



**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE MINAS**

**CINETICA DE CONVERSION DE MATA DE COBRE Y DISTRIBUCION DE
IMPUREZAS EN LECHO EMPACADO**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA
INGENIERIA MENCION METALURGIA EXTRACTIVA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

JULIO IGNACIO DIAZ MARINOVIC

**PROFESOR GUIA:
LEANDRO VOISIN ARAVENA**

**MIEMBROS DE LA COMISION:
WILLY KRACHT GAJARDO
JACQUES WIERTZ
GABRIEL RIVEROS URZUA**

**SANTIAGO DE CHILE
SEPTIEMBRE 2012**

Resumen

La conversión de mata a Blíster, es una etapa tradicional e indispensable del proceso productivo de cobre metálico a partir de concentrados sulfurados, sin embargo, sus costos asociados por concepto de energía son crecientes y las normas medioambientales resultan ser cada vez más estrictas respecto a las emisiones de gases fugitivos e impurezas, lo anterior, ha motivado el desarrollo de procesos continuos y de menor costo.

Es así como el grupo de pirometalurgia de la Universidad de Chile ha investigado y desarrollado un nuevo proceso de conversión continua basado en la oxidación de mata de cobre con un flujo de aire o aire enriquecido con O₂ en contracorriente en un reactor de lecho empacado con una capacidad de 80 [g/min]. En este estudio, se investigó, mediante pruebas experimentales a escala de laboratorio, la cinética de oxidación de mata y la distribución de impurezas de As, Sb, Pb y Zn en relación a cuatro variables: ley de cobre en la alimentación [%Cu_{alim}], flujo de gas de reacción [Qg], enriquecimiento de O₂ del gas de reacción [%O₂], y altura de lecho empacado [H].

Las pruebas experimentales se llevaron a cabo a una temperatura de 1250°C y una tasa de alimentación de 20 [g/min] de mata de cobre, variando %O₂ desde 21 (aire atmosférico) hasta 40%, Qg entre 20 y 40 [l/min], H de 12 a 21 [cm] y %Cu_{alim} de 62 a 73% en peso.

La oxidación de la mata de cobre, en términos de la desulfurización, resultó ser gobernada por una cinética de primer orden en donde el contenido de azufre en el Blíster, [S], depende del %O₂ y de los parámetros de diseño del reactor de lecho empacado:

$$[S] = [S]_0 e^{(-2.18H\ln(\%O_2) - 10.9H)}$$

En el proceso, se observó una alta cinética de oxidación debido al incremento del área de reacción generada por la mayor dispersión de la mata de cobre dentro del lecho empacado, reportando una tasa de desulfurización estandarizada mínima de 5.67×10^{-3} [mol/g/min], lo que equivale a 4 veces su correspondiente en los procesos convencionales. De manera paralela se determinó que la difusión del gas oxidante controla la cinética de la reacción.

Los resultados relativos al comportamiento de impurezas indicaron que la eliminación desde la mata de cobre hacia las fases de escoria y gas es fuertemente dependiente del %O₂ y de H. Un aumento de esta última contribuye a prolongar la residencia de las impurezas en el lecho empacado, mejorando el contacto con el gas de reacción, mientras que un mayor %O₂ favorece la oxidación de las impurezas y su posterior escorificación y volatilización. En comparación al proceso convencional, las eliminaciones de As y Sb fueron similares, mientras que aquellas para Pb y Zn resultaron ser mayores.

Los resultados del estudio indican una concreta y promisoría utilización de la novedosa tecnología de conversión continua en reactor de lecho empacado como reemplazo de aquellas tradicionales. Finalmente, se proponen algunos temas relacionados con este estudio en los que se debe ahondar a futuro para complementar y mejorar la tecnología.

Abstract

The conversion of copper matte to Blister, is a traditional and essential stage during the production process of metallic copper from sulfide concentrates, however, higher energy costs and environmental standards are becoming increasingly stringent regarding fugitive gas emissions and impurities, thereby, the development of continuous processes with lower operational costs have been considered.

Thus, the pyrometallurgy group of University of Chile has been investigating and developing a new continuous converting process based on the oxidation of copper matte with a blast of air or oxygen-enriched air in countercurrent into a packed bed reactor with a capacity of 80 [g/min]. In this study, the oxidation kinetic of copper matte and the distribution of detrimental impurities of As, Sb, Pb and Zn were investigated by experimental tests at laboratory scale in relation to four variables; copper grade in feed [%Cu_{alim}], blast flow rate [Qg], oxygen enrichment into the blast [%O₂], and packed bed height [H].

The experiments were carried out at 1523K considering a continuous feed of 20 [g/min] of copper matte, varying %O₂ from 21 (atmospherical air) to 40%, Qg between 20 and 40 [l/min], H from 12 to 21 [cm] and %Cu_{alim} from 62 to 73 mass%.

The copper matte oxidation, in terms of desulfurization, follows a first order kinetic, where the sulfur content into the Blister copper, [S], depends on both, the %O₂ and the design parameters of the packed bed reactor:

$$[S] = [S]_0 e^{(-2.18H\ln(\%O_2) - 10.9H)}$$

In the process, a high oxidation kinetic was observed due to the increasing reaction area produced by the higher dispersion of copper matte within the packed bed, reporting a minimum standardized desulfurization rate of 5.67×10^{-3} [mol/g/min], which corresponds to 4 times of that in the conventional processes, besides, it was determined that the kinetic of the reaction was controlled by the diffusion of the oxygen contained into the blast.

The results concerning the behavior of impurities indicated that the removal from copper matte towards the slag and gas phases is strongly dependent on both, the %O₂ and H. An increase of the latter, contributes to prolong the residence time of the impurities into the packed bed improving contact with the blast, while higher %O₂ enhanced the impurities oxidation and their subsequent slagging and volatilization. Compared to the conventional processes, As and Sb removals were similar, whereas those for Pb and Zn were higher.

The results of the study indicate a concrete and promising use of the novel technology of continuous converting in packed bed reactor as a replacement to the traditional ones. Finally, some related topics to this study are proposed, in which future research should be conducted in order to complement and improve the technology.

Agradecimientos

A CONICYT por el apoyo económico recibido durante el desarrollo del programa de Magíster través de su beca *Formación de Capital Humano Avanzado*.

A CODELCO por su sustento económico en los primeros años de la carrera a través de su programa de becas *Cátedras CODELCO*.

A ENAMI por su generosa entrega de material necesario para llevar a cabo las pruebas experimentales.

Al Departamento de Ingeniería de Minas, el cual me brindó los momentos que más atesoro durante mi paso por la universidad. En especial, a Juanita Vergara, cuyo trato y disposición fueron siempre los mejores.

A mis padres, principales gestores de este logro. Me entregaron la vida, su infinito cariño y apoyo, y un gran sentido de la responsabilidad. Sin ellos no hubiera sido posible llegar hasta este punto.

A mis hermanas Alejandra, Soledad y Valeria por todas las alegrías y los buenos momentos vividos. A mis abuelitas Laly y Yola por su inmenso cariño y a quienes ya no se encuentran físicamente conmigo: tata Nano, tata Carlos y Lukas, quienes desde arriba me han alentado en la culminación de esta linda etapa.

A los profesores de la cátedra de pirometalurgia: Leandro Voisin, Gabriel Riveros y Andrzej Warczok por haberme guiado y haberme entregado el conocimiento y la confianza necesaria para enfrentar la vida profesional de la mejor manera posible.

A Marco Cáceres, por su desinteresada e imprescindible colaboración en la realización de las pruebas experimentales. Estaré eternamente agradecido de ti.

A los profesores de mi comisión: Willy Kracht y Jacques Wiertz por sus valiosos aportes que hicieron de éste un trabajo de calidad.

A todas las grandes personas y amigos que conocí durante mi paso por el departamento: Mono, Maka, Marcelo, Feña P., Ricardo, Negro, David, Nico, Pame, Feña A., Lily, Titi, Chico, Mamey, Champi, Corral, Gollo, Lulo, Ñaño, Montse, Dani, Migue, Lupi. Gracias por estar presente conmigo durante estos años.

Finalmente, a Silvio Rodríguez, Andrés Calamaro y Manuel García por acompañarme y haber hecho más placentera las largas jornadas de elaboración de esta tesis.

GRACIAS TOTALES

*“¿Qué dejarás, qué dejaré,
qué dejaremos hoy de hacer?
Pudiera ser que de un tal vez
nunca volviera a amanecer”*

-Canción contra la indecisión-
Silvio Rodríguez

Índice de contenidos

| | |
|--|----|
| CAPITULO 1 Introducción..... | 1 |
| 1.1 Presentación del tema | 1 |
| 1.2 Objetivos..... | 2 |
| 1.2.1 Objetivo General..... | 2 |
| 1.2.2 Objetivos Específicos..... | 2 |
| 1.3 Justificación del trabajo | 2 |
| 1.4 Alcances del estudio | 3 |
| CAPITULO 2 Antecedentes de la tecnología de conversión de cobre | 4 |
| 2.1 Descripción general del proceso de conversión..... | 4 |
| 2.1.1 Soplado a escoria | 6 |
| 2.1.2 Soplado a cobre..... | 9 |
| 2.2 Tecnología actual de conversión – Convertidor Peirce-Smith..... | 13 |
| 2.3 Tecnologías de conversión continua..... | 15 |
| 2.3.1 Proceso Mitsubishi | 15 |
| 2.3.1.1 Horno C – Conversión..... | 17 |
| 2.3.1.2 Escoria de conversión..... | 20 |
| 2.3.2 Proceso Kennecott – Outokumpu..... | 22 |
| 2.3.3 Proceso Ausmelt C3..... | 26 |
| 2.3.4 Conversión continua de cobre en lecho empacado | 30 |
| CAPITULO 3 Fundamentación teórica de la conversión de cobre..... | 34 |
| 3.1 Cinética de Oxidación de mata de cobre..... | 34 |
| 3.1.1 Mecanismos de oxidación..... | 36 |
| 3.1.1.1 Etapa I: Oxidación de Fe | 36 |
| 3.1.1.2 Etapa II: Oxidación de FeS, saturación de oxígeno y oxidación parcial de Cu ₂ S..... | 37 |
| 3.1.1.3 Etapa III: Oxidación de Cu ₂ S y formación de cobre metálico..... | 40 |
| 3.1.1.4 Etapa IV: Oxidación de cobre metálico a Cu ₂ O | 40 |
| 3.1.2 Influencias de las variables de operación..... | 41 |
| 3.1.2.1 Temperatura..... | 42 |
| 3.1.2.2 Flujo del gas de reacción | 44 |
| 3.1.2.3 Contenido de oxígeno en el gas de reacción..... | 46 |
| 3.1.3 Controles cinéticos..... | 48 |
| 3.2 Impurezas en conversión de cobre..... | 51 |
| 3.2.1 Termodinámica de impurezas | 52 |
| 3.2.1.1 Coeficientes de actividad en cobre..... | 54 |
| 3.2.1.2 Coeficientes de distribución..... | 56 |
| 3.2.1.3 Distribución fraccional de As y Sb en conversión de cobre | 60 |
| 3.2.2 Resumen sobre comportamiento de impurezas..... | 63 |

| | |
|--|-----|
| CAPITULO 4 Planificación Experimental | 64 |
| 4.1 Variables del sistema | 65 |
| 4.2 Equipos y materiales..... | 66 |
| 4.3 Arreglo experimental | 67 |
| 4.4 Pruebas experimentales..... | 70 |
| 4.5 Procedimiento experimental | 72 |
| 4.6 Preparación y análisis de muestras | 73 |
| CAPITULO 5 Resultados Experimentales..... | 74 |
| 5.1 Oxidación de mata de cobre..... | 76 |
| 5.2 Comportamiento de impurezas en función de las variables operacionales..... | 80 |
| 5.3 Escorificación de impurezas..... | 84 |
| CAPITULO 6 Análisis y Discusión | 85 |
| 6.1 Cinética de oxidación de mata de cobre | 85 |
| 6.1.1 Tiempo de residencia | 85 |
| 6.1.2 Velocidad de reacción..... | 87 |
| 6.1.2.1 Dependencia de k_s con las variables experimentales..... | 90 |
| 6.1.3 Modelo cinético de lecho empacado | 97 |
| 6.1.4 Control cinético..... | 98 |
| 6.1.5 Comparación de las velocidades de reacción..... | 101 |
| 6.2 Distribución de Impurezas | 102 |
| 6.2.1 Distribución de arsénico y antimonio | 104 |
| 6.2.1.1 Eliminación en función de la altura de lecho..... | 104 |
| 6.2.1.2 Eliminación en función del enriquecimiento de O_2 | 105 |
| 6.2.1.3 Eliminación en función del flujo de gas de reacción..... | 106 |
| 6.2.1.4 Eliminación en función de la ley de cobre en la alimentación..... | 107 |
| 6.2.1.5 Distribución fraccional de As y Sb | 108 |
| 6.2.2 Distribución de plomo..... | 110 |
| 6.2.2.1 Eliminación en función de la altura de lecho..... | 110 |
| 6.2.2.2 Eliminación en función del enriquecimiento de O_2 | 111 |
| 6.2.2.3 Eliminación en función del flujo de gas de reacción..... | 112 |
| 6.2.2.4 Eliminación en función de la ley de cobre en la alimentación..... | 113 |
| 6.2.2.5 Distribución fraccional de Pb | 114 |
| 6.2.3 Distribución de zinc | 115 |
| CAPITULO 7 Conclusiones..... | 116 |
| CAPITULO 8 Recomendaciones para Estudios Futuros | 120 |
| CAPITULO 9 Referencias Bibliográficas..... | 121 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1: Diagrama de Ellingham-Richardson para óxidos metálicos. ^[4] | 5 |
| Figura 2: Diagrama de fases sistema binario FeO-SiO ₂ . ^[5] | 6 |
| Figura 3: Diagrama de fases sistema ternario FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂ . ^[6] | 7 |
| Figura 4: Diagrama de fases sistema binario Cu-S. ^[7] | 9 |
| Figura 5: Diagrama de fases sistema ternario Cu-S-O a 1300°C. ^[8] | 11 |
| Figura 6: A) Esquema convertidor Peirce-Smith. ^[9] B) Convertidor Peirce Smith Fundición Chagres. | 13 |
| Figura 7: Convertidor Peirce-Smith y campana principal. ^[10] | 14 |
| Figura 8: Esquema Proceso Mitsubishi. ^[11] | 16 |
| Figura 9: Vista 3D Proceso Mitsubishi. ^[11] | 16 |
| Figura 10: Horno C Proceso Mitsubishi. ^[2] | 18 |
| Figura 11: Diagrama de fases sistema ternario CaO-FeO-Fe ₂ O ₃ . ^[12] | 20 |
| Figura 12: Isoterma a 1300°C e isopotenciales de oxígeno. Sistemas (CaO, SiO ₂)-FeO-Fe ₂ O ₃ . ^[12] | 21 |
| Figura 13: Esquema de los hornos de fusión y conversión Kennecott-Outokumpu. ^[2] | 23 |
| Figura 14: Reacciones al interior del reactor flash de conversión continua. | 24 |
| Figura 15: Horno de conversión continua Ausmelt. ^[13] | 26 |
| Figura 16: Diagrama de fases sistema ternario SiO ₂ -CaO-FeO a 1300°C. ^[14] | 27 |
| Figura 17: Esquema del horno de conversión continua de lecho empacado. ^[15] | 30 |
| Figura 18: Planta piloto-industrial de conversión continua en lecho empacado..... | 33 |
| Figura 19: Curvas termogravimétricas. Asaki et al. ^[19] | 36 |
| Figura 20: Curvas termogravimétricas. Ajersch y Toguri. ^[17] | 37 |
| Figura 21: Curvas termogravimétricas. Jalkanen. ^[18] | 38 |
| Figura 22: Curva termogravimétrica. Alyaser y Brimacombe. ^[20] | 39 |
| Figura 23: Diagramas binarios S-Cu, Cu-O. Ajersch y Toguri. ^[17] | 41 |
| Figura 24: Efecto de la temperatura sobre el flujo de azufre. Ajersch y Toguri. ^[17] | 42 |
| Figura 25: Efecto de la temperatura sobre el flujo de oxígeno. Ajersch y Toguri. ^[17] | 42 |
| Figura 26: Efecto de la temperatura sobre las tasas de oxidación. Asaki et al. ^[19] | 43 |
| Figura 27: Tasa de desulfurización versus temperatura. Alyaser y Brimacombe. ^[20] | 43 |
| Figura 28: Tasa de desulfurización v/s flujo de gas de reacción. Alyaser y Brimacombe. ^[20] | 44 |

| | |
|--|----|
| Figura 29: Efecto del flujo de gas sobre la tasa de oxidación. Asaki et al. ^[19] | 45 |
| Figura 30: Efecto de la composición del gas sobre el flujo de azufre. Ajersch y Toguri. ^[17] | 46 |
| Figura 31: Efecto de la presión de O ₂ sobre la tasa de oxidación. Asaki et al. ^[19] | 47 |
| Figura 32: Presión parcial de O ₂ v/s la tasa de desulfurización. Alyaser y Brimacombe. ^[20] | 47 |
| Figura 33: Efecto del largo del crisol. Ajersch y Toguri. ^[17] | 49 |
| Figura 34: Actividad del Cu y coeficientes de actividad de impurezas en función del grado de mata a 1300°C. Itagaki-Yazawa. ^[26] | 54 |
| Figura 35: Coeficiente de distribución cobre-escoria para Sb. Nagamori et al. ^[32] | 57 |
| Figura 36: Coeficiente de distribución cobre-escoria para As. Nagamori et al. ^[32] | 58 |
| Figura 37: Coeficiente de distribución cobre-escoria para Pb. Nagamori et al. ^[32] | 58 |
| Figura 38: Distribución de As y Sb en función de la mata producida. Itagaki y Yazawa. ^[26] | 60 |
| Figura 39: Distribución As y Sb en función del grado de saturación de vapor, S, a p _{SO₂} = 0.1 y 1 atm. Itagaki y Yazawa. ^[26] | 61 |
| Figura 40: Distribución de As y Sb en función del contenido inicial de la impureza a p _{SO₂} = 0.1 y 1 atm. Itagaki y Yazawa. ^[26] | 61 |
| Figura 41: Distribución de As y Sb en función del coeficiente de distribución. Itagaki y Yazawa. ^[26] | 62 |
| Figura 42: Distribución As y Sb en función de la temperatura. Itagaki y Yazawa. ^[26] | 62 |
| Figura 43: Esquema del crisol de conversión. A) Corte axial. B) Vista frontal del sifón de sangrado de Blister. C) Vista frontal del orificio de sangrado de escoria. | 67 |
| Figura 44: Esquema del diseño experimental de conversión continua en lecho empacado..... | 68 |
| Figura 45: Instalación de conversión continua en lecho empacado a escala laboratorio..... | 69 |
| Figura 46: Corte crisol de conversión..... | 74 |
| Figura 47: Muestras obtenidas de cobre Blister. A) P5 B) P13..... | 75 |
| Figura 48: Muestras obtenidas de escoria. A) P13 B) P14..... | 75 |
| Figura 49: Contenido de cobre en Blister en función de la altura de lecho. | 76 |
| Figura 50: Contenido de azufre y oxígeno en el Blister en función de la altura de lecho. | 77 |
| Figura 51: Contenido de azufre y oxígeno en Blister en función del flujo de gas de reacción..... | 78 |
| Figura 52: Contenido de azufre y oxígeno en Blister en función del flujo del enriquecimiento de O ₂ | 78 |
| Figura 53: Contenidos de azufre y oxígeno en Blister v/s presión parcial de SO ₂ en equilibrio. | 79 |
| Figura 54: Contenido de arsénico y antimonio en Blister en función de la altura de lecho..... | 80 |

| | |
|---|-----|
| Figura 55: Contenido de plomo y zinc en Blister en función de la altura de lecho. | 80 |
| Figura 56: Contenido de arsénico y antimonio en Blister en función del flujo de gas de reacción. | 81 |
| Figura 57: Contenido de plomo y zinc en Blister en función del flujo de gas de reacción..... | 82 |
| Figura 58: Contenido de arsénico y antimonio en Blister en función del enriquecimiento de O ₂ | 83 |
| Figura 59: Contenido de plomo y zinc en Blister en función del flujo del enriquecimiento de O ₂ | 83 |
| Figura 60: Coeficientes de distribución cobre/escoria para los elementos estudiados. | 84 |
| Figura 61: Regresión de orden cero para pruebas realizadas con aire atmosférico. | 88 |
| Figura 62: Regresión de primer orden para pruebas realizadas con aire atmosférico..... | 88 |
| Figura 63: Regresión de segundo orden para pruebas realizadas con aire atmosférico..... | 89 |
| Figura 64: Constante cinética para las pruebas realizadas con aire experimental. | 91 |
| Figura 65: Constante cinética para un enriquecimiento de O ₂ del 30%..... | 91 |
| Figura 66: Constante cinética para un enriquecimiento de O ₂ del 40%..... | 92 |
| Figura 67: k_s^0 en función del enriquecimiento de O ₂ | 94 |
| Figura 68: k_s^0 en función del flujo de gas de reacción. | 95 |
| Figura 69: Predicción del modelo versus resultados experimentales. | 97 |
| Figura 70: Efecto del flujo de gas de reacción sobre el flujo de SO ₂ de salida. | 98 |
| Figura 71: Efecto del enriquecimiento de O ₂ sobre el flujo de SO ₂ de salida..... | 99 |
| Figura 72: Eliminación de As y Sb en función de la altura de lecho..... | 104 |
| Figura 73: Eliminación de As y Sb en función del enriquecimiento de O ₂ | 105 |
| Figura 74: Eliminación de As y Sb en función del flujo de gas de reacción. | 106 |
| Figura 75: Eliminación de As y Sb en función de la ley de alimentación. | 107 |
| Figura 76: Distribución fraccional As v/s altura de lecho. | 108 |
| Figura 77: Distribución fraccional Sb v/s altura de lecho. | 109 |
| Figura 78: Eliminación de Pb en función de la altura de lecho. | 110 |
| Figura 79: Eliminación de Pb en función del enriquecimiento de O ₂ | 111 |
| Figura 80: Eliminación de Pb en función del flujo de gas de reacción..... | 112 |
| Figura 81: Eliminación de Pb en función de la ley de alimentación..... | 113 |
| Figura 82: Distribución fraccional Pb v/s altura de lecho. | 114 |
| Figura 83: Distribución fraccional Zn v/s altura de lecho. | 115 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1: Análisis representativo de la alimentación a los convertidores según tecnología de fusión. ^[2,3] | 4 |
| Tabla 2: Análisis químico representativo de cobre blíster. ^[2] | 12 |
| Tabla 3: Fundiciones que actualmente operan con la tecnología Mitsubishi. ^[11] | 15 |
| Tabla 4: Parámetros de diseño horno C. ^[11] | 19 |
| Tabla 5: Análisis químico proceso Mitsubishi fundición Gresik – Indonesia. ^[2] | 20 |
| Tabla 6: Análisis químico proceso Kennecott-Outokumpu fundición Garfield – E.E.U.U. ^[2] | 25 |
| Tabla 7: Tabla comparativa de tecnologías de conversión. | 29 |
| Tabla 8: Análisis químico de los productos de la conversión continua en lecho empacado. ^[15] | 32 |
| Tabla 9: Resumen de investigaciones referentes a la cinética de oxidación de mata de cobre a escala de laboratorio. | 35 |
| Tabla 10: Efecto del flujo de gas de reacción. Ajersch y Toguri. ^[17] | 45 |
| Tabla 11: Efecto del contenido de O ₂ sobre la tasa de reacción y la eficiencia. Jalkanen. ^[18] | 46 |
| Tabla 12: Distribución de elementos menores durante la conversión Peirce-Smith. ^[2] | 51 |
| Tabla 13: Energías libres de formación para compuestos de As, Sb, Pb, Zn. | 53 |
| Tabla 14: Coeficientes de actividad e dilución infinita, γ^0 , para Pb en cobre a 1200°C. | 55 |
| Tabla 15: Coeficientes de actividad en dilución infinita, γ^0 , para Zn en cobre a 1250°C. | 55 |
| Tabla 16: Coeficientes de distribución cobre-mata. Nagamori et al. ^[31] | 56 |
| Tabla 17: Distribución de impurezas de As y Sb en conversión. Itagaki y Yazawa. ^[26] | 60 |
| Tabla 18: Variables del sistema, caso base y rango de estudio. | 65 |
| Tabla 19: Variables de control. | 65 |
| Tabla 20: Pruebas experimentales. | 70 |
| Tabla 21: Análisis composicional de la alimentación. | 70 |
| Tabla 22: Composición fundentes. | 71 |
| Tabla 23: Análisis realizados a las muestras de Blíster. | 73 |
| Tabla 24: Análisis realizados a las muestras de escoria. | 73 |
| Tabla 25: Tiempo de residencia medio para las distintas alturas de lecho. | 86 |
| Tabla 26: Representaciones de los órdenes de reacción. | 87 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 27: k_s en función del enriquecimiento de O_2 | 92 |
| Tabla 28: k_s^0 en función del enriquecimiento de O_2 | 93 |
| Tabla 29: k_s en función del flujo de gas de reacción..... | 94 |
| Tabla 30: Exceso de oxígeno respecto a la cantidad estequiométrica. | 95 |
| Tabla 31: Tasa normalizada de remoción de azufre. | 101 |
| Tabla 32: Comparación entre tasas de remoción. | 101 |
| Tabla 33: Distribución conjunta de impurezas en las fases escoria y gas..... | 103 |

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Presentación del tema

El proceso de conversión de cobre consiste en una oxidación selectiva a alta temperatura de una solución compuesta principalmente por sulfuros de dicho metal y hierro, típicamente llamada mata, que proviene de una etapa anterior de fusión de concentrados sulfurados de cobre. Su propósito es eliminar el hierro, azufre y otras impurezas produciendo así un cobre metálico líquido llamado Blíster. Debido a su importancia en el proceso global de producción de cobre a partir de sulfuros, esta etapa ha sido considerada como la operación unitaria preponderante dentro de una fundición.

En sus inicios, el procesamiento de matas de cobre se efectuaba realizando una oxidación parcial del sulfuro de cobre a óxido de cobre, seguido de una reacción de reducción de dicho óxido con el exceso de sulfuro de cobre remanente para dar origen a cobre metálico y dióxido de azufre, proceso que resultaba ser costoso, tedioso y excesivamente lento.

