

FISICO-QUIMICA METALURGICA

EQUILIBRIO TERMODINÁMICO Y RELACIONES DE FASES

Clase 10

Prof. Dr. Leandro Voisin A.

- ✓ *Diagramas de fases de speiss de arsénico y antimonio*
- ✓ *Relaciones de fases en los sistemas cuaternarios Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb a 1473 K (fusión de cobre)*
- ✓ *Estudio experimental de la reducción de escoria/mata bajo atmósfera reductora*
- ✓ *Relaciones de fase y distribución de elementos menores en los sistemas Cu-Fe-As y Cu-Fe-Sb saturados con carbón a 1473 K y sus implicación en procesos metalúrgicos*
- ✓ *Relaciones de fase y distribución de elementos menores en los sistemas Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb saturados con carbón a 1473 K y sus implicación en procesos metalúrgicos*

Utilización de pig-iron para el tratamiento pirometalurgico de materiales complejos ricos en impurezas

El uso de carbón o de pig-iron podría tener potencialidad en la formación de speiss para el tratamiento de materiales no-ferrosos complejos ricos en impurezas.

debido a:

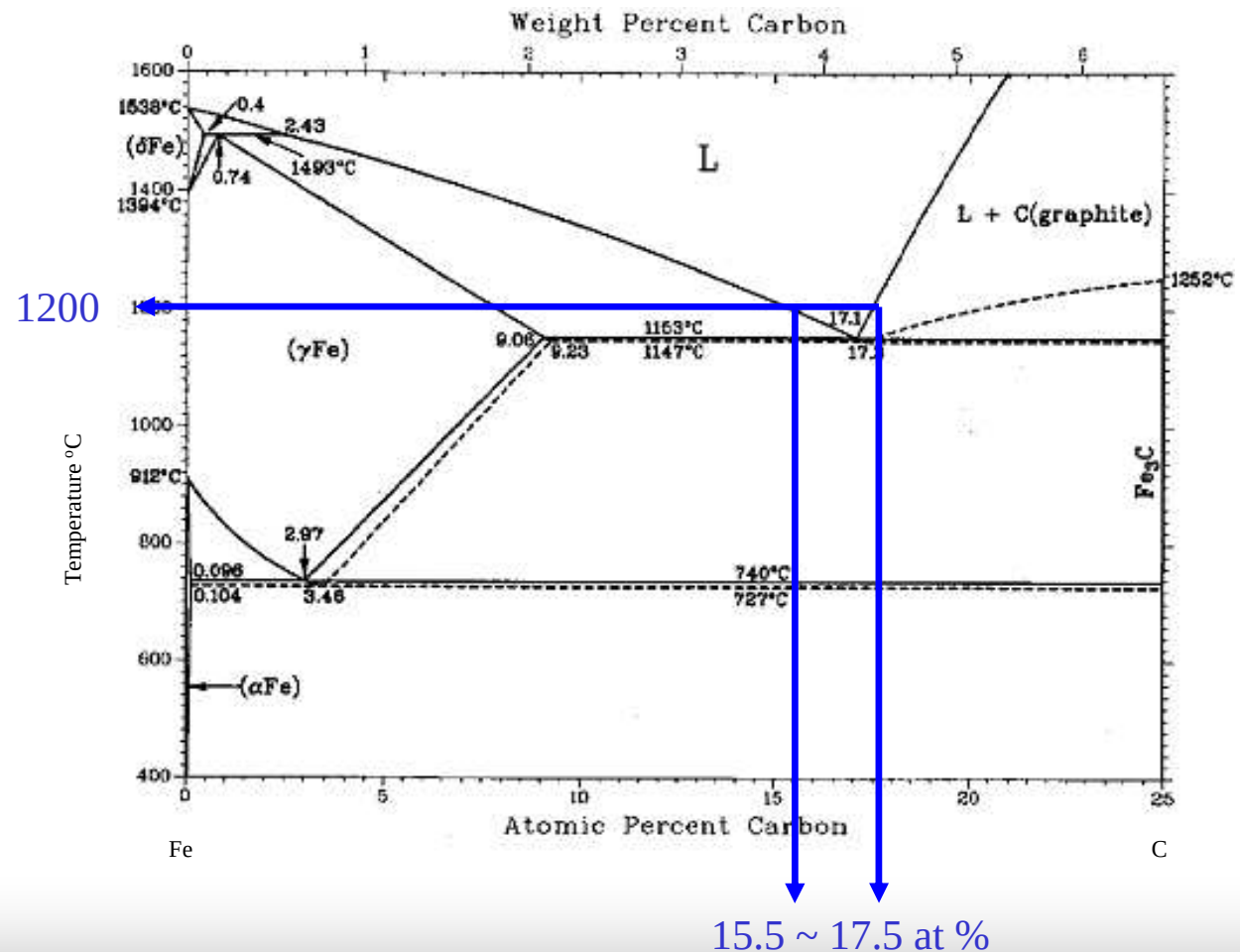
- (a) Formación de fases condensadas e inmiscibles, aleaciones metálicas.*
- (b) Formación de una aleación rica en fierro con bajo punto de fusión.*
- (c) Eliminación conjunta de fierro e impurezas en una fase condensada.*
- (d) Enriquecimiento de metales valiosos en una aleación rica en cobre.*

Phase Diagram of Fe-C Binary System

La mayoría de los procesos no-ferrosos de fusión son llevados a cabo entre (1423 - 1523 K)

$\sim 1473 \text{ K}$
 $Fe\gamma_{(solido)} + C_{(grafito)}$

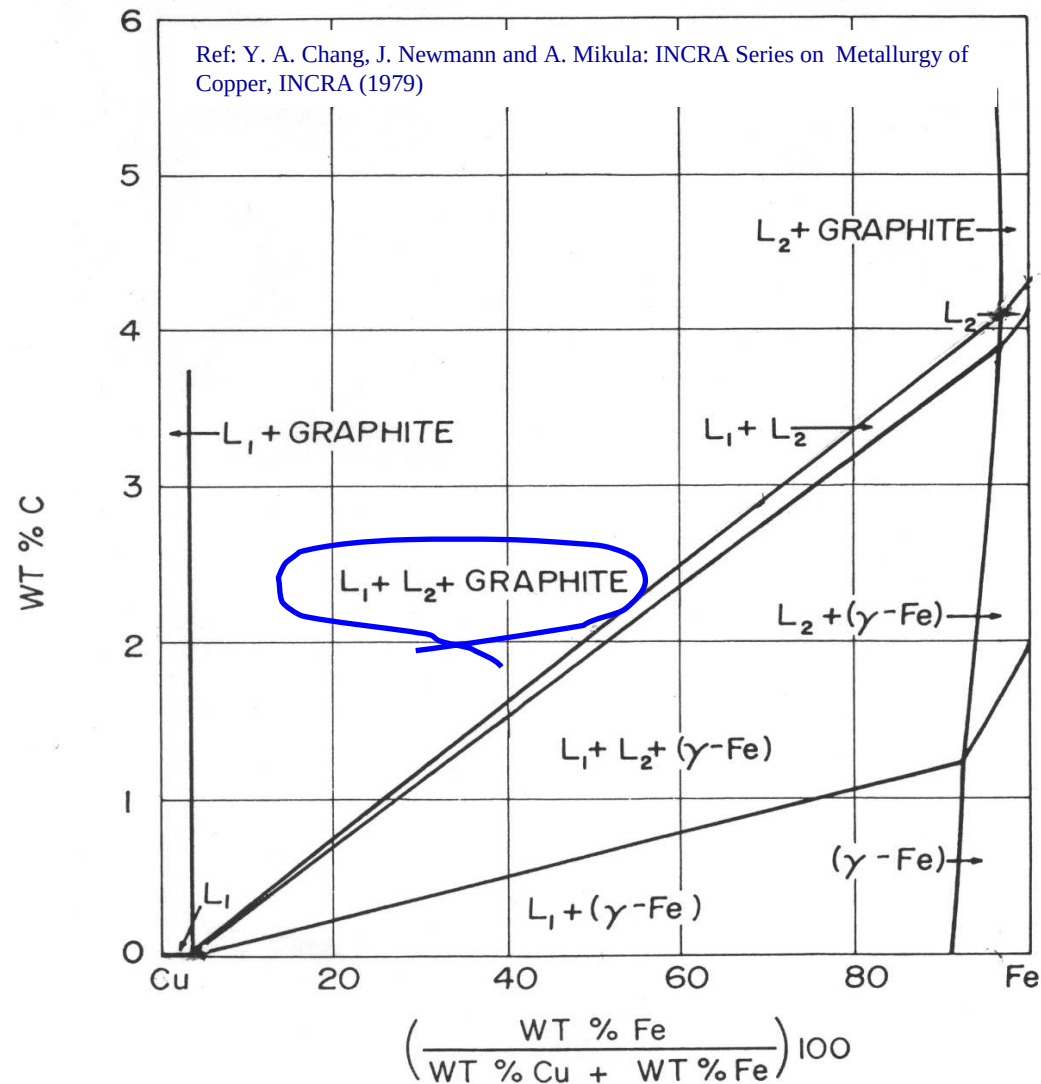
PIG-IRON $_{(Liquido)}$



Phase Relations in Fe-Cu-C System at 1473 K

L_1 : liquid copper-rich alloy with very small iron and carbon

L_2 : liquid iron-rich alloy with considerably small copper



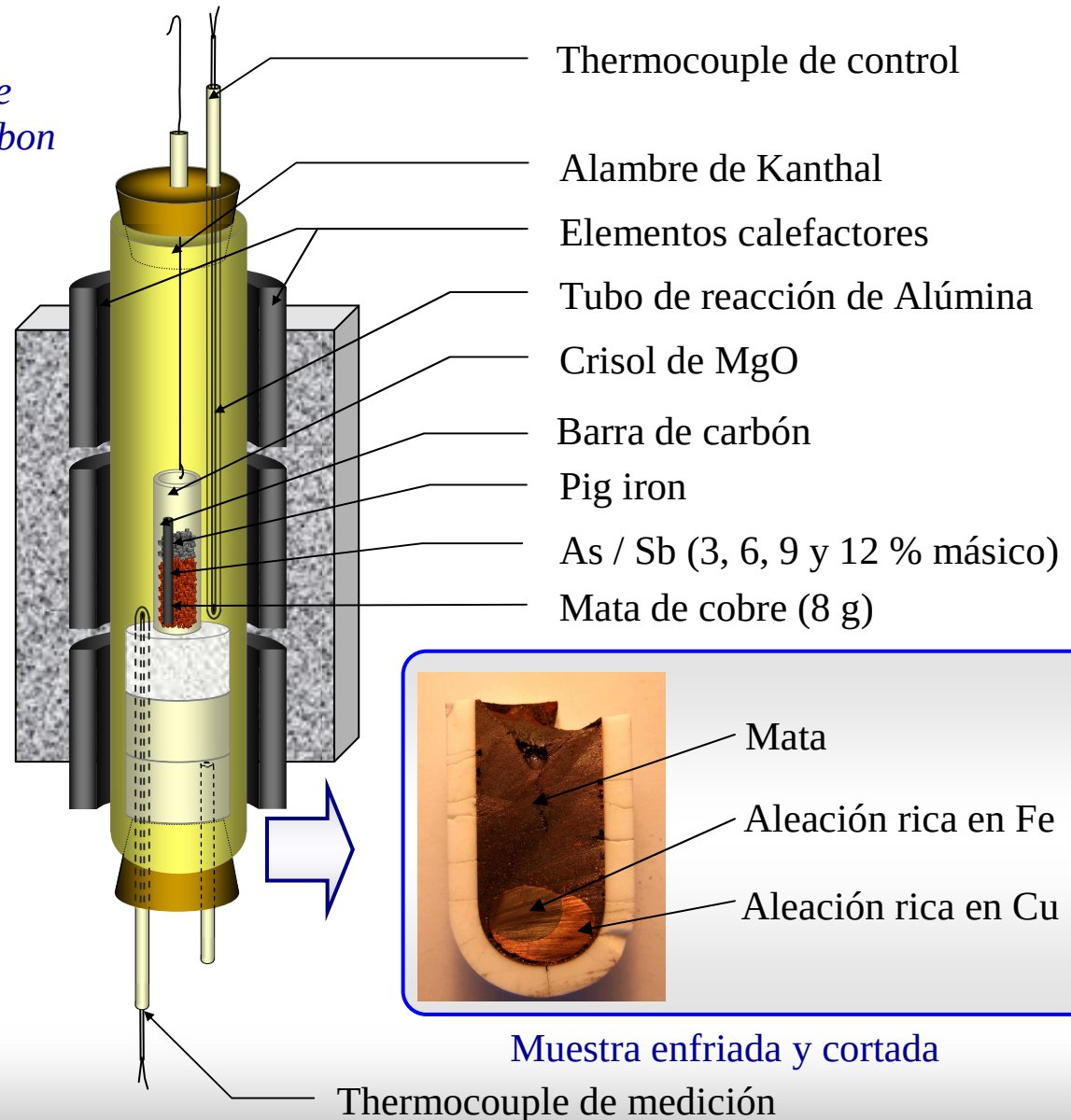
B.2 Tratamiento de mata compleja de cobre rica en As y Sb saturada en carbon

