre

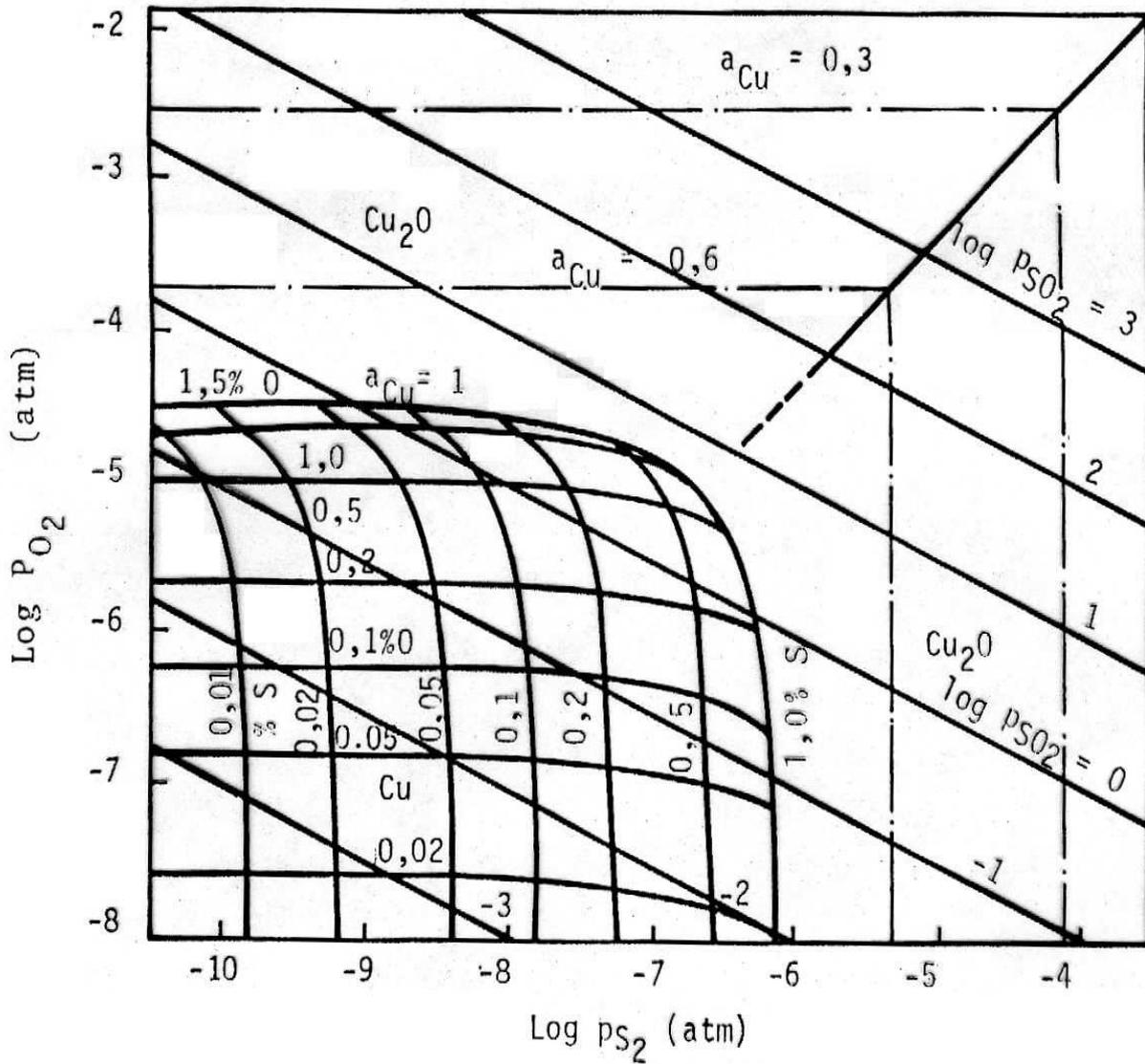
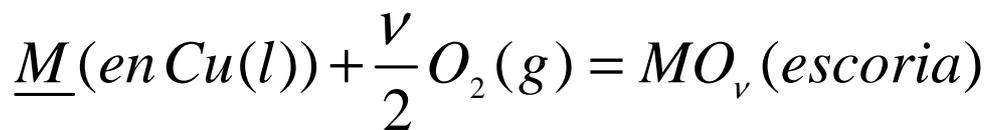


Figura 4. Diagrama de potencial químico para el sistema ternario Cu – S – O a 1200 °C

Remoción de impurezas del cobre por oxidación

- La eliminación de impurezas desde un baño fundido por oxidación a la fase escoria puede ser descrita por la reacción:



$$K = \frac{a_{MO_v}}{a_M * p_{O_2}^{v/2}} = \frac{\gamma_{MO_v} * x_{MO_v}}{\gamma_M^0 * x_M * p_{O_2}^{v/2}}$$

- En la Tabla I se encuentran los valores de K de una serie de elementos y sus respectivos γ_M^0 a 1200 °C, divididos en tres grupos.
- El primer grupo de bajo K no se oxida, el tercer grupo de alto K pasa directamente a la escoria. El segundo grupo, desde Bi a In, debe inducirse su extracción.
- Definiendo el coeficiente de distribución según:

$$D_M = \frac{(\% M)_{\text{escoria}}}{(\% M)_{\text{metal}}}$$

Remoción de impurezas del cobre por oxidación

Como las impurezas están en el rango de solución diluida:

$$x_M \cong \frac{(\% M)_{\text{metal}} * M_{\text{Cu}}}{100 * M_M}$$

$$X_{MO_v} \cong \frac{(\% M)_{\text{escoria}} * \overline{M}_{\text{escoria}}}{100 * M_M}$$

