

FUNDAMENTOS DE METALURGIA EXTRACTIVA

*MI4100-Pirometalurgia
Prof. Gabriel Riveros
09 y 13 de Agosto de 2010
Introducción*



Metalurgia Extractiva

- *Metalurgia Extractiva se puede describir como el estudio conjunto de procesos químicos y operaciones físicas que permiten que el metal, en estado nativo o como componente de uno o varios compuestos en un mineral, pueda obtenerse en estado metálico o formando un compuesto para su uso posterior*
- *Los procesos químicos y operaciones físicas se efectúan en general en medios heterogéneos que involucran estados de agregación sólido, líquido y gas, y en casos mucho más reducidos en número, en medios homogéneos.*
- *En Metalurgia Extractiva los procesos de beneficio de minerales se clasifican en dos grandes grupos que corresponden a la Pirometalurgia y a la Hidrometalurgia.*

Metalurgia Extractiva

- *En el primero se estudia la extracción de los metales a alta temperatura, mientras que en segundo caso se efectúa con el mismo propósito en fase acuosa a temperatura, por lo general, ambiente.*
- *También es frecuente estudiar por separado otro conjunto de procesos de beneficio, los Electrometalúrgicos, que incluyen las reacciones de oxidación o reducción producidas por el paso de la corriente eléctrica, en fase acuosa o sales fundidas.*
- *Algunas veces la primera variante se incluye en la Hidrometalurgia mientras que la segunda en la Pirometalurgia.*
- *El beneficio de un mineral conlleva en su tratamiento procesos en que se mezclan la piro, hidro y electrometalurgia, donde la transferencia de momento, calor y masa y las técnicas matemáticas constituyen los fundamentos de la ingeniería denominada metalurgia extractiva.*

Depósitos Naturales

- Los metales se encuentran en la naturaleza asociados a otros elementos químicos, formando principalmente óxidos, sulfuros y haluros, estos reciben el nombre de **especie mineralógica**.
- La corteza terrestre está compuesta por uno o más minerales. El 99,5 % del material duro de ésta que se denomina **roca**, está constituida por sólo 12 elementos: oxígeno (O₂), silicio (Si), aluminio (Al), hierro (Fe), calcio (Ca), potasio (K), magnesio (Mg), titanio (Ti), fósforo (P), hidrógeno (H₂), carbono (C) y manganeso (Mn). Los elementos restantes, constituyen el 0,5 % del total.
- Los metales con una mayor reactividad tienden a formar compuestos más estables y a menudo más complejos. Aquellos con una baja reactividad, caso de los denominados metales nobles, oro (Au), plata (Ag) y platino (Pt), se pueden encontrar en la naturaleza en estado nativo.

Depósitos Naturales

- Las especies mineralógicas que se han concentrado en ciertas zonas del planeta, constituyen los **yacimientos minerales**, que se encuentran físicamente asociados a especies sin valor denominadas **ganga**. Esta definición se aplica tanto a los metálicos como a los no metálicos, estos últimos denominados también **minerales industriales**.
- Si bien, el curso está enfocado principalmente a la metalurgia de metales ferrosos y no-ferrosos, el ingeniero de procesos debe siempre tener presente la posible explotación de elementos o minerales poco tradicionales.
- Chile posee yacimientos importantes de cobre, molibdeno, oro, plata, hierro y renio. En cantidades menores se encuentran el cinc, y plomo. Entre los minerales industriales sobresalen por su volumen y valor, los depósitos salinos, nitratos, yodo, carbonato de litio, sulfato de sodio, boratos y cloruro de sodio.

Producción Comercial de Metales y minerales

- *El tonelaje de producción de un metal ó de un mineral industrial depende de los siguientes factores:*
 - 1. Accesibilidad del deposito mineral*
 - 2. Riqueza del deposito*
 - 3. naturaleza del proceso de extracción*
 - 4. Propiedades físico químicas*
 - 5. Demanda*
- *La demanda está gobernada por muchos factores, no siendo uno de ellos su abundancia relativa en la corteza terrestre. Así, aunque el cobre es el tercer metal utilizado en el mundo moderno detrás del hierro y el aluminio, su concentración es bastante baja (alrededor de 0,01 %). El hierro, cuyo consumo anual es mayoritario, su concentración es menor si se compara con la del aluminio, 5,0 % versus 8,1 %.*