*Método:
Equilibrio
termodinámico*

*Temperatura Exp.:
1473 K*

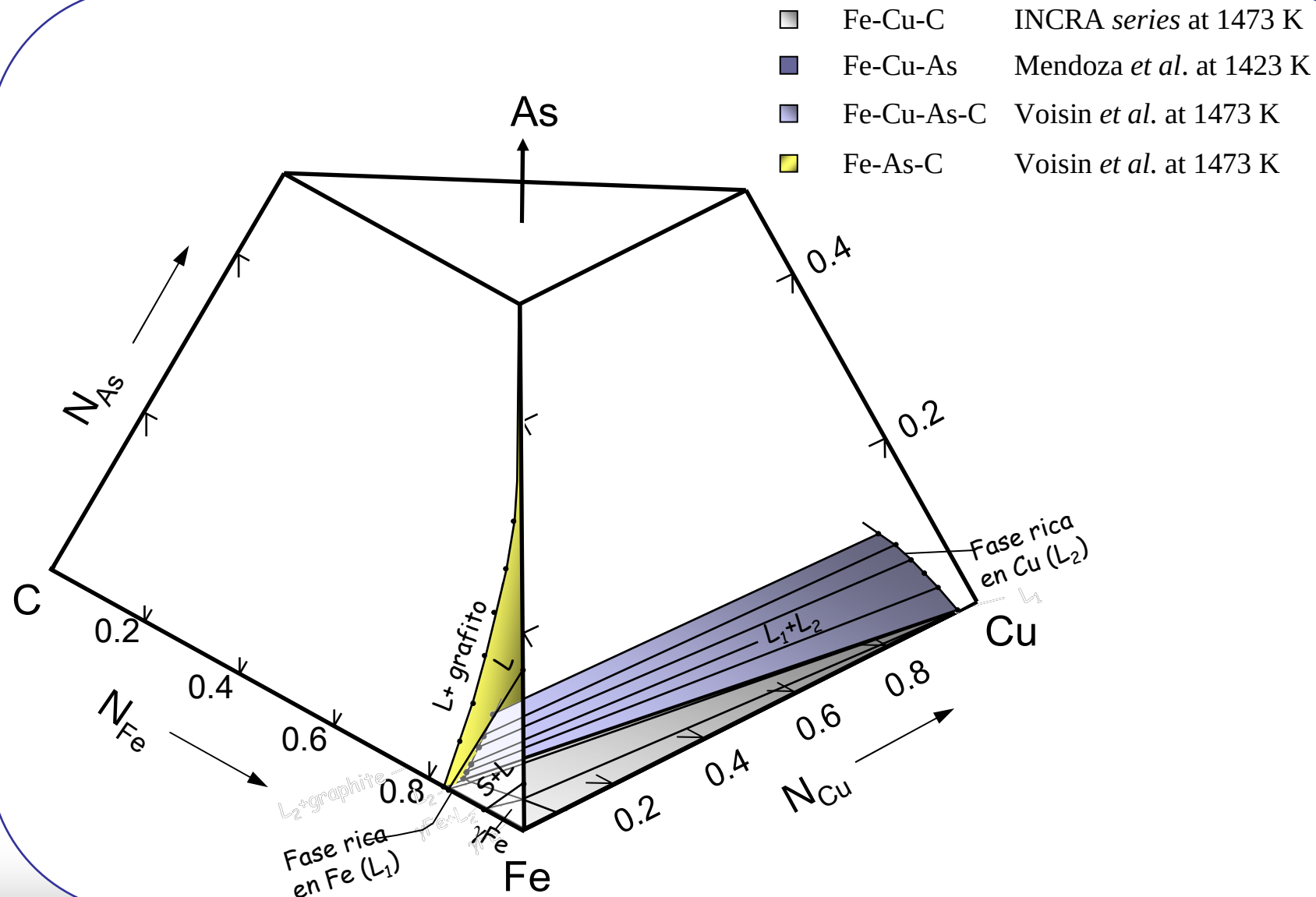
*Tiempo de equilibrio:
6 horas*

*Método de análisis:
CIS, EPMA, ICP*

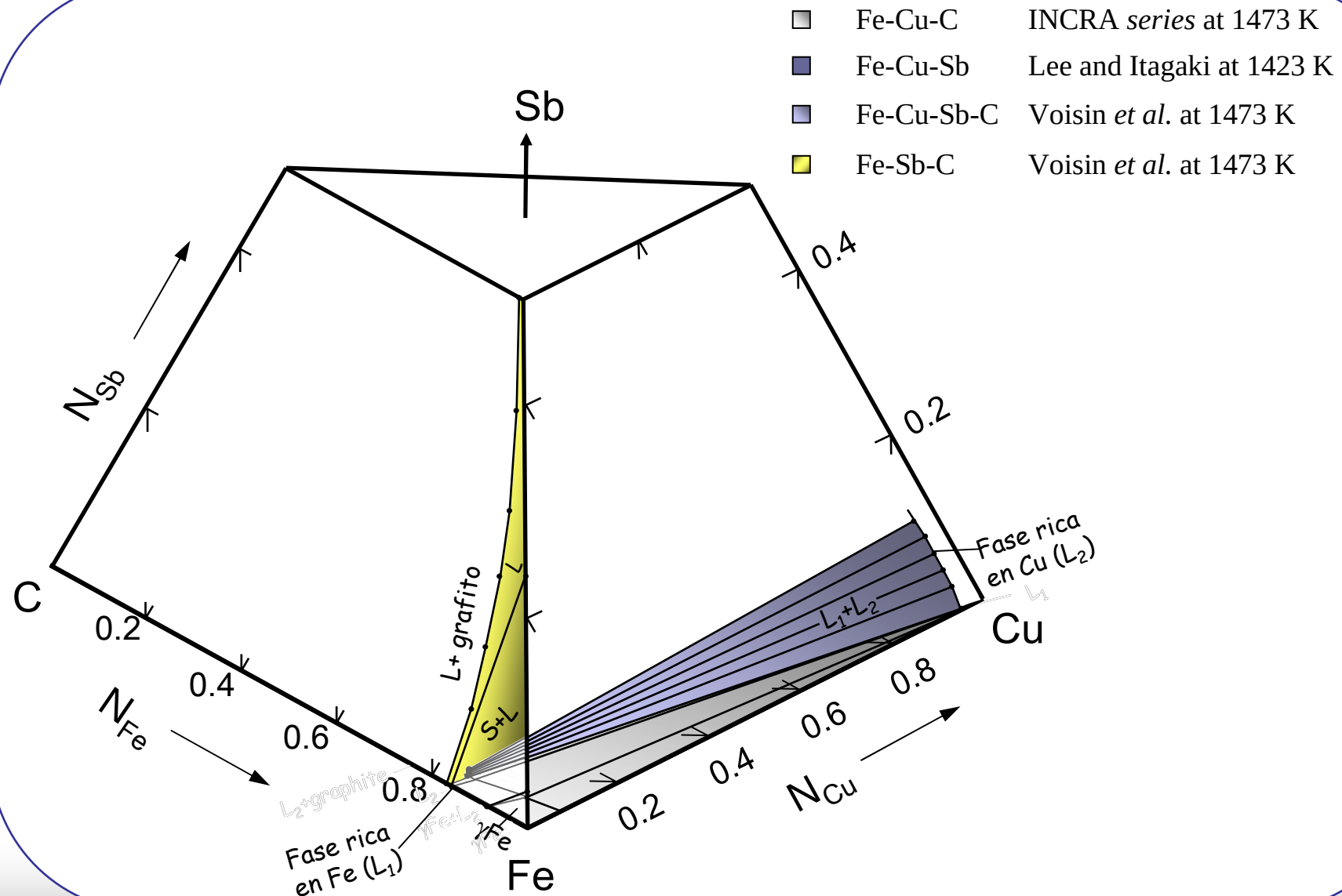


- A.1 *Relaciones de fases y distribución de elementos menores en los sistemas Fe-Cu-C-M ($M = \text{As}, \text{Sb}$)*
- A.2 *Coeficiente de actividad del arsénico en el sistema Fe-Cu-C-As*
- A.3 *Tratamiento de una aleación base Fe-Cu-As saturada en carbón*

A.1 Relaciones de fases en el sistema Fe-Cu-C-As

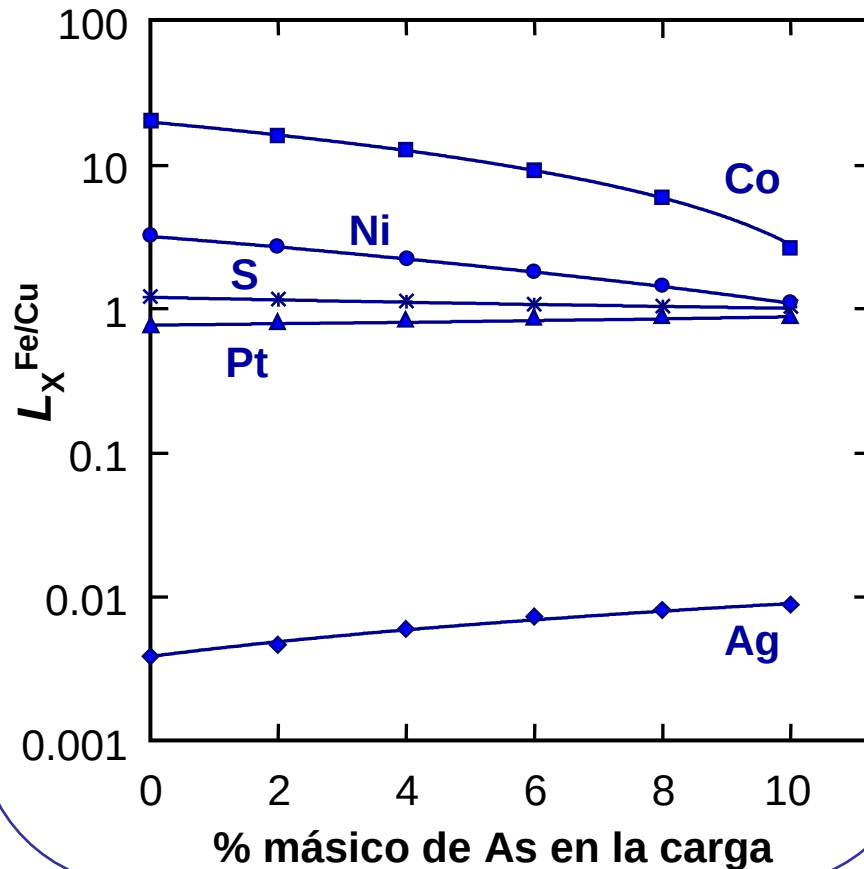


A.1 Relaciones de fases en el sistema Fe-Cu-C-Sb

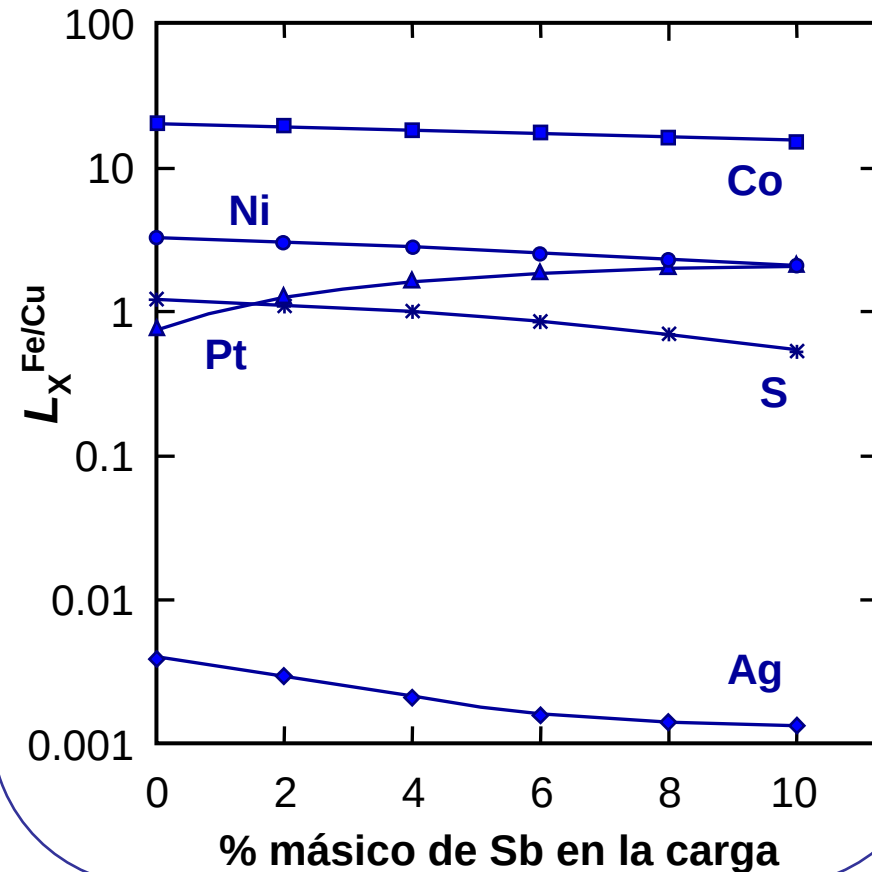


A.1 Distribución de elementos menores en los sistemas *Fe-Cu-C-M*, (*M* = *As*, *Sb*)