En el año 1880, gracias a la exitosa implementación del horno Bessemer en la industria siderúrgica, P. Manhés y P. David lograron modificar dicho reactor permitiendo su utilización en la conversión de cobre a escala industrial, generando un ciclo más rápido y reduciendo los costos de operación.

Sin embargo, fue en 1909 en la fundición de Garfield en Utah cuando W.H. Peirce y E.A.C Smith lograron convertir con éxito mata de cobre a Blíster en un convertidor horizontal revestido con material refractario básico. Desde entonces, este reactor denominado convertidor Peirce-Smith, en honor a sus creadores, ha sido la tecnología más utilizada para esta etapa del proceso pirometalúrgico de producción de cobre.^[1]

El éxito de éste y cualquier otro proceso de conversión no sólo se sustenta en el cumplimiento de las metas operacionales. Éstos deben ser versátiles a la hora de enfrentarse y satisfacer, los continuos y cada vez más estrictos requerimientos medioambientales, los incrementos en los costos energéticos y las competencias productivas que permanentemente disminuyen los costos de tratamiento.

Para hacer frente a estas problemáticas, la investigación y el desarrollo de nuevos procesos apuntan a la creación de tecnologías continuas de conversión, entregando una nueva y promisoriosa alternativa dentro de la metalurgia extractiva del cobre.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

- Estudiar la cinética de oxidación de mata industrial de cobre en un reactor continuo de conversión de lecho empacado a escala de laboratorio.
- Determinar la distribución de arsénico, antimonio, plomo y zinc entre las fases generadas de la etapa de conversión de mata de cobre a Blíster en función de las condiciones operacionales en un reactor continuo de lecho empacado a escala de laboratorio.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Investigar la influencia, mediante pruebas experimentales a escala de laboratorio, de los siguientes parámetros de estudio sobre la tasa de oxidación de mata de cobre a Blíster y la distribución de impurezas en un reactor de lecho empacado:
 - Altura de lecho
 - Enriquecimiento de oxígeno
 - Flujo de gas oxidante
 - Contenido de cobre en la alimentación
- Determinar el control cinético, de la conversión de mata de cobre a Blíster, en un reactor de lecho empacado.

1.3 Justificación del trabajo

La operación de conversión, de mata a cobre Blíster, en un convertidor Peirce-Smith se caracteriza por ser completamente discontinua o batch, involucrando tiempos de espera e ineficiencias energéticas, reduciendo la productividad de los reactores y la vida útil de los refractarios. Además, estas tecnologías se caracterizan por la producción de gases de salida de composición y volumen variable y la emisión de fuentes contaminantes fugitivas que atentan al medio ambiente y al desarrollo de una operación segura.

Durante las últimas tres décadas, la tendencia tecnológica ha apuntado a la búsqueda de nuevos procesos de conversión continua que satisfagan las cada vez más exigentes prácticas operacionales y ambientales. De ello, diversos procesos tales como Mitsubishi, Kennecott-Outokumpu y Ausmelt, entre otros, han sido desarrollados demostrando grandes avances respecto a la conversión batch a escala piloto e incluso a escala industrial.

Investigaciones por parte de la Cátedra de Pirometalurgia del Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile dieron origen al proyecto FONDEF D0411307 “Nuevo Proceso Continuo de Conversión de Mata a Cobre Blíster”, cuyo propósito fue desarrollar una nueva tecnología basada en la oxidación continua de mata de cobre líquida mediante la inyección neumática en contra corriente de aire o aire enriquecido con oxígeno a través de un lecho empacado contenido en un reactor vertical cilíndrico, generando como productos dos fases condensadas inmiscibles de cobre Blíster y escoria de hierro y una fase gaseosa rica en SO₂.

Dentro de este marco, resulta indispensable continuar con la investigación fundamental de esta tecnología propuesta mediante el estudio de la cinética de oxidación de mata y la distribución de impurezas entre los productos.

1.4 Alcances del estudio

El presente trabajo permitirá cuantificar la cinética de oxidación y distribución de impurezas, para un proceso continuo en un horno de lecho empacado, mediante un estudio experimental a escala de laboratorio que considere las variables más importantes del proceso de conversión.

Se pretende que los modelos y resultados obtenidos sean una referencia inicial para futuras investigaciones sobre dicha tecnología y que además entreguen nueva y valiosa información para el adecuado control de la planta piloto que se construye hoy en día en la fundición Paipote de ENAMI y para la eventual posterior planta a escala industrial de conversión continua en lecho empacado.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES DE LA TECNOLOGÍA DE CONVERSIÓN DE COBRE

2.1 Descripción general del proceso de conversión

La mata proveniente de la etapa de fusión de cobre contiene hierro y azufre como componentes principales y sobre un 2% en peso de oxígeno disuelto. Presenta, además, cantidades menores de metales como impurezas (Tabla 1) que por razones termodinámicas no son posibles de eliminar parcial o completamente de la fase rica en cobre.

Tabla 1: Análisis representativo de la alimentación a los convertidores según tecnología de fusión.^[2,3]

| Reactor de fusión | Cu | Fe | S | Pb | Zn | As | Sb | Au | Ag |
|--------------------|-----------|----|----|-----|-----|-------|-------|---------|-------|
| | % en peso | | | | | | | | |
| Teniente/Noranda | 74 | 4 | 20 | | | | | | |
| Flash Outokumpu | 63 | 10 | 22 | 0-1 | 0-1 | 0-0.5 | 0-0.5 | 0-0.003 | 0-0.3 |
| Flash Inco | 59 | 16 | 23 | | | | | | |

La conversión de matas cupríferas tiene como propósito la eliminación de hierro y azufre presentes en la mata como Cu_2S y FeS , y en menor grado, de otras impurezas metálicas anteriormente mencionadas que se encuentran disueltas en su estado elemental o formando óxidos y sulfuros. Para esto es necesario oxidar la mata, entre 1150 y 1250°C, mediante el soplado con aire o aire enriquecido fomentando una escorificación del hierro y una volatilización del azufre como SO_2 . Las reacciones de oxidación son altamente exotérmicas permitiendo un proceso autógeno, es decir, sin requerir una fuente de calor externa.

Termodinámicamente, el oxígeno presenta una mayor afinidad por el hierro y el azufre antes que el cobre, por lo tanto, existiendo la posibilidad de reaccionar con alguna especie, el oxígeno lo hará preferencialmente con hierro y azufre para oxidarlos a FeO y Fe_3O_4 y a SO_2 respectivamente. La mayor afinidad del oxígeno por estos elementos da origen a una selectividad que puede justificarse termodinámicamente mediante una simple comparación de los datos de energía libre representados mediante el diagrama de Ellingham-Richardson para óxidos metálicos (Figura 1).^[4]

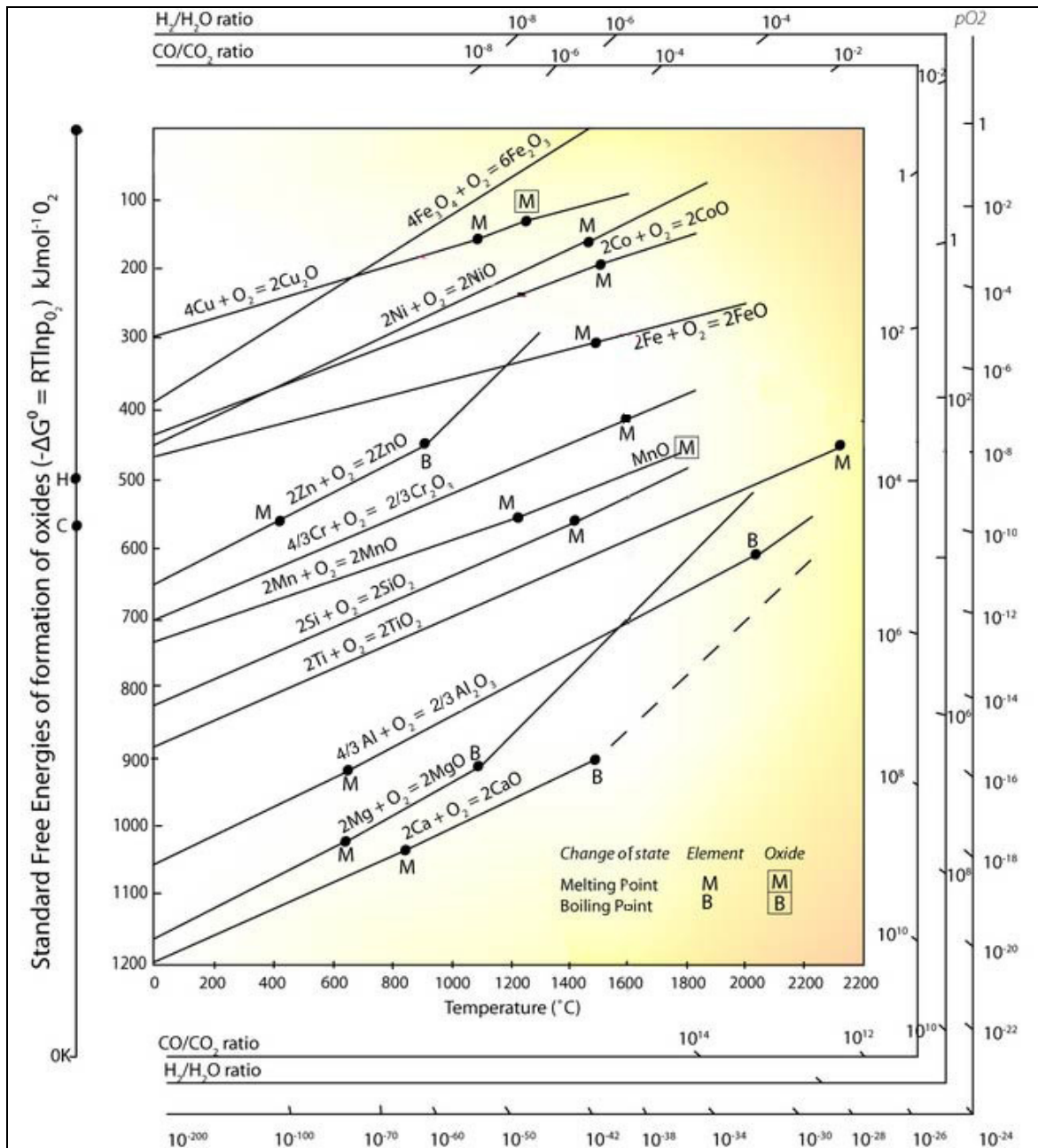


Figura 1: Diagrama de Ellingham-Richardson para óxidos metálicos.^[4]

Esta selectividad posibilita un desarrollo secuencial, o dicho de otro modo, impide eliminar el hierro y todo el azufre en una misma etapa debido a que la oxidación del Cu_2S es menos favorable que aquella del FeS , desde un punto de vista termodinámico.

De esta manera, la conversión se realiza en dos etapas claramente definidas: Soplado a escoria y soplado a cobre.

2.1.1 Soplado a escoria

También conocida como soplado a hierro, consiste en la eliminación del hierro y el azufre asociados al FeS de la mata. La Reacción 2.1 muestra la reacción principal de la primera etapa correspondiente a la oxidación del sulfuro de hierro disuelto en la mata:



El FeS se oxida a FeO, el cual es un compuesto muy reactivo, particularmente frente al oxígeno y a los refractarios. Es un óxido básico que tiene un punto de fusión cercano a los 1380°C cuando se encuentra en estado puro, es termodinámicamente inestable en presencia de aire ya que tiende a oxidarse a la solución sólida de FeO·Fe₂O₃ ó de manera simplificada Fe₃O₄, magnetita. Para minimizar la actividad química de este óxido, debe ponerse en contacto con un óxido ácido que no interfiera en el proceso. Tales características las presenta la sílice, que al momento de ser agregada tiende a acomplejar al hierro de acuerdo a la Reacción 2.2, en forma de ortosilicato ferroso comúnmente denominado escoria fayalita cuya estequiometría es 2FeO·SiO₂ ó de manera simplificada Fe₂SiO₄.^[1]



La fayalita, corresponde a un compuesto intermedio de bajo punto de fusión como se aprecia en el diagrama binario de fases FeO-SiO₂ (Figura 2).^[5]

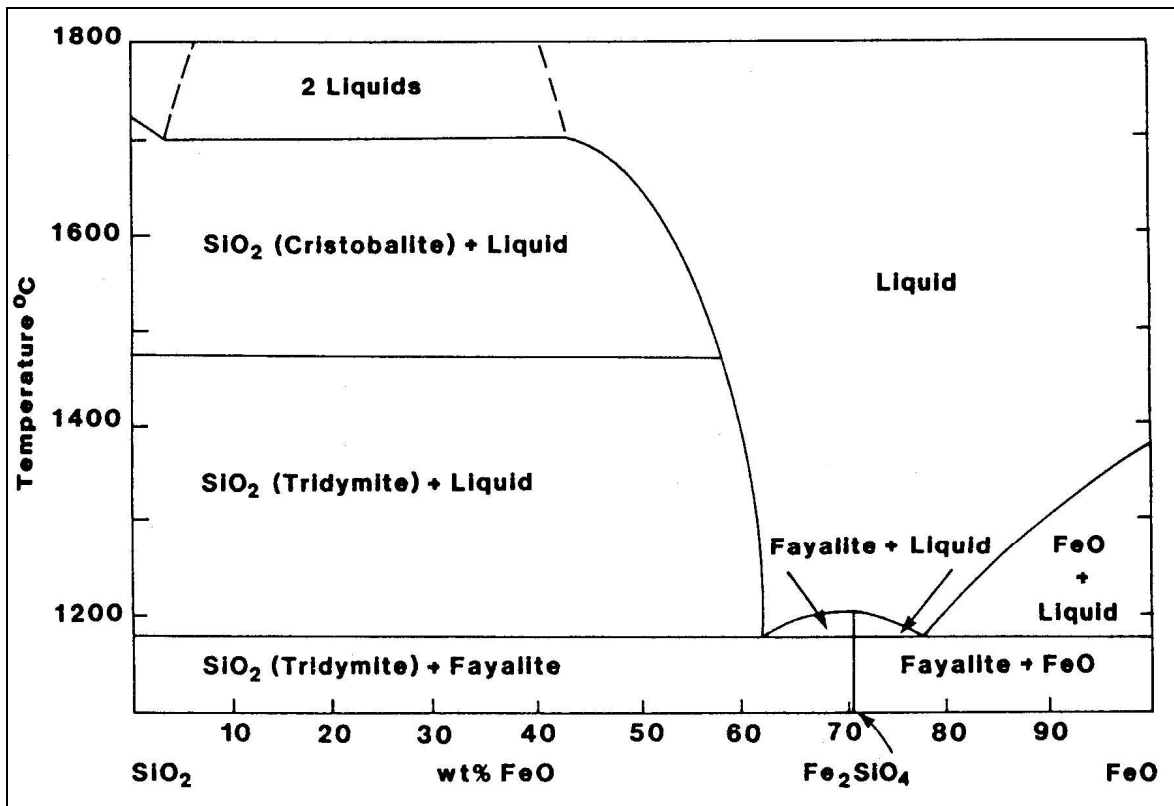


Figura 2: Diagrama de fases sistema binario FeO-SiO₂.^[5]

La presencia del SiO₂ permite disminuir las temperaturas de fusión de los óxidos tal como se muestra en la figura anterior. Dicho de otro modo, se requiere una menor temperatura para que el hierro forme una fase de escoria completamente fundida y pueda ser extraído del baño inicial dejando al cobre como una única fase compuesta por Cu₂S.

La utilización del diagrama binario FeO-SiO₂ en la interpretación del proceso, puede considerarse sólo como primera aproximación, debido a que en este diagrama no se incluye el efecto de la magnetita (Fe₃O₄). La magnetita se forma durante esta etapa producto de la sobre oxidación del hierro mediante la Reacción 2.3:



Esta oxidación es secuencial, es decir, todo el FeS reacciona a FeO en una primera etapa y luego éste es sobre oxidado a Fe₃O₄. La formación de magnetita ocurre mayoritariamente en las inmediaciones de las toberas debido a la alta concentración de oxígeno en dichas zonas. Lejos de éstas, la concentración de oxígeno es deficiente y sólo ocurrirá una pequeña oxidación a Fe₃O₄.

Para realizar un análisis más representativo se debe considerar por lo tanto el diagrama ternario FeO-Fe₂O₃-SiO₂ (Figura 3).^[6]

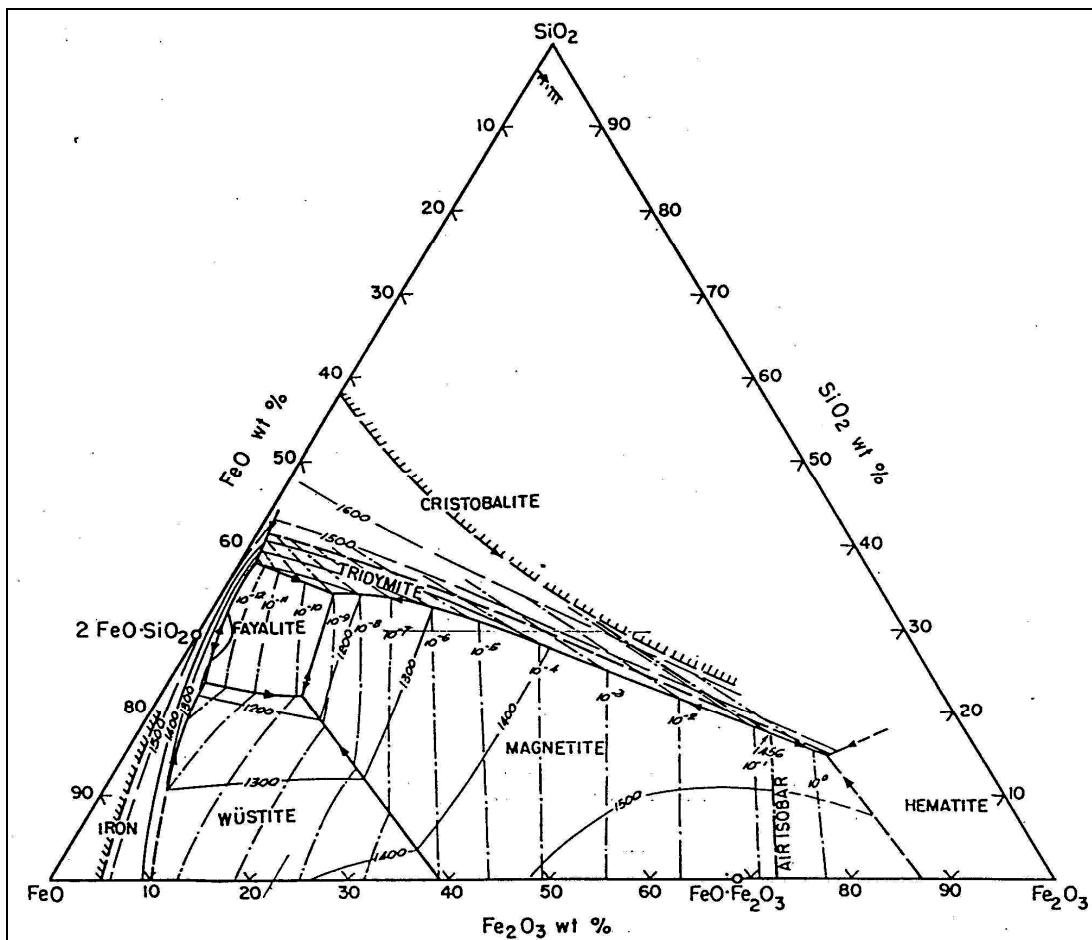


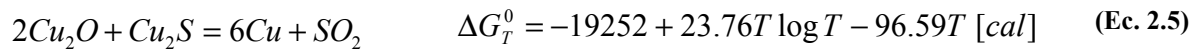
Figura 3: Diagrama de fases sistema ternario FeO-Fe₂O₃-SiO₂.^[6]

Este sistema de escorias posee las mismas características termodinámicas que aquellas formadas en la etapa de fusión. Entre otras, aceptan una cantidad importante de magnetita disuelta, lo que sumado al alto grado de oxidación durante la conversión, alcanza valores mayores a un 20% en peso de Fe_3O_4 , aumentando la viscosidad de la fase y en consecuencia afectando directamente las pérdidas de cobre producto del atrapamiento mecánico ocasionado en el proceso de agitación, decantación y especialmente durante el vaciado.

Existe también la posibilidad de que otras reacciones se produzcan dependiendo de las condiciones de mezcla locales ya que debido a la alta factibilidad termodinámica, las reacciones de formación de FeO y/o Fe_3O_4 podrían generar un agotamiento local y prematuro del FeS , con lo cual, debido al exceso de O_2 se podría incluso favorecer la Reacción 2.4 de oxidación del Cu_2S :



Esta reacción es menos favorable que la oxidación del FeS pero aun así termodinámicamente factible. Por lo tanto, si hay agotamiento del FeS localmente la reacción anterior podría eventualmente ocurrir. Sin embargo, el óxido cuproso líquido generado puede tener contacto con los sulfuros remanentes constituyentes de la mata, ya sea de cobre (Reacción 2.5) o hierro (Reacciones 2.6 y 2.7).



La etapa formadora de escoria finaliza cuando el FeS de la mata se ha oxidado casi completamente, específicamente, hasta un punto en donde la mata contiene menos de un 1% de FeS disuelto. La escoria fayalítica producida, conteniendo entonces hasta un 15% de cobre atrapado y disuelto, se retira del sistema dejando en el reactor una fase condensada compuesta de Cu_2S impuro y, en lo posible, exenta de FeS .

2.1.2 Soplado a cobre

Una vez finalizado el soplado a escoria y retirada la fase del convertidor, se debe eliminar, desde el metal blanco (Cu_2S) remanente, el azufre a su forma de SO_2 por oxidación mediante soplado con aire o aire enriquecido con oxígeno.

El cobre metálico fundido, Blíster, se forma en el convertidor por una combinación de las Reacciones 2.8, 2.9 y 2.10:



Estas reacciones son fuertemente exotérmicas y muy espontáneas dentro del rango de temperaturas de operación, siendo una práctica común enfriar el horno añadiendo chatarra de cobre, para evitar sobre-calentamientos que conllevan diluciones excesivas de cobre en la escoria en esta etapa.

Como el único producto es el Blíster, en principio la segunda etapa no genera escoria. En la práctica, el Cu_2O que se puede formar cerca de las zonas de soplado ataca los ladrillos refractarios disolviéndolos o también formando cromitas de cobre, originando pequeñas cantidades de escoria.

La secuencia de las reacciones químicas que permiten la generación del Blíster puede ser explicada a partir de un análisis del sistema binario Cu-S (Figura 4).^[7]

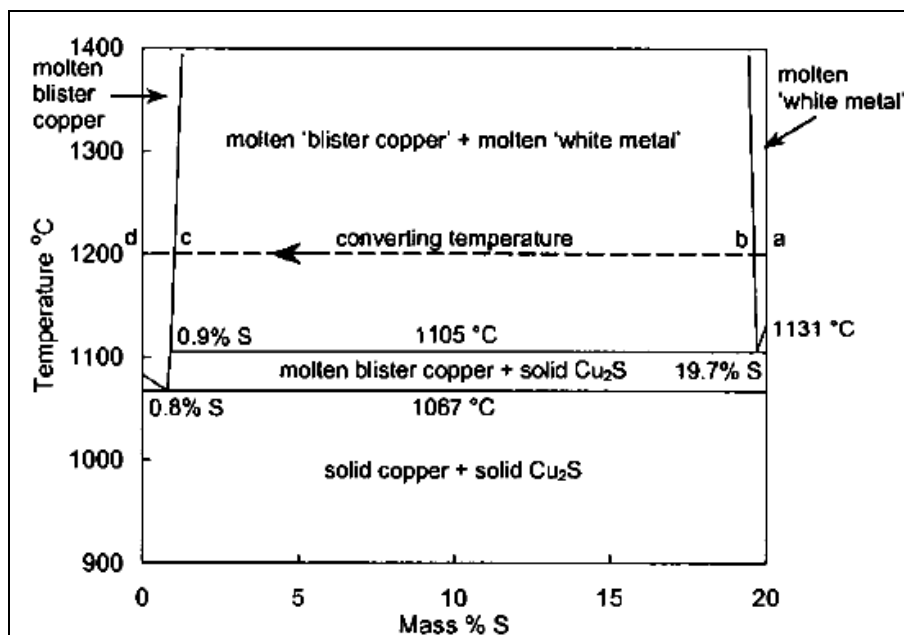
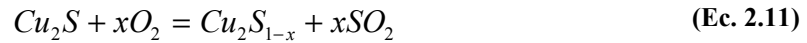


Figura 4: Diagrama de fases sistema binario Cu-S.^[7]

De acuerdo al diagrama y sus indicadores a, b, c y d señalados en la Figura 4, para una temperatura de operación de 1200°C se tienen las siguientes etapas:

- a) Iniciado el soplado, el metal blanco, cuya composición en peso es cercana a 80 y 20% para cobre y azufre, respectivamente, (punto a), pierde azufre de acuerdo a la Reacción 2.11, formando SO_2 generando una fase líquida compuesta de Cu_2S deficiente en azufre respecto a su estequiometría.



Esta reacción tiene lugar hasta que la fase líquida alcanza una composición de azufre de 19.4% en peso (punto b).

- b) Al disminuir el nivel de azufre bajo un 19.4%, se entra en la región bifásica de inmiscibilidad líquido-líquido compuesta por metal blanco deficiente en azufre (composición punto b) y cobre Blíster (composición punto c). A medida que continúa el soplado, ocurre una progresiva eliminación del azufre desde el metal blanco deficiente, disminuyendo la proporción de éste hasta consumirlo por completo y dejar sólo cobre Blíster (punto c).
- c) Al oxidarse completamente el metal blanco comienza una nueva región de equilibrio correspondiente a aquel de azufre disuelto desde una composición en peso 0 a 1.2% en cobre Blíster. El azufre final se elimina mediante una inyección adicional de aire, procurando evitar la oxidación de cobre metálico a Cu_2O .