Producción Comercial de Metales y minerales

- En Chile la gran minería es muy grande, siendo los volúmenes de venta del sector del orden de 10^2 millones de dólares anuales. La ley contempla que en los casos que las ventas totales no excedan de $0,75 \cdot 10^1$ millones de dólares anuales, se contempla un incentivo, en la forma de un retorno del 10 % del total vendido al exterior.
- **Criterio para clasificar el tamaño de una actividad minera (en base a volúmenes de venta)**

| Clasificación | Ventas anuales (en 10^6 US\$) | Ejemplos |
|---------------|---------------------------------|---|
| Pequeña | $< 10^1$ | Sal, Bentonita, Piedra Pómez, Baritina, Boratos |
| Mediana | $> 10^1$ y $< 10^2$ | Yodo, Litio |
| Grande | $> 10^2$ | Nitratos, Sulfatos, Cobre, Hierro |

Producción Comercial de Metales y minerales

- ***Producción mundial de algunos metales***

| <i>Metal/Aleación</i> | <i>Producción 10⁶ t/año</i> |
|------------------------------|---|
| <i>Aluminio</i> | <i>3100</i> |
| <i>Acero</i> | <i>1240</i> |
| <i>Cobre</i> | <i>15,8</i> |
| <i>Plomo</i> | <i>5,6</i> |
| <i>Níquel</i> | <i>0,7</i> |
| <i>Estaño</i> | <i>0,2</i> |

Producción Comercial de Metales y minerales

- Usos del cobre

| Ítem | % |
|--------------------------|------|
| 1. Electricidad | 43,0 |
| Conductores | 22,0 |
| Teléfonos | 6,0 |
| Energía | 7,0 |
| Radiadores y Calefacción | 0,4 |
| Radio y Televisión | 3,5 |
| Refrigeradores | 2,0 |
| Acondicionadores | 2,1 |
| 2. Construcción | 10,0 |
| 3. Transporte | 14,0 |
| Automotriz | 10,0 |
| Ferrocarril y Barcos | 4,0 |
| 4. Armamentos | 5,0 |
| 5. Otros (ornamentales) | 28,0 |

Calidad cobre catódico “Copper higher grade”

Especificación IWCC (International wrought copper council) cátodos alta pureza

| <i>Grupo</i> | <i>Elemento</i> | <i>Contenido (ppm)</i> |
|--------------------------------|-----------------|------------------------|
| 1: Se, Te, Bi | Se + Te + Bi | 3 |
| | Se + Te | 3 |
| | Se, Te, Bi | 2 |
| 2: Cr, Mn, Sb, Cd, As, P | Total grupo | 15 |
| | Sb | 4 |
| | As | 5 |
| 3: Pb | Pb | 5 |
| 4: Si, Sn, Ni, Fe, Zn, Co | Total grupo | 20 |
| | Fe | 10 |
| 5: S | S | 15 |
| 6: Ag | Ag | 25 |
| Total impurezas (excluyendo O) | Total | 65 |
| Conductividad | 101,1 IACS | |
| Nº elongación resorte | | |

Metalurgia Extractiva – Un proceso de separación

- *Cualquier proceso de extracción y refinación consiste de una secuencia de pasos individuales que se clasifican como **operaciones unitarias o procesos unitarios**.*
- *Las rutas de producción están formuladas esencialmente por una combinación selectiva de las operaciones unitarias, lo que se denomina **diagrama de flujo ó flowsheet** del proceso.*
- *Los minerales metálicos o no-metálicos tienen, generalmente, leyes muy bajas por lo que es, necesario recurrir a métodos que permitan aumentar el contenido de material útil de las menas. Los métodos de concentración de minerales están constituidos por un conjunto de etapas con objetivos determinados que permitan, en primer lugar, desintegrar la mena, liberar los distintos componentes mineralógicos y luego separarlos obteniendo a lo menos dos productos, uno de alta ley de metal útil denominado **concentrado** y otro de muy baja ley denominado **relave o cola**.*