Siendo M_{escoria} el peso molecular promedio de la escoria y reemplazando en K:

$$K = \frac{\gamma_{MO_v}}{\gamma_M^0} * \frac{(\% M)_{\text{escoria}}}{(\% M)_{\text{metal}}} * \frac{\overline{M}_{\text{escoria}}}{M_{\text{Cu}}} * \frac{1}{p_{O_2}^{v/2}}$$

Por lo cual:

$$D_M = \frac{(\% M)_{\text{escoria}}}{(\% M)_{\text{metal}}} = K \frac{\gamma_M^0}{\gamma_{MO}} * \frac{M_{\text{Cu}}}{\overline{M}_{\text{escoria}}} * p_{O_2}^{v/2}$$

Remoción de impurezas del cobre por oxidación

Tabla IV. Constantes de equilibrio para la oxidación de diferentes elementos (M) en cobre líquido a 1200 °C

<u>M</u>	K	γ_M^0	<u>M</u>	K	γ_M^0	<u>M</u>	K	γ_M^0
Au	$1,2 \cdot 10^{-7}$		Bi	0,64		Fe	$4,5 \cdot 10^3$	15
Hg	$2,5 \cdot 10^{-5}$		Cu	1		Zn	$4,7 \cdot 10^4$	
Ag	$3,5 \cdot 10^{-5}$	4,8	Pb	3,8		Na	$1,1 \cdot 10^5$	
Pt	$5,2 \cdot 10^{-5}$		Ni	25	2,8	Cr	$5,2 \cdot 10^6$	
Pd	$6,2 \cdot 10^{-4}$		Cd	31		Mn	$3,5 \cdot 10^7$	
Se	$5,6 \cdot 10^{-4}$	0,002	Sd	50	0,013	Si	$5,6 \cdot 10^8$	
Te	$7,7 \cdot 10^{-2}$	0,01	As	50	0,006	Ti	$5,8 \cdot 10^9$	
			Co	140		Al	$8,8 \cdot 10^{11}$	
			Ge	320		Ba	$3,3 \cdot 10^{12}$	
			Sn	440		Mg	$1,4 \cdot 10^{13}$	
			In	820		Be	$5,4 \cdot 10^{13}$	
						Ca	$4,3 \cdot 10^{14}$	

Remoción de impurezas del cobre por oxidación

γ_M^o mientras más alto mayor desplazamiento a la escoria; pero al igual que K no se tiene ningún control

γ_{MO} es el que proporciona mayor control ya que puede variar varios ordenes de magnitud , dependiendo del fundente empleado.

$P_2O_5, SiO_2, As_2O_5, Sb_2O_5, Bi_2O_3, MgO, FeO, PbO, CaO, Cu_2O, Na_2O$



Acidez creciente

Basicidad creciente

Fundentes basados en soda ó caliza son eficientes para eliminar As y Sb; mientras que sílice ó fosfato debiera ser para Pb.

p_{O_2} mientras más alto posible aumenta el coeficiente de distribución pero también aumenta las pérdidas de Cu en la escoria, su valor debiera estar entre 0,7 a 1%, sin saturar el Cu con Cu_2O .

Se pueden obtener valores altos de D_M con una adecuada selección de fundentes.

