

FUNDAMENTOS DE METALURGIA EXTRACTIVA

*MI4100-Pirometalurgia
Prof. Gabriel Riveros
16 de Agosto de 2010
Fusión Concentrado
Aspectos teóricos*

Fusión de concentrado

- 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 lo 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
- Escoria: FeO , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Cu_2O
- Mata: Cu_2S , FeS , Fe_3O_4
- Gas: O_2 , SO_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O + polvo
- El estudio de las fases requiere el conocimiento del quinario, Cu-Fe-S-O-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).

Fusión de concentrado

- Al oxidar el concentrado a alta temperatura en presencia de SiO_2 las reacciones de oxidación son las que describen en la Tabla I ,con sus respectivas entalpías.

Tabla I Reacciones de oxidación

Reacción	$\Delta H_{298\text{ K}}^0 \text{ cal / mol}$
$\text{CuFeS}_2(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CuS}_{0.5} + \text{FeS} + \frac{1}{2}\text{SO}_2(\text{g})$	-22475
$\text{FeS}_2(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{FeS} + \text{SO}_2(\text{g})$	-51350
$\text{CuFeS}_4(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = 5\text{CuS}_{0.5} + \text{FeS} + \frac{1}{2}\text{SO}_2(\text{g})$	-15875
$\text{CuS}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CuS}_{0.5} + \frac{1}{2}\text{SO}_2(\text{g})$	-32575
$\text{FeS}(\text{l}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO} + \text{SO}_2(\text{g})$	-115310
$\text{FeO} + \frac{1}{6}\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO}_{1.33}$	-22140
$\text{FeO} + \frac{1}{2}\text{SiO}_2 = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$	-4800

Formación 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.
- La formación de fayalita se muestra en el binario $\text{SiO}_2\text{--FeO}$ (Figura 1) y en el ternario $\text{SiO}_2\text{--FeO--Fe}_2\text{O}_3$ Figuras 2, 2a y 2b.