Metalurgia Extractiva – Un proceso de separación



Diagrama de flujo proceso extractivo del cobre

Composición química concentrado de cobre

| <i>Formula</i> | <i>El Salvador (%Peso)</i> | <i>Chuquicamata (%Peso)</i> | <i>Andina (%Peso)</i> | <i>Escondida (%Peso)</i> |
|------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------|--------------------------|
| <i>Cu</i> | 30.50 | 28.00 | 30.84 | 44.00 |
| <i>Fe</i> | 20.28 | 20.13 | 27.79 | 16.00 |
| <i>S</i> | 33.00 | 33.00 | 34.66 | 29.00 |
| <i>SiO₂</i> | 4.10 | 5.60 | 3.40 | 4.00 |
| <i>Al₂O₃</i> | 1.30 | 1.30 | 0.61 | 1.80 |
| <i>CaO</i> | 0.15 | 0.20 | | 0.90 |
| <i>MgO</i> | 0.10 | 0.08 | 0.14 | 0.11 |
| <i>As</i> | 0.40 | 1.00 | 0.23 | 0.25 |
| <i>Sb</i> | 0.04 | 0.03 | 0.02 | 0.03 |
| <i>Zn</i> | 0.22 | 2.00 | 0.29 | 0.25 |
| <i>Pb</i> | 0.01 | 0.02 | 0.06 | 0.05 |
| <i>Bi</i> | 0.01 | 0.08 | 0.01 | |
| <i>Se</i> | 0.01 | | 0.01 | 0.01 |
| <i>Ni</i> | 0.005 | 0.010 | 0.002 | 0.010 |
| <i>Au</i> | 1.50g/t | 0.50g/t | 0.60g/t | 3.00g/t |
| <i>Ag</i> | 75g/t | 110g/t | 73g/t | 80g/t |
| <i>Hg</i> | | | 3.00g/t | |
| <i>Otros(inertes)</i> | 9.88 | 8.55 | 1.94 | 3.59 |
| Total | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

Mineralogía de concentrado de cobre

| Mineral | Formula | El Salvador (%Peso) | Chuquicamata (%Peso) | Andina (%Peso) | Escondida (%Peso) |
|--------------------|----------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------|------------------------------|
| Calcopirita | $CuFeS_2$ | 7.49 | 12.00 | 81.01 | 4.75 |
| Calcosina | Cu_2S | 20.90 | 11.15 | 1.45 | 52.80 |
| Covelina | CuS | 13.97 | 17.20 | 1.12 | 0.60 |
| Bornita | Cu_5FeS_4 | 1.51 | 1.65 | 0.27 | 0.11 |
| Enargita | Cu_3AsS_4 | 2.10 | 5.30 | 0.55 | 0.36 |
| Pirita | FeS_2 | 38.30 | 35.00 | 6.15 | 30.26 |
| Molibdenita | MoS_2 | 0.29 | | 0.89 | 0.29 |
| Cu Metálico | Cu | | | 0.46 | 0.16 |
| Cuprita | | | | | 0.50 |
| Hematita | Fe_2O_3 | | | 0.20 | 0.08 |
| Ganga | | 15.44 | 17.70 | 7.90 | 10.07 |
| TOTAL | | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

Tecnología de producción metales

- *Los procesamientos químicos de extracción de un metal desde un mineral en ausencia de una fase acuosa a alta temperatura, son responsables por más de la mitad de la producción de los metales a nivel mundial.*
- *Las comunicaciones instantáneas, exploraciones espaciales y energía atómica, no podrían ser pensadas sin el uso de metales.*
- *Los equipos que se utilizan para la producción de los metales reciben la denominación de **reactores** que tienen un uso tecnológico diferente de acuerdo al área industrial, ya sea relacionada con procesos químicos o metalúrgicos.*
- *Las diferencias entre unos y otros se encuentran: **naturaleza (y eventualmente aspecto) del material, cantidad de materia a tratar, producto a obtener, medio de calentamiento, forma de la construcción del equipo, práctica operacional, y por supuesto temperatura de trabajo,**.*

Características procesos extractivos a alta temperatura

Altas tasas de reacción

Temperaturas trabajo entre 800 y 1600 °C.

Alta velocidad de la reacciones químicas

La cinética total del proceso controlada por transferencia de masa (difusión y convección)

Equilibrio de la reacción

Ajusta el estado de equilibrio por la selección temperatura para favorecer un resultado deseado.

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:

$$\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Cu}_2\text{O} \xleftarrow{800 \text{ °C}} \xrightarrow{1200 \text{ °C}} 6 \text{Cu} + \text{SO}_2$$

Sulfuros metálicos como combustible

Las fuentes de materia prima de la mayoría de los metales no ferrosos son los sulfuros, ya sea, CuFeS_2 , ZnS , FeS_2 , PbS , etc.

Al oxidar éstos se emite calor él que se puede utilizar para reemplazar el proveniente de los combustibles fósiles.

Características procesos extractivos a alta temperatura

Flujo material con alta concentración

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.

Metales fundidos inmiscibles en las escorias.

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.