Remoción de impurezas del cobre por oxidación

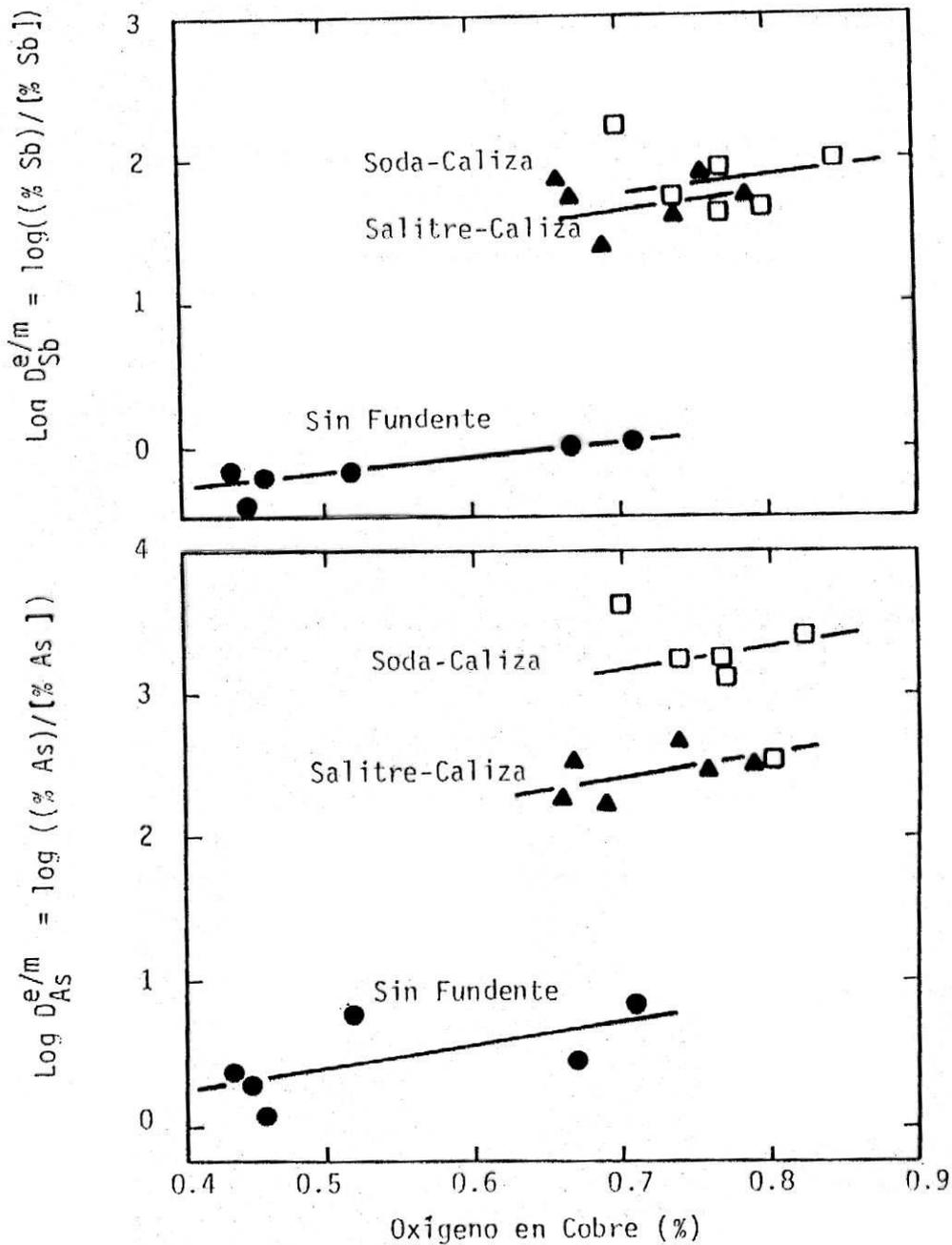


Figura 5. Coeficientes de distribución de As y Sb versus la concentración de oxígeno en el cobre