Voisin et al. ●◆■▲ Fe-Cu-C-As at 1473 K



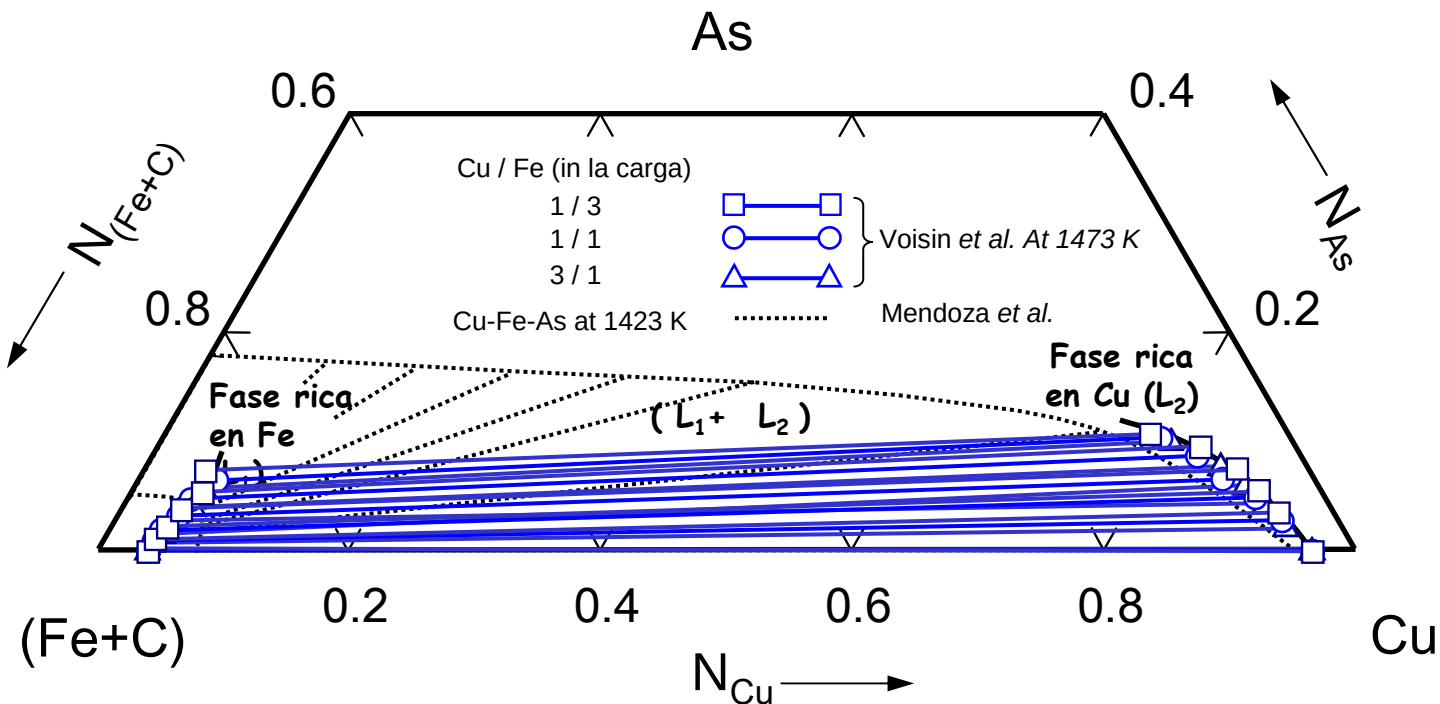
Voisin et al. ●◆■▲ Fe-Cu-C-Sb at 1473 K



$$L_X^{\text{Fe/Cu}} = [\% \text{ másico } X]_{\text{Fe}} / \langle \% \text{ másico } X \rangle_{\text{Cu}}$$

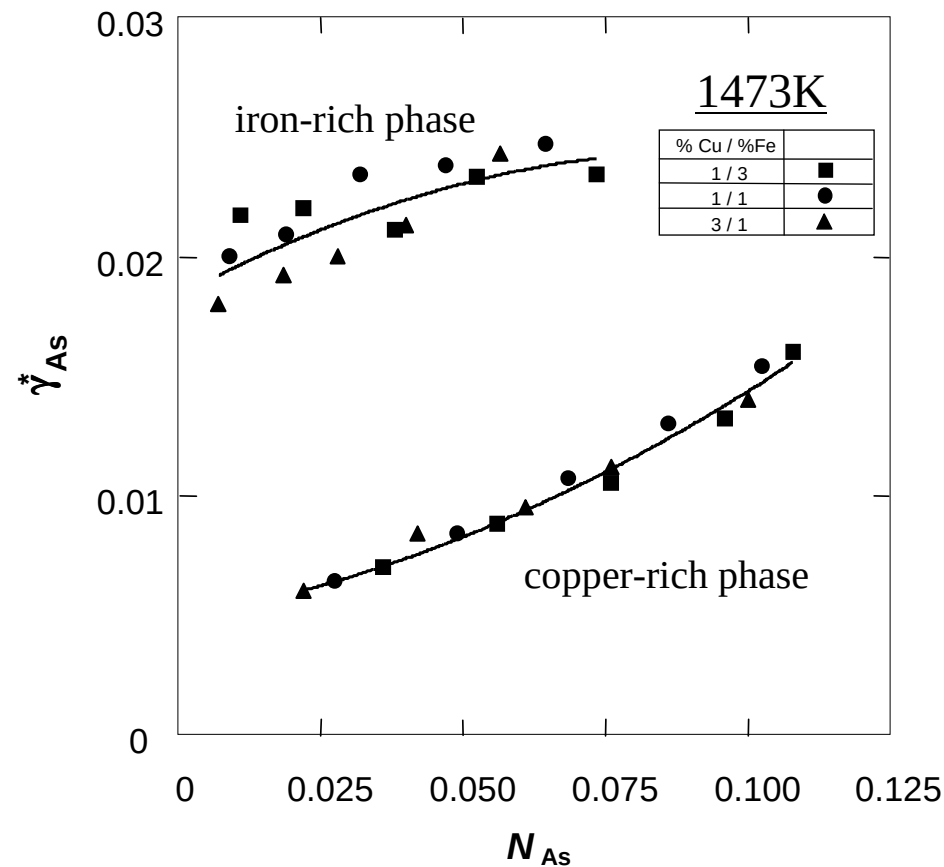
[]_{Fe} = Fase rica en Fe < >_{Cu} = Fase rica en Cu

A.2 Coeficiente de actividad del arsénico en el sistema Fe-Cu-C-As



- Afinidad débil entre en cobre y el carbón, representación pseudoternaria.
- Condición de solución regular : $T \log \gamma_{As} = Cte$
- Condición de equilibrio : $[a_{As}] = [\gamma_{As}][N_{As}] = \langle \gamma_{As} \rangle \langle N_{As} \rangle = \langle a_{As} \rangle$

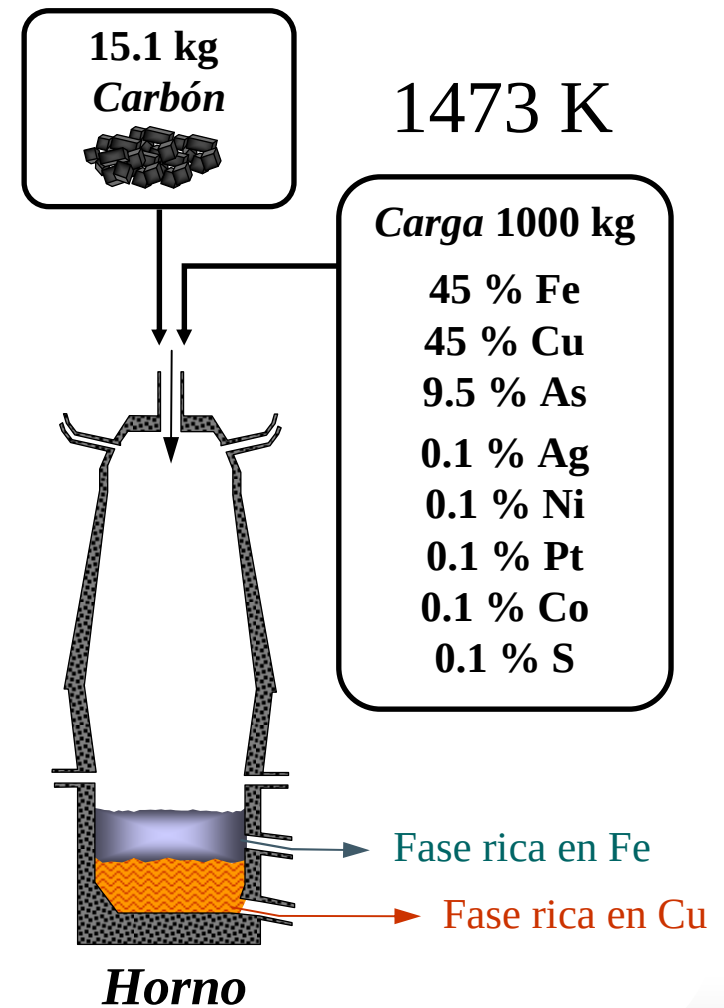
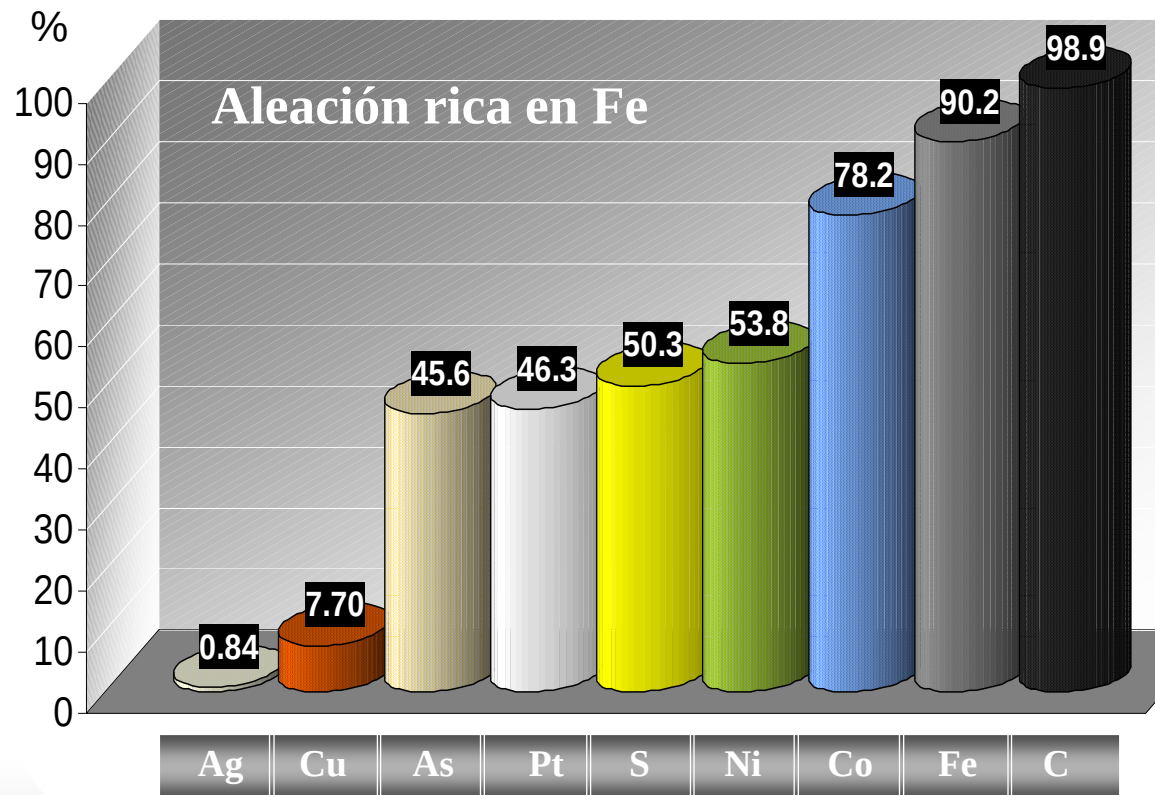
A.2 Coeficiente de actividad del arsénico en el sistema Fe-Cu-C-As



Coeficiente de actividad del arsénico en los límites del gap inmiscible del sistema Cu-Fe-As saturado en carbón a 1473 K

A.3 Tratamiento de una aleación base Fe-Cu-As saturada en carbón

Distribución fraccional de elementos en la fase rica en hierro respecto de la carga inicial



Treatment of Fe-Cu Base Speiss by Adding Carbon

Subject: Speiss Treatment

To treat the Fe-Cu-As or Fe-Cu-Sb base alloys by the addition of carbon.