Metales preciosos 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

Características procesos extractivos a alta temperatura

Alta presión de vapor

Las presiones de vapor de los metales y compuestos metálicos son apreciables, 0,001 a 1,0 atm. Ejemplo, uso en vaporización selectiva de magnesio en el proceso de reducción sílico térmico de reducción o vaporización de cinc en el proceso de Fusión Imperial.

Subproductos gaseosos

Gases de combustión

Gases de descarte con polvo, humo y elementos tóxicos

Volumen y composición depende del diseño específico del proceso.

Escorias estables en ambiente natural.

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

Características procesos extractivos a alta temperatura

Ventajas procesos pirometalúrgicos

1. *Bajos requerimientos de energía*
2. *Agentes reductores de bajo costo*
3. *Alta capacidad específica*
4. *Separación simple de residuos y metal*
5. *Colección de metales preciosos*

Desventajas procesos pirometalúrgicos

1. *Gases fugitivos*
2. *Descarte de gases de fundición*

Requerimientos de energía

Requerimientos de energía en la producción de Cobre y cinc. En los hacer cálculos energéticos, se incluyó el combustible fósil, equivalente a combustible usado como energía eléctrica a una tasa promedio, de $11,07 * 10^6$ Joule/kWh, el combustible equivalente por los suministros (reactivos, oxígeno, cloro, etc.) y el crédito por el combustible equivalente por los subproductos

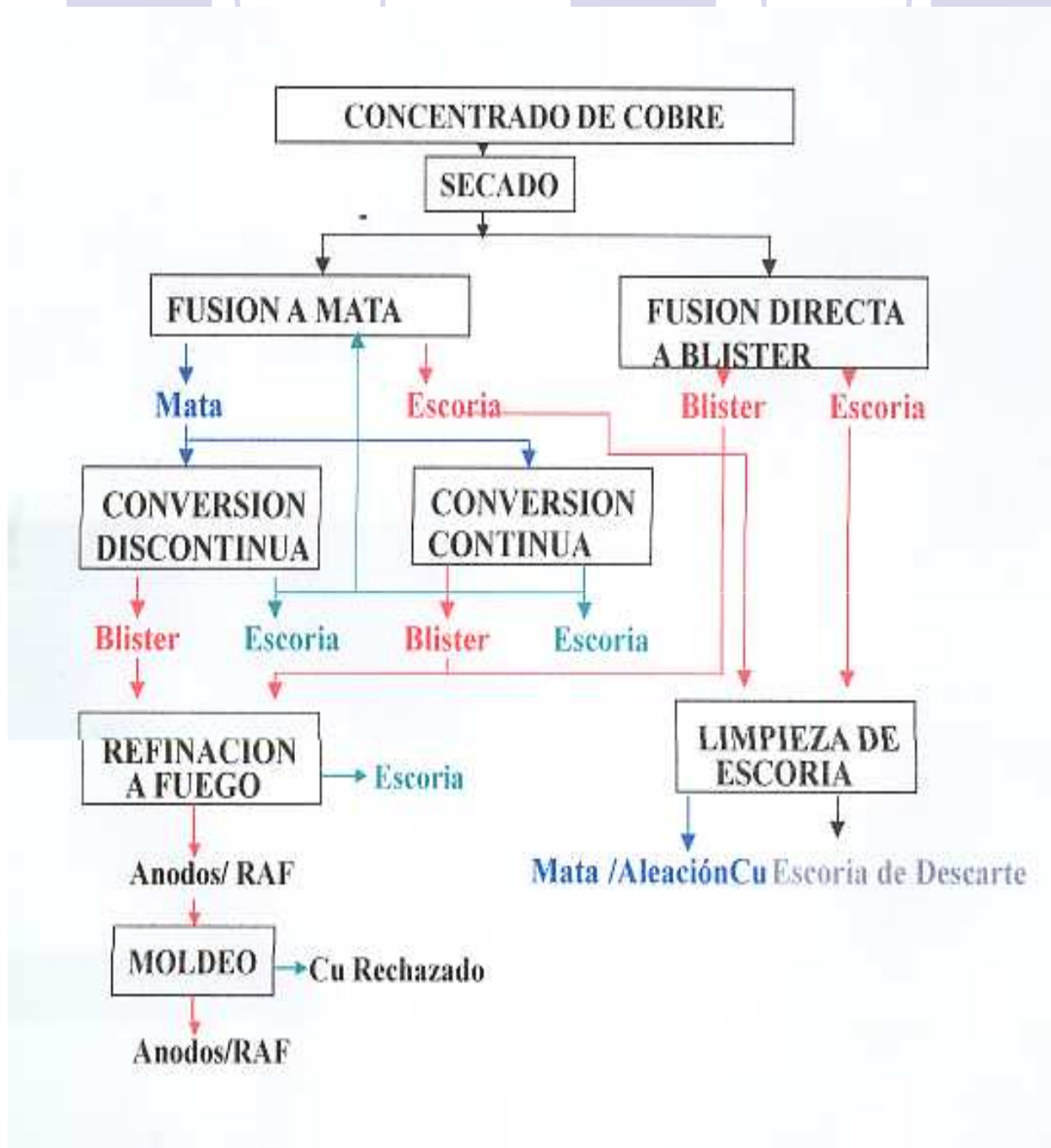
| Metal y tipo de proceso | Energía Usada GJ/t metal |
|--|-------------------------------------|
| Cobre: concentrado sulfurado a cátodo | |
| <i>Fusión Flash Outokumpu (Piro)</i> | 22,0 |
| <i>Proceso continuo Mitsubishi (Piro)</i> | 22,9 |
| <i>Tostación/lixiviación/electroobtención (Piro-Hidro)</i> | 35,3 |
| <i>Proceso Arbiter lixiviación amoniacal (Hidro)</i> | 72,0 |
| | |
| Cinc: concentrado sulfurado a metal moldeado | |
| <i>Proceso de fusión imperial (Piro)</i> | 44,8 |
| <i>Tostación/lixiviación/electroobtención (Piro-Hidro)</i> | 50,1 |