Remoción de impurezas del cobre

Procedimiento industrial inyección de fundentes

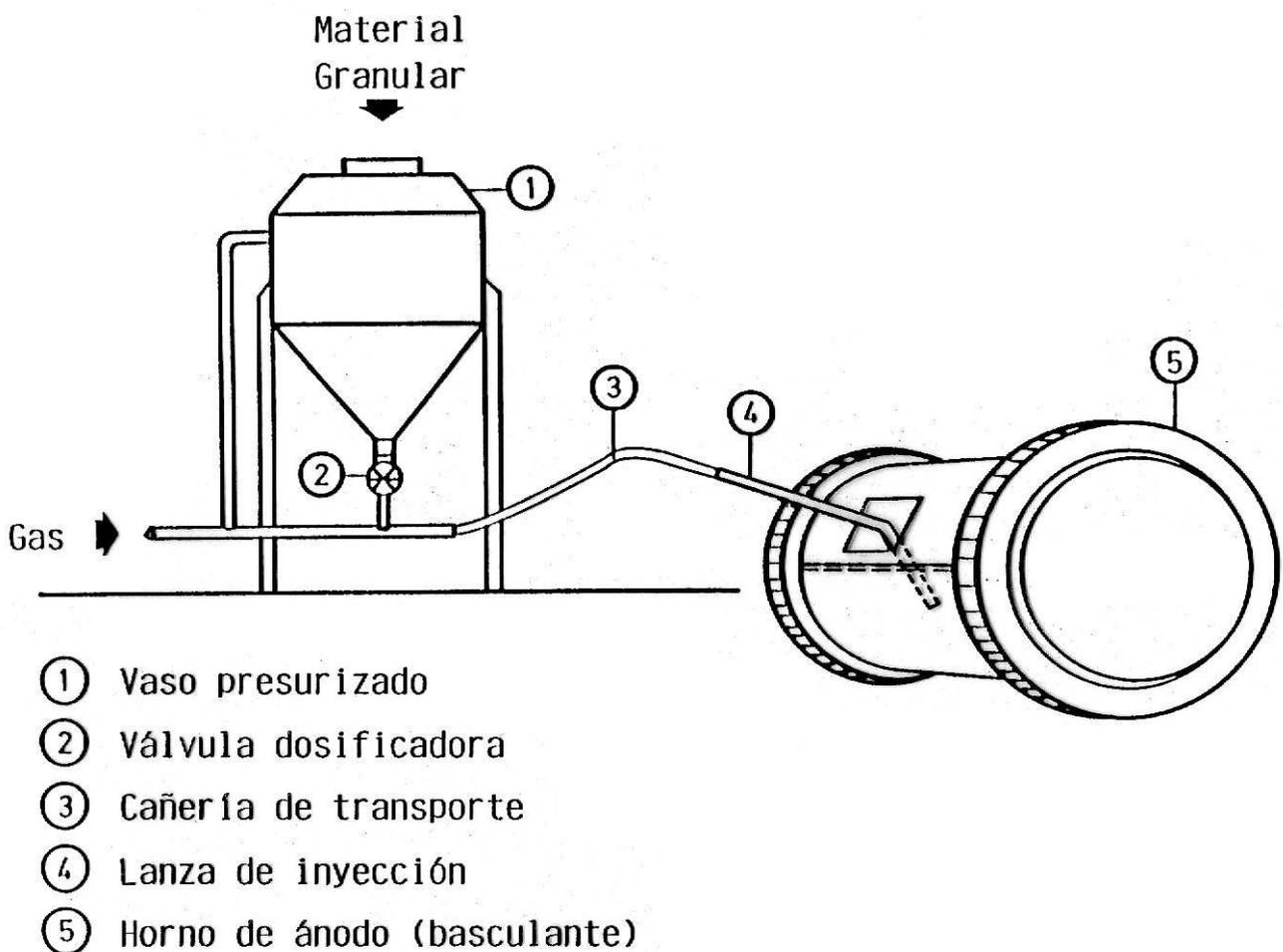


Figura 6. Inyección de fundentes mediante lanza por boca horno basculante

Remoción de impurezas del cobre

Procedimiento industrial inyección de fundentes

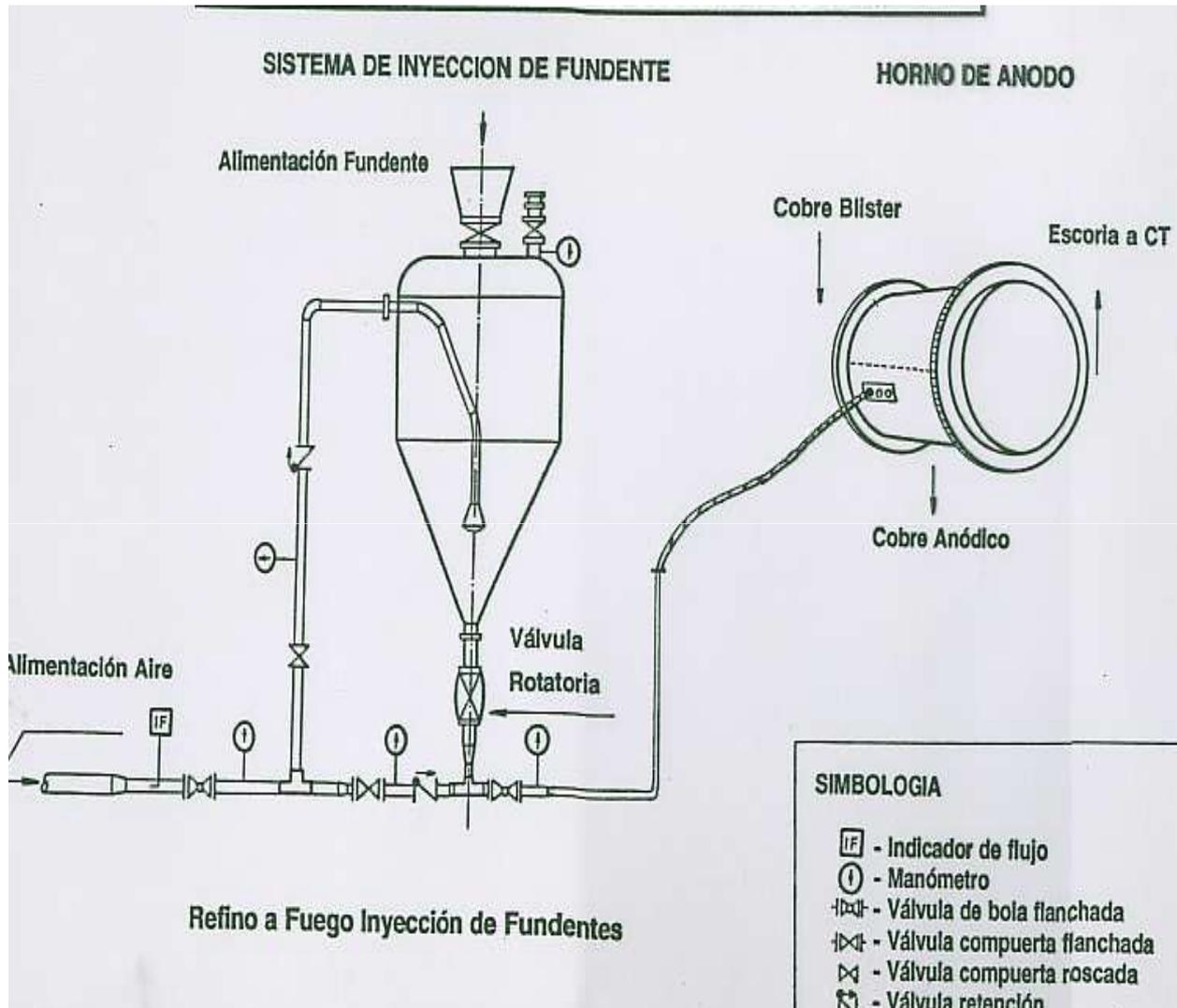


Figura 7. Inyección de fundentes por por tobera horno del horno basculante

Remoción de impurezas del cobre

Procedimiento industrial inyección de fundentes

- *La selección del equipo de inyección depende de:*

Condiciones del proceso metalúrgico

Características de los materiales granulares

Requerimientos energéticos

- *Las ventajas de la adición de fundentes directamente al baño están:*

Partículas entran en contacto directo con el baño

La descomposición térmica ocurre directamente en el baño y no en la atmósfera del horno