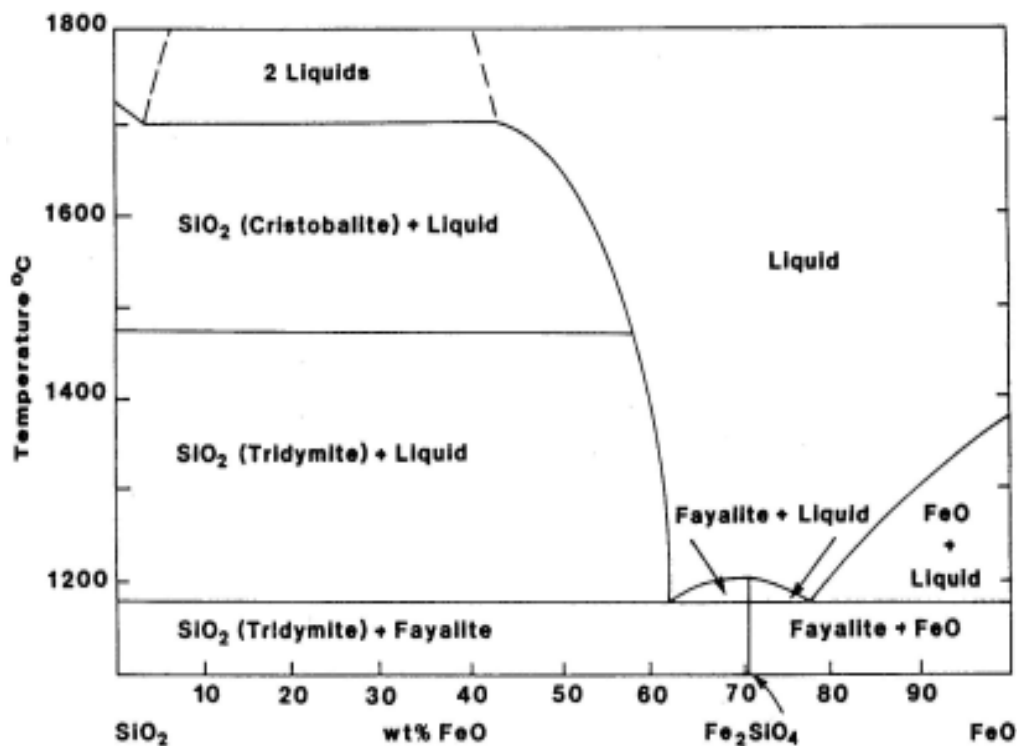


Figura 1. Sistema binario $\text{SiO}_2\text{--FeO}$

Formación de escoria

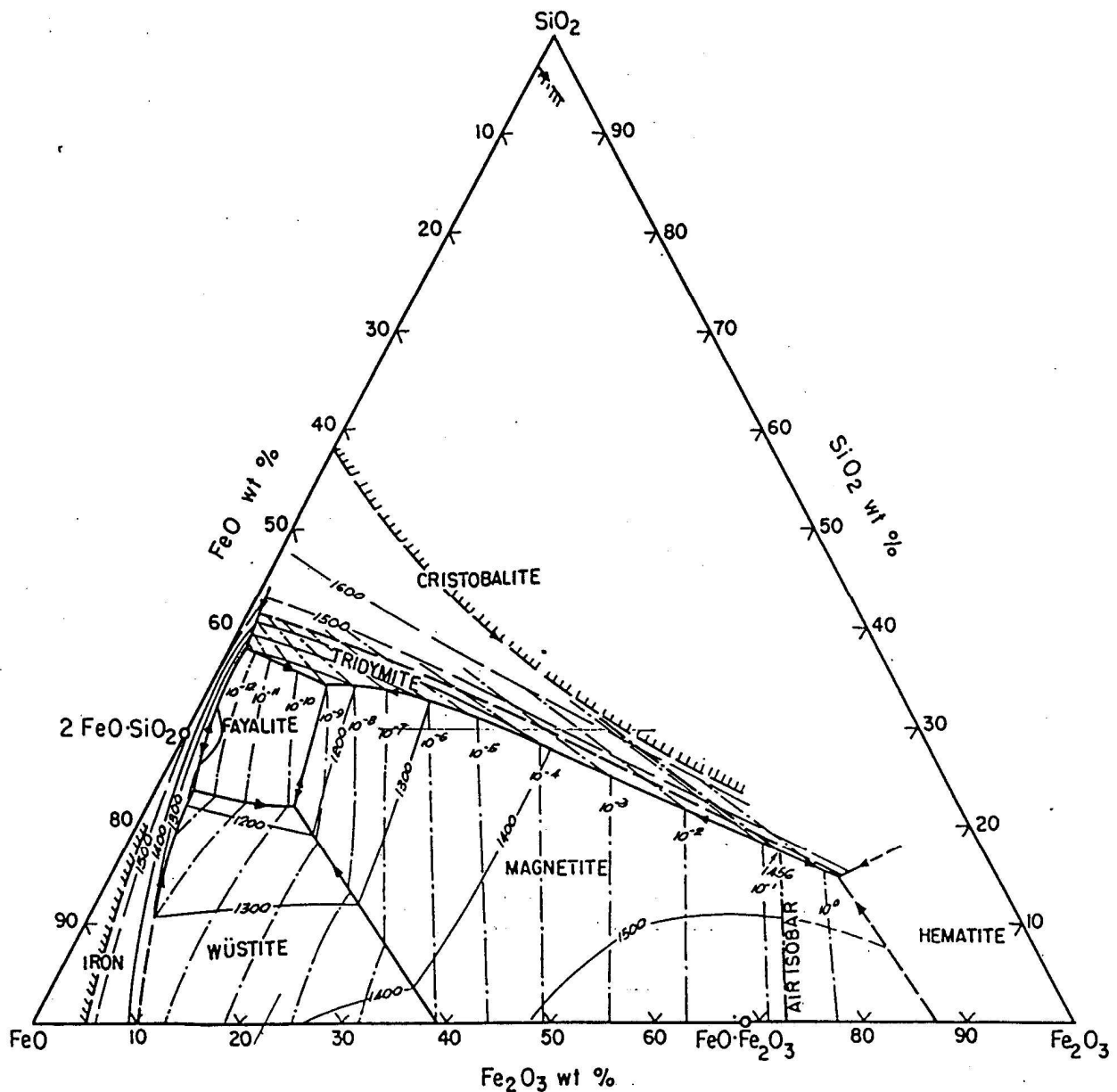


Figura 2a. Diagrama líquido en función de la temperatura. Sistema SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 . Isobaras de oxígeno.