Concepts:

Addition of carbon to make the iron-rich alloy fusible at considerably lower smelting temperatures fitted for non-ferrous metallurgy and also to assure the reducing condition of the process.

Two liquid immiscible phases (speiss) of iron-rich alloy and copper-rich alloy will coexist.

Concentration of valuable elements into the copper-rich phase which will be treated later for their recovery along with copper.

By making use of the speiss formation for removing arsenic and antimony in the iron-rich alloy and fixing them as a harmless deposit.

The process may be carried out in a type of electric furnace.

Merits:

Due to the strong affinity of iron with arsenic and antimony, arsenic and antimony are fixed in the iron-rich alloy.

Concentration of copper and silver in the copper-rich phase.

Demerits:

Concentration of platinum in the iron-rich phase.

A given amount of copper is contained in the iron-rich phase, which is to be deposited.

Required Further Studies:

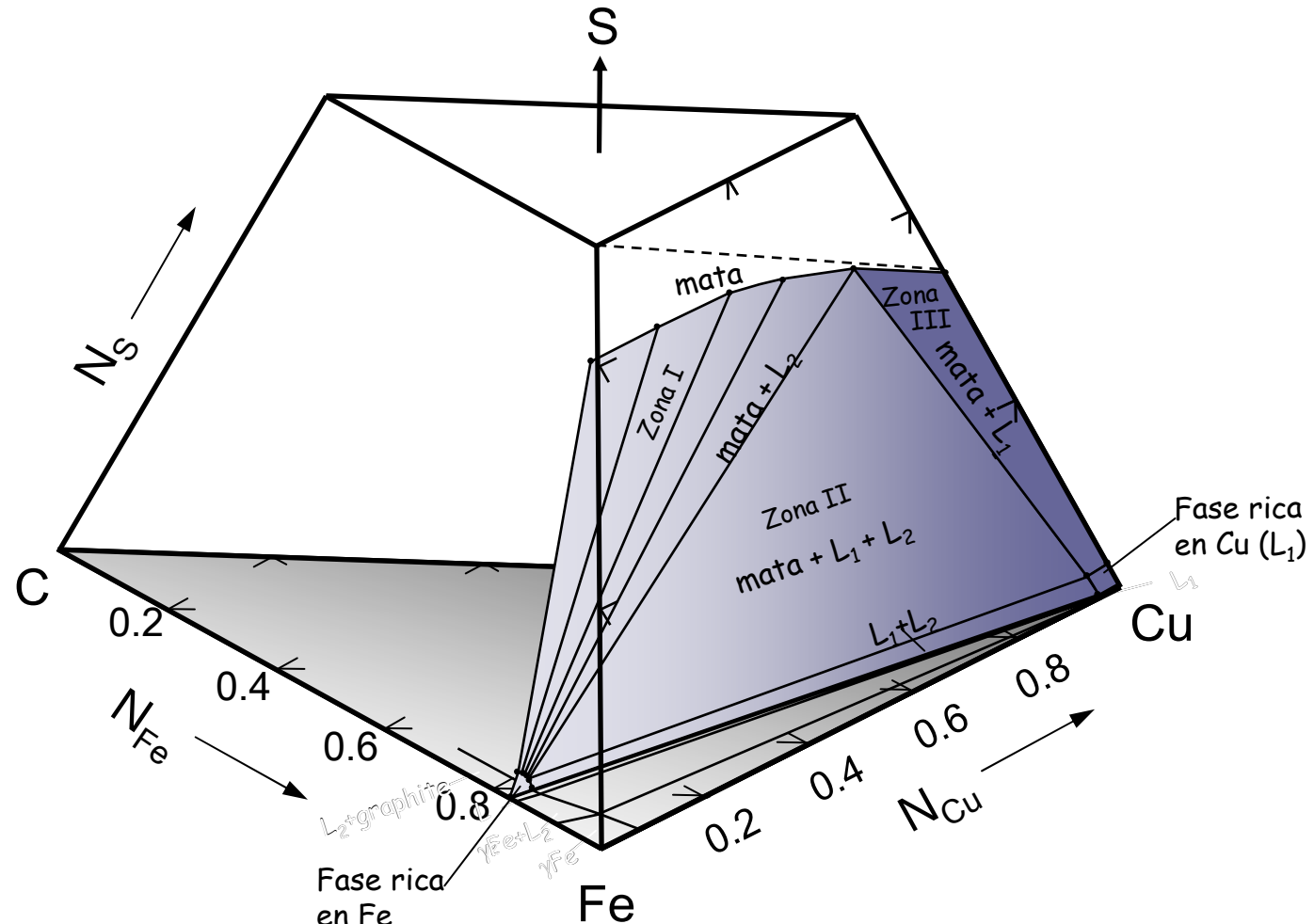
To carry out toxicity characteristic leaching procedure tests (TCLP) to assure the stability of arsenic or antimony in the speiss before its harmless deposit.

To study the recovery of copper and precious metals from the copper-rich alloy.

- ✓ *Diagramas de fases de speiss de arsénico y antimonio*
- ✓ *Relaciones de fases en los sistemas cuaternarios Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb a 1473 K (fusión de cobre)*
- ✓ *Estudio experimental de la reducción de escoria/mata bajo atmósfera reductora*
- ✓ *Relaciones de fase y distribución de elementos menores en los sistemas Cu-Fe-As y Cu-Fe-Sb saturados con carbón a 1473 K y sus implicación en procesos metalúrgicos*
- ✓ *Relaciones de fase y distribución de elementos menores en los sistemas Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb saturados con carbón a 1473 K y sus implicación en procesos metalúrgicos*

- B.1 Relaciones de fases y Distribución de metales preciosos en los sistemas Fe-Cu-S-C-M ($M = \text{As}, \text{Sb}$)*
- B.2 Tratamiento de mata compleja de cobre rica en arsénico y antimonio saturada en carbón*

B.1 Relaciones de fases en los sistemas Fe-Cu-S-C-M (M = As, Sb)



■ Fe-Cu-C at 1473 K

INCRA series (L₂)

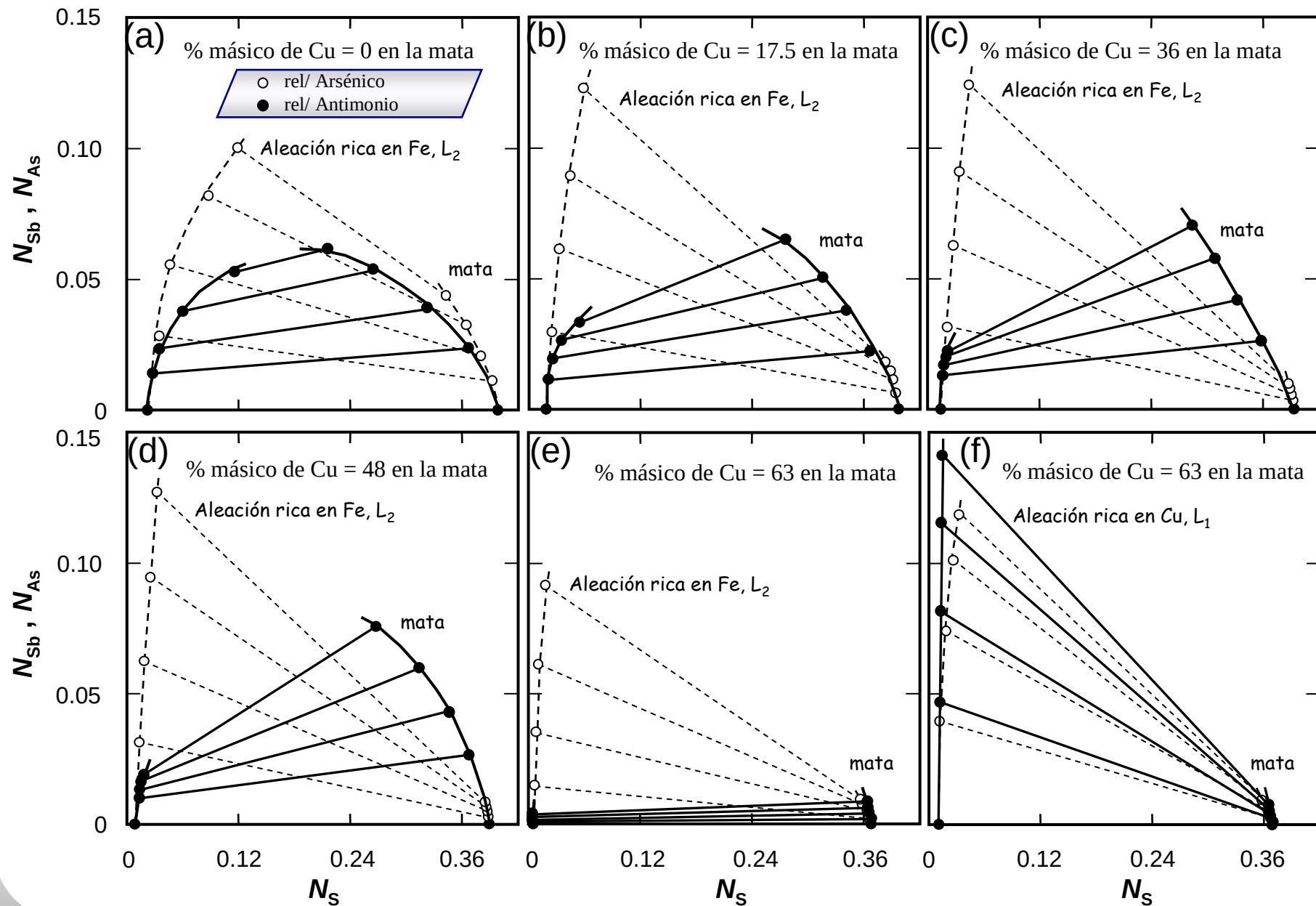
■ Fe-Cu-S-C at 1473 K
 (Voisin *et al*)