No hay contaminación ambiental por emisión de material particulado

Menores costos por mayor eficiencia uso fundente

Remoción de impurezas del cobre

Procedimiento industrial inyección de fundentes

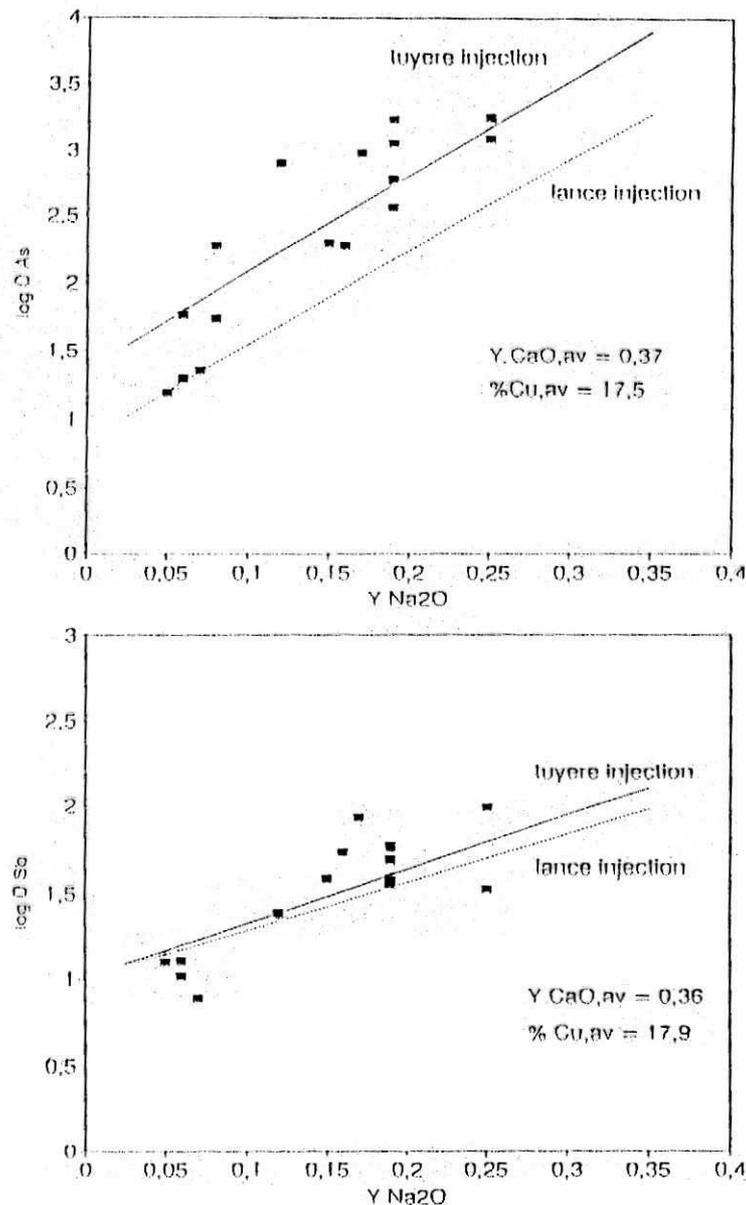
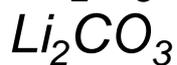
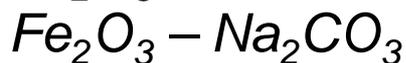
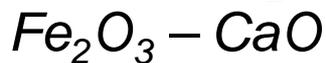
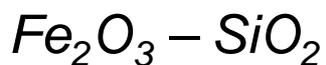


Figura 8. Extracción de As y Sb desde cobre metálico vs contenido de Na_2O en la escoria

Remoción de impurezas del cobre por oxidación y escorificación

Otras escorias para extraer impurezas

Se han estudiado:



Las escorias ácidas son efectivas para eliminar Pb y las básicas para Sn, Sb, As.

El Ni puede ser extraído sólo con Fe_2O_3

Proceso de desoxidación de cobre

- *Al término de la etapa de oxidación, el contenido de S en el cobre fluctúa entre 15 a 30 ppm, en cambio el O depende si el proceso ha requerido ó no el agregado de fundentes. Así, se tiene:*

Sin agregado de fundentes: 7500 – 8500 ppm

Con agregado de fundente: 8500 – 10.000 ppm

- *Por consiguiente, la etapa de desoxidación del cobre requiere la eliminación del oxígeno para ajustar éste a los requerimientos del moldeo.*
- *Esta etapa también se denomina de reducción ó apaleo, por la utilización de troncos de madera verde como reductor en los antiguos hornos de solera.*
- *Los posibles reductores y sus eficiencias se señalan en la Tabla VI.*

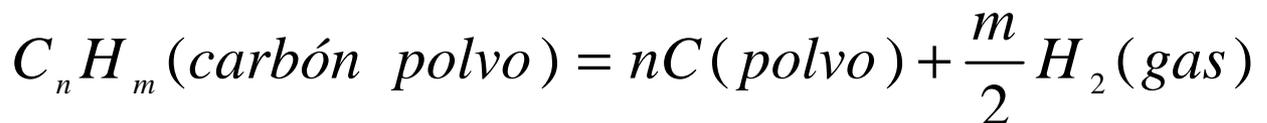
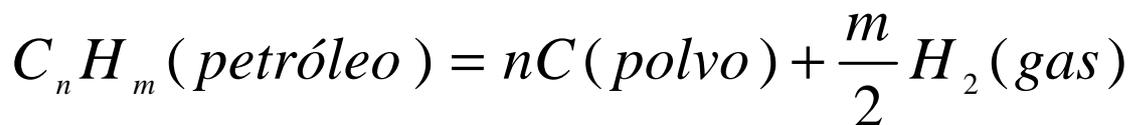
Proceso de desoxidación de cobre