Formación de escoria

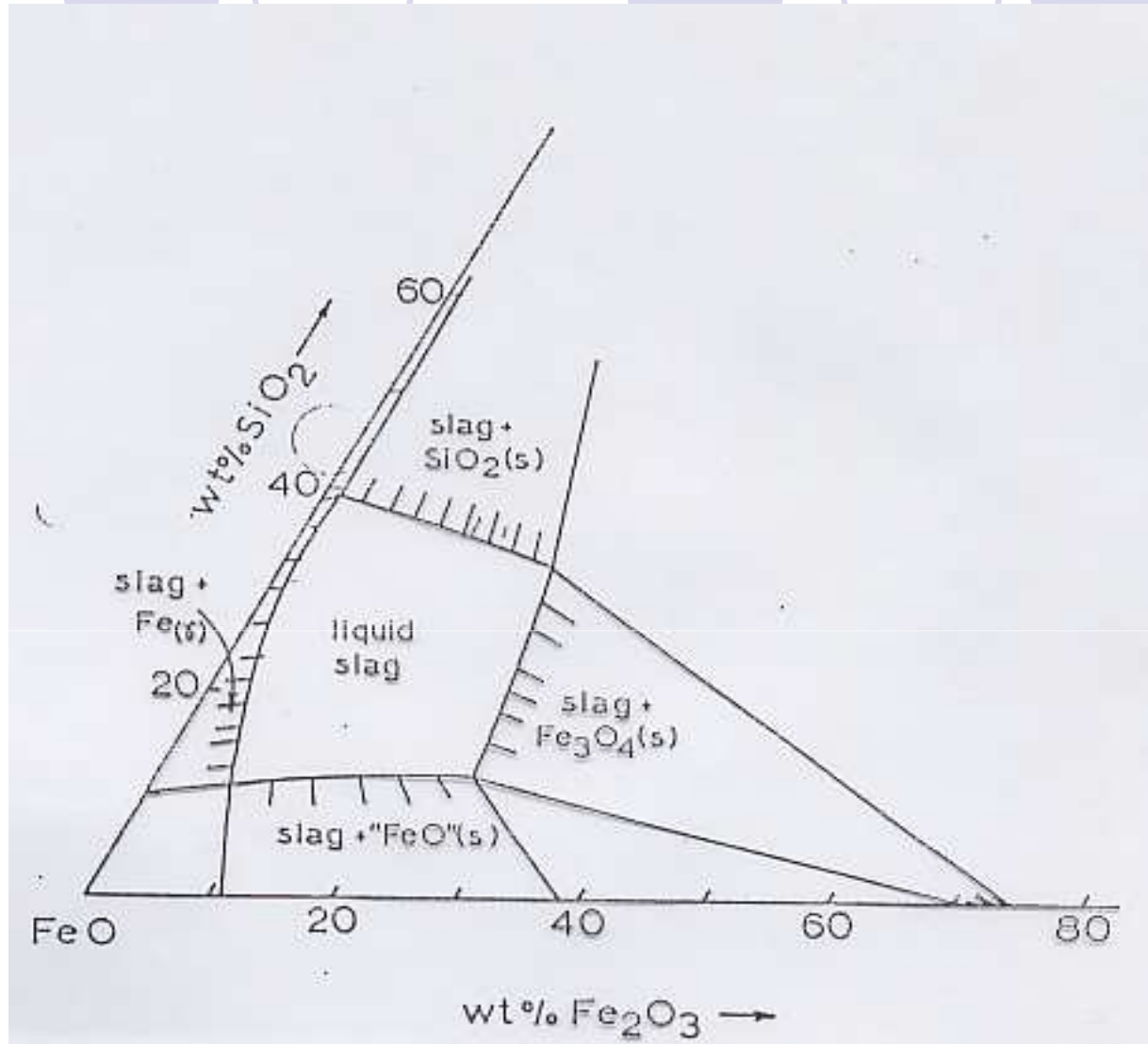
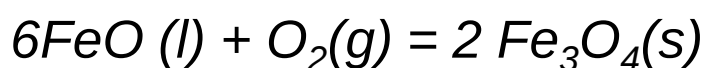


Figura 2b. Isoterma a 1300 °C del sistema SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 mostrando las líneas liquidus en equilibrio con $\text{Fe}(s)$, $\text{SiO}_2(s)$, $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$ y " FeO "(s), respectivamente.

Formación de escoria

- 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 $p_{\text{O}_2} > 10^{-8}$, aparece magnetita en el baño. El equilibrio que gobierna la formación de magnetita es:



$$p_{\text{O}_2} = \frac{(a_{\text{Fe}_3\text{O}_4})^2}{K (a_{\text{FeO}})^6}$$

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.