Zona I - 2 Fases, de Fe-rica (L₂) y mata de cobre en equilibrio

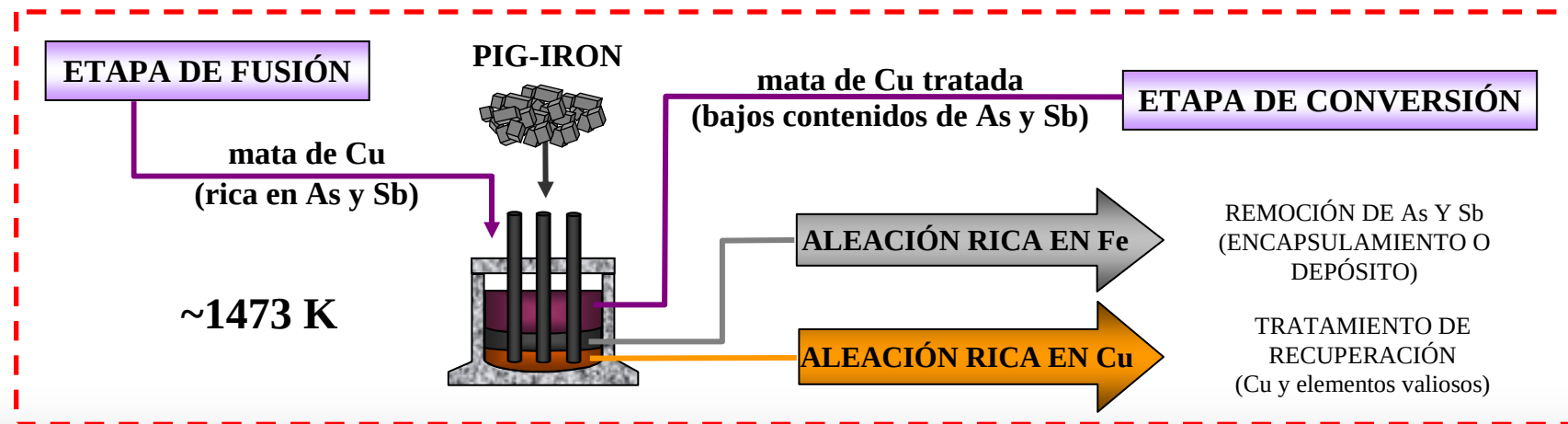
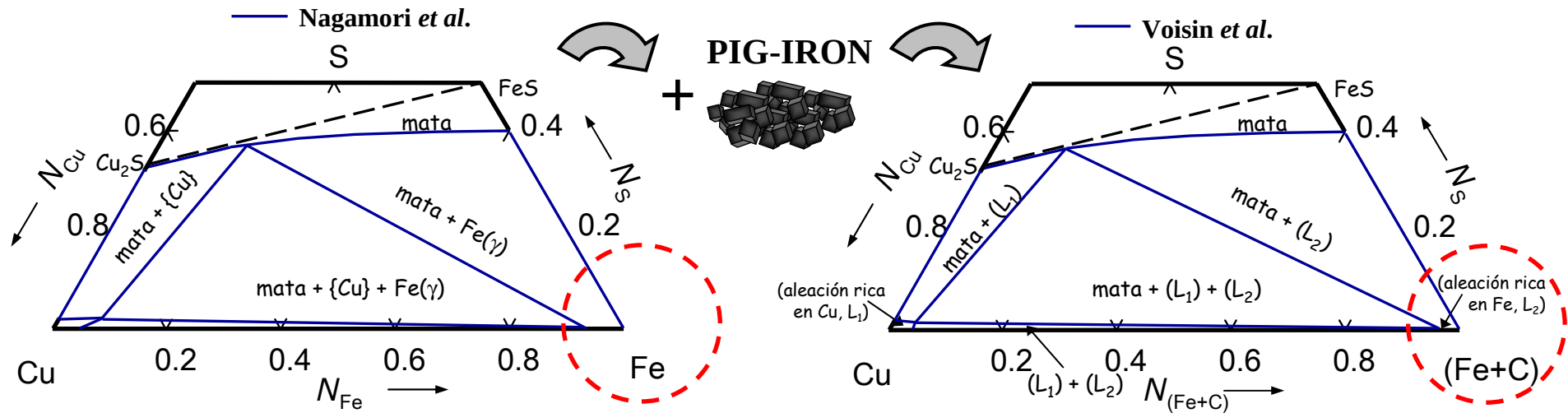
Zona II - 3 Fases, de Cu-rica (L₁), Fe-rica (L₂) y mata de cobre en equilibrio

Zona III - 2 Fases, de Cu-rica (L₁) y mata de cobre en equilibrio

Relaciones entre N_M y N_S en las aleaciones ricas en cobre, en hierro y la fase de mata de cobre en los sistemas Fe-Sb-M y Fe-Cu-S-M ($M = \text{As}, \text{Sb}$) saturados en carbón a 1473 K



B.2 Tratamiento de mata compleja de cobre rica en arsénico y antimonio saturada en carbón



B.2 Tratamiento de mata compleja de cobre rica en arsénico y antimonio saturada en carbón

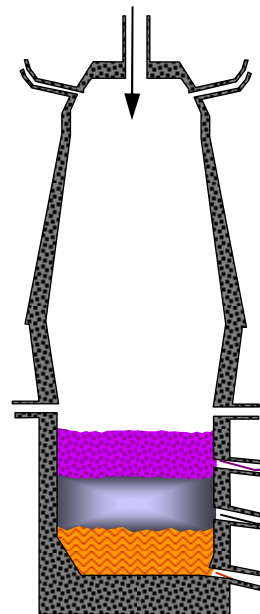
Pig - Iron



10 kg $\alpha = 0.1$
 20 kg $\alpha = 0.2$
 30 kg $\alpha = 0.3$
 40 kg $\alpha = 0.4$
 50 kg $\alpha = 0.5$

Carga: 100kg
Mata de cobre
(Cu₂S-FeS)

70 % Cu
 0.5 % As
 0.5 % Sb
 0.1 % Pt
 0.1 % Au
 0.1 % Ag



1473 K

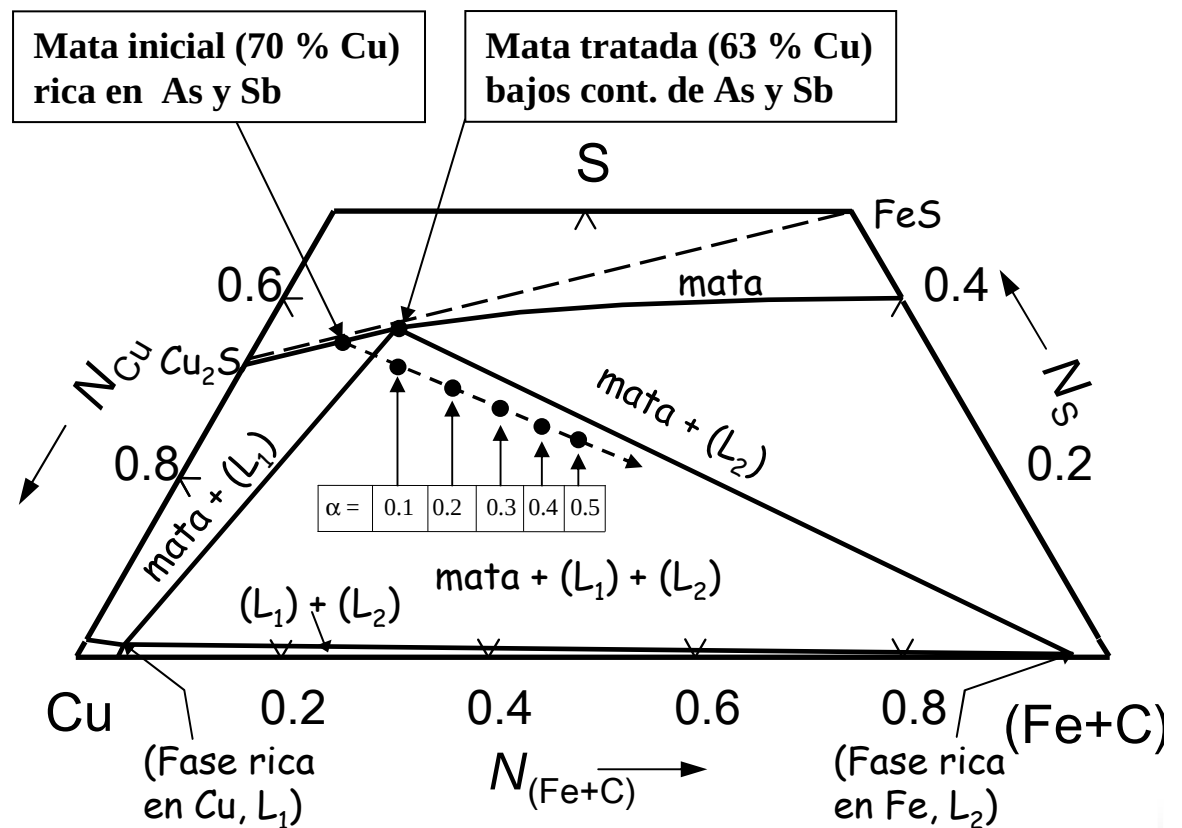
Mata de cobre

Fase rica en Fe

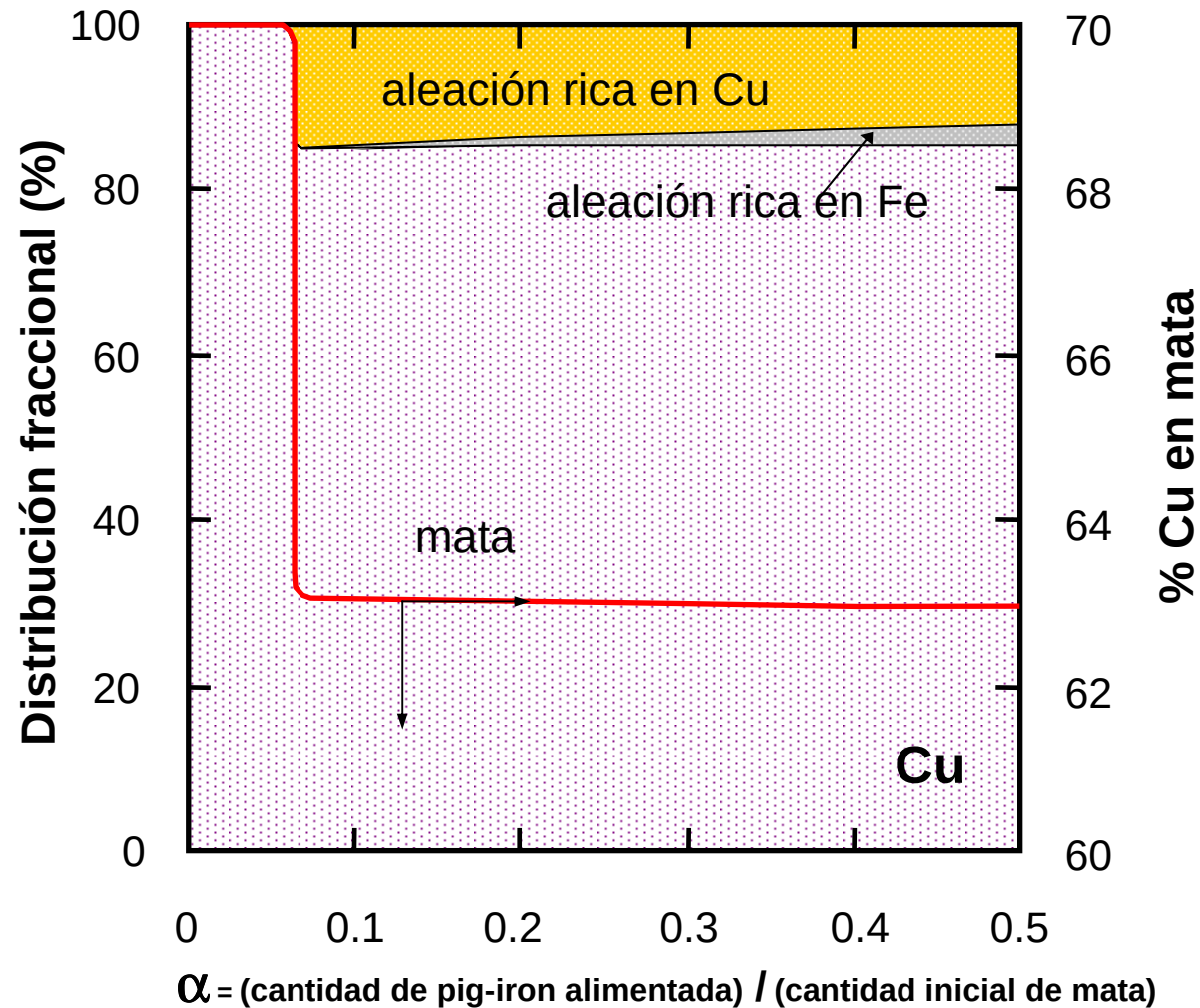
Fase rica en Cu

horno

$$\alpha = \frac{\text{(cantidad de pig-iron alimentada)}}{\text{(cantidad inicial de mata (100 kg))}}$$