La utilización del diagrama de la figura 4 supone que durante el soplado no existe disolución de oxígeno. Lo anterior, pese a que no representa completamente lo ocurrido durante el soplado a cobre, supone una buena aproximación y simplifica el trabajo termodinámico del soplado a cobre

Habiendo disolución de oxígeno en el sistema, un correcto estudio termodinámico se basa en la revisión del diagrama ternario Cu-S-O presentado en la Figura 5.^[8]

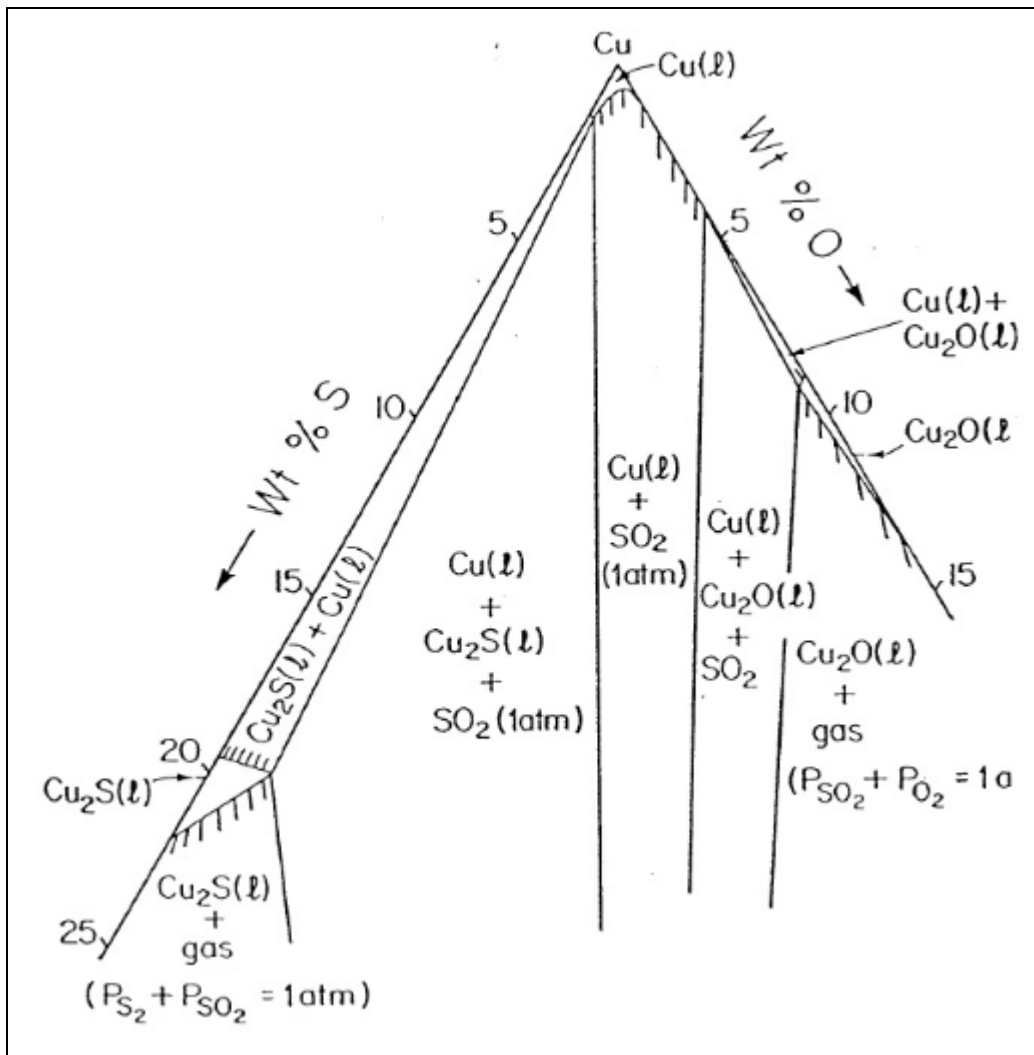


Figura 5: Diagrama de fases sistema ternario Cu-S-O a 1300°C.^[8]

Una pequeña disolución de oxígeno en el sistema no afecta de sobremanera el tratamiento termodinámico del soplado a cobre debido a que la disolución de oxígeno es mínima y por ende, las concentraciones de oxígeno disuelto no son suficientes para generar nuevos compuestos oxidados estables, ubicados en la región a la derecha del diagrama, equilibrio con Cu_2O . Por consiguiente, el estudio cualitativo mediante la utilización del binario Cu-S es una válida aproximación de la situación real.

El soplado a cobre se lleva a cabo hasta que aparecen las primeras trazas de Cu_2O . El producto final corresponde a un cobre Blíster con aproximadamente un 98% Cu, 0,5% O y 0.05% S, además de impurezas metálicas y metales preciosos.

En la Tabla 2, se presentan rangos de concentraciones de distintos elementos en cobre Blíster producido de manera industrial.

Tabla 2: Análisis químico representativo de cobre blíster.^[2]

| | Cu | Fe | S | O | As | Sb | Au | Ag |
|----------------------|------------------|-----------|-----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | % en peso | | | | | | | |
| Cobre Blíster | ~99 | 0.001-0.3 | 0.001-0.3 | 0.1-0.8 | 0-0.2 | 0-0.1 | 0-0.004 | 0-0.5 |

2.2 Tecnología actual de conversión – Convertidor Peirce-Smith

El convertidor más utilizado hoy en día para tratar matas de cobre es el convertidor Peirce-Smith (Figura 6). Corresponde a un reactor cilíndrico horizontal compuesto por una carcasa de acero de 4 a 5 [cm] de espesor revestidos con 0.35 a 0.45 [m] de refractario básico de cromo-magnesita ($MgO-Cr_2O_3$).

La conversión de mata de cobre en convertidores Peirce-Smith a Blister, en una fundición de mediana-alta capacidad de tratamiento (1500-4000 tpd de concentrado) resulta en una operación discontinua cuyo ciclo demora de 8 a 12 horas y utiliza de 2 a 5 convertidores alineados. La operación de los convertidores se planifica de modo tal que no todos se utilicen al mismo tiempo, de forma que aquellos que estén en la línea de operación se encuentren en diferentes etapas del ciclo de conversión para poder recibir en todo momento la mata proveniente de los hornos de fusión.

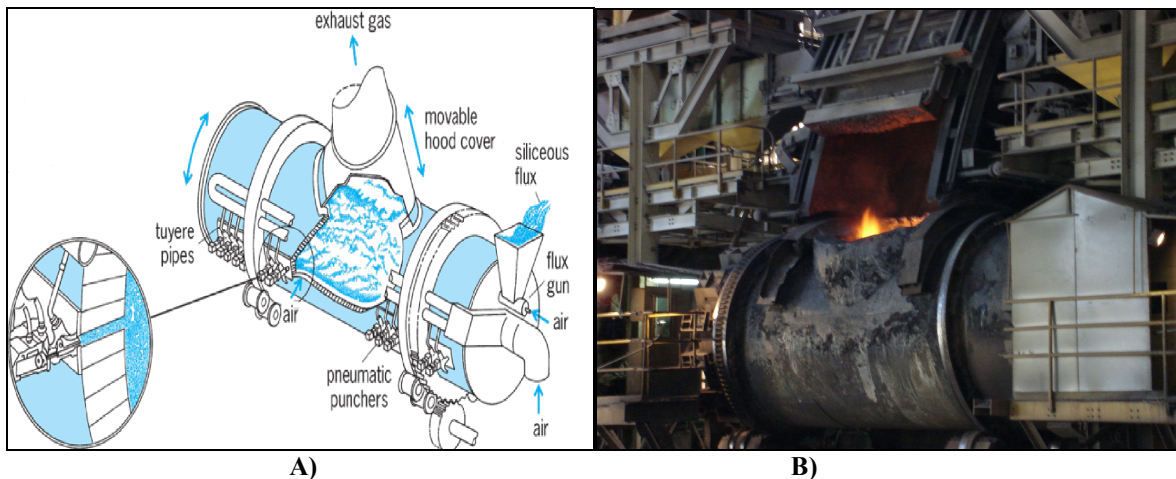


Figura 6: A) Esquema convertidor Peirce-Smith.^[9] B) Convertidor Peirce Smith Fundición Chagres.

El ciclo de conversión está compuesto de las siguientes etapas:

- Carguío de mata o eje al convertidor.
- Soplado a escoria.
- Vaciado de escoria.
- Soplado a cobre.
- Vaciado de cobre Blister.

Los materiales son cargados y descargados de cada convertidor utilizando grandes ollas refractarias que son transportadas a través de un puente grúa. Los gases de salida de cada convertidor son capturados durante el soplado por una gran campana externa ubicada sobre la boca del reactor, la cual está conectada a un sistema de ventilación común que los envía a la planta de ácido sulfúrico (Figura 7). En el convertidor Peirce-Smith la mata o el eje se carga por la boca y la conversión se lleva a cabo inyectando aire a la fase de mata líquida por toberas.

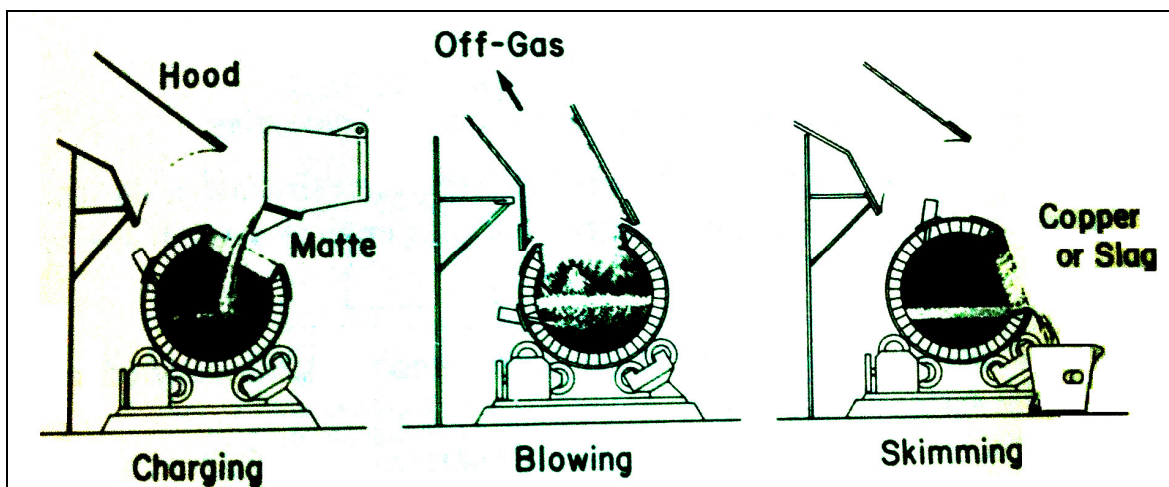


Figura 7: Convertidor Peirce-Smith y campana principal.^[10]

Como el soplado se efectúa en la fase mata, es necesario mantener un stock de ésta finalizado el soplado a escoria para iniciar el soplado a Blíster sobre la fase sulfurada. Además existen variaciones en el ciclo de conversión, una de ellas consiste en realizar múltiples soplados a escoria, mediante sucesivas alimentaciones de mata, para lograr una cantidad suficiente de Blíster acorde a la etapa de refinación y por otro lado es posible realizar un soplado directo a Blíster cuando la ley de alimentación es superior al 70% de cobre. Esto último ocurre típicamente en operaciones donde se utilizan Convertidores Teniente como tecnología de fusión.

Las ventajas de este convertidor son su simplicidad y su flexibilidad de tratar variados materiales, puesto que puede fundir escoria, *scrap* de cobre y toda clase de materiales reciclados en un amplio rango de tamaño.

Dentro de las desventajas, la principal es que en todas las etapas de la operación se incurre en significativas emisiones fugitivas de gases, otras claras desventajas son, la deficiencia de calor y la eventual pobre y compleja escorificación al procesar matas de alta ley. La escoria producida es semi-sólida, puesto que debido a la alta presión parcial de oxígeno, 10^{-6} , presenta cantidades sobre un 20% en peso de cristales de magnetita, Fe_3O_4 , ésta, a su vez conlleva el atrapamiento mecánico de cobre el cual en conjunto con aquel químico soluble puede llegar a contenidos del orden de 18% en peso. Otra seria desventaja es la fluctuación en el volumen, flujo y concentración de dióxido de azufre, SO_2 , producido, debido principalmente a la operación discontinua y a la dilución con el aire del medio, este gas constituye la alimentación de la planta de tratamiento de gases y por ello afecta la eficiencia de dicha operación y calidad del ácido sulfúrico a generar.

2.3 Tecnologías de conversión continua

2.3.1 Proceso Mitsubishi

El proceso Mitsubishi fue el primer proceso de producción continua de cobre Blíster, es un proceso a baño fundido que combina fusión, limpieza de escorias y conversión en una operación continua gracias a tres hornos interconectados. Este proceso fue el primer proceso de producción continua de cobre Blíster. Su primera operación comercial aparece en el año 1974 en la fundición de Naoshima, en Japón. Posteriormente, en 1981, la compañía Falconbridge Ltda. instaló una nueva planta en Kidd Creek ubicada en Canadá que actualmente se encuentra fuera de operación. Sumadas a ellas se encuentran las fundiciones de Onsan, situada en Corea del Sur, la fundición de Gresik localizada en Indonesia y Port Kembla ubicada en Australia. La Tabla 3 resume información relevante de los proyectos asociados al proceso Mitsubishi.^[11]

Tabla 3: Fundiciones que actualmente operan con la tecnología Mitsubishi.^[11]

| Fundición | País | Inicio | Capacidad [tpa Cu] |
|------------------|---------------|---------------|-------------------------------|
| Naoshima | Japón | 1974 | 270000 |
| Onsan | Corea del Sur | 1998 | 580000 |
| Gresik | Indonesia | 1998 | 214000 |
| Port Kembla | Australia | 2000 | 120000 |

Este proceso consta de un horno de fusión (Horno S, *Smelting*), el cual es alimentado de concentrado seco, sílice y material de reciclaje, en donde se oxida el hierro y el azufre mediante lanzas dispuestas verticalmente sobre el baño para producir una mata líquida con aproximadamente un 68% de cobre en equilibrio con una escoria fayalítica y una fase gaseosa compuesta principalmente de SO₂ y polvos en suspensión.

Ambas fases condensadas son sangradas y llevadas, mediante un sistema de canaletas, al horno de limpieza de escorias (Horno CL, *Cleaning*) que permite separar, en un ambiente reductor bajo la presencia de electrodos de grafito, la mata de una escoria que contiene del orden de 0.7 a 0.9% en peso de Cu.

La mata fluye continuamente hacia el horno de conversión (Horno C, *Converting*), en el cual se inyecta aire enriquecido con oxígeno mediante lanzas verticales en conjunto con carbonato de calcio (CaCO₃) y escoria granulada del mismo reactor como componente alcalino de formación de escoria y carga fría o material de enfriamiento, respectivamente.

El cobre resultante es transportado de forma continua a través de sifón a hornos de retención a la espera de ser alimentado a los hornos de refinación. La escoria resultante del horno de conversión posee alrededor de un 14% en peso de Cu y es granallada para luego ser recirculada al horno de fusión o utilizada como carga fría durante la conversión. Los esquemas del proceso Mitsubishi se presentan en las Figuras 8 y 9.

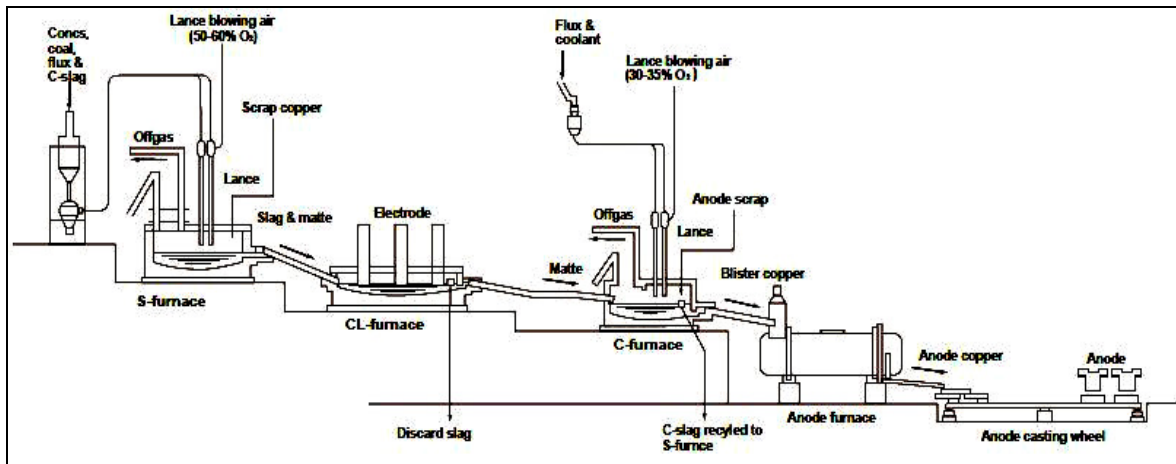


Figura 8: Esquema Proceso Mitsubishi.^[11]

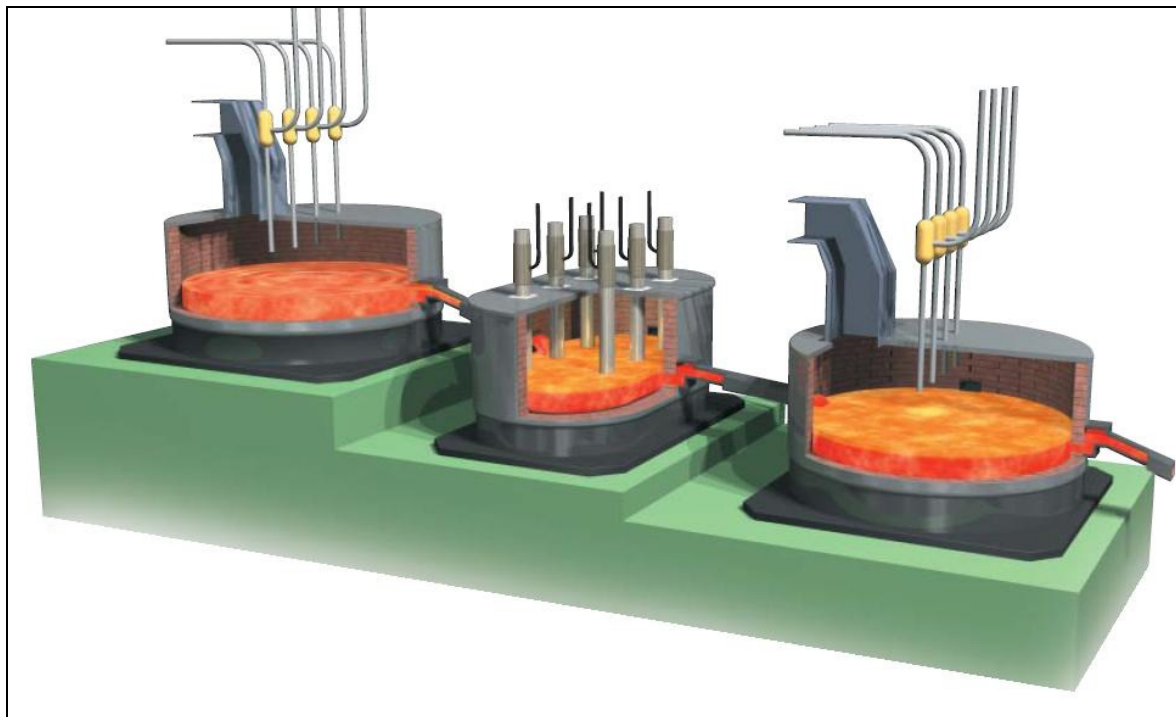


Figura 9: Vista 3D Proceso Mitsubishi.^[11]

2.3.1.1 Horno C – Conversión

El horno de conversión es alimentado continuamente con la mata proveniente del horno de limpieza de escorias. Aquí se sopla aire enriquecido (30% - 35% O₂) y se agrega carbonato de calcio (CaCO₃) como componente básico de formación de escoria y escoria de conversión granallada como carga fría sobre la mata fundida. Además, en este horno se recibe una cantidad considerable de scrap o chatarra de cobre incluyendo ánodos rechazados.

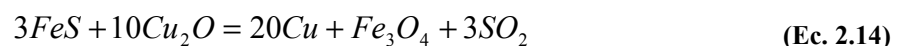
La inyección de aire enriquecido y CaCO₃ se realiza mediante 10 lanzas, cada una de las cuales se encuentra conformada por dos tubos concéntricos. El tubo interior permite el soplado de aire de transporte neumático y sólidos mientras que el tubo exterior conduce aire enriquecido. El tubo central de cada lanza se mantiene al nivel del techo del horno, por mientras que el tubo periférico baja hasta situarse a una altura entre 0.5 [m] y 0.8 [m] sobre el líquido.

Existen dos áreas principales de actividad química. Una bajo las lanzas y otra a la entrada de la mata líquida (zona A y B respectivamente, Figura 10). Las Reacciones 2.12 a 2.15 corresponden a las principales de formación de cobre Blíster en cada una de estas etapas:

Zona A



Zona B



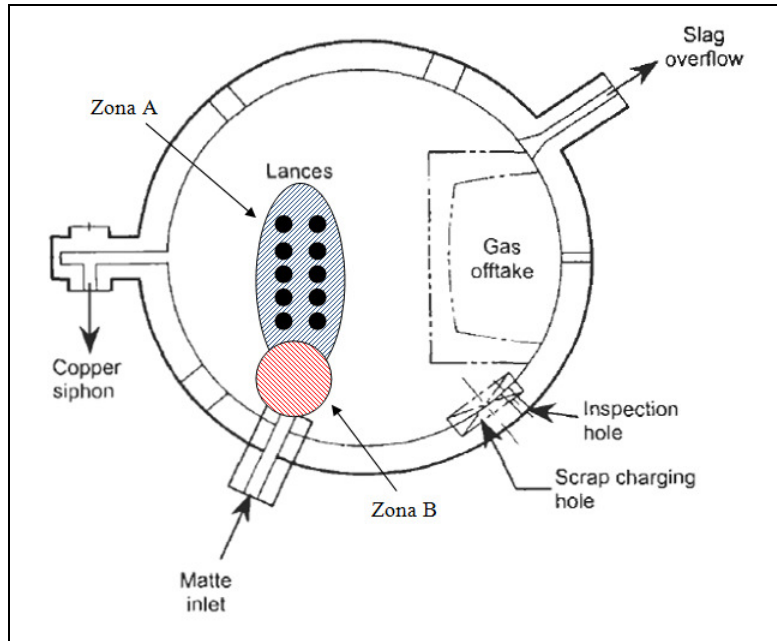


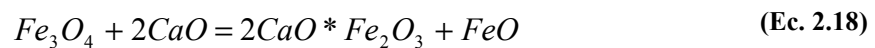
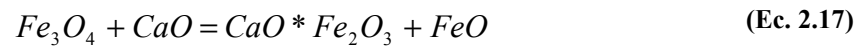
Figura 10: Horno C Proceso Mitsubishi.^[2]

Las reacciones formadoras de escoria, en tanto, se caracterizan por la formación de compuestos intermedios entre los óxidos de hierro (Fe^{+2} y Fe^{+3}) y el óxido de calcio, reduciendo drásticamente la formación de magnetita.

El $CaCO_3$ a temperaturas mayores a $1200^\circ C$ se descompone en óxido de calcio y dióxido de carbono de acuerdo a la Reacción 2.16.



Paralelamente, el FeS de la mata se oxida a wustita, FeO y magnetita, Fe_3O_4 (Reacciones 2.1 y 2.3, respectivamente). En este caso, la magnetita, reacciona con el fundente formando ferritas de calcio de acuerdo a las Reacciones 2.17 y 2.18.



La formación de ferritas de calcio disminuye considerablemente los contenidos de magnetita en este tipo de escorias debido a la preferencia termodinámica de las dos reacciones anteriores.

En consecuencia, en este horno se produce el asentamiento de dos fases: cobre Blíster (aproximadamente 0.7% S), con una altura cercana a 1 [m] y una escoria fundida tipo calcio-ferrítica, CaO-FeO_x (14% Cu), con una altura aproximada de 0.1 [m]. La cual se granalla y se envía tanto al horno de fusión con la finalidad de recuperar cobre o al horno de conversión para el control de la temperatura.

Los gases de salida son captados por las campanas, siguiendo el proceso de enfriamiento y limpieza tradicional. Estos gases además poseen alrededor de 0.06 toneladas de polvo arrastrado por tonelada de mata fundida.

La Tabla 4 presenta los criterios de diseño estimados por la Mitsubishi Materials Corporation (MMC) para el Horno C con una capacidad de producción anual de 100 mil toneladas de cobre.

Tabla 4: Parámetros de diseño horno C.^[11]

| Descripción | Valor | Unidad |
|--|--------------|----------------------------|
| Diámetro | 6.5 | [m] |
| Alimentación CaCO_3 | 1.1 | [t/h] |
| Alimentación Scrap | 2.3 | [t/h] |
| Alimentación Escoria | 5.8 | [t/h] |
| Producción Blíster | 15.3 | [t/h] |
| Producción Escoria | 5.6 | [t/h] |
| Soplado aire | 10000 | $[\text{Nm}^3/\text{h}]$ |
| Oxígeno (99.5%) | 2000 | $[\text{Nm}^3/\text{h}]$ |
| Enriquecimiento O_2 | 34 | [%] |
| Gases Salida | 200 | $[\text{Nm}^3/\text{min}]$ |
| SO_2 en gases | 24.9 | [%] |

A modo de resumen, la Tabla 5 muestra un análisis químico de las fases condensadas producidas tanto en fusión como en conversión.^[2]

Tabla 5: Análisis químico proceso Mitsubishi fundición Gresik – Indonesia.^[2]

| | Cu | Fe | S | O | FeO | CaO | SiO ₂ | Zn | As | Sb |
|-----------------------------|-----------|------|------|-----|------|------|------------------|-----|------|-------|
| | % en peso | | | | | | | | | |
| Mata (Fusión) | 66.9 | 9.4 | 21.8 | - | - | - | - | 0.1 | 0.01 | <0.01 |
| Escoria (Conversión) | 12.5 | 46.3 | 0.4 | - | 59.5 | 16.6 | 0.1 | 0.4 | 0.04 | 0.01 |
| Escoria (Descarte) | 0.8 | 39.2 | 0.9 | - | 50.4 | 5.7 | 34.7 | 0.3 | 0.02 | <0.01 |
| Blíster | 98.5 | - | 0.7 | 0.3 | - | - | - | - | - | - |

2.3.1.2 Escoria de conversión

Una de las principales innovaciones del proceso Mitsubishi en la etapa de conversión corresponde al reemplazo del SiO₂ por CaCO₃ como fundente. La necesidad de reducir los contenidos de magnetita y la de obtener una escoria lo suficientemente fluida como para lograr un transporte continuo de ésta, motivó la utilización de CaCO₃ como fundente principal, obteniendo una escoria denominada calcio-ferrítica.