Tabla VI Reductores en refinación

	<i>Reductor</i>	ϵ (%)
<i>Sólido</i>	<i>madera</i>	20
	<i>Carbón mineral</i>	70
	<i>coque</i>	70
	<i>Negro de humo</i>	45
<i>Líquido</i>	<i>Petróleo bunker C +vapor/aire</i>	52
	<i>Kerosene + vapor/aire</i>	50
	<i>Petróleo diesel +vapor/aire</i>	52
<i>Gas</i>	<i>LPG</i>	75
	<i>NH₃</i>	85
	<i>CO/H₂</i>	95
	<i>Gas natural</i>	85

Proceso de desoxidación de cobre

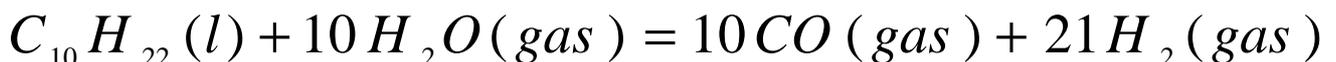
Formación de negro de humo



Reacciones de reducción



Reacciones de reformación

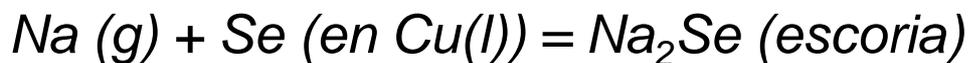
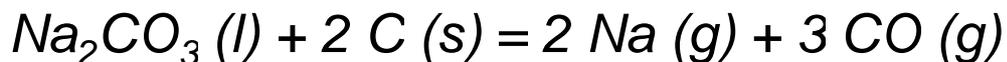


Proceso de desoxidación de cobre

Eliminación de impurezas en reducción

Algunas impurezas requieren de condiciones de bajo contenido de oxígeno: Se, Te

Para su extracción se debe formar un compuesto de la forma Na_2Se , CaSe ó MgSe . Se requiere entonces la presencia de Na en estado elemental, así a 1423 K:



Moldeo de cobre refinado

- *La operación eficiente de la refinera electrolítica es altamente dependiente de la calidad química y física de los ánodos moldeados.*
- *Tabla VII Calidad química de los ánodos*

Elemento	Rango
Cu + Ag + Au	> 99,0 %
O	< 1850 ppm
S	< 30 ppm
As	< 2000 ppm
Sb	< 350 ppm
Fe	< 10 ppm
Ni	< 100 ppm
Se	< 200 ppm

Moldeo de cobre refinado

- *Para satisfacer los requerimientos de la refinería en cuanto a calidad física, los ánodos deben ser moldeados para proporcionar una corrosión uniforme.*
- *El espaciamiento cercano de los ánodos reduce el tiempo de carga de la cuba electrolítica, minimiza el scrap de ánodos, optimiza la eficiencia de corriente y produce un cátodo de alta calidad.*
- *Para alcanzar estos objetivos la operación de moldeo debe ser controlada para producir ánodos con superficies suaves, peso y espesor uniformes, mínimo efecto de cantos ó bordes, mínima distorsión del cuerpo y orejas.*
- *El grado al cual el equipo de moldeo y la técnica de moldeo alcanza la menor desviación del valor medio es una medida del desempeño de la operación. Normalmente, se espera que el número de ánodos rechazados no sea mayor al 1 %.*

Moldeo de cobre refinado

Calidad física de los ánodos

Superficie:

- a) *Sobre moldeo, gusanos, valles - máximo 3 mm en profundidad*
- b) *Libre de inclusiones (escoria, ceniza, carbón)*

Dimensiones:

- a) *ancho, longitud total - ± 5 mm*
- b) *desviación desde el borde o perímetros - máximo 20 mm*

Espesor:

- a) *Máxima desviación de espesor desde la parte superior a la inferior - 6 mm*

El espesor de la parte inferior no puede ser mayor que la parte superior.