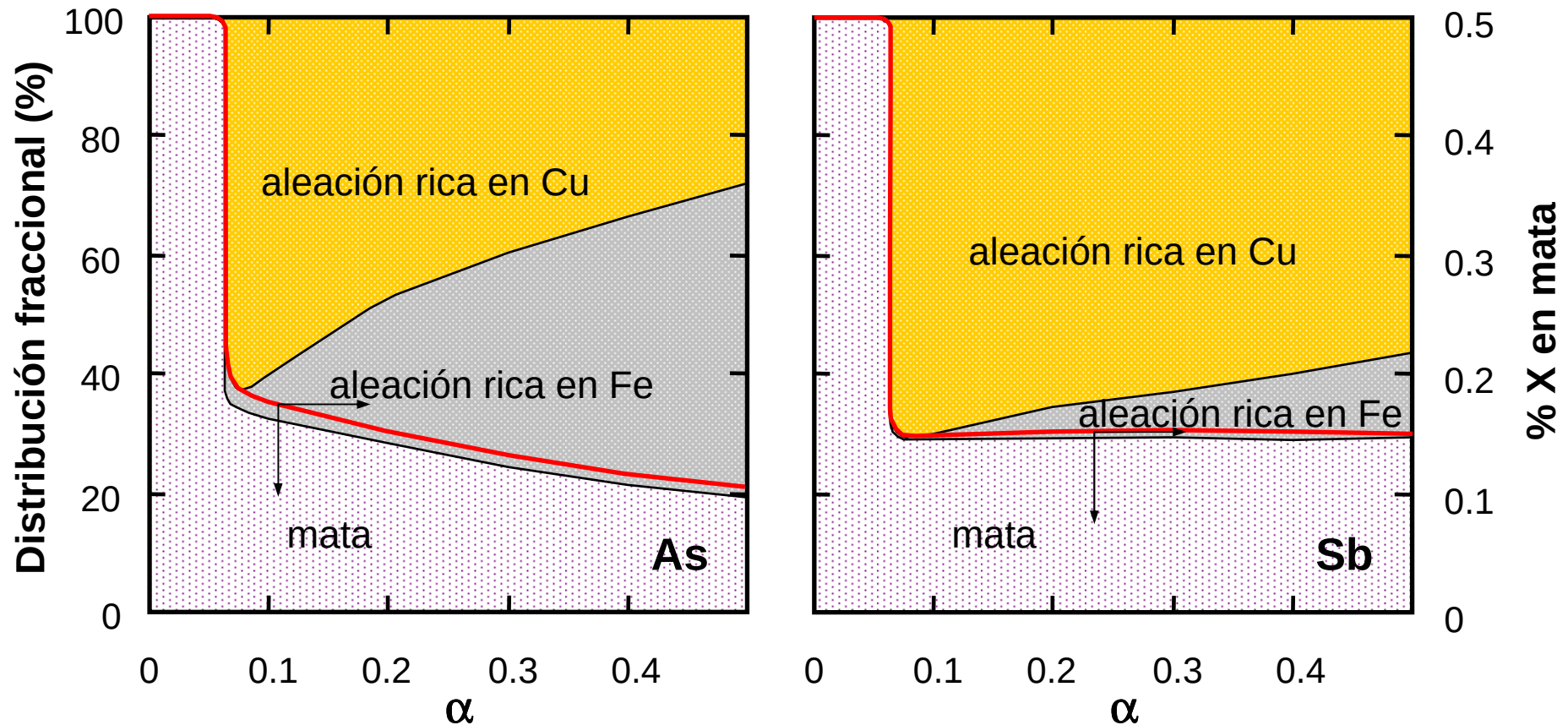
B.2 Tratamiento de mata compleja de cobre rica en arsénico y antimonio saturada en carbón



Distribución fraccional de cobre entre las aleaciones ricas en cobre, en fierro y la fase de mata, en la zona donde 3 fases líquidas coexisten, y % másico de Cu en la fase de mata versus el parametro α , a una temperatura de 1473 K.

B.2 Tratamiento de mata compleja de cobre rica en arsénico y antimonio saturada en carbón

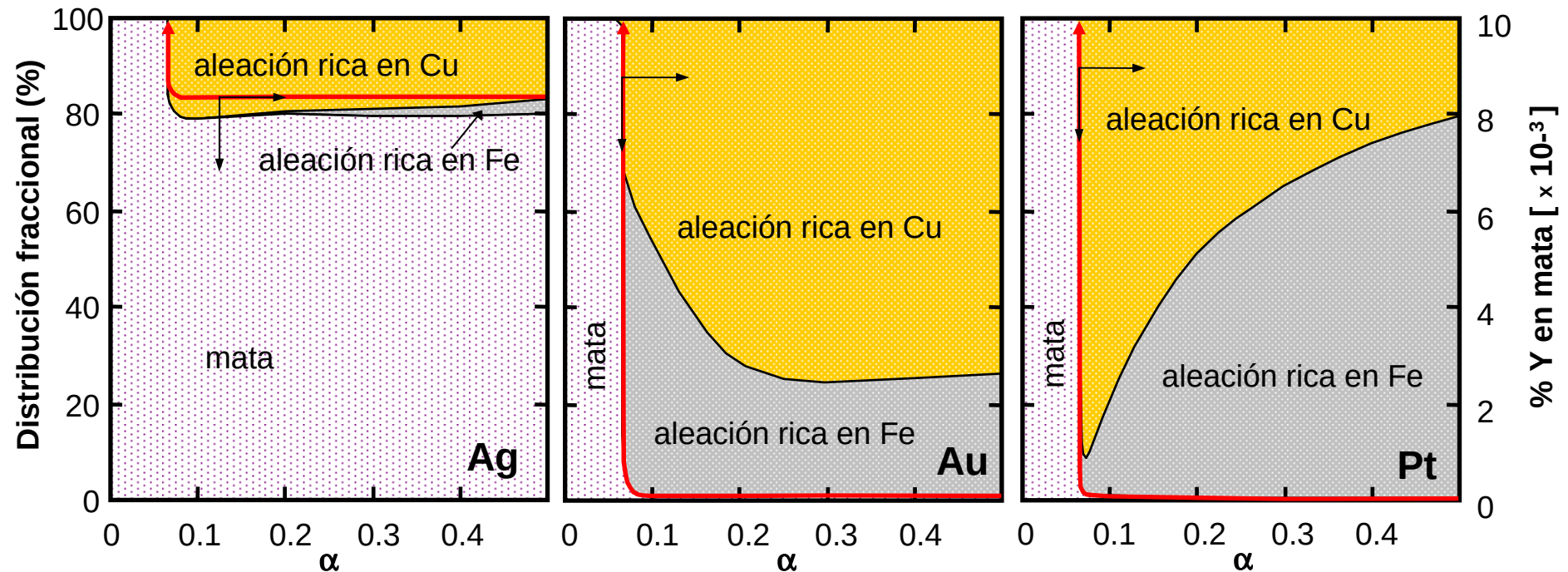
X , distribución de impurezas ($X = \text{As}, \text{Sb}$)



Distribución fraccional de X ($X = \text{As} / \text{Sb}$) entre las aleaciones ricas en cobre, en hierro y la fase de mata, en la zona donde 3 fases líquidas coexisten, y % másico de X en la fase de mata versus el parametro α , a una temperatura de 1473 K.

B.2 Tratamiento de mata compleja de cobre rica en arsénico y antimonio saturada en carbón

Y, distribución de metales preciosos ($Y = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$)

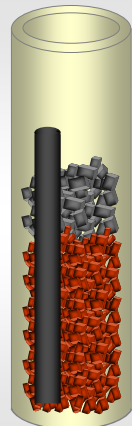


Distribución fraccional de Y ($Y = \text{Ag}, \text{Au}, \text{Pt}$) entre las aleaciones ricas en cobre, en hierro y la fase de mata, en la zona donde 3 fases líquidas coexisten, y % másico de Y en la fase de mata versus el parametro α , a una temperatura de 1473 K.

Experimentos de corroboración utilizando matas de cobre industriales

Composición de matas complejas de cobre a tratar con pig-iron

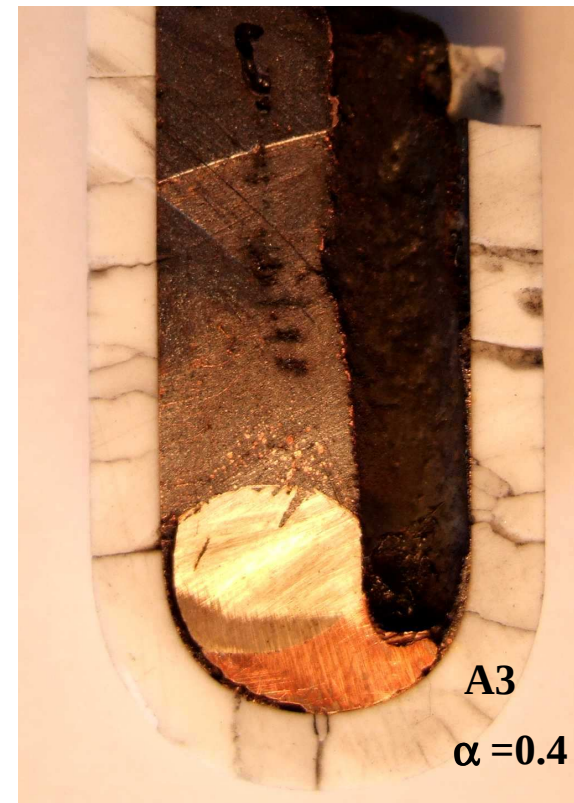
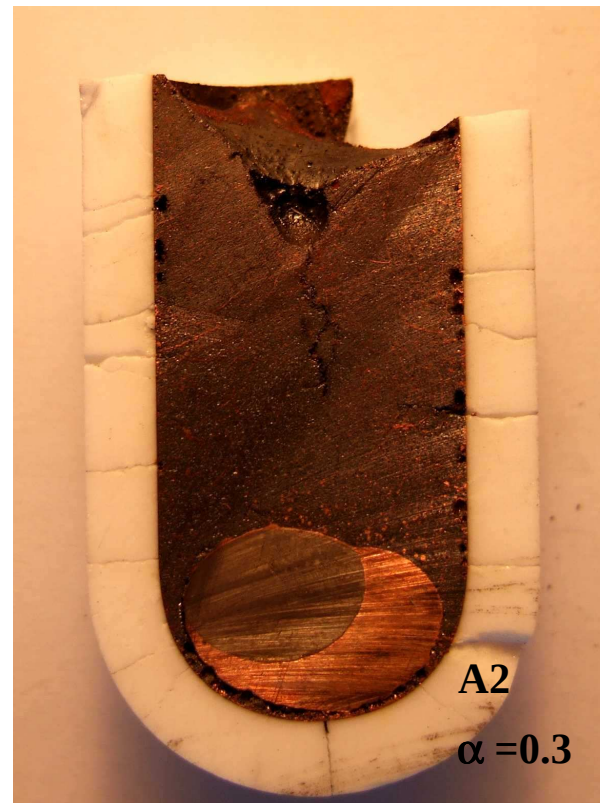
Código	Fuente, mata de cobre	% másico					
		Fe	S	As	Sb	Cu	Otros
A	Mata convertidor Teniente	3.1	20	0.38	0.03	74	2.52
B	Mata, limpieza de escorias	5.7	19	1.4	0.2	70	3.7
C	Mata B dopada con impurezas	3.98	19.32	5.4	1.3	67.5	2.5



$\alpha =$	0.2	0.3	0.4	
Pig-iron (g) =	8	12	16	
Mata compleja de cobre (g) = 40				

B.3 Modelación versus resultados experimentales

código	Fuente mata de cobre	% másico					
		Fe	S	As	Sb	Cu	Otros
A	Mata convertidor Teniente	3.1	20	0.38	0.03	74	2.52



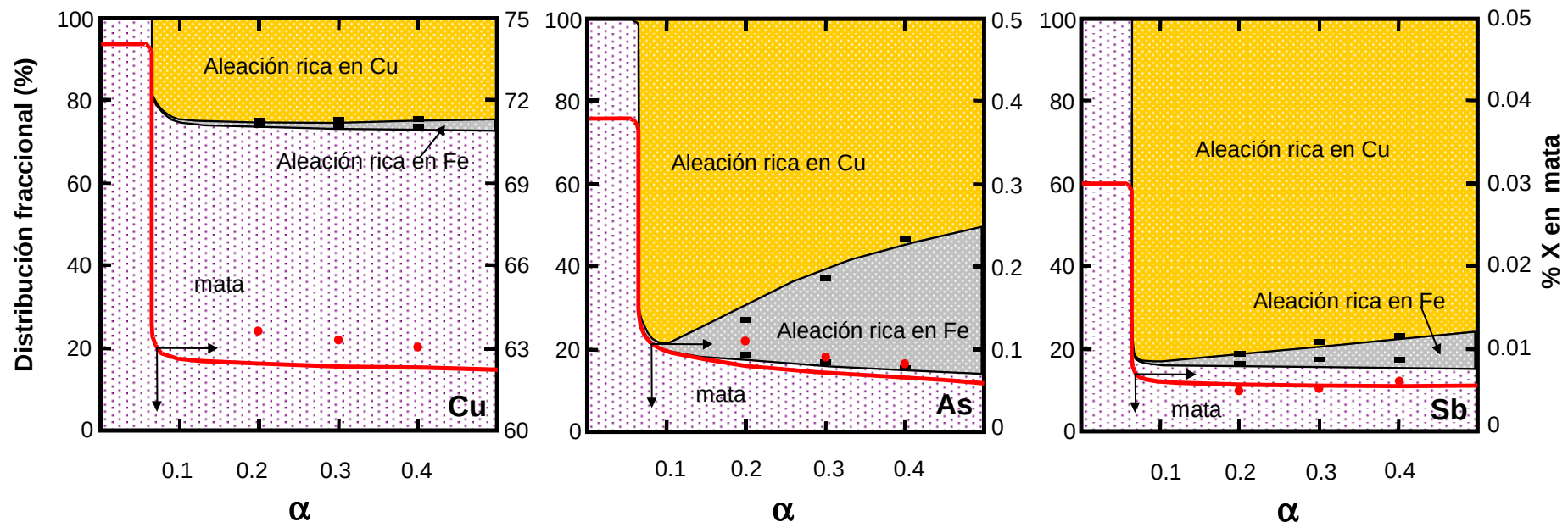
Fotografías de las muestras obtenidas del tratamiento de mata compleja generada por el convertidor Teniente, Distribución de fases.