Esta escoria puede ser estudiada de manera representativa mediante el diagrama ternario CaO-FeO-Fe₂O₃ (Figura 11).^[12]

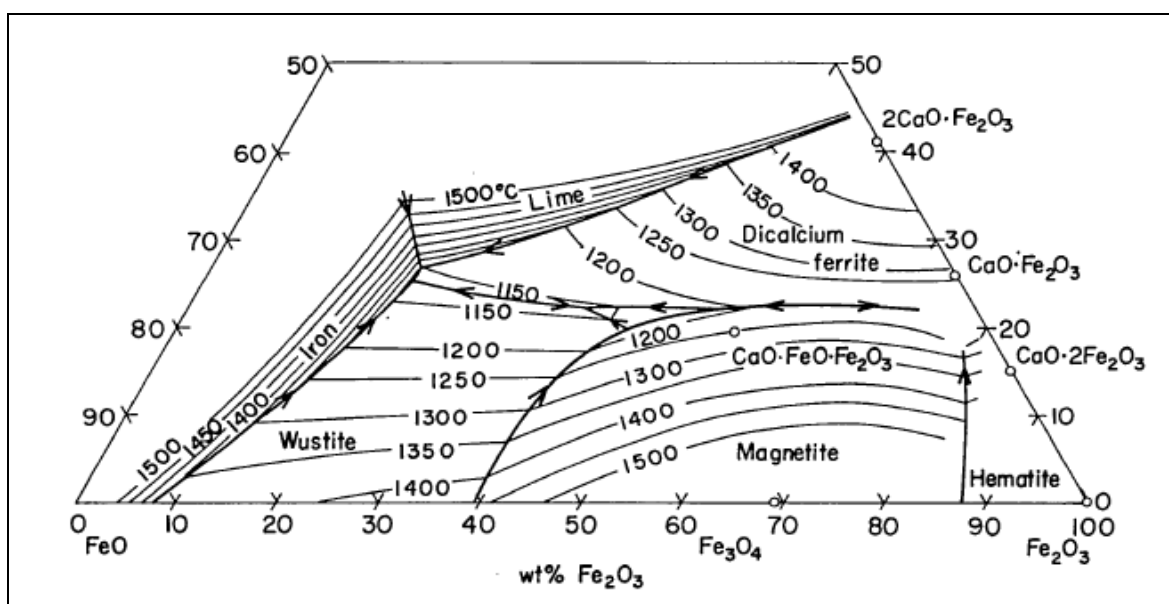


Figura 11: Diagrama de fases sistema ternario CaO-FeO-Fe₂O₃.^[12]

De acuerdo al diagrama, la formación de magnetita puede fácilmente ser evitada agregando suficiente CaO ó CaCO₃ como fundente para permanecer lejos del límite de estabilidad y solubilidad de la Fe₃O₄. Para una temperatura típica de operación, sobre un 20% en peso de CaO en la escoria es suficiente para evitar la formación de magnetita.

Una de las ventajas que presenta este sistema de escorias radica en que a 1300°C la región líquida homogénea en las escorias fayalíticas está limitada a un sector muy estrecho de la zona izquierda del diagrama (Figura 12), y la presión de oxígeno permitida es del orden de 10⁻⁸ y 10⁻⁶ [atm]. Al contrario, la escoria calcio-ferrítica cubre una región mucho más amplia a la misma temperatura con presiones de oxígeno desde 10⁻¹¹ hasta 1 [atm] sin los problemas que causa la magnetita sólida

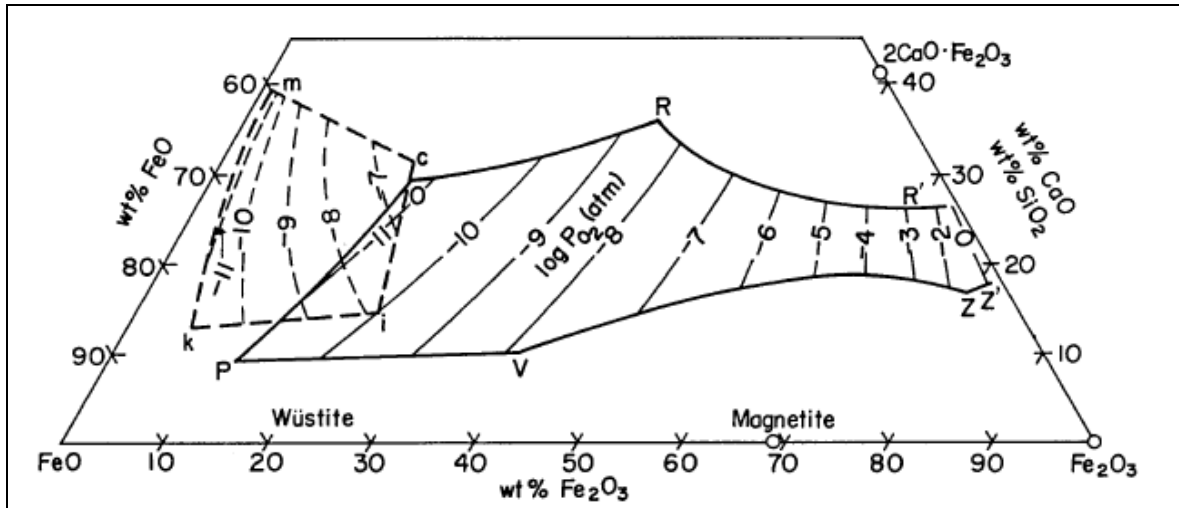


Figura 12: Isoterma a 1300°C e isotenciales de oxígeno. Sistemas (CaO, SiO₂)-FeO-Fe₂O₃.^[12]

Pese a los beneficios que presenta este sistema de escoria, la adición de CaO como fundente trae consigo numerosos problemas que guardan relación con la vida útil de los ladrillos refractarios. La formación de cadenas más cortas en comparación con las escorias fayalíticas, sumado a la capacidad de disolver mayor cantidad de Cu₂O provocan una disminución en la viscosidad y en la tensión superficial favoreciendo la infiltración en los ladrillos. Por otro lado, los ladrillos básicos de Cr₂O₃-MgO tienden a disolverse más fácilmente en estas escorias reduciendo su vida útil y disminuyendo el periodo entre campañas. Por último, la formación de ferritas de calcio disminuye los contenidos de magnetita hasta el punto de desproteger la superficie de los ladrillos en contacto con la escoria.

2.3.2 Proceso Kennecott – Outokumpu

El proceso flash Kennecott – Outokumpu comienza a operar a fines del año 1995 en la fundición de Garfield en Utah. Las restricciones ambientales y la necesidad de expansión motivaron el reemplazo de tres reactores de fusión Noranda y cuatro convertidores Peirce-Smith por un horno de fusión flash y otro de conversión flash. Actualmente, ésta es la única fundición en que este proceso secuencial se encuentra en operación.

La conversión flash utiliza un horno flash Outokumpu para convertir mata de cobre previamente granallada y molida a un tamaño de 50 micrones en cobre Blíster. Los requerimientos de este proceso son los siguientes:

- Mata de cobre proveniente del horno de fusión con una ley cercana al 70% Cu.
- Granallado de la mata fundida en partículas de 0.5 [mm] utilizando un torrente de agua.
- Molienda hasta producir granos de 50 [μm].
- Secado de los granos de mata.
- Alimentación continua de los finos granos de mata en conjunto con CaO y aire enriquecido con 80% de oxígeno a través de un quemador de material alimentado al horno de conversión flash.
- Recolección continua de gases de salida.
- Remoción periódica de escoria y cobre Blíster.

Una ventaja de este proceso en relación al proceso Mitsubishi es la independencia entre las etapas de fusión y conversión. La mata sólida puede ser almacenada mientras el horno de conversión se está reparando, y ésta se puede convertir mientras el horno de fusión no se encuentra operando.

La geometría del convertidor flash es similar a la del horno flash Outokumpu pero a menor escala (Figura 13). En la fundición de Garfield operada por Kennecott, las dimensiones de la torre de reacción del horno de conversión es de 4.25 [m] de diámetro x 6.5 [m] de altura, mientras que la correspondiente del horno de fusión es de 7 [m] de diámetro x 7.5 [m] de altura. En ambos reactores existe sólo un quemador de material.^[2]

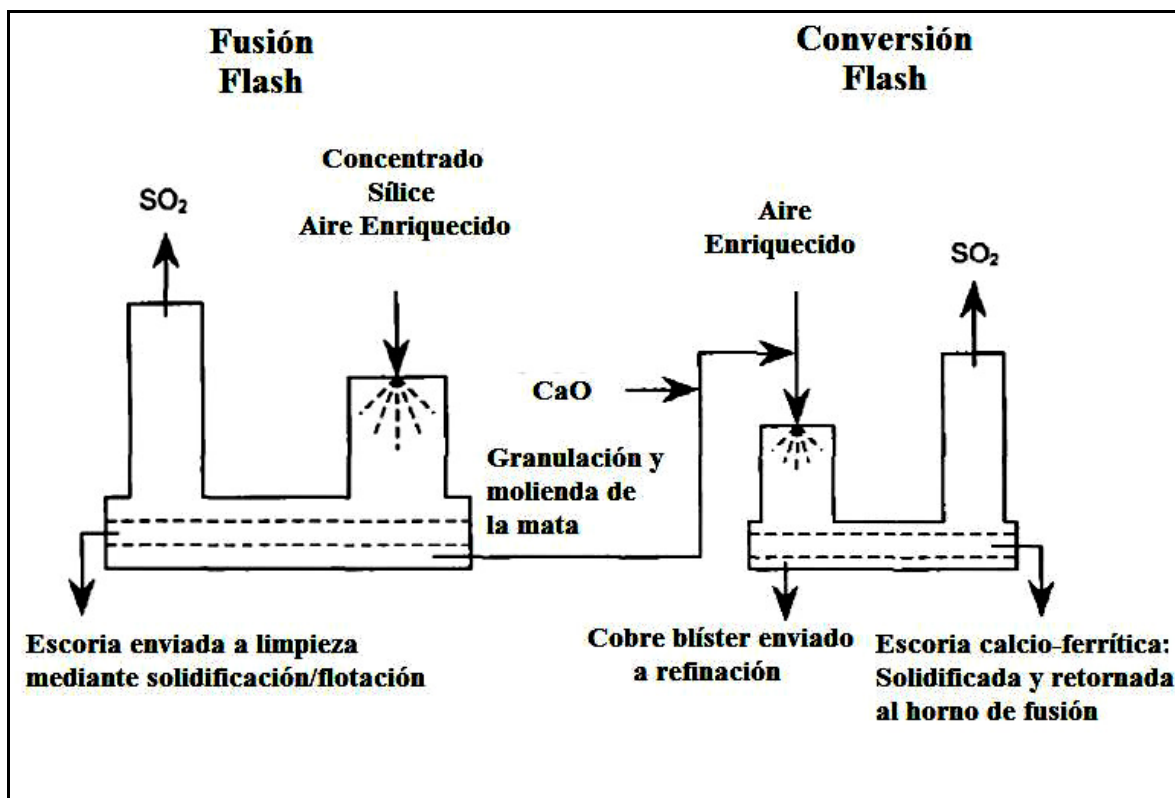


Figura 13: Esquema de los hornos de fusión y conversión Kennecott-Outokumpu.^[2]

El principal elemento en esta clase de proceso, al igual que en el proceso de fusión flash, es el quemador de mata de cobre. Aire enriquecido con oxígeno, CaO y partículas de mata se combinan al interior del horno mediante el soplado conjunto de las mismas a través del distribuidor a chorro central del quemador. La meta de este distribuidor es crear una suspensión uniforme de mata de cobre en 360° alrededor del quemador. Además del quemador principal, el horno cuenta con quemadores de combustible en las paredes. Estos permiten eliminar zonas frías al interior del horno y controlar la temperatura de la escoria.

Las reacciones que ocurren en la parte superior de la torre de reacción corresponden a las reacciones tradicionales de oxidación de la mata considerando también la sobre oxidación del hierro que se traduce en la formación de Fe_3O_4 junto con una pequeña oxidación del cobre metálico que da origen a la formación de Cu_2O . En la parte superior del baño existe una zona de reacción donde los óxidos anteriormente mencionados se reducen con la mata fundida remanente (sin reaccionar) y donde además ocurre la formación de ferritas de calcio con la ayuda del fundente básico.

Un esquema de las reacciones y su localización dentro del reactor se presenta en la Figura 14.

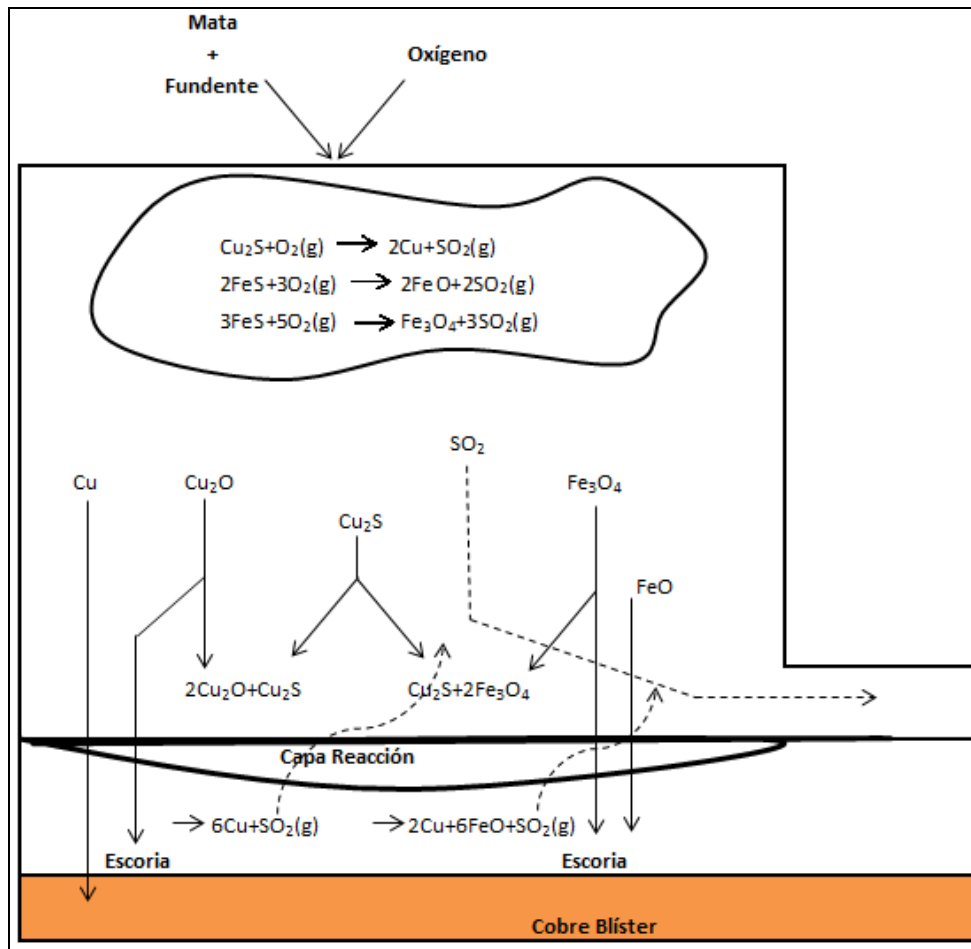


Figura 14: Reacciones al interior del reactor flash de conversión continua.

Mediante los mismos argumentos expuestos en el proceso Mitsubishi, y considerando alcanzar una mayor captación y fijación de impurezas (As, Bi, Sb) en la escoria, se optó por utilizar CaO como fundente principal del proceso para dar origen a una escoria del tipo calcio-ferrítica.

La tecnología Kennecott-Outokumpu es la segunda que produce cobre Blíster de manera continua y la fundición de Garfield es la primera (y única hasta el momento) que emplea la conversión flash con una línea productiva capaz de tratar sobre un millón de toneladas de concentrado por año con una captura de azufre de un 99%.

Finalmente en la Tabla 6 se presenta la composición de las fases condensadas generadas en el proceso Kennecott-Outokumpu.^[2]

Tabla 6: Análisis químico proceso Kennecott-Outokumpu fundición Garfield – E.E.U.U.^[2]

| | Cu | Fe | S | O | CaO |
|---------------------------------|------------------|-----------|----------|----------|------------|
| | % en peso | | | | |
| Mata (Fusión) | 70 | 7 | 20 | - | - |
| Escoria (Conversión) | 20 | 40 | - | - | 20 |
| Blíster | - | - | 0.2 | 0.3 | - |

2.3.3 Proceso Ausmelt C3

Durante la década del setenta, CSIRO desarrolló la primera evaluación y demostración de una nueva tecnología para la fusión y conversión de concentrado sulfurado de cobre a cobre Blíster. Esta tecnología incorpora el uso de una lanza sumergible en el baño para generar las reacciones de conversión deseadas (Figura 15).^[13] La lanza está conformada por dos tubos concéntricos, por el tubo interno circula combustible (gas natural u otro) mientras que por el tubo externo circula aire enriquecido que es “arremolinado” mediante una especie de tornillo interno que gira en torno al tubo central. Este aire otorga una rápida transferencia de calor desde el exterior de la lanza hacia el gas permitiendo un enfriamiento de las paredes del tubo, lo cual genera una solidificación de la escoria adherida protegiéndola del desgaste asociado a las condiciones extremas de operación.

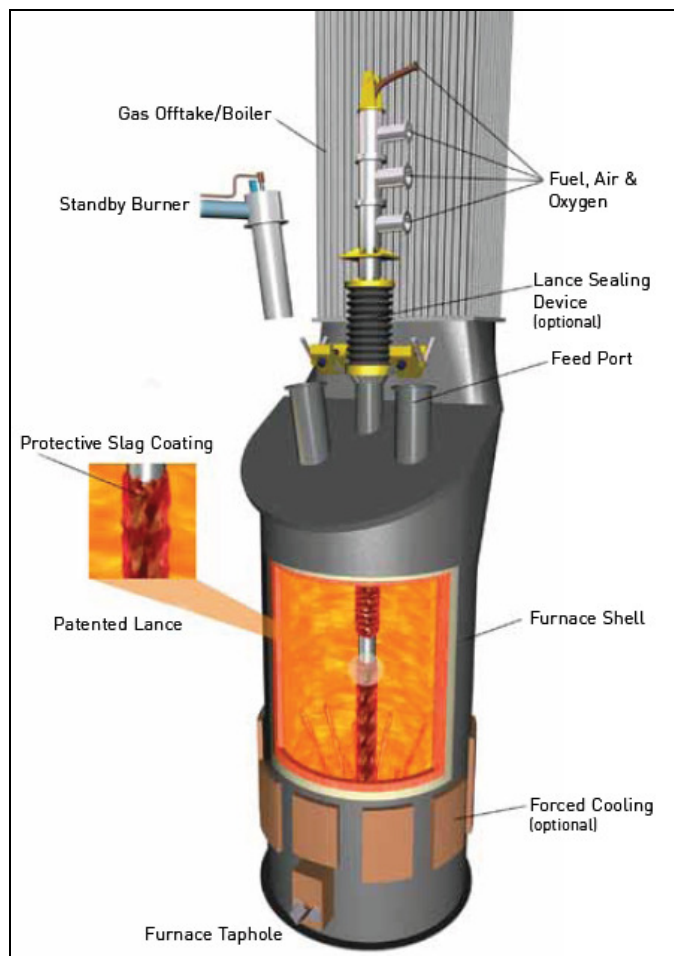


Figura 15: Horno de conversión continua Ausmelt.^[13]

Los principales requerimientos de este proceso son los siguientes:

- Mata sólida o líquida con contenidos de cobre entre 55% y 70% dependiendo de las condiciones de operación.
- Aire enriquecido (30%-35% O₂) soplado dentro del baño a través de la lanza.
- Utilización de CaO y SiO₂ como fundentes.

Tras numerosos estudios, se determinó que la escoria que genera mayores beneficios durante la operación se obtiene agregando SiO₂ y CaO como fundentes, generando una escoria que puede ser representada en el sistema CaO-SiO₂-FeO denominada escoria olivina que presenta una región líquida para el proceso de conversión delimitada por las curvas correspondientes a una presión parcial de O₂ de 10⁻⁶ [atm] (Figura 16).^[14]

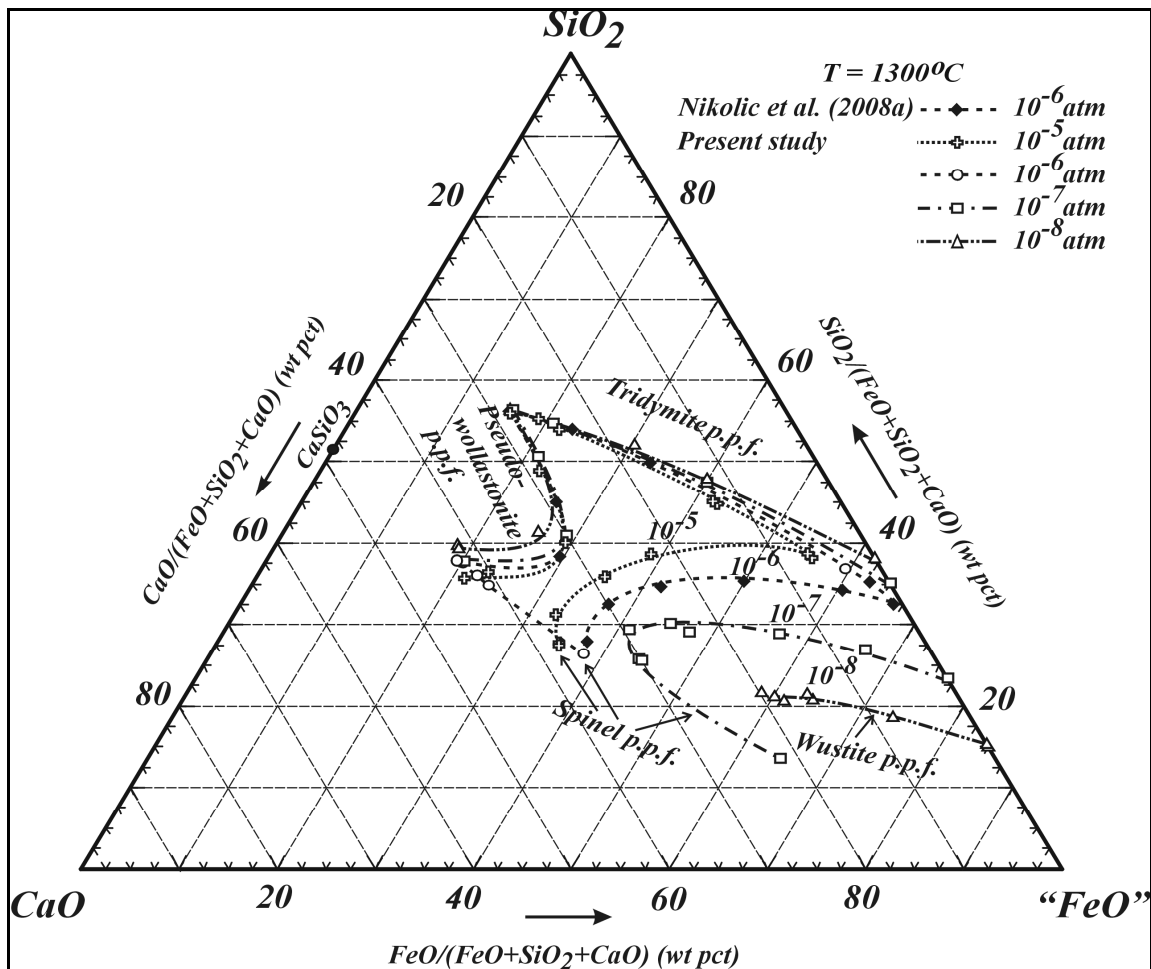


Figura 16: Diagrama de fases sistema ternario SiO₂-CaO-FeO a 1300°C.^[14]

La utilización de las escorias olivinas posee ciertas ventajas sobre aquella calcio-ferríticas al tener un menor impacto sobre el desgaste de los refractarios y presentar una mayor capacidad de ser procesada como material de reciclaje en la etapa de fusión debido a sus bajos contenidos relativos de CaO.

La fundición ZTS en China utilizó en el 2007 a escala industrial el horno de conversión continua Ausmelt por un periodo de prueba. Los exitosos resultados permitieron consolidar la implementación del proceso Ausmelt C3 en la operación de ZTS desde aquel entonces produciendo cerca de 175.000 tpa de cobre.

El proceso Ausmelt es capaz de producir un cobre Blister con contenidos de azufre entre 0.2 y 0.8% y contenidos de oxígeno disuelto cercano a 0.3%, en equilibrio con una fase condensada de escoria olivina que contiene de 10 a 25% Cu, principalmente como Cu_2O , y una fase gaseosa estable con concentraciones de 20 a 25% SO_2 .

A continuación (Tabla 7) se resumen los actuales procesos de conversión batch y continua.