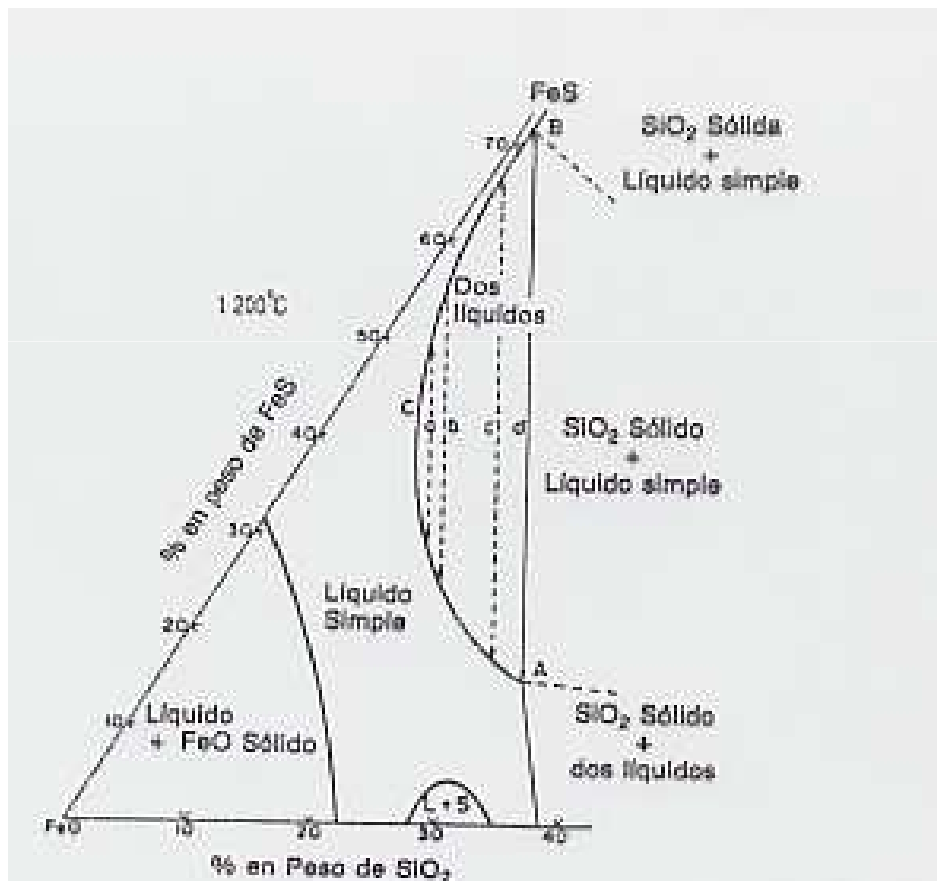


Figura 3. Diagrama de equilibrio de fases a 1200°C del sistema FeO-FeS-SiO₂ en que se muestra la región de inmiscibilidad líquido-líquido creada por la presencia de la sílice

Formación de escoria

- *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 atrapamiento mecánico de cobre y dificultades en su manejo por los orificios de sangría.*
- *Hay que tener presente que la magnetita al decantar hacia la parte inferior del reactor puede reaccionar con el FeS de la mata según:*
- $3 \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}) + \text{FeS}(\text{l}) = 10 \text{FeO}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$

$$\rho_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 5,0 - 5,5 \text{ g / cm}^3$$

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

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

Formación de escoria

- *En la figura 4 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^{4-} y cationes, Ca^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{+2} , (Figura 5) ó por una solución de silicatos y óxidos según lo establece el modelo de 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.*
- *La basicidad se expresa según:*