B.3 Modelación versus resultados experimentales

código	Fuente mata de cobre	% másico					
		Fe	S	As	Sb	Cu	Otros
A	Mata convertidor Teniente	3.1	20	0.38	0.03	74	2.52

— Modelo de balance másico

• Resultados experimentales



X = elemento correspondiente

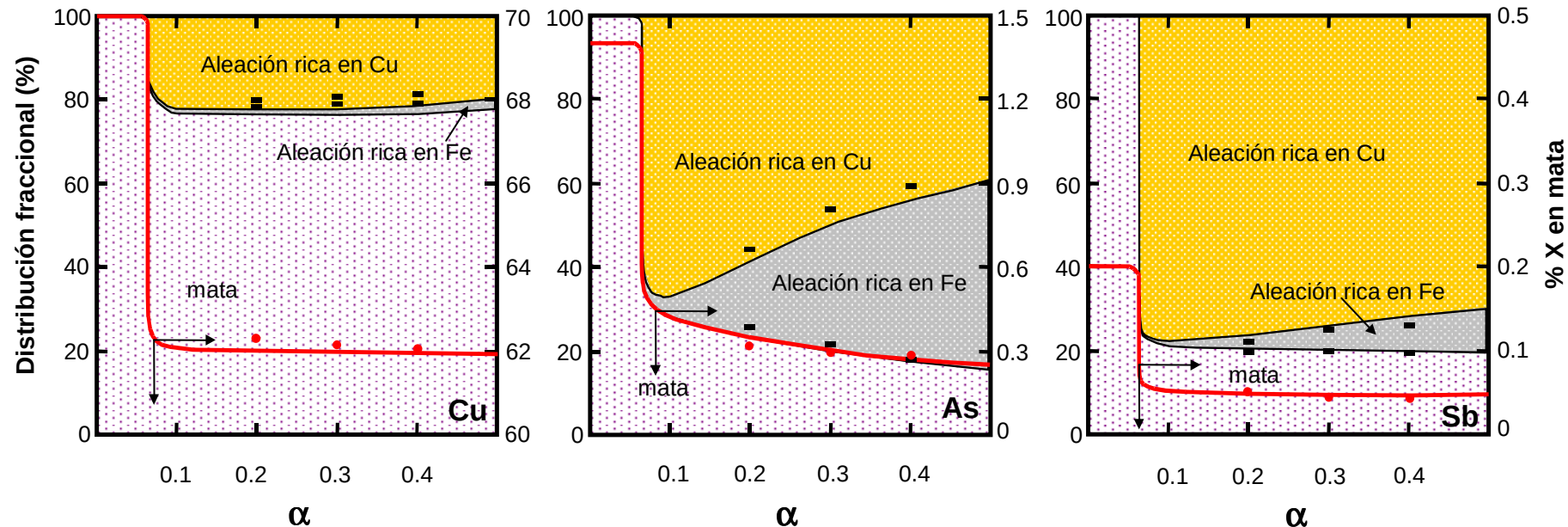
Distribución fraccional del cobre, del arsénico y del antimonio y sus % másicos en la mata tratada versus el parámetro α . Experimentos A

B.3 Modelación versus resultados experimentales

código	Fuente mata de cobre	% másico					
		Fe	S	As	Sb	Cu	Otros
B	Mata, limpieza de escorias	5.7	19	1.4	0.2	70	3.7

— Modelo de balance másico

• Resultados experimentales



X = elemento correspondiente

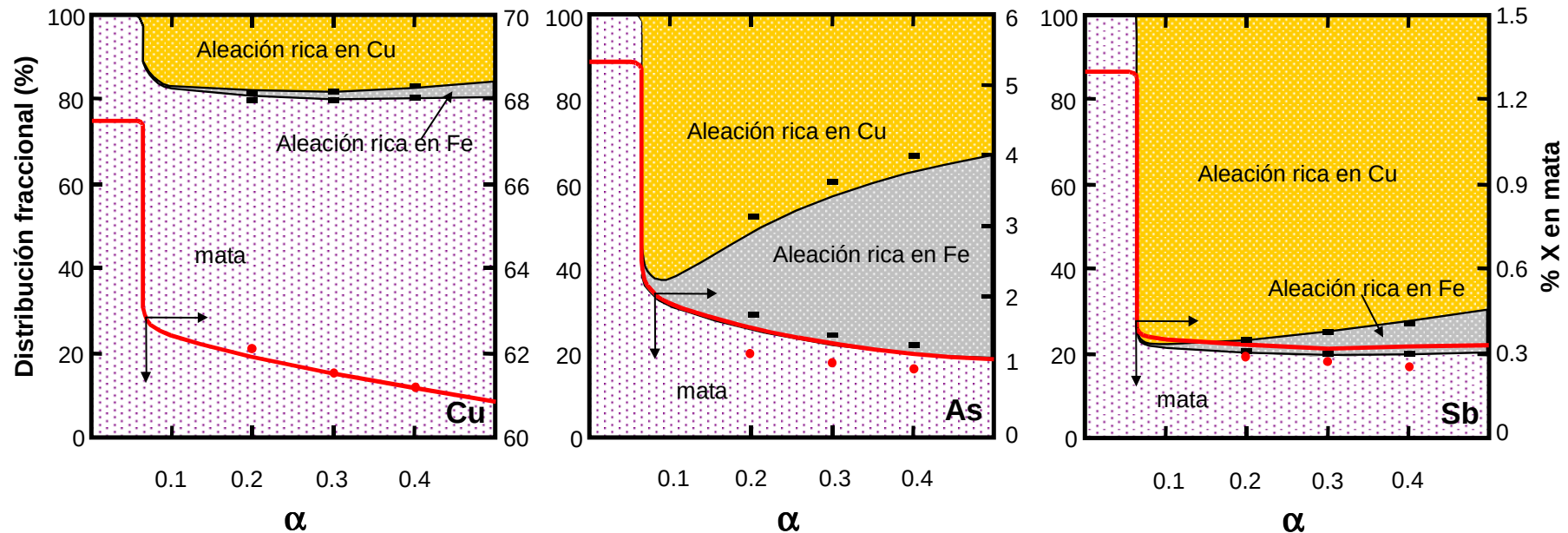
Distribución fraccional del cobre, del arsénico y del antimonio y sus % másicos en la mata tratada versus el parámetro α . Experimentos B

B.3 Modelación versus resultados experimentales

código	Fuente mata de cobre	% másico					
		Fe	S	As	Sb	Cu	Otros
C	Mata B dopada con impurezas	3.98	19.32	5.4	1.3	67.5	2.5

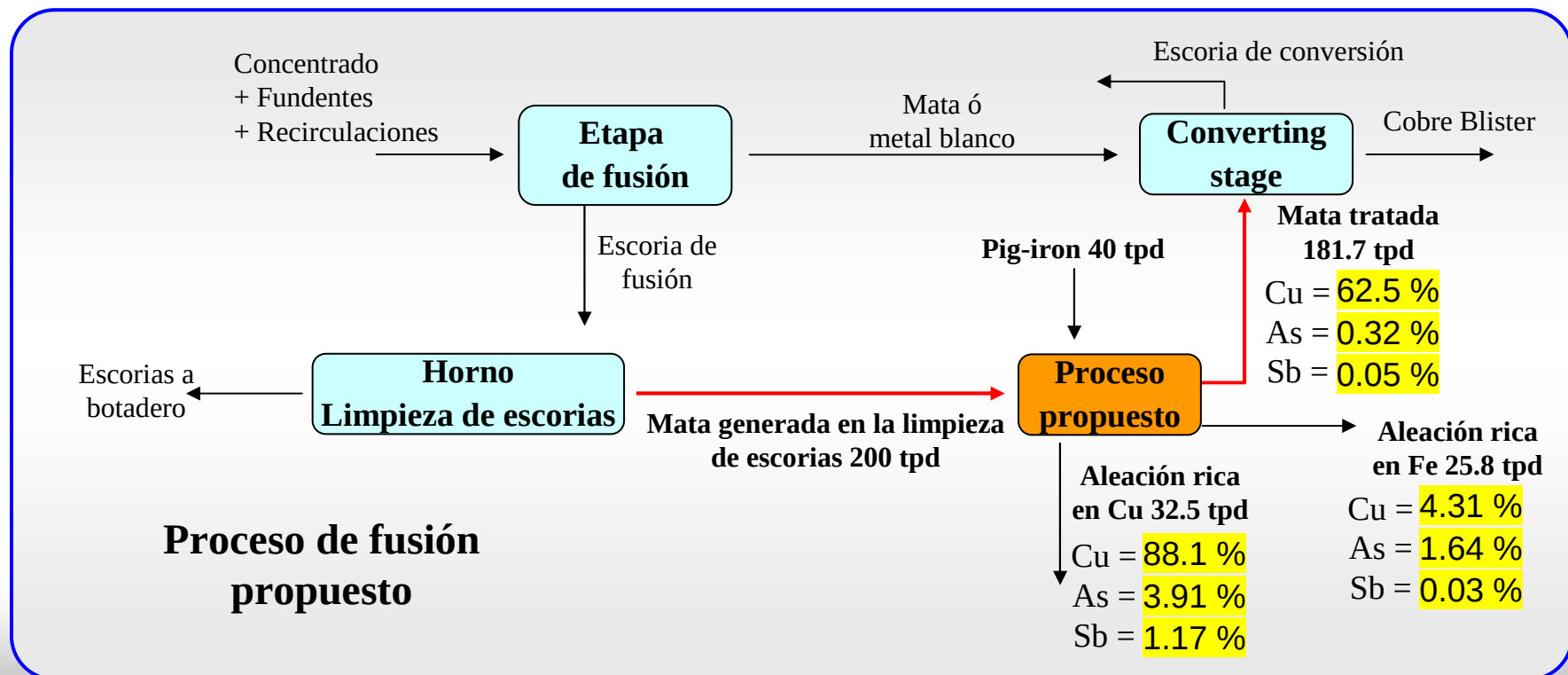
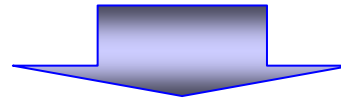
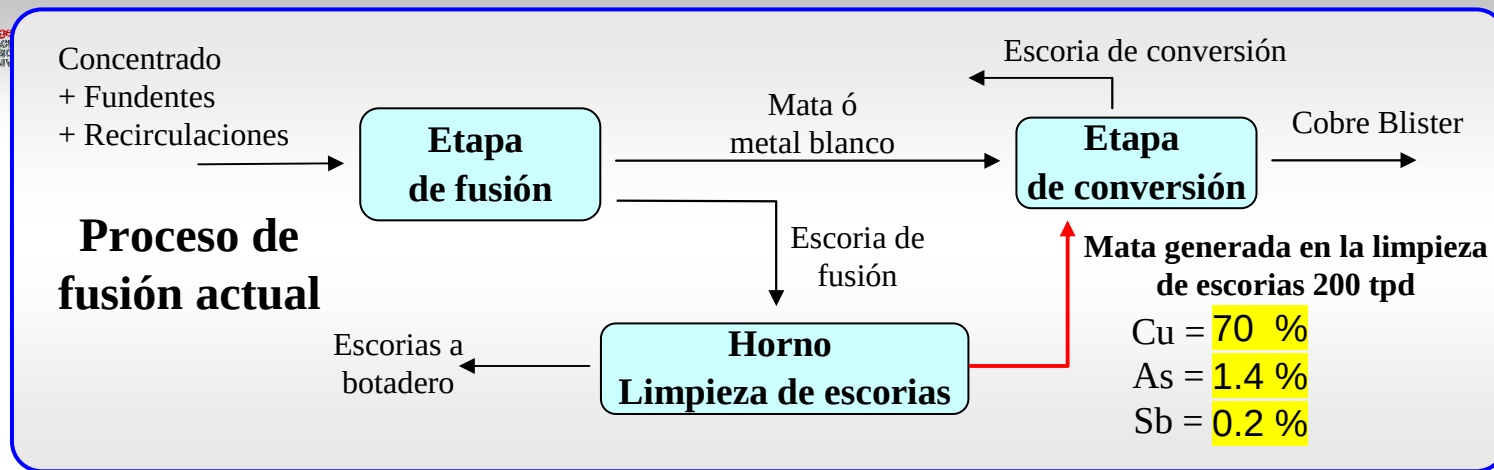
— Modelo de balance másico