Tabla 7: Tabla comparativa de tecnologías de conversión.

| Tecnología | Peirce-Smith | Mitsubishi | Kennecott-Outokumpu | Ausmelt |
|---|--------------------------------|---|--|---|
| Número de reactores | >200 | 4 | 1 | 1 |
| Modo de operación | Batch | Continuo | Continuo | Continuo |
| Cu Blíster [ton/año] | Variable | 120000-262000 | 270000 | >150000 |
| Tipo de alimentación | Líquida | Líquida | Sólida | Sólida/Líquida |
| %Cu en escoria | 2 - 15 | 14 - 16 | 14 – 20 | 15 - 25 |
| %S en Blíster | 0.001 - 0.3 | 0.7 - 0.9 | 0.2 - 0.4 | 0.2 |
| Fijación de S [%] | 75 - 90 | > 95 | > 95 | > 95 |
| Duración de campaña | 6 meses | 3 años | 5 años | > 2 años |
| Sistema de escoria | Fayalítica | Calcio-Ferrítica | Calcio-Ferrítica | Olivina |
| Fases de operación | Escoria/Metal blanco/Metal | Escoria/metal | Escoria/Metal | Escoria/Metal |
| Fusión/Conversión independientes | Si | No | Si | Si |
| Control de emisiones fugitivas | Pobre | Muy buena | Excelente | Muy buena |
| Flexibilidad | Muy Buena | Regular | Pobre | Buena |
| Remoción de impurezas | Excelente para matas de 60% Cu | Regularmente efectiva para matas de alta ley (>70%) | Menos efectiva para matas de alta ley (>70%) | Levemente menos efectiva que en los CPS |

2.3.4 Conversión continua de cobre en lecho empacado

La conversión de mata de cobre a Blíster se lleva a cabo en un reactor de geometría cilíndrica vertical que contiene en su interior un lecho empacado refractario, es así que al interior del horno se desarrolla el transporte gravitacional continuo de mata líquida y fundentes de SiO_2 , CaO y Al_2O_3 , a través de la porosidad del lecho en contracorriente con aire o aire enriquecido con oxígeno inyectado a través de toberas ubicadas en la parte inferior del reactor.^[15]

En la medida que descienden las fases líquidas la escoria calcio-alúmina-silicatada reacciona con el hierro contenido en la mata generando una escoria alúmino-olivina que además contiene óxidos menores de cromita y magnesia puesto que el lecho empacado está conformado por restos de ladrillos refractarios de cromo-magnesita. (Figura 17).^[15]

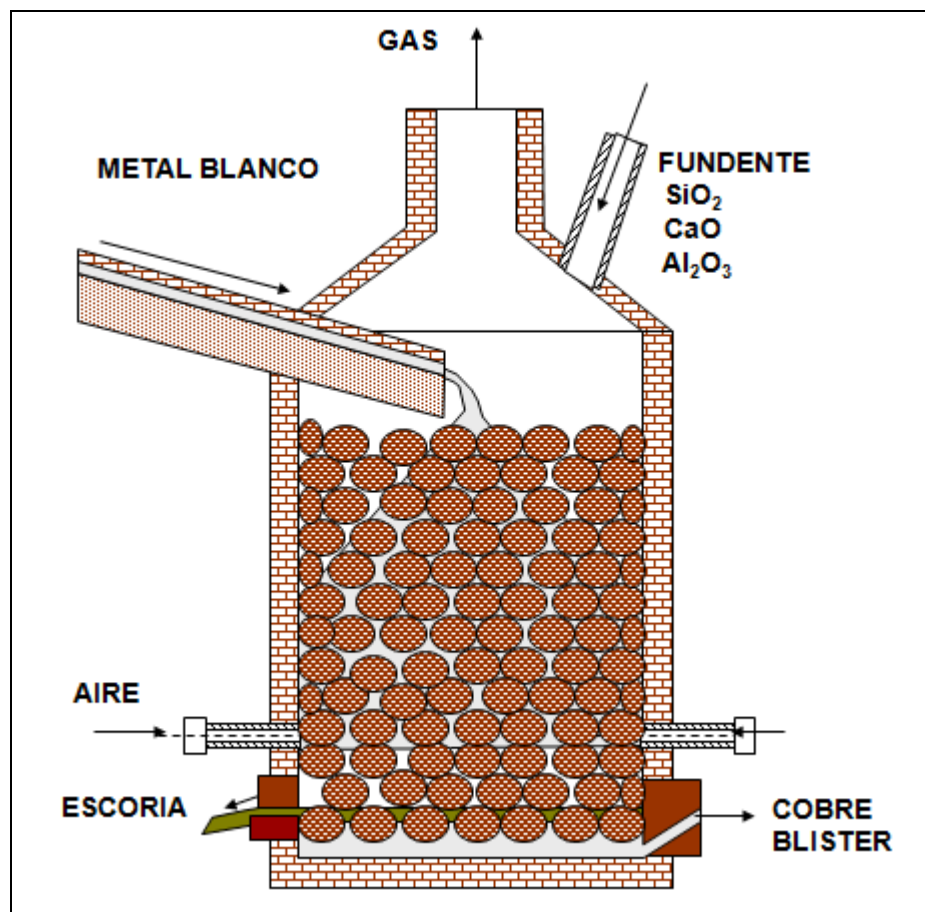


Figura 17: Esquema del horno de conversión continua de lecho empacado.^[15]

En el proceso de conversión continua en lecho empacado, en comparación a procesos de conversión por suspensión o en baño, la tasa de conversión es alta debido a la presencia del lecho refractario que resulta en una amplia superficie de reacción ante el paso de la mata líquida que enfrenta un flujo ascendente en contracorriente de aire o aire enriquecido con oxígeno.

La escoria generada en el reactor de alúmino-olivina se sangra continuamente por un orificio situado por debajo del nivel de toberas mientras que el cobre Blíster se retira de manera continua por el extremo diametralmente opuesto del reactor a una altura inferior del nivel de escoria utilizando un bloque de sangría-sifón para su evacuación.

Los gases generados durante el proceso, principalmente SO_2 , O_2 y N_2 , ascienden a través del lecho y son evacuados por la parte superior del reactor siendo capturados por una campana y conducidos a la planta de tratamiento de gases para la recuperación de polvos y la producción de ácido sulfúrico.

Los principales fenómenos que ocurren en el reactor y que involucran las fases antes mencionadas son los siguientes:

- Flujo gravitacional de mata en el lecho poroso
- Flujo en contracorriente del gas oxidante
- Generación de calor por oxidación de la mata
- Intercambio de calor por contacto líquido-gas, mata-gases
- Intercambio de calor por contacto líquido-sólido, mata-lecho
- Intercambio de calor por contacto sólido-gas, lecho-gases
- Formación de escoria alúmino-olivina y blíster
- Sangrado de fases condensadas, escoria y blíster

Las ventajas del proceso de conversión continua en lecho empacado son numerosas, dentro de ellas se encuentra; la simplicidad de su construcción y operación, la baja inversión del proceso, los bajos costos de operación, OPEX, la flexibilidad de tratamiento debido a la posibilidad de procesar mata líquida y/o sólida chancada, scrap o chatarra de cobre y otras cargas frías.

Por otro lado, el transporte gravitacional de las fases condensadas líquidas por canales cubiertas y sin movimiento del reactor resulta en una disminución del riesgo operacional y en la hermetización del proceso, que conlleva una disminución de las emisiones fugitivas y una generación estable de gases concentrados que alimenta la planta de tratamiento de gases y ácido sulfúrico.

El proceso fue probado exitosamente a escala de laboratorio para una capacidad de 5 [kg/h] compuesta por un crisol de carburo de silicio como reactor de conversión de 2.5 pulgadas de diámetro y 29 [cm] de altura.^[16]

La mata sólida fue agregada manualmente a intervalos discretos de tiempo a un crisol de carburo de silicio dispuesto en un horno superior de fusión que disponía de un sifón de descarga en la parte inferior. La mata fundida derramaba por acumulación hacia el reactor de conversión de lecho empacado en donde se agregaba, en superficie, manualmente la mezcla de fundentes de acuerdo a balance pre-establecido.

Análisis químicos realizados demostraron la factibilidad técnica del proceso (Tabla 8) corroborando además una alta tasa de oxidación de la mata producto de la dispersión que ésta, así como la escoria experimentan al descender por el lecho refractario empacado.

Tabla 8: Análisis químico de los productos de la conversión continua en lecho empacado.^[15]

| | Cu | Fe | S | O | Fe₃O₄ | CaO | SiO₂ |
|--|------------------|-----------|----------|----------|------------------------------------|------------|------------------------|
| | % en peso | | | | | | |
| Metal Blanco (Alimentación) | 79 | 0.8 | 20.2 | - | - | - | - |
| Escoria (Conversión) | 14.23 | 24.4 | 3.34 | - | 1.9 | 12.13 | 33.9 |
| Blíster | 98.27 | - | 1.03 | 0.013 | - | - | - |

Se instaló una planta piloto-industrial (Figura 18) en la fundición Hernán Videla Lira de ENAMI que tiene una capacidad de tratamiento de 5 [t/h] de mata fragmentada proveniente del Convertidor Teniente. La planta cuenta además con un horno auxiliar de fusión de mata, similar a la utilizada en las pruebas de laboratorio pero obviamente de mayor tamaño y calentado mediante quemadores de oxi-combustión. En la actualidad se trabaja en la optimización del proceso para la realización de pruebas a fines de 2012.



Figura 18: Planta piloto-industrial de conversión continua en lecho empacado.

CAPITULO 3

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA DE LA CONVERSIÓN DE COBRE

3.1 Cinética de Oxidación de mata de cobre

Existen numerosos estudios relativos a la termodinámica de oxidación de mata de cobre, sin embargo la información disponible en lo concerniente a aspectos cinéticos de la etapa de conversión es escasa en la literatura científica.^[17]

Para implementar mejoras en los procesos actuales de conversión o poder incluso desarrollar nuevos procesos resulta indispensable tener un mayor conocimiento de la cinética del proceso y de las distintas reacciones involucradas. Es por esto que en las últimas décadas, una serie de investigadores han realizado diversos estudios sobre la oxidación de mata o metal blanco de cobre a escala de laboratorio, proporcionando información relevante que apuntan a aumentar las tasas de oxidación y las eficiencias de conversión.^[17-20]

En general, los resultados cinéticos experimentales a escala laboratorio son dependientes de la geometría y las dimensiones del arreglo experimental, sin embargo, complementándolos con modelos matemáticos es posible escalar el fenómeno y de esta forma predecir el comportamiento del proceso a escala piloto y eventualmente industrial.

Muchos estudios cinéticos generan sus resultados a partir de la realización de pruebas termogravimétricas, las cuales registran la variación o comportamiento del peso de la muestra en el tiempo. Otra técnica experimental ampliamente utilizada corresponde a analizar la fase gaseosa, que fundamenta sus resultados en las mediciones del flujo y composición de gases del proceso a partir de las reacciones de oxidación.^[17-20]

La Tabla 9 resume los principales trabajos de cinética de oxidación de mata de cobre realizados a escala laboratorio que fueron abordados en el presente trabajo y que serán discutidos en lo que sigue de este capítulo.

Tabla 9: Resumen de investigaciones referentes a la cinética de oxidación de mata de cobre a escala de laboratorio.

| Autores | Ajersch – Toguri^[17] | Jalkanen^[18] | Asaki – Ando – Kondo^[19] | Alyaser – Brimacombe^[20] |
|--|--|--|--|--|
| Título | “Oxidation Rates of Liquid Copper and Liquid Copper Sulfide” | “Phenomenology of the Oxidation Kinetics of Molten Cuprous Sulphide and Copper” | “Oxidation of Molten Copper Matte” | “Oxidation Kinetics of Molten Copper Sulfide” |
| Año | 1972 | 1981 | 1988 | 1995 |
| Muestra inicial | Cu ₂ S | Cu ₂ S con razones S/Cu variable | Mata del sistema Cu ₂ S-FeS-Fe | Cu ₂ S |
| Técnica | <ul style="list-style-type: none"> • Termogravimetría • Medición de flujo de gas | <ul style="list-style-type: none"> • Termogravimetría • Análisis de gases | <ul style="list-style-type: none"> • Termogravimetría • Análisis de gases | <ul style="list-style-type: none"> • Termogravimetría • Análisis de gases |
| Temperaturas | 1050°C-1350°C | 1150°C-1354°C | 1230°C-1260°C | 1200°C-1300°C |
| Soplado | Gas de reacción sobre la superficie del baño | Lanza sobre el baño | Gas de reacción sobre la superficie del baño | Lanza sobre el baño |
| Gas de reacción | O ₂ -Ar | O ₂ -N ₂ | Ar-O ₂ | O ₂ -(N ₂ o Ar) |
| O₂ en gas de reacción | 4.95% - 100% | 2% - 100% | 5%-20% | 20% - 78% |
| Volumen reactor | 0.15 – 0.88 [cm ³] | - | 636 [cm ³] | 114 [cm ³] |
| Flujo gas de reacción | 20 – 400 [cm ³ /min] | 112 – 2000 [cm ³ /min] | 600 – 1200 [cm ³ /min] | 1000 – 4000 [cm ³ /min] |
| Mecanismos | <ol style="list-style-type: none"> 1. Oxidación parcial Cu₂S 2. Oxidación Cu₂S a Cu 3. Oxidación Cu a Cu₂O | <ol style="list-style-type: none"> 1. Saturación del baño con oxígeno 2. Oxidación Cu₂S a Cu 3. Oxidación Cu a Cu₂O | <ol style="list-style-type: none"> 1. Oxidación Fe a FeO 2. Oxidación FeS y oxidación parcial Cu₂S a Cu 3. Oxidación Cu₂S a Cu 4. Oxidación Cu a Cu₂O | <ol style="list-style-type: none"> 1. Disolución de O₂ en el baño 2. Oxidación Cu₂S a Cu |
| Control cinético | Difusión de O ₂ hacia la interfase gas-líquido | Control Mixto | Difusión de O ₂ hacia la interfase gas-líquido | Difusión de O ₂ hacia la interfase gas-líquido |
| Tasa de desulfurización estandarizada | 2.18x10 ⁻⁵ – 2.7x10 ⁻⁴ [molS/gr/min] | 2.1x10 ⁻⁵ – 1.5x10 ⁻³ [molS/gr/min] | - | 2.5x10 ⁻⁵ – 3.1x10 ⁻⁴ [molS/gr/min] |

3.1.1 Mecanismos de oxidación

Una recopilación de los distintos resultados termogravimétricos obtenidos por diversos autores muestra que la oxidación de $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ sobre los 1150°C puede presentar las siguientes etapas dependiendo de las condiciones experimentales:

1. Etapa I: Oxidación de Fe.
2. Etapa II: Oxidación de FeS, saturación de oxígeno y oxidación parcial de Cu_2S .
3. Etapa III: Oxidación Cu_2S , Formación de cobre metálico.
4. Etapa IV: Oxidación de cobre metálico a Cu_2O .

3.1.1.1 Etapa I: Oxidación de Fe

Asaki et al.,^[19] quienes trabajaron con una muestra de mata sintética correspondiente al sistema pseudo-ternario $\text{Cu}_2\text{S-FeS-Fe}$, evidenciaron una primera etapa asociada a la oxidación del hierro, a una tasa constante, controlada por la Reacción 3.1:



Desde un punto de vista termodinámico, el hierro en relación al FeS, es preferentemente oxidado según la Reacción 3.1 (por consiguiente, sin formación inicial de SO_2) aumentando la masa de la fase condensada de escoria debido a la formación del óxido estable de hierro.

En la Figura 19 se presentan algunos de los resultados obtenidos por los autores, en donde el primer sector de la curva (lado izquierdo) corresponde al aumento de masa producto de la oxidación de Fe a FeO. En todas las pruebas experimentales se utilizó una masa inicial de 80 [mg].

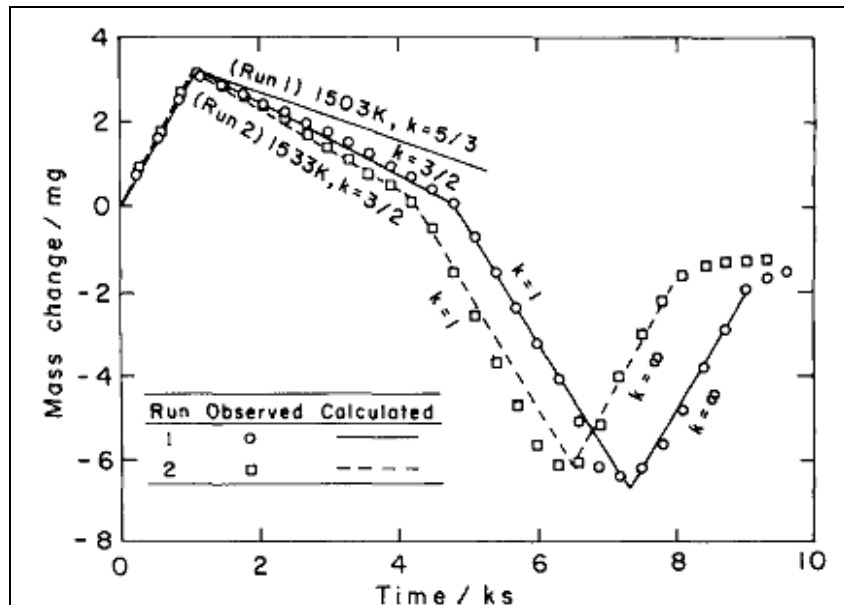
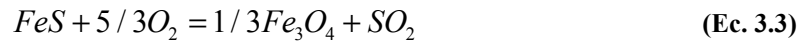


Figura 19: Curvas termogravimétricas. Asaki et al.^[19]

3.1.1.2 Etapa II: Oxidación de FeS, saturación de oxígeno y oxidación parcial de Cu₂S

Dependiendo de la composición inicial de la muestra (Cu₂S-FeS o Cu₂S), la segunda etapa puede o no presentar una oxidación del hierro remanente como FeS. Esta etapa se caracteriza por una evolución de SO₂ provocando disminución de la masa de la muestra.

Asaki et al.,^[19] proponen una oxidación del FeS de acuerdo a las Reacciones 3.2 y 3.3:



Producto de la formación de SO₂ existe un flujo en contracorriente de O₂ y SO₂ en la zona de reacción. Además, debido a la presencia de cobre en las muestras al final de la etapa existe una oxidación parcial de sulfuro cuproso de acuerdo a la Reacción 3.4:



Los autores observaron una disminución en la masa de la muestra a tasa constante (Figura 19, segundo tramo).

Por otra parte, Ajersch y Toguri,^[17] quienes realizaron pruebas con muestras iniciales compuestas únicamente por Cu₂S, evidenciaron una disminución de la masa de muestra a una tasa variable de oxidación, esto se debió a que el oxígeno contenido en la mezcla oxidante requería un tiempo para difundir por el tubo de reacción estableciendo un estado no estacionario.

La curva gravimétrica obtenida por Ajersch y Toguri^[17] se presenta en la Figura 20. La etapa en cuestión corresponde al sector izquierdo de la Figura, donde se aprecia una disminución de masa a tasa variable.

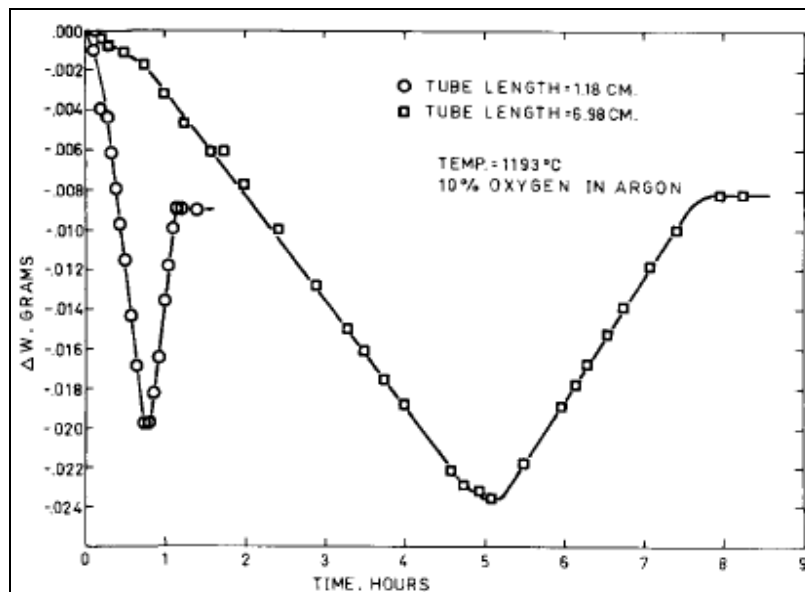
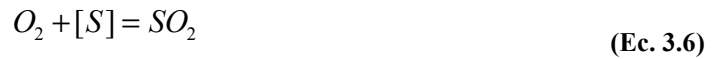


Figura 20: Curvas termogravimétricas. Ajersch y Toguri.^[17]

Otro intento para determinar la cinética de oxidación y establecer los mecanismos presentes durante la conversión fue el realizado por Jalkanen^[18], quien estudió la oxidación de sulfuro de cobre sintético a distintas razones S/Cu en crisoles de alúmina. Jalkanen determinó que las reacciones involucradas en el presente mecanismo corresponden a la saturación de oxígeno en el baño (disolución) y la evolución de SO₂ mediante las Reacciones 3.5 y 3.6, respectivamente:



Donde [] corresponde al azufre u oxígeno disueltos en estado elemental.

Según Jalkanen,^[18] la tasa de pérdida de peso en esta etapa varía en relación a la estequiometría del baño, la que depende de la proporción en que participan las dos reacciones anteriores.

Los resultados expuestos por Jalkanen^[18] en relación a los cambios de masa de la muestra se presentan en la Figura 21 (Sector I).

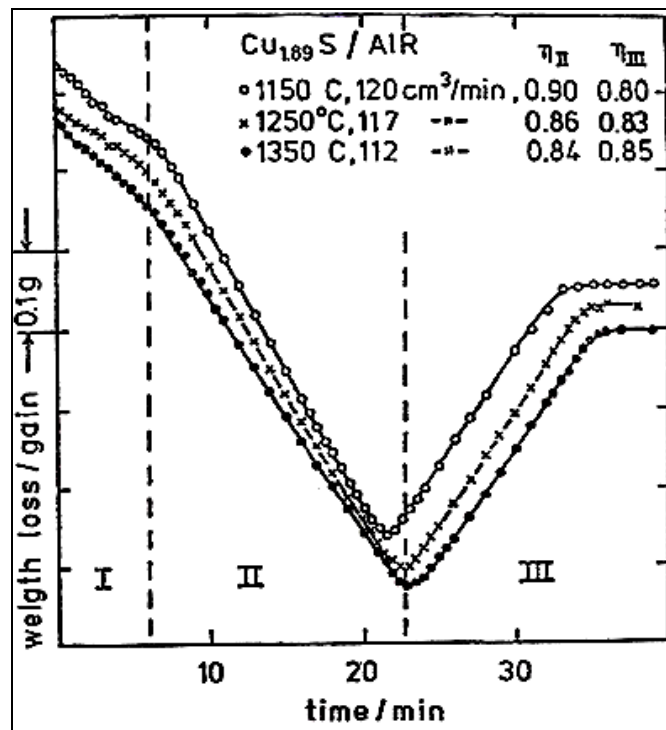


Figura 21: Curvas termogravimétricas. Jalkanen.^[18]

Alyaser y Brimacombe^[20] trabajaron con una muestra de Cu_2S determinando que existe una desulfurización parcial del fundido mientras el oxígeno se disuelve en el sulfuro de cobre líquido hasta alcanzar la saturación en el baño. Los autores proponen un planteamiento electroquímico de las reacciones ocurridas tanto en la superficie como en el material fundido, como se muestra en la Reacción 3.7.



Las reacciones de disolución de oxígeno y azufre en el cobre deben estar acompañadas por una transferencia de electrones, generando cobre de acuerdo a las Reacciones 3.8 y 3.9:



La curva termogravimétrica respectiva se presenta en la Figura 22.

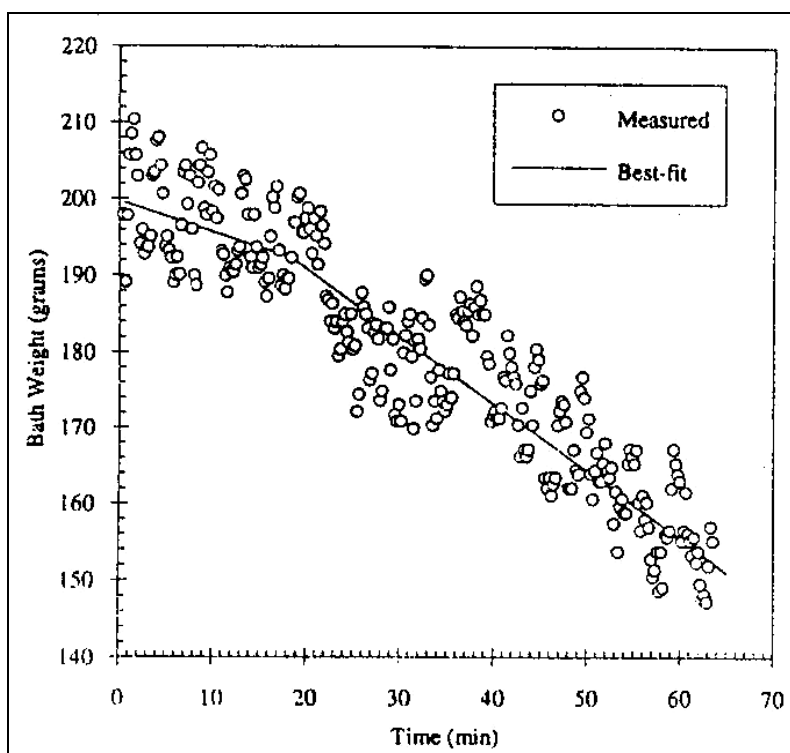


Figura 22: Curva termogravimétrica. Alyaser y Brimacombe.^[20]

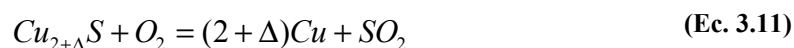
3.1.1.3 Etapa III: Oxidación de Cu₂S y formación de cobre metálico

En términos generales, los autores^[17-20] concuerdan en que la oxidación del sulfuro de cobre mediante la Reacción 3.10 es el mecanismo principal en esta etapa y se realiza a tasa constante en un estado estacionario:

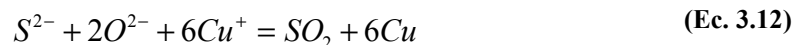


Asaki et al.^[19] quienes experimentaron muestras de mata de cobre que contenían FeS, determinaron además que este compuesto se oxida a magnetita según la Reacción 3.3 y que al término de esta etapa existen pequeñas cantidades de Cu₂O y CuFeO₂.

Debido a la presencia de sulfuro de cobre en cantidades no estequiométricas, Jalkanen^[18] realiza un pequeño alcance (Reacción 3.11) con respecto a la reacción anterior.



Por último, Alyaser y Brimaombre^[20] consideran el mismo mecanismo propuesto en la etapa anterior en la superficie del baño, sumado a la Reacción 3.12 electroquímica al interior de éste:



Gráficamente, esta etapa se encuentra representada por la línea recta de pendiente negativa (Figura 22).