Moldeo de cobre refinado

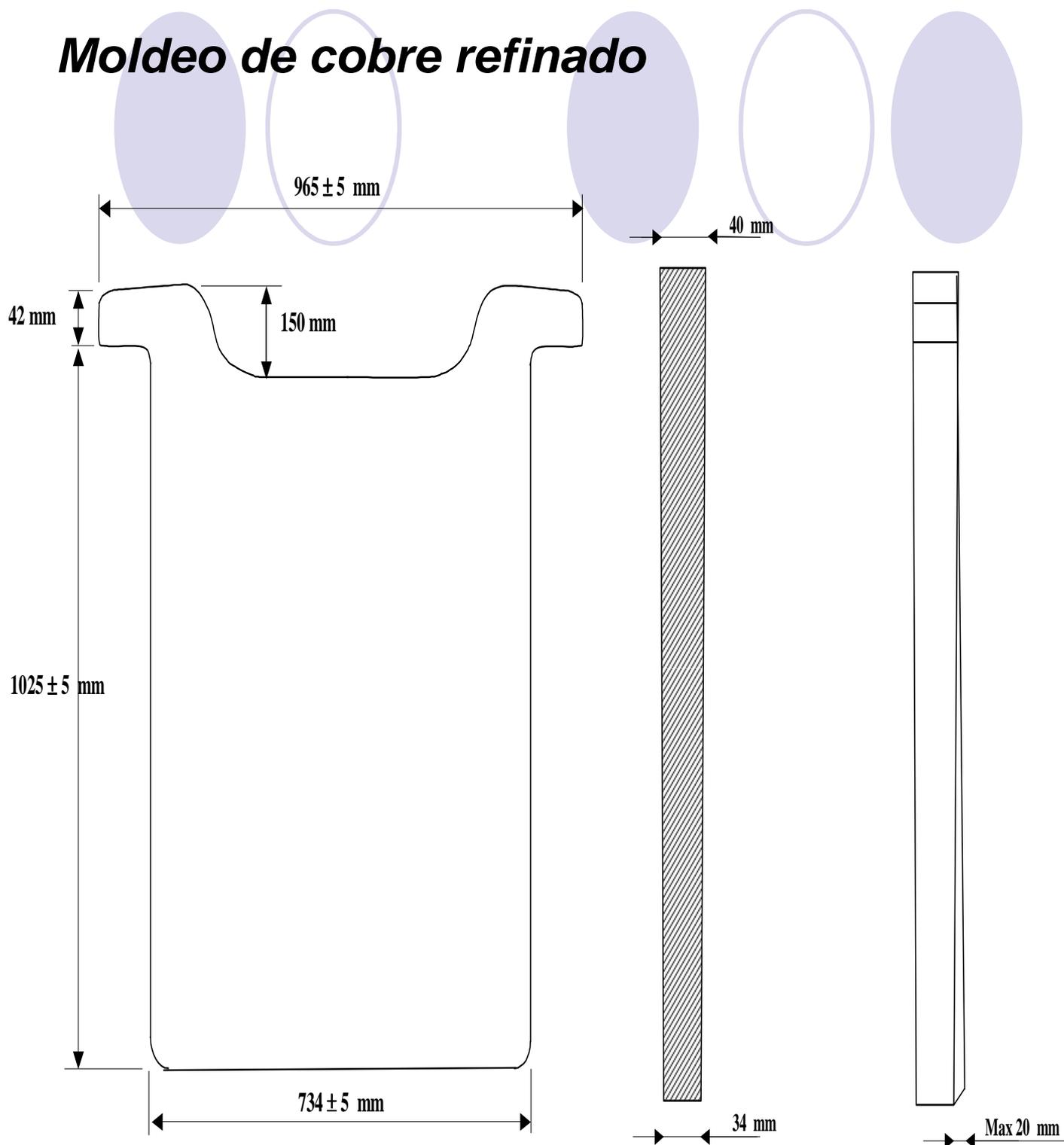


Figura 9. Desviaciones máximas permitidas en un ánodo

Moldeo de cobre refinado

Descripción del proceso de moldeo.

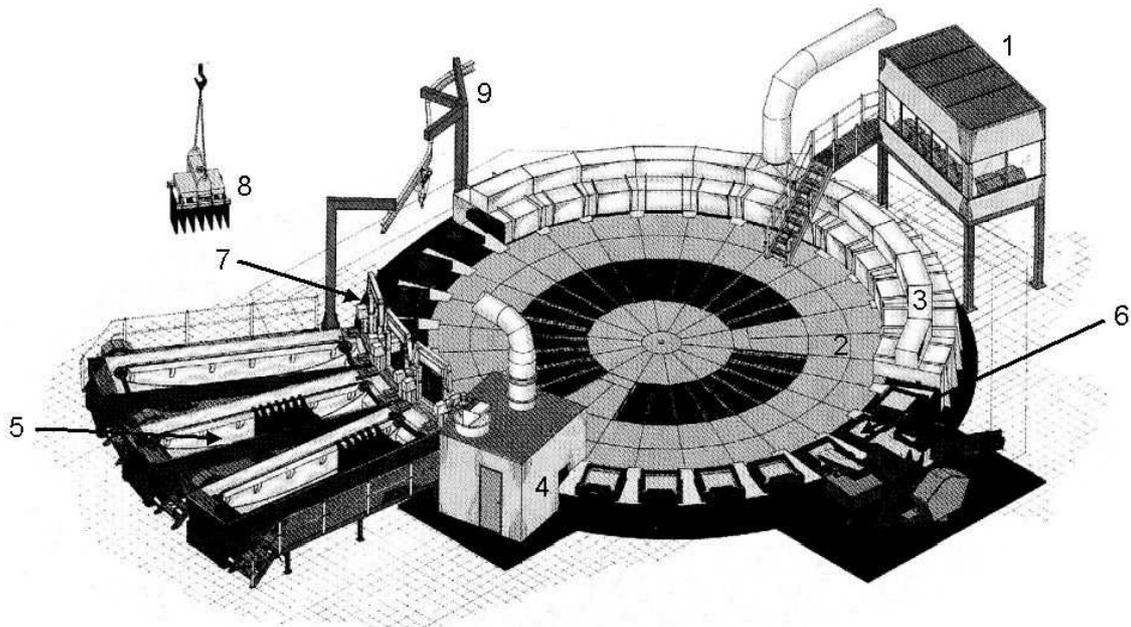
- *El cobre líquido a una temperatura entre 1.180 – 1.200 °C es sangrado continuamente desde el horno de ánodos a través de canales y cucharas y vaciado en moldes localizados sobre la rueda rotatoria.*
- *La temperatura del cobre líquido entrando al molde debiera estar en el rango de 1.150 a 1.170 °C.*
- *La gran capacidad de calor del molde (2.500 – 4.000 kg) absorbe el calor de enfriamiento y solidificación del ánodo. La placa de ánodo solidifica rápidamente.*
- *Una ducha de agua bajo el molde (4° ó 5°) extrae el calor y enfría el molde.*
- *Un poco después una lluvia de agua por sobre el molde enfría la superficie del ánodo y la parte superior de éste.*
- *La película de agua hierve sobre la superficie del ánodo, y el calor de evaporación del agua absorbe el calor extraído desde el ánodo.*

Moldeo de cobre refinado

Descripción del proceso de moldeo.