$$V = (\sum \% \text{óxidos básicos} / \sum \% \text{óxidos ácidos})$$

- *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.*

Formación de escoria

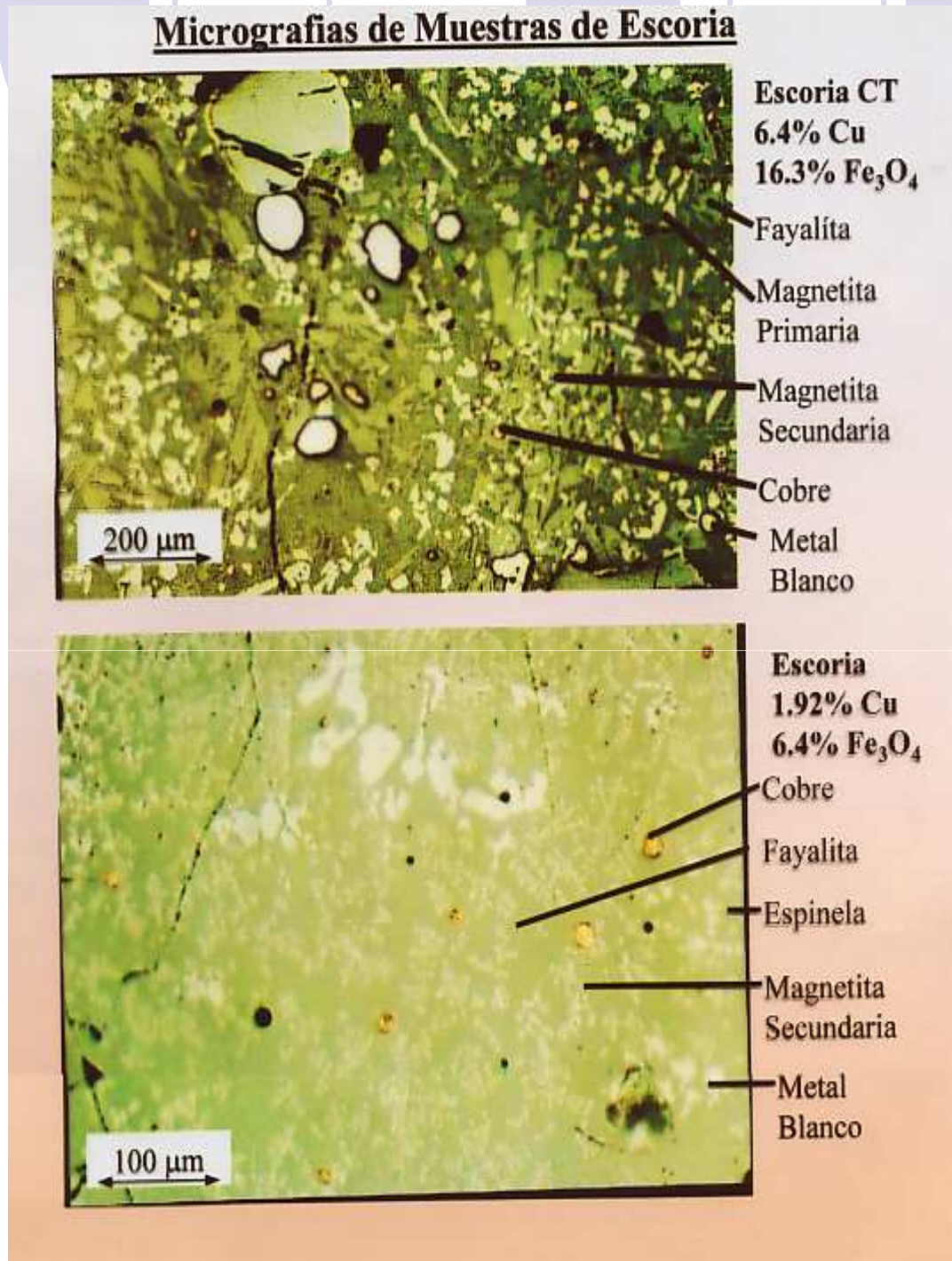


Figura 4. Microfotografía de escoria de CT y botadero

Formación de escoria

Liquid slag is a solution of following ions :

<u>Cations</u>	<u>Anions</u>
Fe^{2+}	SiO_4^{2-}
Fe^{3+}	SiO_4^{2-}
Cu^{2+}	SiO_4^{2-}
Ca^{2+}	O^{2-}
Mg^{2+}	
Al^{3+}	

Liquid slag is a solution of following silicates and oxides :

$2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	Fe_3O_4
$\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	FeO
$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	Cu_2O
$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	

Figura 4. Modelos de Temkin y Schenk de estructura de escorias

Formación de escoria

- *Propiedades físico químicas 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.*
- *Tanto la densidad como la viscosidad son dependientes de la composición de la escoria*

Formación de escoria

- Tabla II. Propiedades de mata y escoria**

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

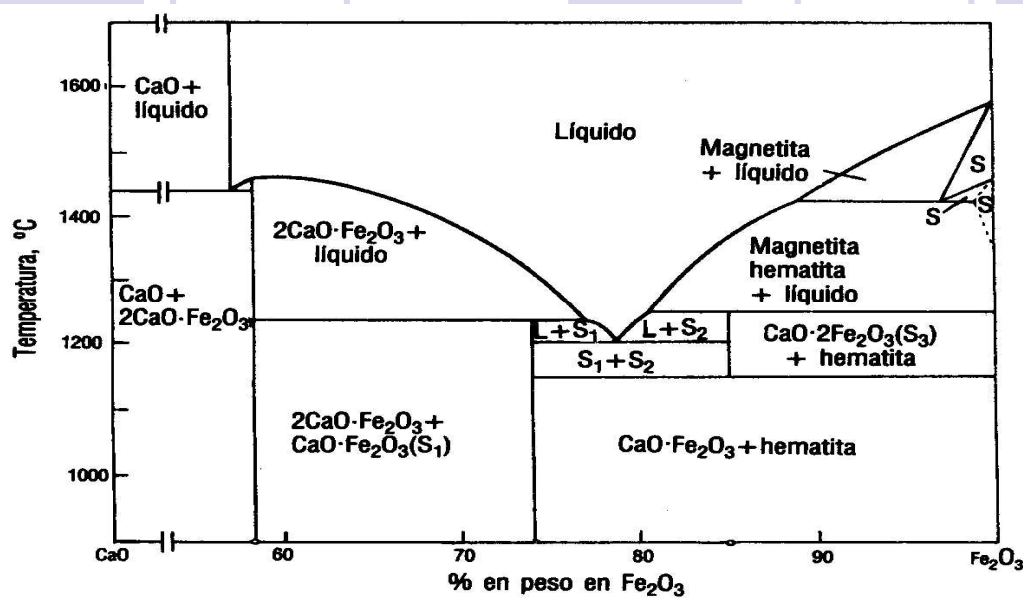
- Tabla III. Propiedades de escorias de fusión, conversión y refino**