Requerimientos de energía

Problema:

Calcular la entalpía requerida para calentar una tonelada de cobre de 25 a 75 °C, a la forma de solución acuosa de sulfato de cobre de 50 g Cu/1000 g H₂O, y comparar con la entalpía requerida para calentar una tonelada de cobre a la forma de Cu₂S de 25 a 1150 °C.

Diagrama flujo fundición de cobre



Fundiciones de cobre chilenas

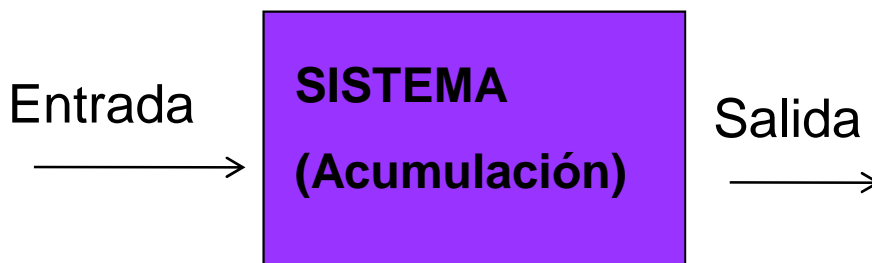
| Empresa | Fundición | Año Inicio | Producción Cobre kt/año | Producción Ácido kt/año |
|----------------|--------------------|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Codelco | Chuquicamata | 1952 | 580 | 1560 |
| Xstrata | Altonorte | 1993 | 290 | 816 |
| Codelco | Potrerillos | 1927 | 200 | 374 |
| Enami | Hernán Videla Lira | 1951 | 100 | 397 |
| Codelco | Las Ventanas | 1964 | 110 | 354 |
| Anglo American | Chagres | 1960 | 185 | 551 |
| Codelco | Caletones | 1922 | 390 | 620 |
| Total | | | 1855 | 4672 |

Principios de Construcción

Balances Masa y calor

Reglas generales:

1. Ley de conservación de materia
2. Ley de conservación de energía



Los balances pueden ser escritos en términos de:

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

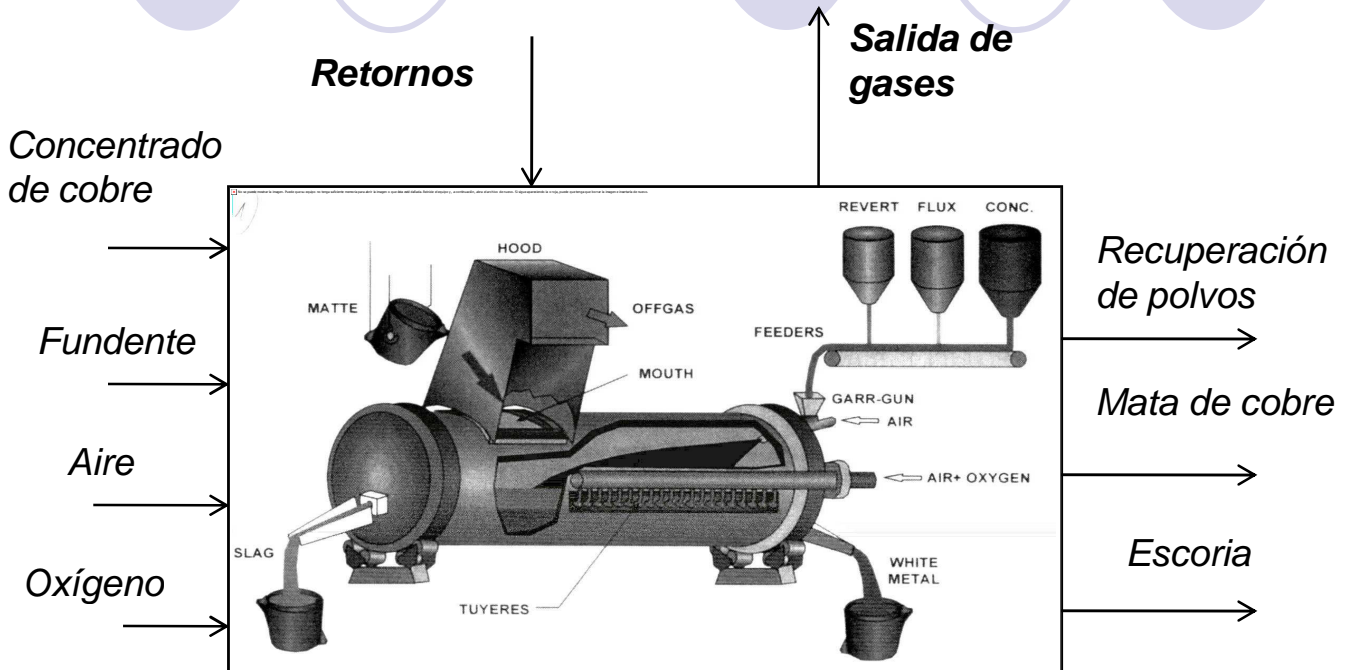
Para un proceso en estado estable/continuo la
 $acumulación = 0$

$$Entrada = Salida$$

Principios de Construcción

Balances Masa y calor

Definición de “sistema” : principio de “Caja Negra”



Balance de masa total

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

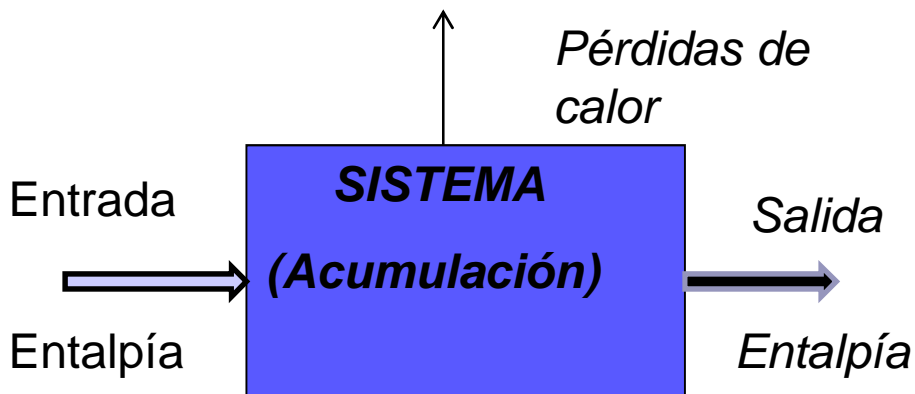
Como el proceso es continuo no hay estado de referencia de entrada y salida de materiales y debe estar referido a una unidad de tiempo.

Balance de masa de cobre

$$m_{conc} \%Cu_{conc} + m_{fund} \%Cu_{fund} + m_{retor} \%Cu_{retor} - m_{mata} \%Cu_{mata} - m_{esc} \%Cu_{esc} - m_{polvo} \%Cu_{polvo} = \Delta m_{esc} \%Cu_{esc} + \Delta m_{mata} \%Cu_{mata}$$

Principios de Construcción

Balances Masa y calor



$$\sum_{i=1}^n \Delta H_{i (prod)} - \sum_{j=1}^m \Delta H_{j (react)} = \Delta H_{acum} + Q_{pérd}$$

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*