- *La generación intensiva de vapor necesita campanas y un efectivo sistema de extracción de gases.*
- *En el lado opuesto de la rueda de moldeo la placa de ánodo es levantada, y removida del molde a una temperatura de 700 – 800 °C e inmersa en un estanque de agua, donde es enfriada a una temperatura de cerca de 70 °C.*
- *Pintura de ceniza de hueso, barita, negro de humo, ó lavaza de sílice se dispersa sobre el molde formando una delgada película. Ella previene la sinterización y pegado del ánodo moldeado al molde.*
- *Los moldes son hechos con cobre refinado en la planta, y su vida útil es de 1000 – 1500 t de ánodos vaciados.*
- *El peso de los ánodos depende de la refinería electrolítica, 220 – 400 kg.*

Moldeo cobre refinado



- | | |
|---------------------------------|------------------------------------|
| 1. Sala Control | 6. Unidad de Pesada |
| 2. Rueda Moldeo | 7. Extracción de Ánodos |
| 3. Sistema de Enfriamiento | 8. Grúa Transporte Jaula de Ánodos |
| 4. Sistema Pintado de Moldes | 9. Grúa de Ánodos Rechazados |
| 5. Estanque Enfriamiento Ánodos | |

Figura 10. Rueda de moldeo de ánodos

Moldeo cobre refinado

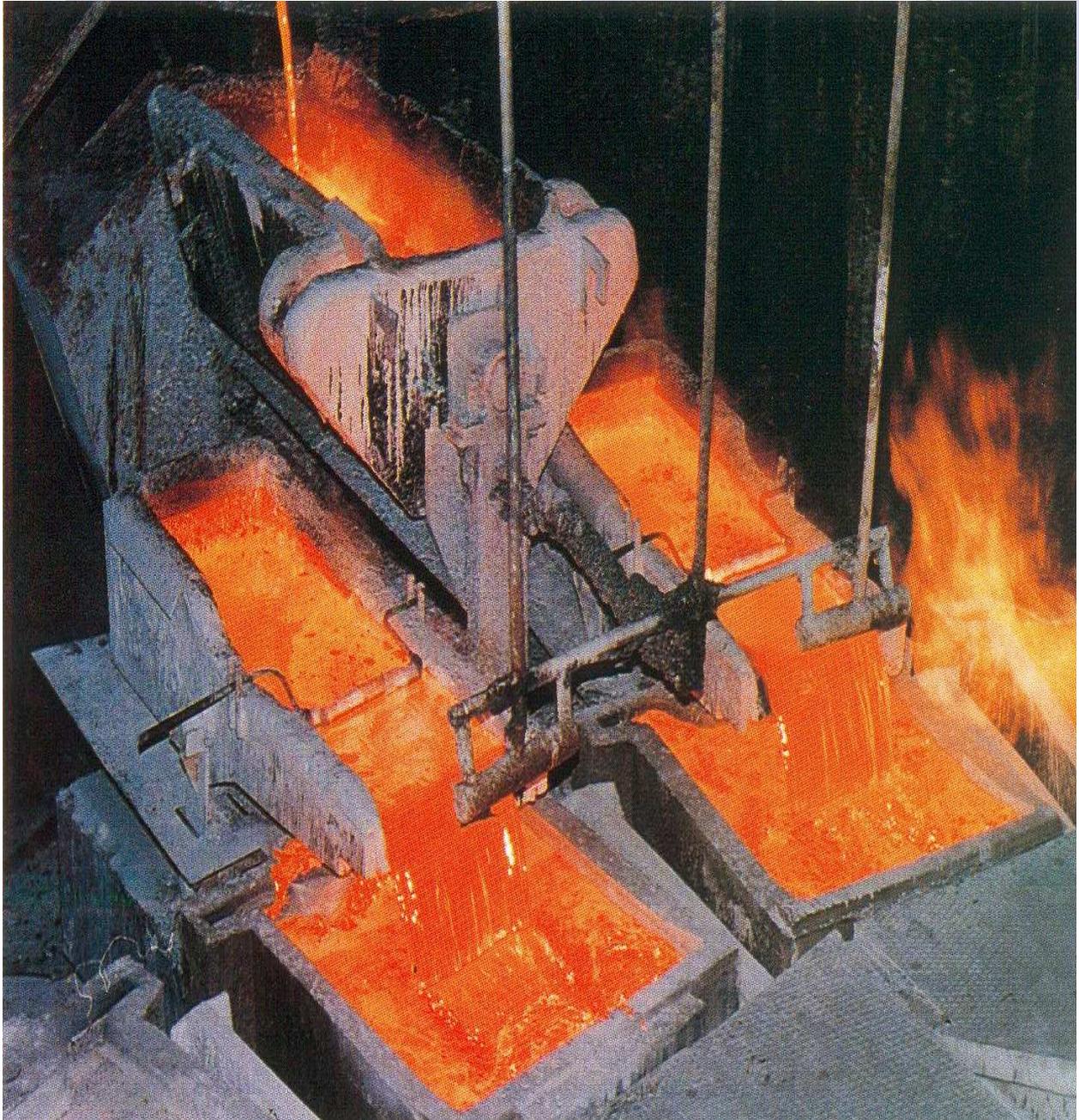


Figura 11. Moldeo de ánodos