Escorias	Densidad g/cm ³	Viscosidad 1200-1250°C poise	Conductividad Térmica Cal/cm sec°C	Conductividad eléctrica Ω ⁻¹ cm	Calor Específico Cal/g°C	Calor de Fusión y ΔH _g Cal/g°C
Escorias de						
>33%SiO ₂	3.5±0.3	3-10	} -0.005	0.5-1	0.28	} 8-100
<32%SiO ₂	3.8±0.3	2-5		0.5-1	0.28	
Escorias de convertidor	~3.8	1-3	0.005	1.3	0.28	
Escorias Anódicas	*	<1	-	>3	-0.25	

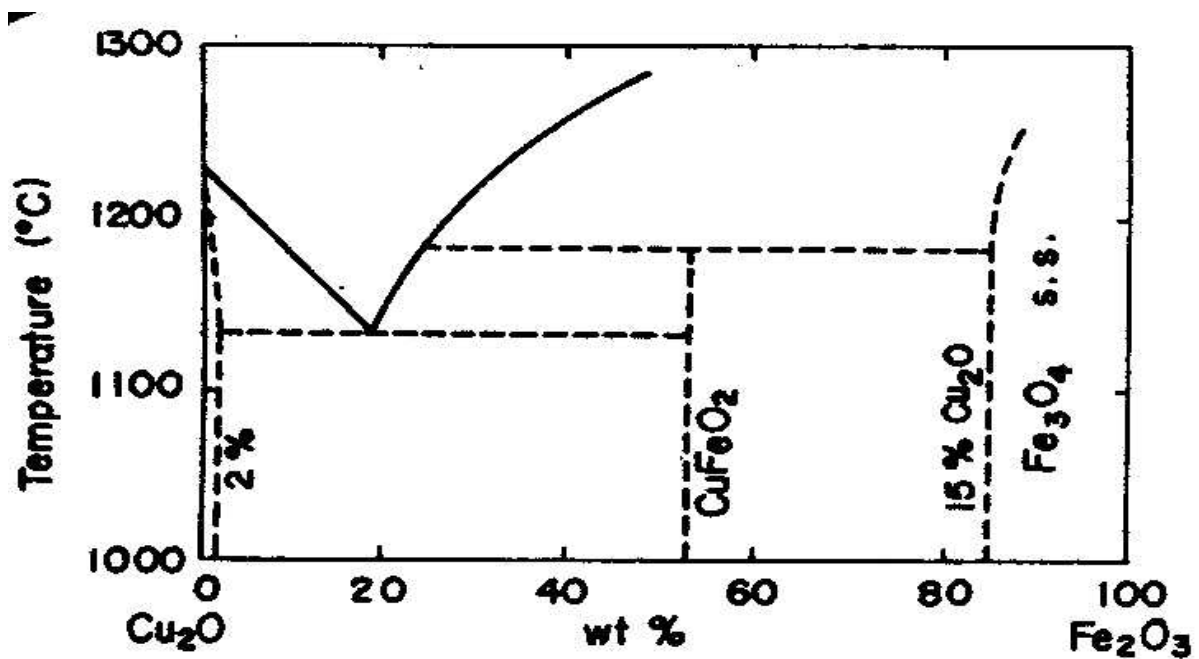
Formación de escoria

- **Otras escorias en fusión**
- *¿Es posible el uso de otras escorias en fusión?*
- *La escorificación del hierro oxidado plantea opciones al tratar de evitar la presencia de magnetita, en particular cuando se trabaja con altos potenciales de oxígeno.*
- *Se ha estudiado la aplicación de escorias ferríticas de calcio, que tienen la propiedad de disolver la magnetita, formando ferritas de calcio . Ver figura 5. No obstante, también dicha escorias tienen la propiedad de disolver óxido cuproso. Ver figura 6. La figura 7 muestra el diagrama ternario FeO-Fe₂O₃-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*