3.1.1.4 Etapa IV: Oxidación de cobre metálico a Cu₂O

Luego de la desaparición de la fase sulfurada se llega a un mínimo en la curva termogravimétrica. La oxidación de la muestra continúa con la formación de óxido cuproso (Cu₂O) según la Reacción 3.13.



Los autores^[17-20] evidencian un aumento de masa a tasa constante (Figuras 19 a 21). Asaki et al.^[19] establecen que existen además pequeñas cantidades de Fe₃O₄ y CuFeO₂ que se justifican por la presencia de mínimas cantidades de hierro no oxidado proveniente de las etapas previas.

Terminado el proceso de oxidación, es decir, al oxidarse completamente el cobre metálico fundido, la única especie presente corresponde a Cu₂O, luego de esto, la masa de la muestra no sufre variaciones. (Figura 19, tramo horizontal)

Las etapas de oxidación anteriormente descritas fueron ilustradas por Ajersch y Toguri^[17] en los diagramas binarios Cu-S y Cu-O (Figura 23). La descripción es la siguiente:

- La oxidación a una temperatura de 1250°C se inicia cuando la fase líquida estequiométrica Cu₂S pierde azufre como SO₂ representado en el tramo A-B (Etapa II).
- Cuando la composición del baño alcanza el *gap* de inmiscibilidad, comienza la oxidación de Cu₂S (Etapa II) hasta que la fase compuesta por azufre desaparece dejando una única fase de cobre que admite la disolución de oxígeno (hasta el punto D).
- Finalmente, la etapa III, correspondiente a la oxidación de la fase cobre a Cu₂O, comienza una vez que se ingresa al *gap* de inmiscibilidad del binario Cu-O (punto D a la derecha)

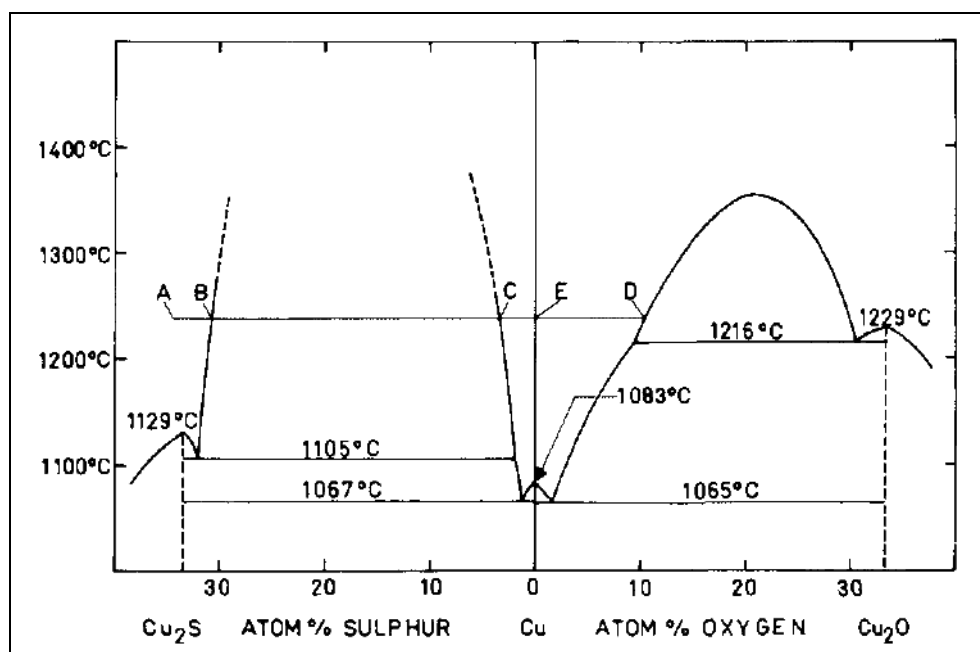


Figura 23: Diagramas binarios S-Cu, Cu-O. Ajersch y Toguri.^[17]

3.1.2 Influencias de las variables de operación

Diversos autores han establecido la dependencia de la tasa de oxidación de las muestras en función de múltiples variables experimentales. A pesar que muchas de éstas son inherentes al diseño experimental, existen tres variables críticas e indispensables que deben ser consideradas para determinar la cinética del proceso: temperatura, flujo de gas de reacción y su correspondiente contenido de oxígeno.

3.1.2.1 Temperatura

Jalkanen^[18] en sus experimentos señala que existe una dependencia de la tasa de conversión de sulfuro de cobre con la temperatura. Cuando la velocidad de soplado es nula, la tasa de oxidación aumenta con el aumento de la temperatura debido a un mecanismo de activación térmica, obteniendo energías de activación del orden de 2,5 [kcal/mol K]. Sin embargo, cuando la velocidad de soplado excede un cierto valor entre cero y 1 [m/s] la dependencia se invierte con respecto a la temperatura. Lo anterior se justifica por la presencia del complejo activado [SO] cuya tasa de formación disminuye con la temperatura.

Por su parte, Ajersch y Toguri,^[17] estudiaron indirectamente el efecto de la temperatura analizando los flujos de azufre y oxígeno, demostrando que no existe un efecto significativo sobre la cinética respecto de la temperatura dentro de los rangos operacionales (Figuras 24 y 25).

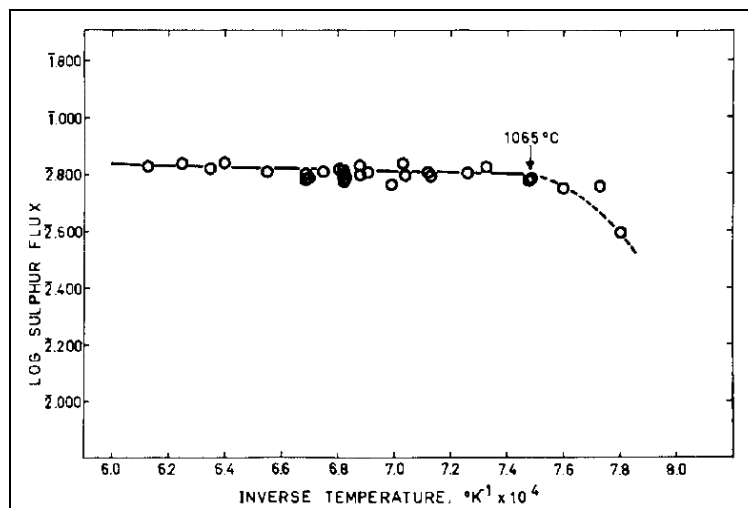


Figura 24: Efecto de la temperatura sobre el flujo de azufre. Ajersch y Toguri.^[17]

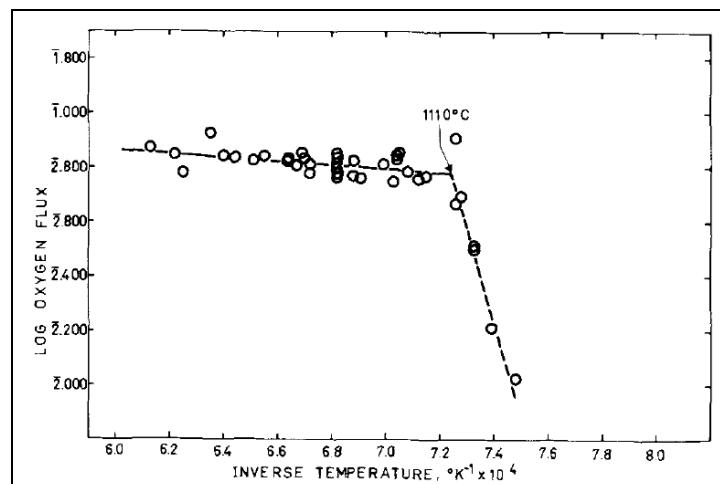


Figura 25: Efecto de la temperatura sobre el flujo de oxígeno. Ajersch y Toguri.^[17]

En las Figuras 24 y 25 se muestra la dependencia de los flujos en función del inverso de la temperatura ($10^4/T$). Al disminuir la temperatura, se genera un punto de inflexión en ambos gráficos producto de la aparición de fases sólidas desde donde existe una fuerte influencia de la temperatura. Ambos puntos de inflexión corresponden a las temperaturas eutécticas de los sistemas binarios Cu-S y Cu-O.

Asaki et al.,^[19] estudiaron el efecto de la temperatura observando las pendientes de las curvas termogravimétricas determinando que no hay un efecto apreciable de esta variable sobre las tasas de oxidación (Figura 26).

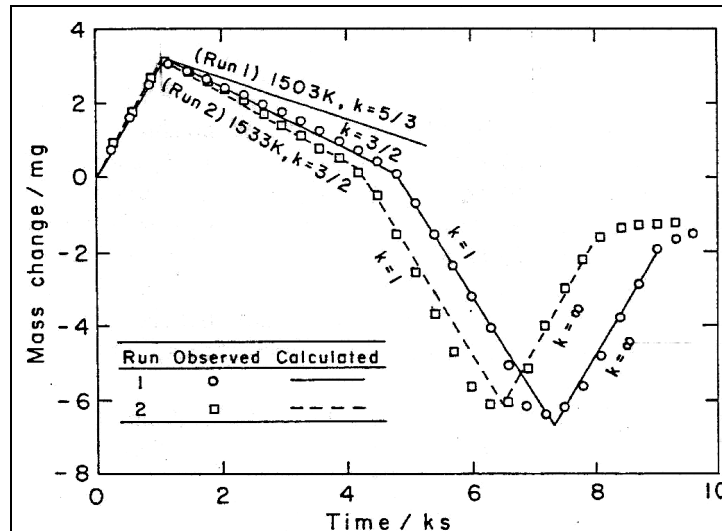


Figura 26: Efecto de la temperatura sobre las tasas de oxidación. Asaki et al.^[19]

Finalmente, Alyaser y Brimacombe^[20] estudiaron el efecto de la temperatura sobre la tasa de desulfurización, Figura 27, determinando al igual que los dos autores anteriores una débil dependencia.

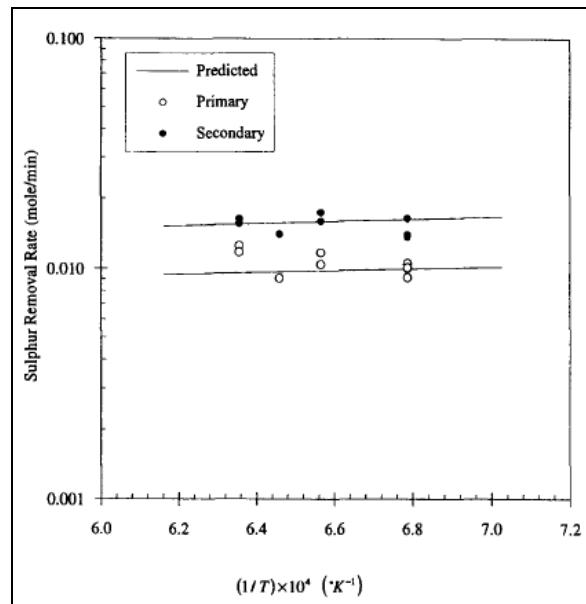


Figura 27: Tasa de desulfurización versus temperatura. Alyaser y Brimacombe.^[20]

3.1.2.2 Flujo del gas de reacción

Se observa que existen resultados disímiles con respecto a la influencia de esta variable sobre la cinética de oxidación, atribuidos principalmente al tipo de soplado del gas de reacción sobre el baño fundido.

Los estudios realizados mediante soplado por lanza sobre el baño (Jalkanen^[18] y Alyaser-Brimacombe^[20]) concuerdan con que existe una dependencia entre la cinética y el flujo de gas.

Jalkanen^[18] afirma que, para una geometría dada, la tasa de conversión del sulfuro de cobre aumenta continuamente con la velocidad de soplado, mientras que Alyaser y Brimacombe,^[20] señalan que el aumento es creciente con el incremento del flujo de gas (Figura 28).

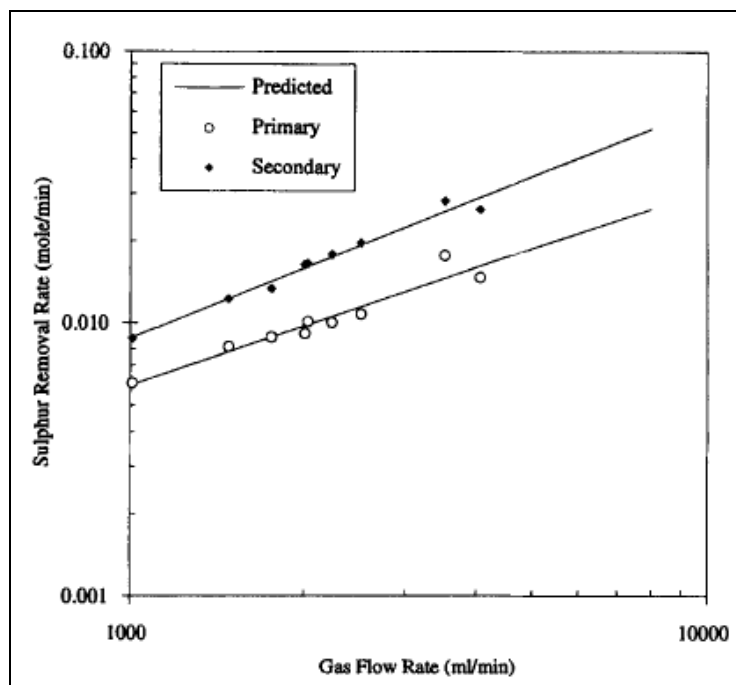


Figura 28: Tasa de desulfurización v/s flujo de gas de reacción. Alyaser y Brimacombe.^[20]

Ajersch y Toguri^[17] establecen que no hay efecto sobre la tasa de oxidación (flujo del gas de salida) debido a los cambios de flujo del gas de reacción ya que no existe correlación entre estas dos variables (Tabla 10).

Tabla 10: Efecto del flujo de gas de reacción. Ajersch y Toguri.^[17]

| Temperatura [°C] | Flujo del gas de reacción [ml/min] | Flujo del gas de salida [g/cm ² h] |
|------------------|------------------------------------|---|
| 1150 | 20 | 0.364 |
| | 62 | 0.353 |
| | 67 | 0.0635 |
| | 82 | 0.291 |
| | 200 | 0.0381 |
| | 200 | 0.0605 |
| | 400 | 0.0322 |

Finalmente, Asaki et al.^[19] establecen al igual que Ajersch y Toguri,^[17] que existe una influencia mínima del flujo de gas sobre la tasa de reacción, evidenciada por el nulo cambio de pendiente en las curvas gravimétricas (Figura 29).

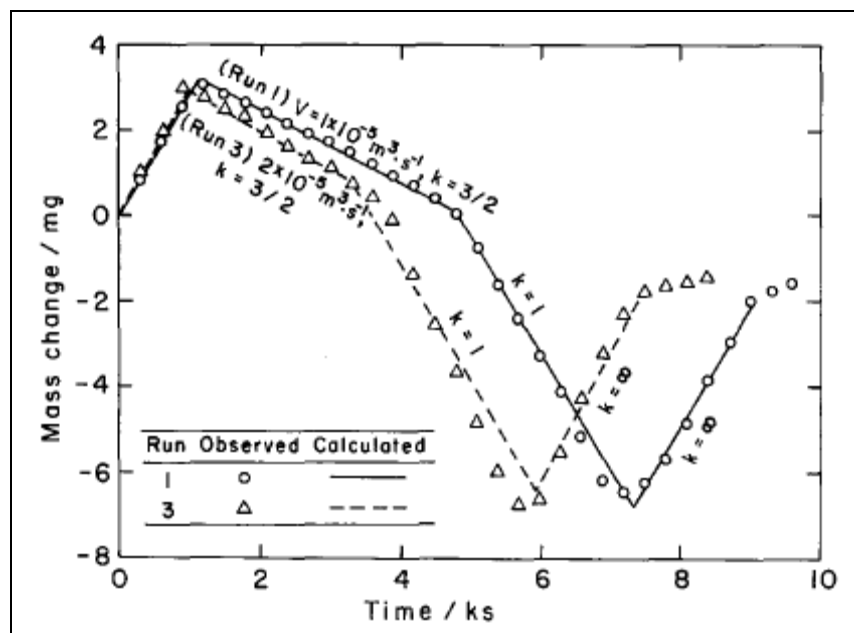


Figura 29: Efecto del flujo de gas sobre la tasa de oxidación. Asaki et al.^[19]

3.1.2.3 Contenido de oxígeno en el gas de reacción

Donde existe pleno acuerdo entre los autores es en el aumento de la tasa de oxidación con el incremento del contenido de oxígeno en el gas de reacción.

Jalkanen,^[18] señala que la tasa de reacción es aproximadamente proporcional al contenido de O₂ en el gas de reacción (Tabla 11) y que la eficiencia de O₂ en la conversión aumenta progresivamente con el incremento de esta variable.

Tabla 11: Efecto del contenido de O₂ sobre la tasa de reacción y la eficiencia. Jalkanen.^[18]

| O ₂ en gas de reacción [%] | Tasa de reacción [10 ⁵ *kg O ₂ /min] | Eficiencia O ₂ [%] |
|---------------------------------------|--|-------------------------------|
| 2 | 0.200 | 0.66 |
| 3.8 | 0.490 | 0.69 |
| 21 | 3.29 | 0.86 |
| 100 | 14.19 | 0.88 |

Ajersch y Toguri,^[17] afirmaron que la tasa de oxidación aumenta con el contenido de oxígeno hasta alcanzar un máximo de 60% en peso en el gas de reacción. Sobre este valor, ocurren salpicaduras de Cu₂S, producto de la intensidad de la reacción, en las paredes del crisol registrando una tasa de oxidación constante y poco representativa (Figura 30).

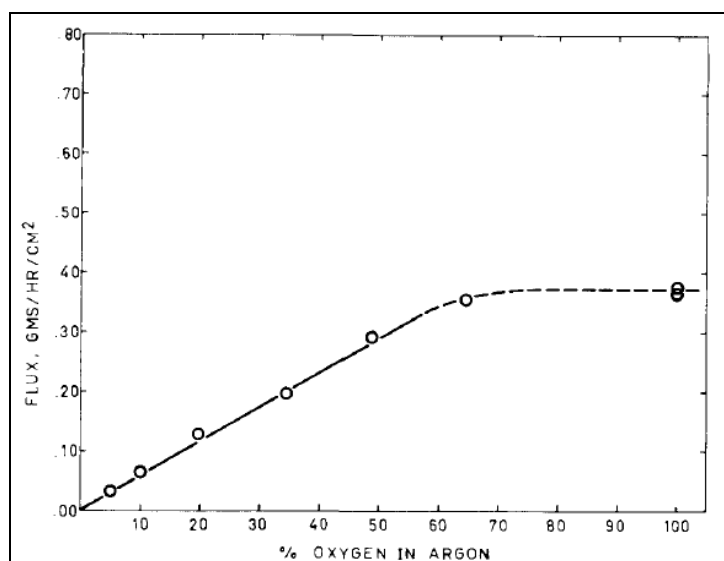


Figura 30: Efecto de la composición del gas sobre el flujo de azufre. Ajersch y Toguri.^[17]

Asaki et al.,^[19] determinaron, mediante presiones parciales, el efecto del contenido de O₂ en el gas de reacción, señalando que un aumento de la presión parcial de O₂ genera cambios favorables en la cinética de oxidación reflejados por el cambio de pendiente en las curvas gravimétricas (Figura 31), lo que a su vez es atribuido al aumento en la difusión de oxígeno hacia la superficie del baño.

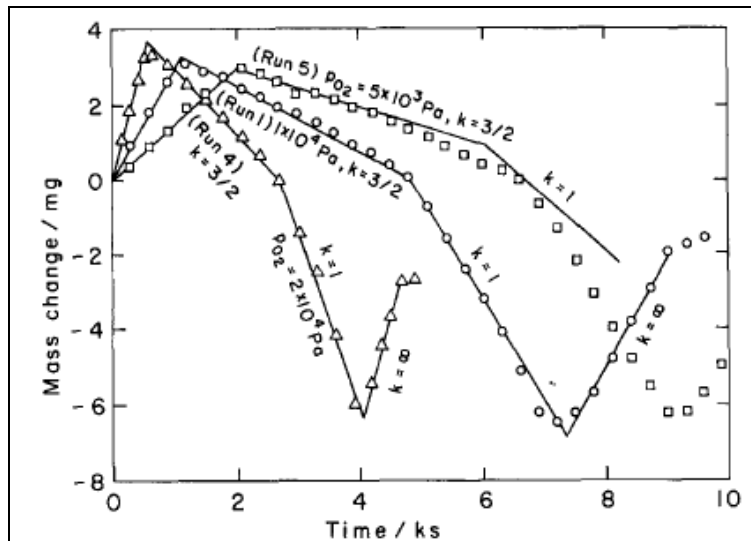


Figura 31: Efecto de la presión de O₂ sobre la tasa de oxidación. Asaki et al.^[19]

De la misma manera que Asaki et al.,^[19] Alyaser y Brimacombe,^[20] estudiaron el efecto de la presión parcial de O₂ en el gas de reacción (Figura 32), determinando que la tasa de desulfurización es función lineal del contenido de O₂.

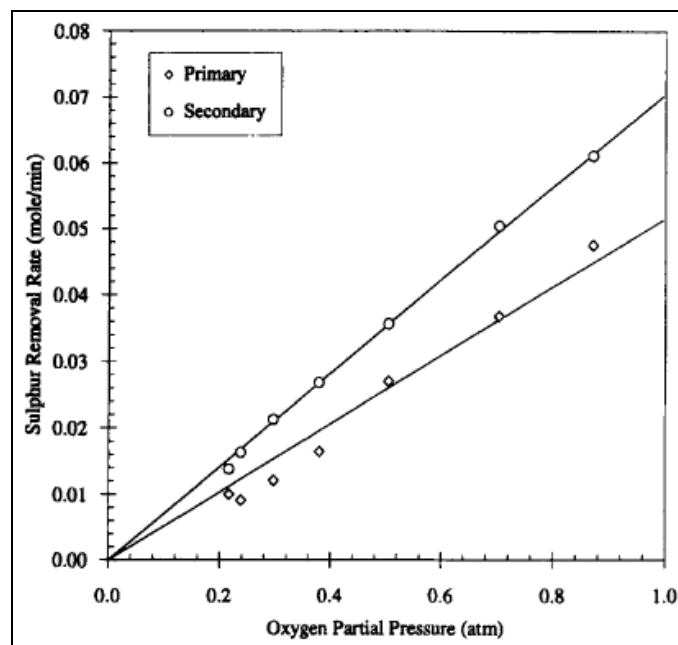


Figura 32: Presión parcial de O₂ v/s la tasa de desulfurización. Alyaser y Brimacombe.^[20]

3.1.3 Controles cinéticos

Cualquier proceso puede ser dividido en una serie de etapas asociadas a fenómenos físicos de transporte, o a etapas asociadas que involucran la ocurrencia de determinadas reacciones químicas. Por lo general, existen tres etapas básicas entre las especies reactantes que se encuentran en fases separadas.

- Difusión del reactante a través de una capa límite en una interfase gas-líquido o líquido-líquido.
- Reacción química en la interfase. Puede incluir absorción, adsorción, desorción, disociación o formación de complejos activados.
- Difusión de los productos de la reacción fuera de la interfase.

La tasa global de reacción corresponde a la suma de las etapas difusivas y las etapas de reacción química. La etapa que presente la mayor resistencia (etapa más lenta) suele ser denominada etapa controlante.

A altas temperaturas, como es el caso de los procesos pirometalúrgicos de extracción desde menas sulfuradas de cobre, se espera que las especies en la interfase de reacción se encuentren en una condición muy cercana al equilibrio químico, por lo que a menudo las etapas de difusión en las fases líquidas o gaseosas tienden a ser las controlantes del proceso.

Jalkanen,^[18] establece que para las condiciones de un soplado por lanza (*top-blowing*), tanto la transferencia de masa de O₂ en la fase gaseosa como la cinética de la reacción química controlan la tasa global de la conversión de sulfuro de cobre (control mixto).

La proporcionalidad entre el contenido de O₂ en el gas de reacción con la tasa de conversión indicaría que la resistencia de la transferencia de masa en la capa límite controla la cinética de reacción. Sin embargo, Jalkanen^[18] propone además que la ocurrencia de la Reacción 3.14,



En cuyas etapas se encuentra la formación del complejo activado SO (Reacción 3.15), que tiene la particularidad de ser la etapa controlante en la reacción anterior.



La velocidad de la reacción anterior puede ser escrita según la Ecuación 3.16 como sigue:

$$\frac{dn_{SO}}{dt} = k_0 \cdot x_S \cdot x_O \frac{\gamma_S \gamma_O}{\gamma_{SO}} \quad (\text{Ec. 3.16})$$

Donde el producto $x_O x_S$ disminuye con el aumento de la temperatura, explicando el efecto negativo de esta variable sobre la cinética de oxidación bajo ciertas condiciones. Pese a lo anterior, Jalkanen,^[18] propone realizar más trabajos experimentales con el fin de verificar el mecanismo propuesto.

Ajersch y Toguri,^[17] concluyen que las tasas de oxidación tanto del sulfuro cuproso como del cobre líquido son controladas por la difusión del gas. Esto debido al comportamiento del flujo de gas de salida en función del largo del crisol (Figura 33).

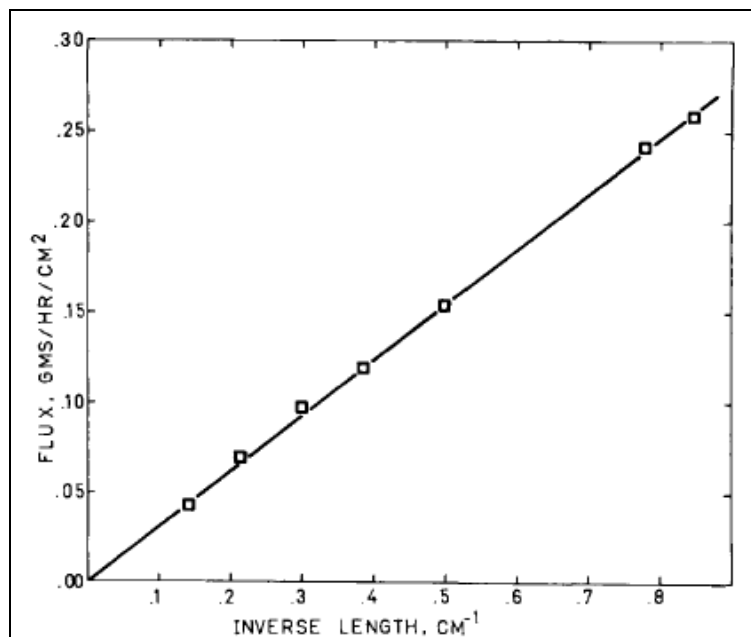


Figura 33: Efecto del largo del crisol. Ajersch y Toguri.^[17]

El flujo es directamente proporcional al inverso del largo del tubo, descartando la presencia de un control químico y sugiriendo que la tasa de oxidación está determinada por la tasa de difusión del gas. Por otra parte la insensibilidad del flujo de azufre y oxígeno con respecto a la temperatura, (Figuras 24 y 25) confirman que el control debe ser por la difusión de O_2 hacia la interfase de reacción.