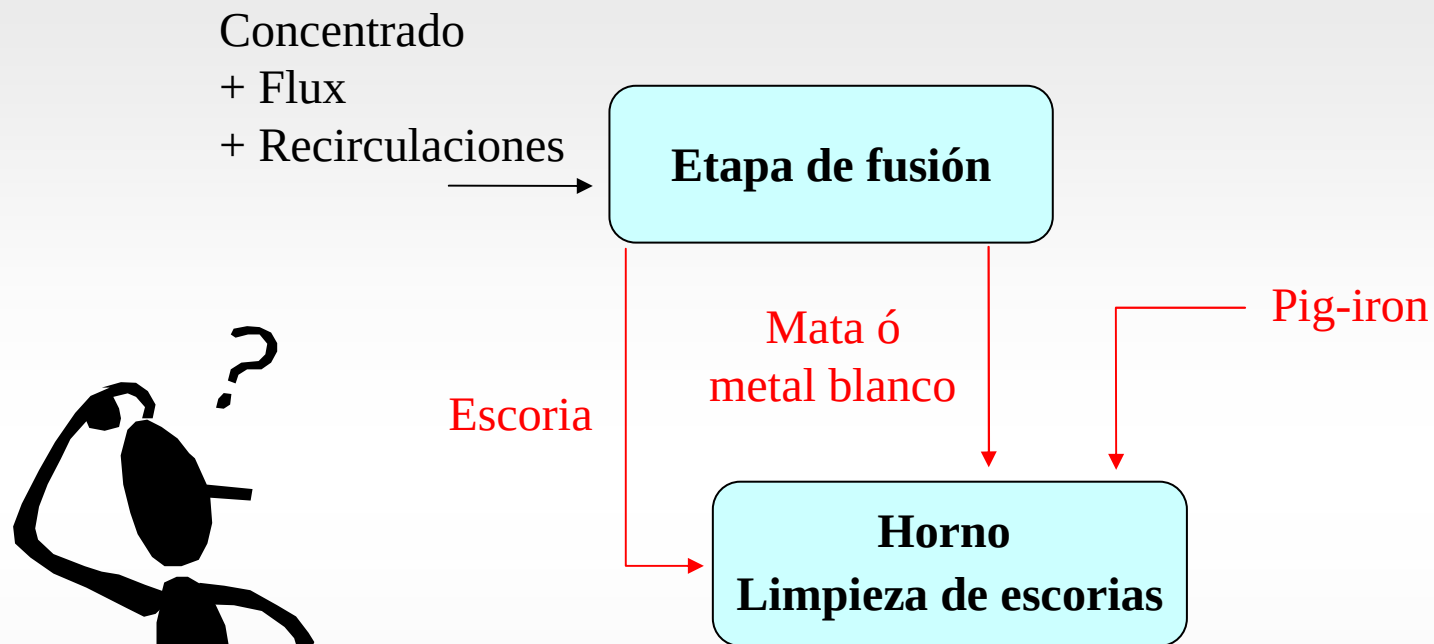
• Resultados experimentales



X = elemento correspondiente

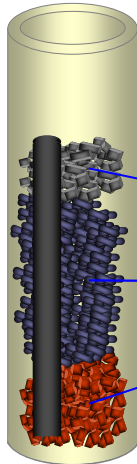
Distribución fraccional del cobre, del arsénico y del antimonio y sus % másicos en la mata tratada versus el parámetro α . Experimentos C





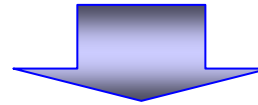
¿Podríamos tratar conjuntamente mata y escoria de fusión ricas en impurezas, mediante la adición de pig-iron?

Tratamiento conjunto de mata y escoria de cobre generadas por el convertidor Teniente mediante la adición de pig-iron a 1473 K

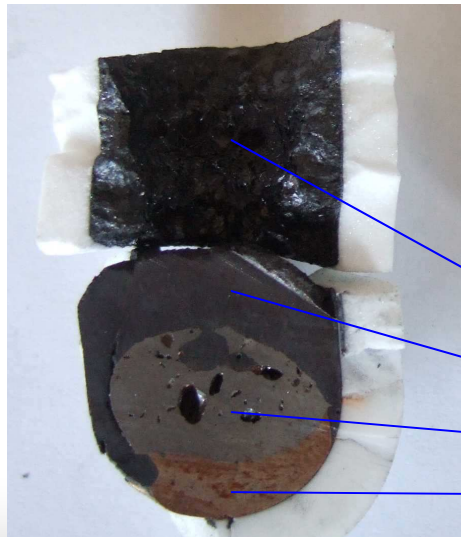


Composición en la carga

materiales en carga	(g)	% másico					
		Fe	S	As	Sb	Cu	Otros
pig-iron	8	96.1	-	-	-	-	3.9
Escoria de fusión	28	37.8	1.7	0.48	-	8.24	-
Mata de cobre	12	3.1	20	0.38	0.03	74	2.52

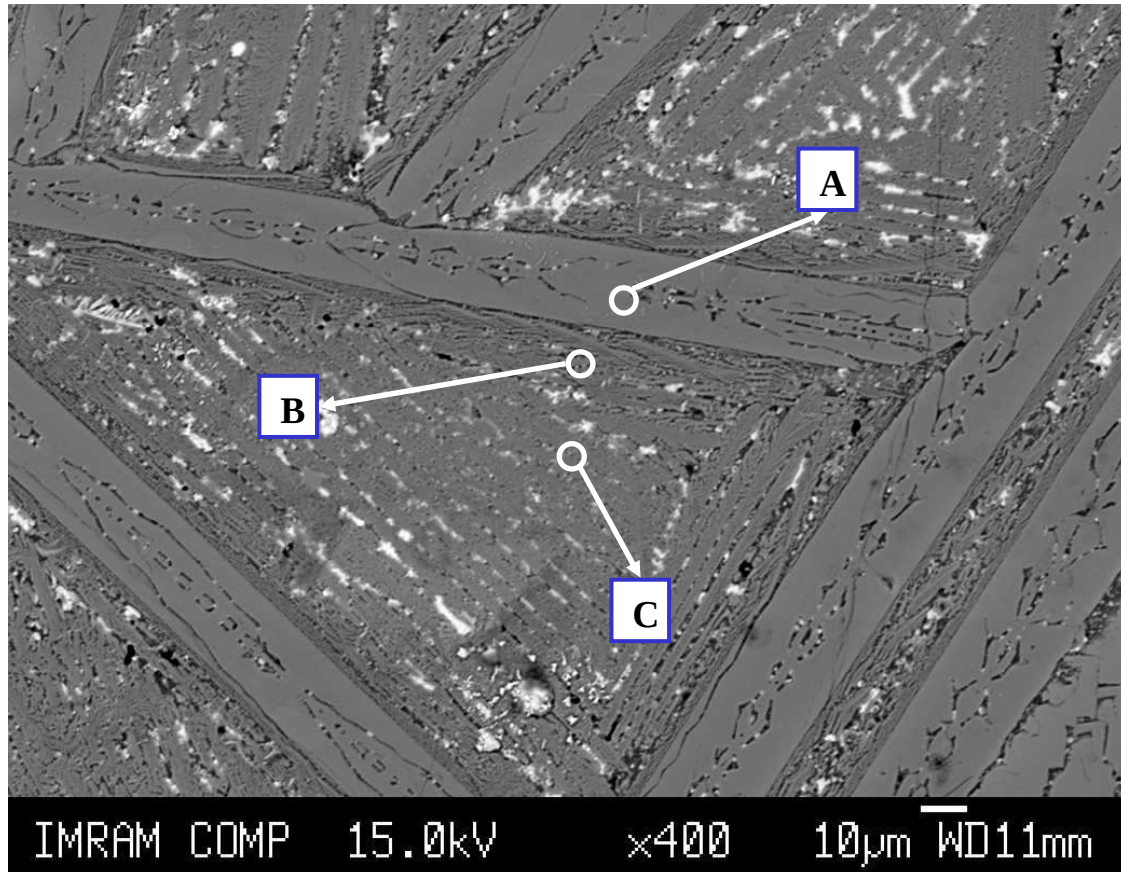


Composición del equilibrio de fases de los materiales tratados. Razón másica mata / escoria en la carga de 30 / 70, $\alpha = 0.2$ Análisis de (ICP)



Fase	% másico					
	Fe	S	As	Sb	Cu	Otros
escoria	36.57	0.98	0.08	ND	0.81	57.75
mata	22.37	23.66	0.11	0.04	47.95	6.83
Aleación rica en Fe	87.65	0.31	0.81	0.71	4.33	2.17
Aleación rica en Cu	4.58	0.82	1.74	2.10	87.27	3.45

Tratamiento conjunto de mata y escoria de cobre generadas por el convertidor Teniente mediante la adición de pig-iron a 1473 K



Elem.	% másico		
	A	B	C
Si	14.02	13.71	14.73
Na	0.05	0.70	0.78
S	0.1	0.86	0.2
Sb	0.03	0.03	0.06
Mg	2.47	1.17	1.08
Pb	0	0.06	0.02
Fe	46.76	42.81	41.42
As	0	0.04	0.03
Ca	0.22	1.04	0.81
Cu	0.07	0.1	0.1
Al	0.13	1.68	2.34
O	31.22	30.84	32.07
Total	95.05	93.02	93.64

Análisis EPMA de la escoria obtenida del tratamiento conjunto de materiales complejos de fusión. Razón másica mata / escoria en la carga de 30 / 70, $\alpha = 0.2$

Para los sistemas Cu-(Fe+C)-S-As/Sb, en la zona donde 3 fases coexisten en el equilibrio, el arsénico presenta una fuerte afinidad con las fases metálicas, mientras que el antimonio se distribuye preferencialmente en la aleación rica en cobre. El carbón se distribuye casi completamente en la aleación rica en hierro.

Respecto al tratamiento mediante el uso de pig-iron, de mata de cobre compleja generada en la etapa de fusión, la recuperación de cobre, plata y oro en una fase de mata y una aleación rica en cobre, así como la eliminación de hierro y arsénico en una aleación rica en hierro resulta factible.

En todas las matas industriales complejas tratadas, fue posible reducir los contenidos de impurezas considerablemente. La eliminación de arsénico desde las matas de cobre aumenta con el incremento de pig-iron en la carga, mientras que la eliminación de antimonio es prácticamente independiente.

El tratamiento conjunto de mata y escoria de cobre generadas en la etapa de fusión, mediante la adición de pig-iron, resulta en la formación de cuatro fases liquidas; de escoria (< 1 % másico de Cu), mata con grado 48 % y dos aleaciones matálicas ricas en cobre y en hierro que coexisten en un pseudo-equilibrio.

Treatment of Copper Matte by Adding Pig-Iron

Subject: Elimination of arsenic and antimony from copper matte

To eliminate arsenic and/or antimony from the arsenic- or antimony-rich matte produced in the copper smelter or in the slag cleaning furnace during the copper production.

Concepts:

Addition of pig-iron to make the iron-rich alloy fusible at considerably lower smelting temperatures fitted for non-ferrous metallurgy and also to work in the zone where the three liquid immiscible phases of copper-rich alloy, iron-rich alloy and matte phases coexist.

By making use of the phase separation into the iron-rich alloy and copper-rich alloy phases, the fixation of arsenic and antimony will be possible.

The copper-rich alloy may be further treated in a pyrometallurgical or hydrometallurgical process for the recovery of valuable metals along with copper and the iron-rich alloy may be harmlessly discarded.

Valuable elements should remain in the cleaned matte with the copper content of about 63 mass %. The matte phase can be continuously processed in the following converting stage.

The process may be carried out in a type of electric furnace.

Merits:

Contents of arsenic and antimony in the matte produced in copper smelting may be considerably decreased.

Due to the strong affinity of iron and copper with arsenic and antimony in comparison to matte, arsenic and antimony are fixed in the iron-rich alloy and copper-rich alloy phases.

Demerits:

Given amounts of copper and precious metals are lost in the iron-rich alloy, which is to be deposited.

Production of a matte with a lower matte grade of 63 % Cu in comparison to that of about 70 % Cu in the matte charged to the process.

Required Further Studies:

To carry out toxicity characteristic leaching procedure tests (TCLP) to assure the stability of arsenic or antimony in the speiss before its harmless deposit.

To study the recovery of copper and precious metals from the copper-rich alloy

ERROR: syntaxerror
OFFENDING COMMAND: --nostringval--

STACK:

```
/Title  
( )  
/Subject  
(D:20110405073142-04'00')  
/ModDate  
( )  
/Keywords  
(PDFCreator Version 0.9.5)  
/Creator  
(D:20110405073142-04'00')  
/CreationDate  
(Leandro Voisin A.)  
/Author  
-mark-
```