Formación de escoria

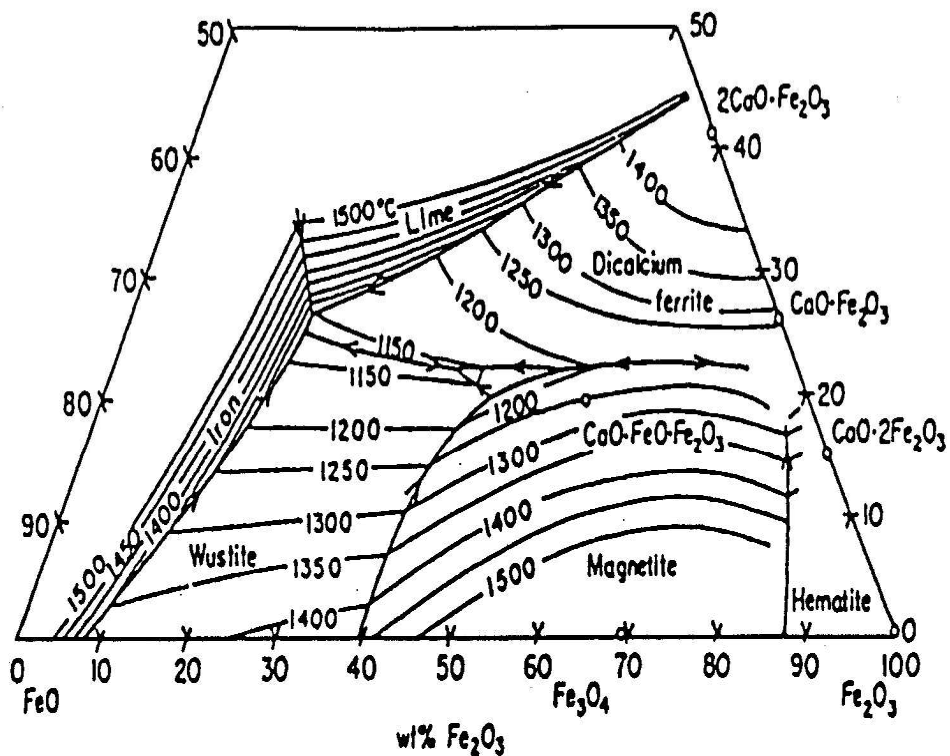


● **Figura 5. Diagrama binario $\text{CaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$**