Asaki et *al.*,^[19] también concluyen un control por difusión de oxígeno hacia la superficie del baño. Bajo el supuesto de este mecanismo de control, se plantearon ecuaciones de pérdida de masa en el tiempo las cuales ajustaron correctamente a los resultados obtenidos por las curvas termogravimétricas. El nulo cambio en la tasa de conversión en función de temperatura (Figura 26) y del flujo de gas (Figura 29), sumado al positivo efecto en la concentración de O₂ en el gas de reacción (Figura 31) confirman la existencia de un control por difusión.

Por último, la escasa variación de la tasa de reacción con la temperatura (Figura 27), el efecto positivo sobre la difusión por parte del flujo de gas de reacción (Figura 28) y la dependencia con el contenido de O₂ (Figura 32), permitieron concluir a Alyaser y Brimacombe^[20] que la difusión corresponde a la etapa cinética controlante del proceso.

3.2 Impurezas en conversión de cobre

Los estándares de calidad establecidos para la comercialización de cobre metálico requieren de un control sistemático de los elementos menores contenidos en él durante el curso de su procesamiento.

El comportamiento de ciertas impurezas durante la fusión de cobre es crítico para el éxito de la operación. En particular, los niveles de Pb, Zn, As, Sb y Bi deben ser reducidos bajo los límites especificados por las refineras debido al efecto perjudicial de estas impurezas sobre las propiedades físicas y mecánicas de los productos manufacturados de cobre.

Estas impurezas son removidas en gran parte durante el soplado a escoria en la etapa de conversión. La Tabla 12, detalla la distribución de las principales impurezas metálicas entre las fases condensadas y gaseosa durante la conversión de dos tipos de mata a Blíster en un reactor Peirce-Smith.

Tabla 12: Distribución de elementos menores durante la conversión Peirce-Smith.^[2]

| Impureza | Distribución [%] (54% Cu mata inicial) | | | Distribución [%] (70% Cu mata inicial) | | |
|-----------|---|---------|-------|---|---------|-------|
| | Cobre | Escoria | Gases | Cobre | Escoria | Gases |
| As | 28 | 13 | 58 | 50 | 32 | 18 |
| Bi | 13 | 17 | 67 | 55 | 23 | 22 |
| Pb | 4 | 48 | 46 | 5 | 49 | 46 |
| Sb | 29 | 7 | 64 | 59 | 26 | 15 |
| Se | 72 | 6 | 21 | 70 | 5 | 25 |
| Zn | 11 | 86 | 3 | 8 | 79 | 13 |

3.2.1 Termodinámica de impurezas

Los estudios de distribución de elementos menores en los procesos metalúrgicos a alta temperatura se basan fundamentalmente en la termodinámica de las especies involucradas y ésta, a su vez resulta ser dependiente de factores operacionales específicos.

Es de especial interés el estudio del comportamiento de As, Sb, Pb y Zn, durante la producción de cobre a partir de concentrados sulfurados, puesto que, en las etapas finales del proceso, la presencia de estas impurezas incluso en pequeñas concentraciones afecta considerablemente la calidad del cobre metálico.

El punto de partida común de diferentes estudios asociados con el control o con la eliminación de impurezas corresponde a identificar la información termodinámica relevante que sustenta el desarrollo de modelos de distribución. La Tabla 13 presenta las energías libres de formación para distintos compuesto de As, Sb, Pb y Zn, las cuales son relevantes al momento de establecer modelos distributivos de dichas impurezas.

Tabla 13: Energías libres de formación para compuestos de As, Sb, Pb, Zn.

| Reacción | ΔG^0 [cal/mol] | Referencia |
|--|------------------------|--|
| $\text{As(s)} = \text{As(g)}$ | $71830 - 32.30T$ | Barin, Knacke & Kubaschewski ^[21] |
| $\text{As(s)} = \frac{1}{2} \text{As}_2(\text{g})$ | $22310 - 18.83T$ | Barin, Knacke & Kubaschewski ^[21] |
| $\text{As(s)} = \frac{1}{4} \text{As}_4(\text{g})$ | $8990 - 10.18T$ | Barin, Knacke & Kubaschewski ^[21] |
| $\text{As(s)} = \text{As(l)}$ | $5650 - 5.19T$ | Itagaki, Shimizu & Hino ^[22] |
| $\text{Sb(l)} = \text{Sb(g)}$ | $56820 - 24.56T$ | Barin, Knacke & Kubaschewski ^[21] |
| $\text{Sb(l)} = \frac{1}{2} \text{Sb}_2(\text{g})$ | $20750 - 11.2T$ | Barin, Knacke & Kubaschewski ^[21] |
| $\frac{1}{2} \text{As}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) = \text{AsS(g)}$ | $4350 - 2.66T$ | Chaubal & Nagamori ^[23] |
| $\frac{1}{2} \text{Sb}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) = \text{SbS(g)}$ | $-1460 - 1.88T$ | Chaubal & Nagamori ^[23] |
| $\frac{1}{2} \text{As}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{AsO(g)}$ | $-9500 - 2.77T$ | Chaubal & Nagamori ^[23] |
| $\text{As}_2(\text{g}) + \frac{3}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{As}_2\text{O}_3(\text{g})$ | $-122700 + 41.8T$ | Chaubal & Nagamori ^[23] |
| $\frac{1}{2} \text{Sb}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{SbO(g)}$ | $-6430 - 2.39T$ | Chaubal & Nagamori ^[23] |
| $\text{Pb(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{PbO(l)}$ | $-46930 + 20.2T$ | Chaubal, Sohn, George & Bailey ^[24] |
| $\text{Pb(l)} + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) = \text{PbS(l)}$ | $-26730 + 12.2T$ | Chaubal, Sohn, George & Bailey ^[24] |
| $\text{Zn(l)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{ZnO(s)}$ | $-82490 + 22.67T$ | Kubaschewski, Evans & Alcock ^[25] |
| $\text{Zn(l)} + \frac{1}{2} \text{S}_2(\text{g}) = \text{ZnS(s)}$ | $-63290 + 23.47T$ | Kubaschewski, Evans & Alcock ^[25] |

3.2.1.1 Coeficientes de actividad en cobre.

En uno de los primeros intentos en esclarecer el comportamiento y la eliminación de As y Sb en los procesos pirometalúrgicos de cobre, Itagaki y Yazawa^[26] determinaron los coeficientes de actividad en dilución infinita de dichas impurezas en función del contenido de cobre en la mata (Figura 34).

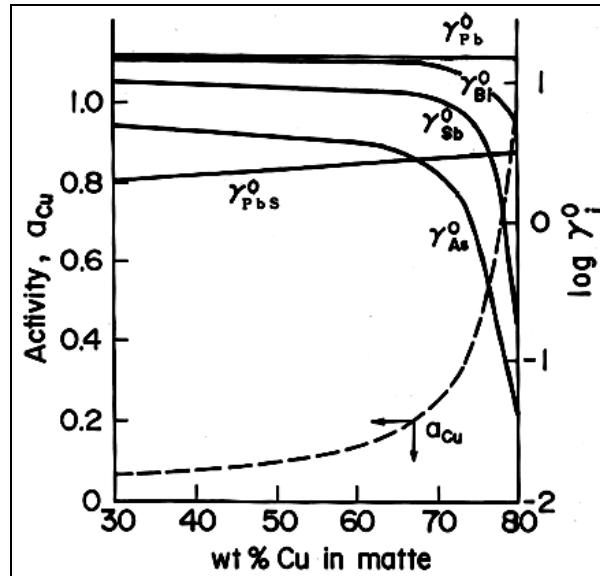


Figura 34: Actividad del Cu y coeficientes de actividad de impurezas en función del grado de mata a 1300°C. Itagaki-Yazawa.^[26]

Los coeficientes de actividad en dilución infinita de arsénico y antimonio disminuyen levemente con el contenido de cobre en la mata hasta un 65% aproximadamente, sobre un 70% se observa un brusco descenso de ellos debido al aumento de la actividad del cobre. El resultado anterior ha sido aceptado casi universalmente y fundamenta la dificultad de eliminar de As y Sb desde matas de cobre con grado muy alto y más aún desde metal blanco, debido a la gran afinidad (bajo coeficiente de actividad) que presentan estas impurezas con el cobre metálico.

La Tabla 14 proporciona valores para el coeficiente de actividad en dilución infinita del plomo en cobre según distintos autores a 1200°C.

Tabla 14: Coeficientes de actividad e dilución infinita, γ^0 , para Pb en cobre a 1200°C.

| γ^0 Pb en Cu | |
|---------------------|--------------------------------|
| Valor | Autor |
| 4.6 | Esdaile et al. ^[27] |
| 5.7 | Yazawa et al. ^[28] |

El plomo presenta un comportamiento opuesto a los elementos del grupo VA puesto que posee un coeficiente de actividad mayor a la unidad (Tabla 14), esto quiere decir, poca afinidad con la fase metálica, por lo que es esperable que la distribución de dicha impureza sea preferente a las fases escoria y gas por sobre la fase de cobre blíster.

Los coeficientes de actividad en dilución infinita del zinc en cobre según distintos autores a 1250°C son presentados en la Tabla 15.

Tabla 15: Coeficientes de actividad en dilución infinita, γ^0 , para Zn en cobre a 1250°C.

| γ^0 Zn en Cu | |
|---------------------|---------------------------------|
| Valor | Autor |
| 0.131 | Azakami et al. ^[29] |
| 0.156 | Sigworth et al. ^[30] |

De acuerdo a los valores de la Tabla 15, el zinc presentaría afinidad por el cobre y, por ende, un comportamiento similar al arsénico y al antimonio. Sin embargo, los datos industriales reportados en la Tabla 12 muestran una eliminación conjunta de esta impureza a la fase escoria y gas muy superior a aquellas de los metaloides del grupo VA, debido principalmente al alto valor de la presión de vapor que posee este elemento.

3.2.1.2 Coeficientes de distribución

Un parámetro termodinámico importante en el estudio del comportamiento de una impureza X entre las fases presentes del proceso corresponde al coeficiente de distribución, expresado de acuerdo a la Ecuación 3.17:

$$L_X^{I/II} = \frac{\text{wt}\%X(\text{fase I})}{\text{wt}\%X(\text{fase II})} \quad (\text{Ec. 3.17})$$

Numerosos autores^[26,31-39] han estudiado este parámetro, aportando valiosa información respecto al comportamiento de elementos menores inmersos dentro de los procesos productivos de cobre.

Nagamori et al.^[31] investigaron la distribución de As y Sb entre el cobre metálico y mata de cobre con el fin de generar conocimiento para los procesos continuos de conversión donde estas dos fases coexisten.

Despreciando las interacciones entre las distintas impurezas debido a las bajas concentraciones iniciales de éstas, se determinó que los coeficientes de distribución entre cobre y mata ($L_X^{Cu/M}$) son independientes del contenido de Fe en ésta (hasta un 4%) y que tanto el As como el Sb son más estables en la fase metálica de cobre (Tabla 16), existiendo una dependencia positiva con la temperatura para el arsénico mientras que para el antimonio la dependencia resultó positiva.

Tabla 16: Coeficientes de distribución cobre-mata. Nagamori et al.^[31]

| | Coeficiente de Distribución, $L_X^{Cu/M}$ | | |
|-----------|---|--------|--------------------|
| | Promedio | | Ecuación |
| | 1150°C | 1250°C | (T en °C) |
| As | 12 | 22 | $17 + 0.1(T-1200)$ |
| Sb | 35 | 15 | $25 - 0.2(T-1200)$ |

En un trabajo en paralelo, Nagamori et al.^[32] determinaron los coeficientes de distribución entre la fase metálica de cobre y la escoria para As, Sb y Pb. La escoria utilizada corresponde a una escoria fayalítica con adición de Al₂O₃ desde 2.1% a 26.3%.

La determinación de los coeficientes de distribución de As, Sb y Pb entre el cobre y la escoria supuso para esta última fase un estado de dilución infinita con respecto a las impurezas debido al bajo contenido inicial de éstas (menor a 0.3%). Lo anterior permite suponer la validez de la Ley de Henry y trabajar con el coeficiente de actividad en dilución infinita γ_x^0 el cual por definición es constante.

Para el caso del antimonio, se determinó un coeficiente de distribución igual a 30, indicando mayor afinidad con el cobre que con la escoria. Además, los autores señalan que la disolución de Sb en la escoria es del tipo atómico debido a la dependencia de los coeficientes de actividad de los óxidos de antimonio con respecto a la presión parcial de O₂, contradiciendo el supuesto de la ley de Henry en donde el coeficiente de actividad es, por definición, constante (Figura 35).

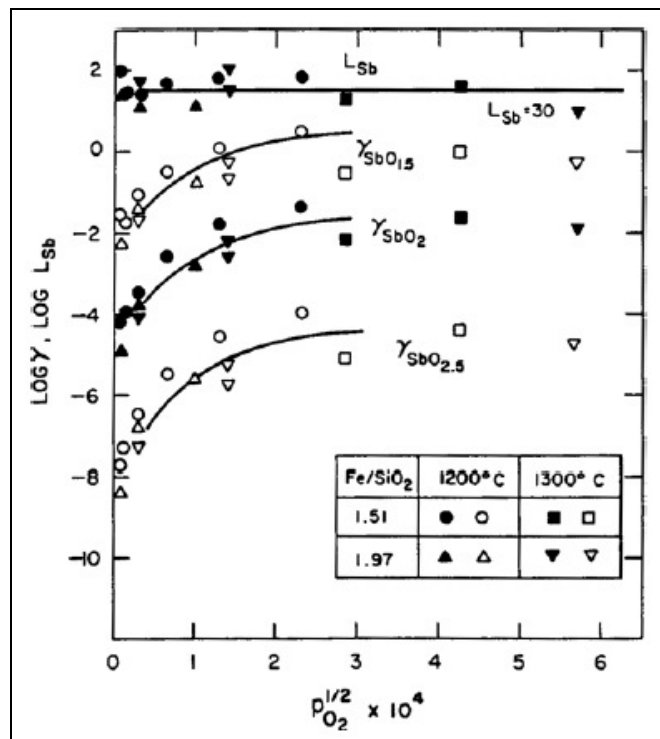


Figura 35: Coeficiente de distribución cobre-escoria para Sb. Nagamori et al.^[32]

Con respecto al arsénico, éste posee un coeficiente de distribución 10 veces mayor que el antimonio señalando que existe una mayor afinidad con el cobre^[32]. Los autores determinan que la disolución de As en la escoria también era del tipo atómico debido a la invariabilidad del coeficiente de distribución con respecto a la presión parcial de O₂ (Figura 36).

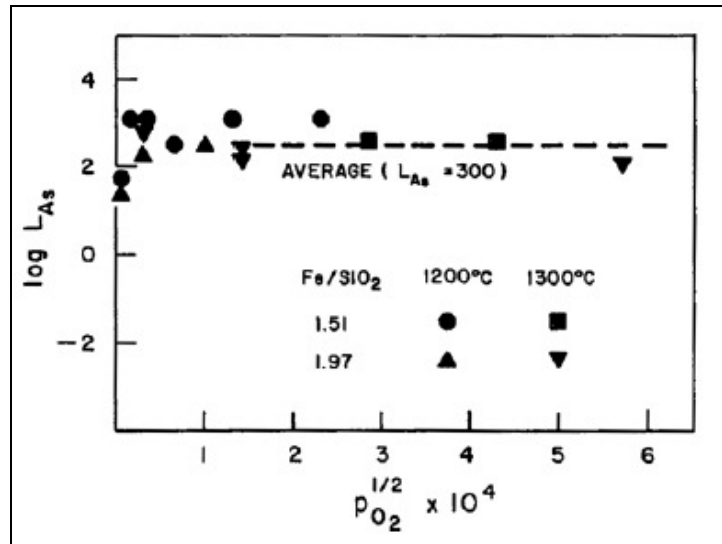


Figura 36: Coeficiente de distribución cobre-escoria para As. Nagamori et al.^[32]

Finalmente, y contrario a lo observado para el arsénico y el antimonio, se determinó que la disolución de Pb es de carácter oxidico (PbO) y presenta un coeficiente de distribución dependiente del potencial de oxígeno en el sistema (Figura 37).

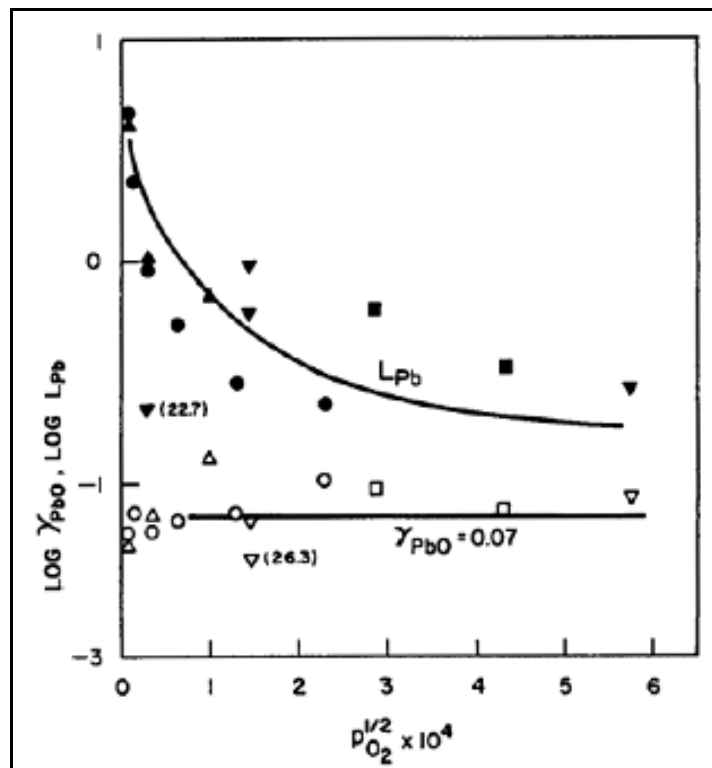


Figura 37: Coeficiente de distribución cobre-escoria para Pb. Nagamori et al.^[32]

En términos generales y bajo las condiciones experimentales empleadas, los autores concluyen que debido a los valores en los coeficientes de distribución, tanto el As como el Sb presentan una distribución favorable hacia el cobre por sobre la escoria, además del comportamiento atómico de ambas impurezas disueltas en las escorias de conversión. Sin embargo, para procesos donde el potencial de oxígeno es mayor como es el caso de la refinación a fuego, el As y Sb pueden encontrarse disueltos, en la escoria, en sus formas oxidadas.

Para el plomo, la distribución preferente hacia la fase cobre o la fase escoria depende fuertemente del potencial de oxígeno. Para presiones parciales de O_2 mayores a 10^{-8} atm, la distribución logra ser mayoritariamente a la fase escoria (Figura 37).

Finalmente, Nagamori y Mackey^[33] determinaron los coeficientes de distribución para Zn entre cobre y escoria cuyo valor experimental resultó ser de 6.33×10^{-4} indicando una mayor distribución hacia la fase escoria mediante una disolución oxidica.

3.2.1.3 Distribución fraccional de As y Sb en conversión de cobre

Itagaki y Yazawa,^[26,35] estudiaron la distribución de As y Sb, tanto en las fases condensadas como en la fase gaseosa, durante el soplado a escoria en el proceso de conversión. El estudio resultó en la elaboración de un modelo termodinámico que proporcionó curvas de distribución fraccional de As y Sb entre las distintas fases, en función de variables características del proceso de conversión (Tabla 17).

Tabla 17: Distribución de impurezas de As y Sb en conversión. Itagaki y Yazawa.^[26]

| Variable | Caso base | Rango de estudio |
|---|------------------------------------|--|
| Temperatura [°C] | 1300 | 1200 – 1400 |
| Potencial SO ₂ /O ₂ [atm] | 0.1 (P _{SO₂}) | 10 ⁻¹¹ (P _{O₂}) – 1 (P _{SO₂}) |
| Contenido inicial de As o Sb [%] | 0.1 | 0.005 – 0.5 |
| Cu en mata inicial [%] | 56 | 38 – 70 |
| Grado de saturación de vapor | 1 | 0 – 1 |
| Cu en mata final [%] | 80 | 56 – 80 |

De acuerdo a la Figura 38, la distribución de As y Sb aumenta hacia la fase gaseosa con el incremento del grado de mata o metal blanco producido, hasta valores cercanos a 70% Cu, sobre dicho valor, resulta ser casi independiente para el As y dependiente entre las fases condensadas y con predominancia hacia la escoria para el Sb. Lo anterior se debe principalmente al aumento de la actividad del cobre y a la disminución conjunta de los coeficientes de actividad en las fases condensadas para ambas impurezas.

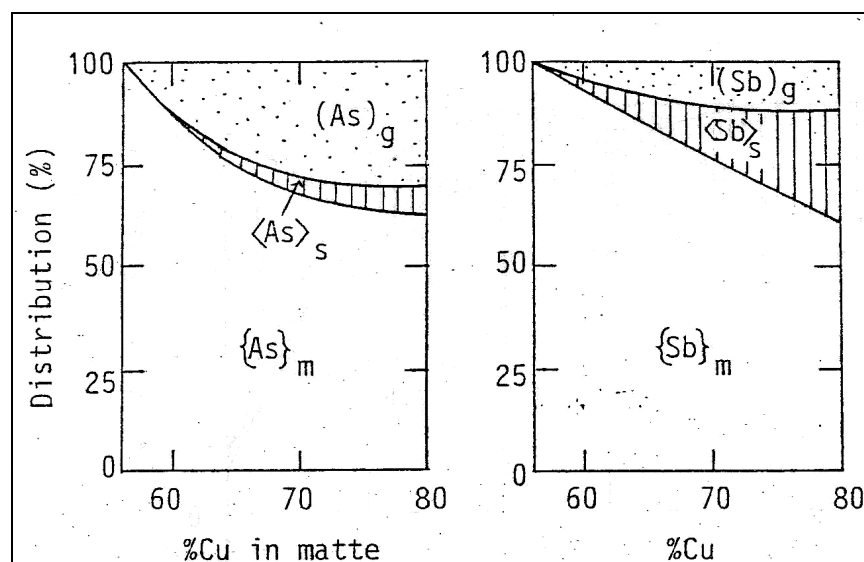


Figura 38: Distribución de As y Sb en función de la mata producida. Itagaki y Yazawa.^[26]

Con respecto al grado de saturación de vapor, S , el cual es un parámetro que responde al contacto entre la fase gaseosa y la mata y que toma valores entre 0.7 y 1 para conversión, se encontró que las distribuciones hacia la fase gaseosa para estas impurezas muestran un aumento a medida que crece este parámetro, siendo más marcada para el arsénico que para el antimonio (Figura 39). Lo anterior se justifica debido a la turbulencia desarrollada durante la etapa de soplado en un convertidor convencional, la mata y la escoria se encuentran en un proceso de mezcla constante permitiendo un contacto efectivo entre la fase gaseosa y la mata, factor que favorece fuertemente la eliminación por volatilización.

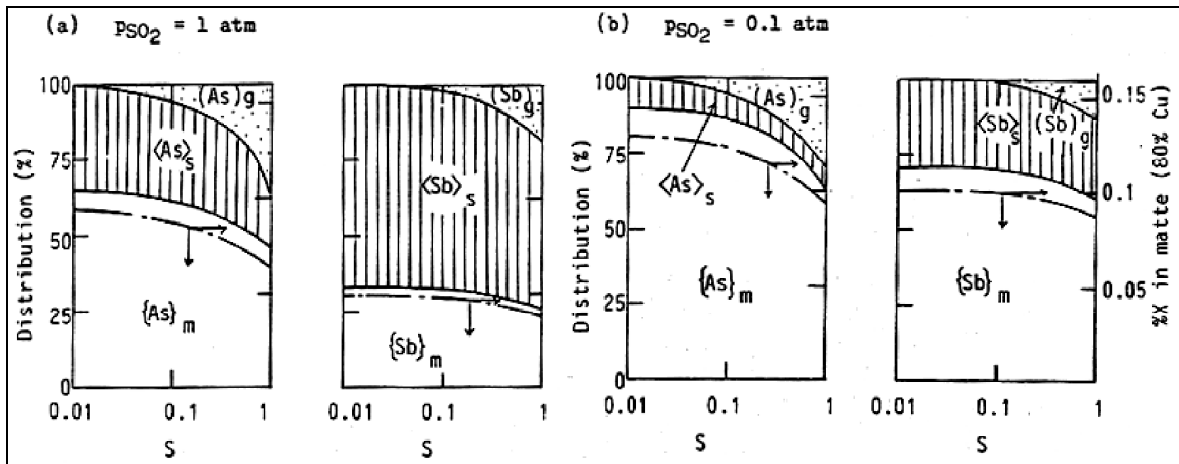


Figura 39: Distribución As y Sb en función del grado de saturación de vapor, S , a $p_{SO_2} = 0.1$ y 1 atm. Itagaki y Yazawa.^[26]

Los autores también investigaron el efecto del contenido inicial de la impureza en la mata y determinaron que su aumento resulta en un drástico incremento de la volatilización de As y en una independencia de su correspondiente de Sb (Figura 40). En su investigación, Itagaki y Yazawa^[26] atribuyen este comportamiento a la naturaleza de las moléculas estables en la fase gaseosa para ambas impurezas.