● **Figura 6. Diagrama de fases $\text{Cu}_2\text{O} - \text{Fe}_2\text{O}_3$**

Formación de escoria

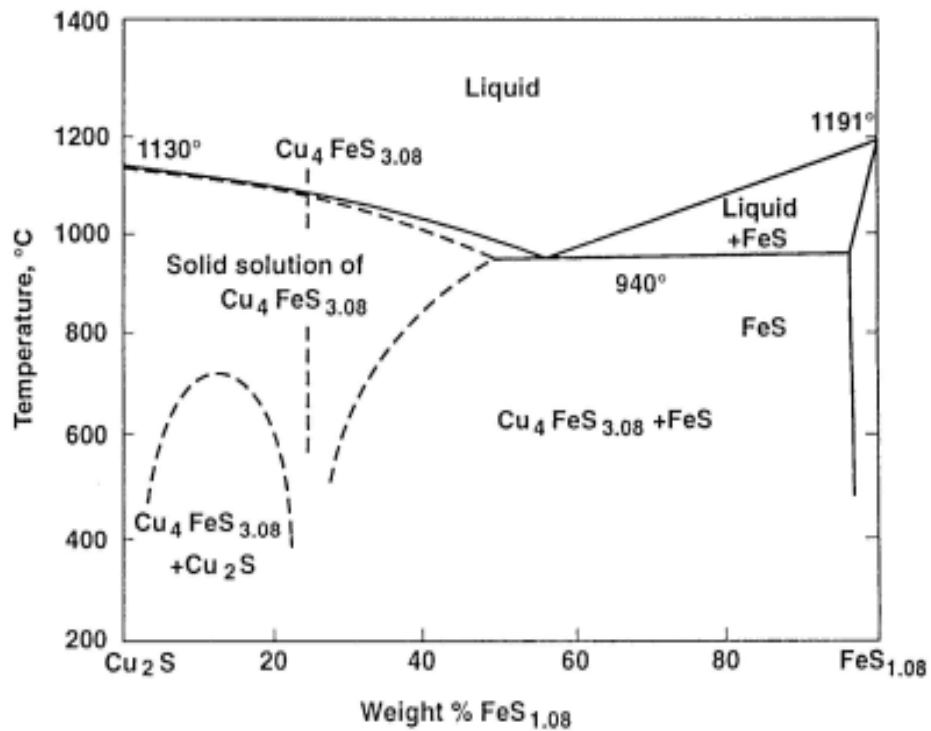


● **Figura 7. Diagrama de fases FeO - Fe₂O₃ - CaO**

Formación de mata

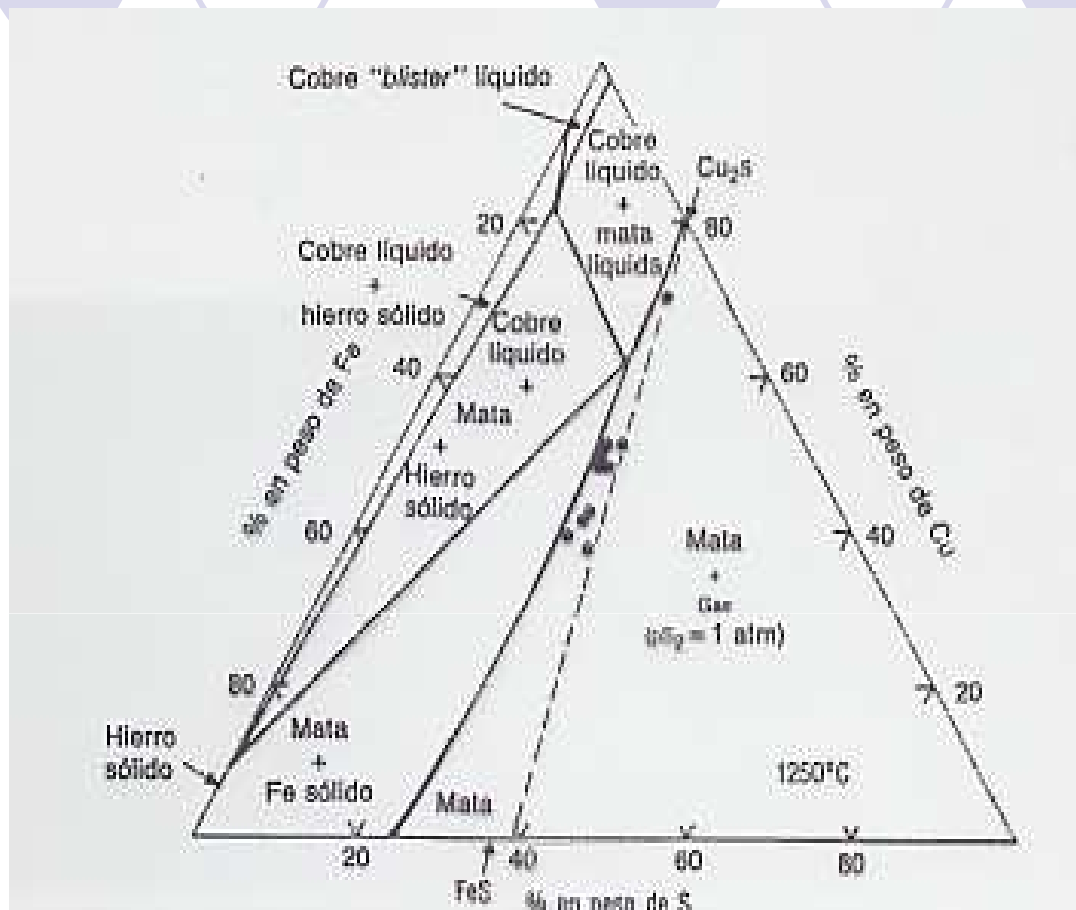
- Cuando se funde el concentrado la carga con azufre forma una solución pseudo ideal conformada principalmente por FeS y Cu_2S con pequeñas cantidades de otros sulfuros, Ni_3S_2 , PbS , ZnS y Co_3S_2 y una cierta cantidad de oxígeno (hasta 3%). También contiene los metales preciosos junto con As, Sb, Se y Te.
- El diagrama de fases de la Figura 8 interpreta de la solución de Cu_2S y FeS .
- En la figura 9 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 $\text{Cu}_2\text{S}\text{-FeS}_{1.08}$.

Formación de mata



- **Figura 8. Diagrama de equilibrio de fases Cu_2S - FeS**

Formación de mata



- **Figura 8. Diagrama de equilibrio de fases Cu-Fe-S a 1250 °C. Los puntos negros indican las composiciones de matas industriales.**