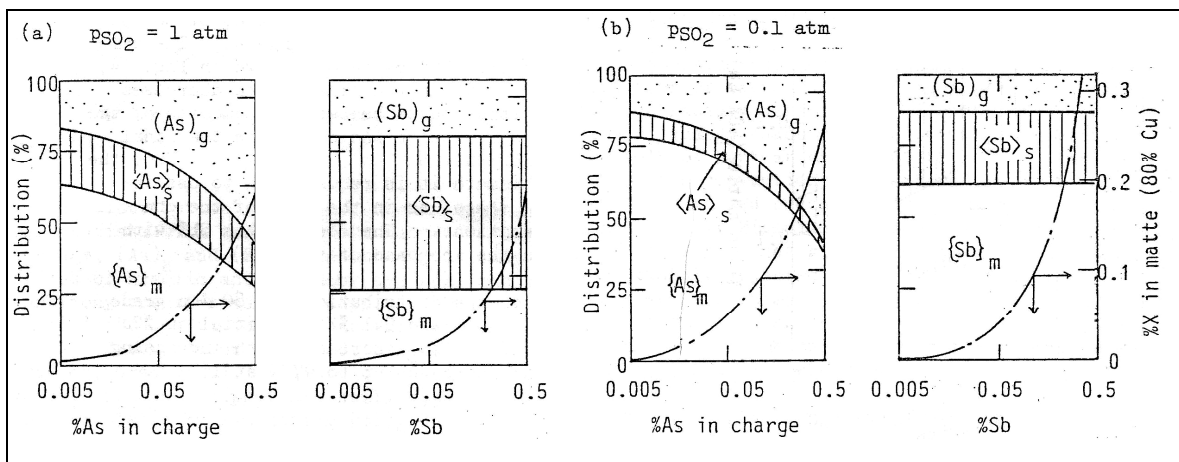


Figura 40: Distribución de As y Sb en función del contenido inicial de la impureza a $p_{SO_2} = 0.1$ y 1 atm. Itagaki y Yazawa.^[26]

La influencia del coeficiente de distribución escoria-mata $L^{s/m}$ en un proceso de conversión tradicional con formación de escoria fayalítica demostró que su aumento genera mayor grado de escorificación de las impurezas (Figura 41). Los autores proponen el estudio de distribución para otros sistemas de escorias utilizados en conversión (calcio-ferrítica y olivina), donde se ha evidenciado que un aumento en los contenidos de CaO y Al_2O_3 genera mayores valores en $L^{s/m}$.

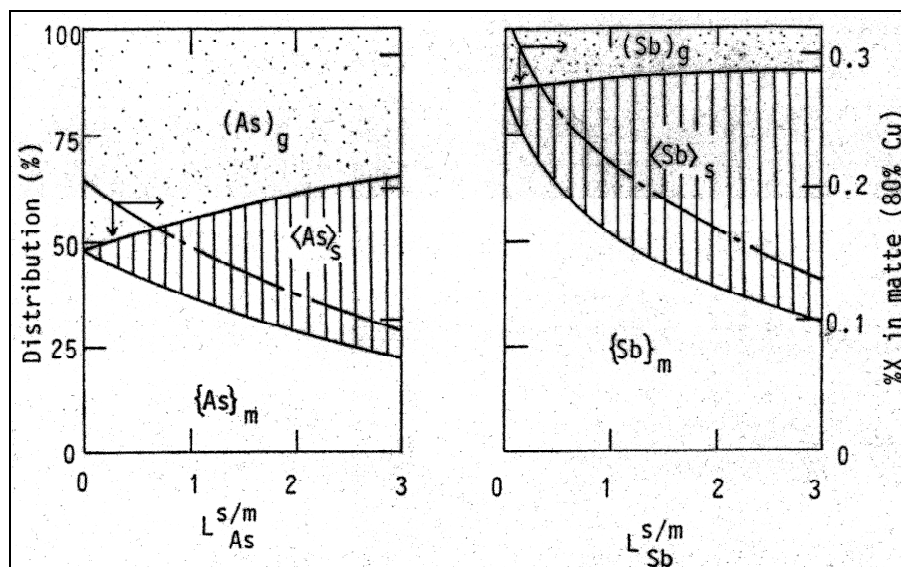


Figura 41: Distribución de As y Sb en función del coeficiente de distribución. Itagaki y Yazawa.^[26]

El efecto de la temperatura sobre la distribución de As y Sb se presenta en la Figura 42. La eliminación por volatilización aumenta con la temperatura a una tasa de 12 y 14% para el Sb y el As, respectivamente, por cada cien grados, en el rango de 1473 a 1673 K.

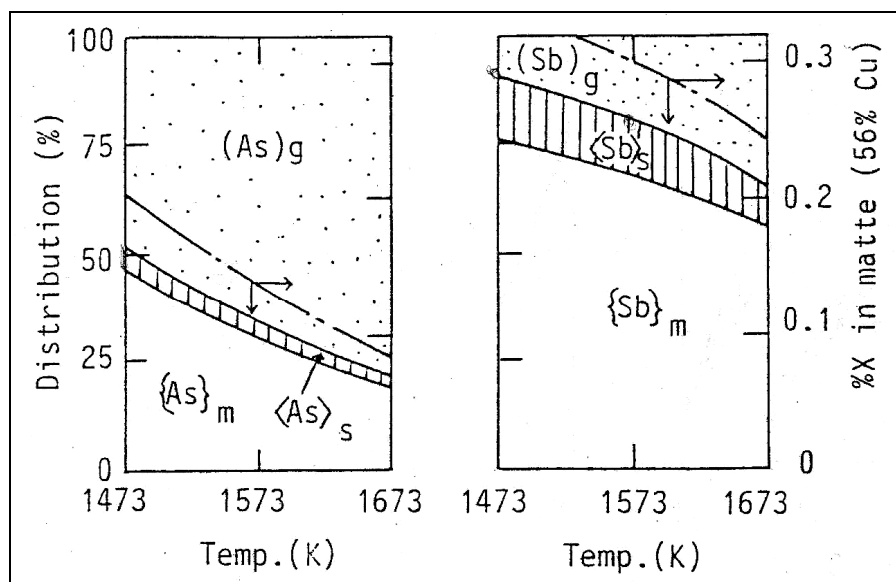


Figura 42: Distribución As y Sb en función de la temperatura. Itagaki y Yazawa.^[26]

La distribución de impurezas durante la etapa de soplado a cobre, donde el blíster coexiste con Cu_2S líquido, es también un tema de interés especialmente en aquellos procesos continuos donde en todo momento estas dos fases se encuentran en contacto.

Itagaki y Yazawa^[26] señalan que en esta etapa, la volatilización de As y Sb deja de ser significativa debido a que las presiones de vapor de estas dos impurezas son muy pequeñas, indicando que la mayor parte de las impurezas es transferida a la fase metálica. Lo anterior es atribuible a los bajos coeficientes de actividad para el As y el Sb en soluciones con contenidos de cobre mayor a 70% (Figura 34) y a los altos coeficientes de distribución entre el cobre y la mata (Nagamori et al.^[31])

3.2.2 Resumen sobre comportamiento de impurezas

Los antecedentes expuestos en el subcapítulo anterior señalan que la distribución de impurezas hacia las fases condensadas y gaseosa es definida principalmente por las propiedades termodinámicas de los elementos, donde el coeficiente de actividad y la presión de vapor juegan un rol fundamental al establecer en primera instancia la afinidad de las impurezas en las fases involucradas. Además, los parámetros operacionales brindan una cuantificación más fina en la distribución de los elementos menores al desplazar el estado de equilibrio termodinámico del sistema. Es así como el grado de la mata, la composición inicial de la impureza, la temperatura, entre otros, pueden influir considerablemente en la eliminación de las impurezas dentro de los procesos extractivos a alta temperatura.

Se observó una distribución importante de arsénico y antimonio hacia el cobre debido al bajo valor del coeficiente de actividad en dicha fase, mientras que alto valor de γ^0 para el plomo indican una buena eliminación debido a la alta distribución que existe hacia la escoria y la fase gaseosa. Finalmente, y pese a tener un bajo valor del coeficiente de actividad en cobre, la distribución de zinc es favorable hacia la escoria y la fase gaseosa debido a su alta presión de vapor y al presentar un alto coeficiente de distribución escoria/cobre.

CAPITULO 4

PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL

El trabajo experimental permite llevar a cabo el estudio de la cinética de oxidación de mata de cobre con formación de escoria alúmino-olivina y la distribución de impurezas entre la fase gaseosa y las fases condensadas.

El estudio contempla un desarrollo experimental mediante un diseño a escala de laboratorio del proceso de conversión continua de mata de cobre a Blíster utilizando un horno de lecho empacado a objeto de conocer el comportamiento de impurezas y determinar parámetros cinéticos escalables a una futura y definida instalación industrial de dicha tecnología.

En relación a los objetivos propuestos, el trabajo experimental contempla llevar a cabo un número adecuado de pruebas que permitan obtener resultados válidos para el estudio de las variables del sistema y de la fenomenología del proceso.

4.1 Variables del sistema

Las variables de estudio y sus valores considerados se muestran en la Tabla 18:

Tabla 18: Variables del sistema, caso base y rango de estudio.

| Variable | Caso base | Rango de estudio |
|--|------------------|-------------------------|
| Altura lecho empacado “H” [cm] | 15 | 15 – 21 |
| Flujo de gas de reacción “Qg” [l/min] | 40 | 20 - 40 |
| Enriquecimiento O₂ “O₂” [%] | 30 | 21 - 40 |
| Grado de mata [%Cu] | 72.5 | 62 – 72.5 |

Las variables controladas durante el desarrollo experimental se presentan en la Tabla 19:

Tabla 19: Variables de control.

| Variable | Valor |
|---|--------------|
| Temperatura [°C] | 1250 |
| Tasa de alimentación de mata [g/min] | 20 |

Variables medidas:

- Masa de cobre Blíster producido
- Masa de escoria producida
- Composición del cobre Blíster*
- Composición de la escoria*

* Mediante análisis químico

4.2 Equipos y materiales

Equipos:

- Dos hornos eléctricos, cada uno con 8 calefactores en barra de carburo de silicio marca STARBAR modelo RR, con controlador de temperatura OMEGA modelo CN 8500.
- Alimentador vibratorio MAGCO con variador de frecuencia.
- Termocuplas tipo R (PtRh 13% - Pt) y tipo S (PtRh 10% - Pt) con cubierta de alúmina.
- Rotámetro de aire VETO. 4-40 [l/min].
- Rotámetro de oxígeno VETO. 2-20 [l/min].
- Fluómetro másico digital para O₂ - OMEGA FMA 1700/1800 series. 0-10 [l/min]

Materiales:

- Crisol de carburo de silicio, 0.5" de espesor, 5" de diámetro superior, 4" de diámetro inferior y 6.5" de alto.
- Tubo de traspaso de alúmina.
- Crisol de carburo de silicio, 0.5" de espesor, 12" de altura y 3.5" de diámetro externo.
- Vainas de MgO (inyección de gas de reacción).
- Aire y oxígeno INDURA.
- Mata en polvo proveniente de la fundición Chagres de Angloamerican.
- Metal blanco granulado proveniente de la fundición H.V.L de ENAMI.
- CaO para análisis >97%. Laboratorio MERCK.
- SiO₂ para análisis >99%. Laboratorio MERCK.
- Al₂O₃ para análisis >99%. Laboratorio MERCK.

4.3 Arreglo experimental

El arreglo experimental se divide en dos unidades, la primera destinada a la fusión de mata industrial y la segunda a la conversión de la mata fundida a Blíster.

La unidad de fusión se compone de un alimentador vibratorio, un canal de transporte en seco y un reactor u horno de fusión. Este último contiene en su interior un crisol de carburo de silicio que contiene la mata de cobre alimentada mediante un sistema vibratorio continuo y que cuenta con un orificio de sangrado ubicado aproximadamente a la mitad de su altura por donde fluye la mata fundida mediante rebalse alimentando gravitacionalmente a la unidad de conversión.

La unidad de conversión cuenta con un crisol de carburo de silicio, especialmente diseñado para este trabajo, el cual posee un espesor de media pulgada, un diámetro externo de 3.5 pulgadas y una profundidad de 12 pulgadas. En su parte inferior existen dos orificios de sangrado, uno tipo sifón para la salida del Blíster y uno horizontal para el sangrado de escoria.

En la Figura 43 se muestran esquemas del crisol de conversión junto con sus medidas, indicadas en pulgadas.

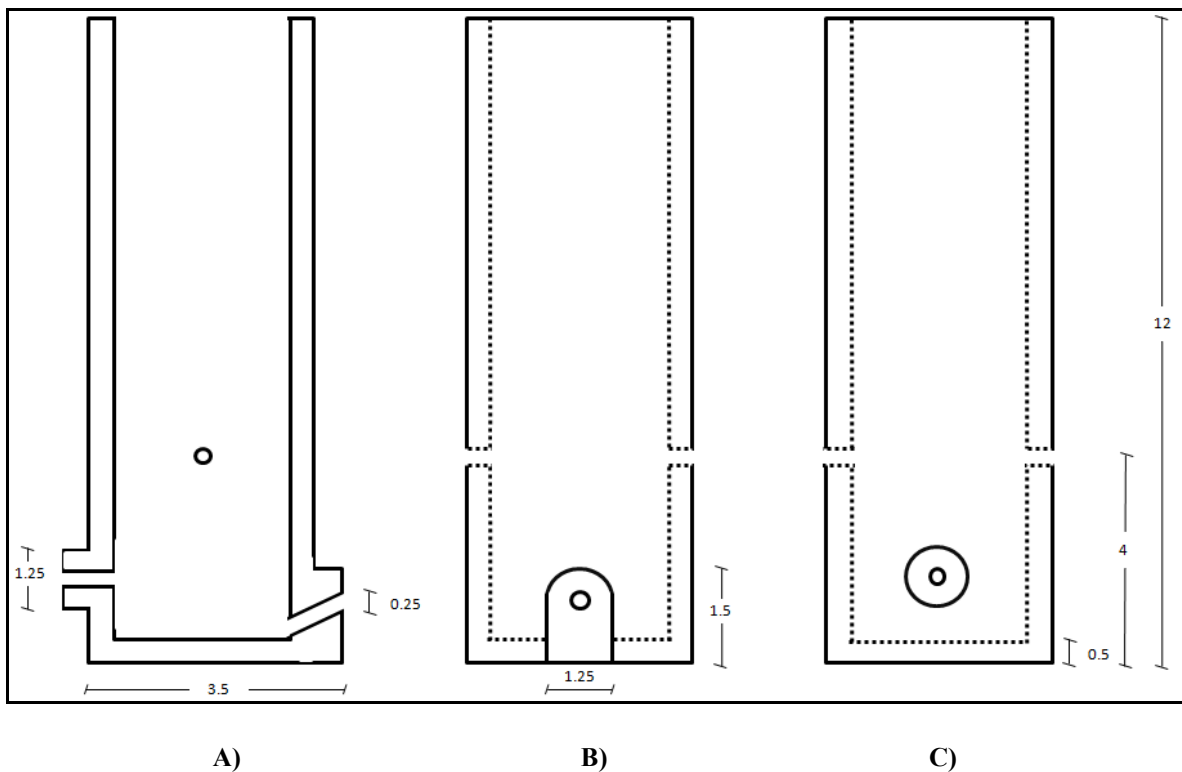


Figura 43: Esquema del crisol de conversión. A) Corte axial. B) Vista frontal del sifón de sangrado de Blíster. C) Vista frontal del orificio de sangrado de escoria.

El crisol es llenado con el lecho empacado compuesto de granos de cromo-magnesita de granulometría entre 1/2 pulgada y 3/8 pulgadas por donde la alimentación fluye gravitacionalmente y reacciona con el gas de reacción alimentado en contracorriente el cual ingresa por dos vainas de óxido de magnesio, permitiendo las reacciones de oxidación de la mata.

Ambas unidades se encuentran interconectadas por un tubo de reacción de alúmina (Al_2O_3), abierto en ambos extremos, que dirige el transporte de la mata desde la unidad de fusión hacia la de conversión. En su extremo inferior, el tubo posee un orificio destinado a la alimentación de fundentes y toma de muestras.

Los hornos tanto de las unidades de fusión como de conversión son del tipo eléctrico equipados con 8 elementos calefactores de carburo de silicio de 16 pulgadas de largo por 1/2 pulgada de diámetro cada uno. Su aislación térmica está compuesta de paneles de aislación micro-porosa de 2 pulgadas de espesor. Cada uno de estos hornos tiene además incorporado un programador de temperatura, que recibe como señal de entrada la medición de una termocupla ubicada en contacto con los crisoles de ambos hornos, que convierte la señal medida a temperatura y actúa sobre los elementos calefactores del horno mediante un relé que condiciona el paso de la corriente eléctrica.

Las Figuras 44 y 45 corresponden a un esquema del diseño experimental y a una fotografía de la instalación a escala de laboratorio, respectivamente.

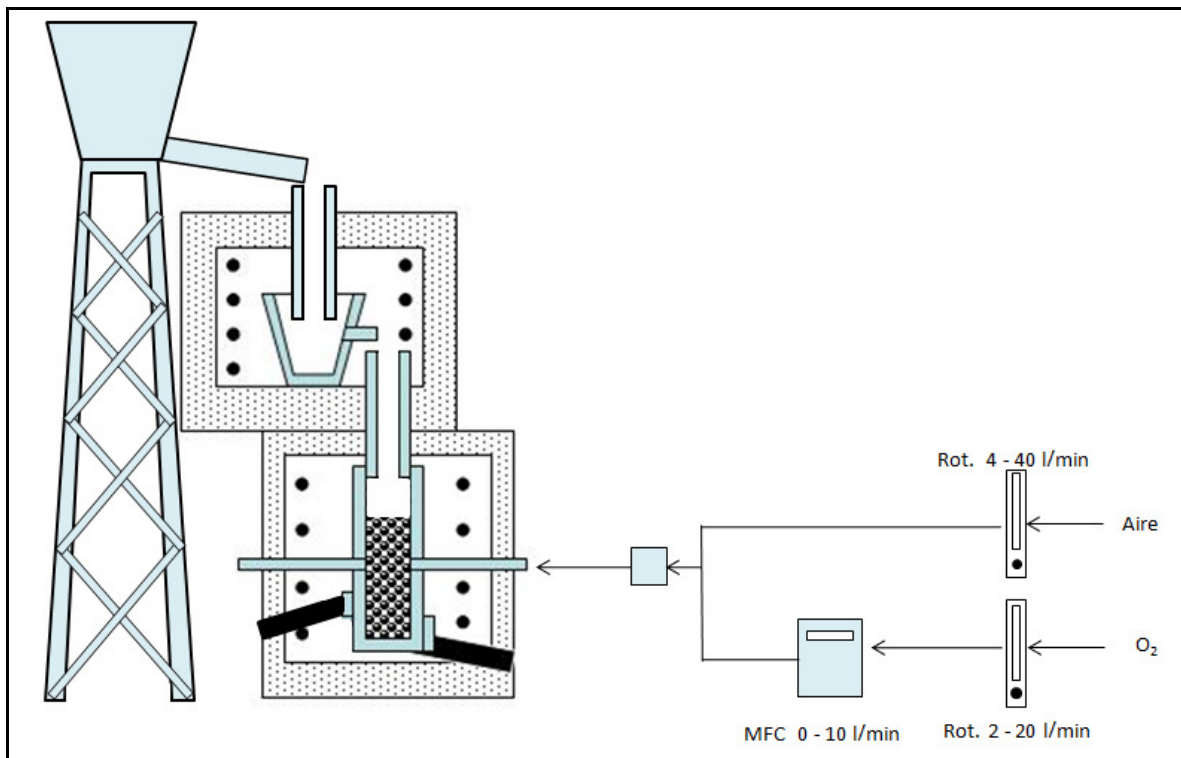


Figura 44: Esquema del diseño experimental de conversión continua en lecho empacado.



Figura 45: Instalación de conversión continua en lecho empacado a escala laboratorio.

4.4 Pruebas experimentales

La Tabla 20 detalla las pruebas experimentales desarrolladas en este estudio.

Tabla 20: Pruebas experimentales.

| Prueba N° | Altura lecho | Enriquecimiento O ₂ | Flujo Aire | Ley Mata |
|-----------|--------------|--------------------------------|------------|----------|
| | [cm] | [%] | [l/min] | [%] |
| 1 | 12 | 30 | 40 | 72.53 |
| 2 | 15 | - | - | - |
| 3 | 18 | - | - | - |
| 4 | 21 | - | - | - |
| 5 | 15 | - | 20 | - |
| 6 | - | - | 30 | - |
| 7 | - | 21 | 40 | - |
| 8 | - | 40 | - | - |
| 9 | 12 | 21 | - | - |
| 10 | 21 | - | - | - |
| 11 | - | 40 | - | - |
| 12 | 18 | 30 | 30 | - |
| 13 | - | - | 20 | - |
| 14 | 15 | - | 40 | 62 |
| 15 | - | 40 | 30 | 64 |

La alimentación corresponde a mata y metal blanco industrial proveniente de las fundiciones de Chagres y Hernán Videla Lira, respectivamente. Los contenidos de sus elementos principales y menores se presentan en la Tabla 21.

Tabla 21: Análisis composicional de la alimentación.

| Elemento | Mata (Chagres) | Metal Blanco 1 (H.V.L) | Metal Blanco 2 (H.V.L) |
|------------------------------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|
| | [%] en peso | | |
| Cu | 62 | 73.01 | 72.53 |
| Fe | - | 4.4 | 5.43 |
| S | 21.5 | 19.48 | 19.62 |
| As | 0.067 | 0.08 | 0.058 |
| Sb | 0.01 | 0.02 | 0.01 |
| Pb | 0.2 | 0.25 | 0.152 |
| Zn | 0.18 | 0.29 | 0.686 |
| SiO₂ | - | 3.11 | - |
| Fe₃O₄ | - | 1.9 | - |

El fundente utilizado se preparó en el laboratorio a partir de sus reactivos puros de acuerdo a la composición señalada en la Tabla 22.

Tabla 22: Composición fundentes.

| Compuesto | Contenido |
|------------------------------------|------------------|
| | % en peso |
| SiO₂ | 57.1 |
| CaO | 28.6 |
| Al₂O₃ | 14.3 |

Dicha composición se obtuvo analizando el cuaternario SiO₂-CaO-Al₂O₃-FeOx^[40] para asegurar la fusión completa de la mezcla a la temperatura de operación.

4.5 Procedimiento experimental

El procedimiento experimental es el siguiente:

- Ajuste de la muestra de mata/metal blanco según prueba. Pesaje y disposición de ella en el alimentador vibratorio ubicado por sobre el horno de fusión.
- Verificación del sistema de inyección del gas de reacción, flujómetros, rotámetros, etc.
- Calentamiento de los hornos hasta 1300°C, programado en aproximadamente 4 horas.
- Preparación y pesaje del fundente (CaO-SiO₂-Al₂O₃) para ser añadido durante la ejecución de las pruebas.
- Abertura de las válvulas de aire y oxígeno según las condiciones experimentales correspondiente a cada prueba, una vez alcanzada la temperatura de operación.
- Inicio de la alimentación de la mata/metal blanco mediante el sistema de alimentación continua, permitiendo el sangrado de la mata fundida mediante rebalse hacia el horno de conversión.
- Inicio de la alimentación de fundente a una tasa de 1 [g/min].
- Toma de muestras de Blíster, escoria y metal blanco con la ayuda de cucharas destinadas para dicho propósito.
- Finalizada la prueba, se procede a la programación del enfriamiento del horno deteniendo paralelamente el flujo de gas de reacción y la alimentación de mata/metal blanco.
- Pesaje de todas las muestras preparándolas para su posterior análisis químico.
- Limpieza en del horno y reemplazo de los crisoles de fusión y conversión para la ejecución de la siguiente prueba.

4.6 Preparación y análisis de muestras

Una vez obtenidas las muestras, éstas fueron clasificadas según su correspondiente número de prueba y a su vez se separó las muestras de Blíster con las de escoria.

Debido a la irregularidad en la geometría de ambas y considerando su futura preparación, las muestras se volvieron a fundir en un sistema cerrado a una atmósfera controlada inyectando únicamente N₂ para evitar reacciones de oxidación que perjudiquen la integridad y la representatividad de las muestras. Como resultado de lo anterior se logró obtener, para cada prueba experimental, las muestras aptas para una cómoda preparación analítica.

De las muestras de Blíster se obtuvo virutas mediante el uso de un taladro de pedestal mientras que las muestras de escorias fueron pulverizadas según los requerimientos del laboratorio (-150#).

Los análisis por oxígeno en la fase Blíster y arsénico para ambos productos fueron realizados en CIMM, mientras que los análisis restantes se realizaron en METALQUIM. El detalle de los análisis efectuados se presenta en las Tablas 23 y 24 para el Blíster y la escoria respectivamente.

Tabla 23: Análisis realizados a las muestras de Blíster.

| Análisis | Metodología |
|----------|--------------------------------|
| Cu | Volumetría - Electrodeposición |
| Fe | EAA* |
| S | Gravimetría |
| O | LECO |
| As | Hidruro |
| Sb | EAA |
| Pb | EAA |
| Zn | EAA |

Tabla 24: Análisis realizados a las muestras de escoria.

| Análisis | Metodología |
|-------------------|--------------------------------|
| Cu | Volumetría - Electrodeposición |
| Fe | EAA |
| Cu ₂ O | EAA |
| SiO ₂ | Gravimetría |
| CaO | EAA |
| As | EAA |
| Sb | EAA |
| Pb | EAA |
| Zn | EAA |

CAPITULO 5

RESULTADOS EXPERIMENTALES

La ejecución de las pruebas experimentales, propuestas en el capítulo anterior, permitió la obtención de los resultados conducentes a la determinación cuantitativa de la cinética de oxidación de mata de cobre y a la distribución de impurezas (As, Sb, Pb y Zn) para la tecnología de conversión continua en lecho empacado.

Previo a la exposición de los resultados mencionados en el párrafo anterior, se muestra la confirmación visual de la factibilidad técnica/termodinámica de la tecnología en estudio. La Figura 46 corresponde a una fotografía de un corte realizado al crisol de conversión después de realizada la experiencia. En ella se observa claramente la presencia de 3 fases condensadas: una fase de mata de cobre en la zona superior del lecho que se dispersa en éste a medida que desciende, una fase de escoria en una zona intermedia-inferior y finalmente la fase compuesta por cobre Blíster en el fondo del crisol.

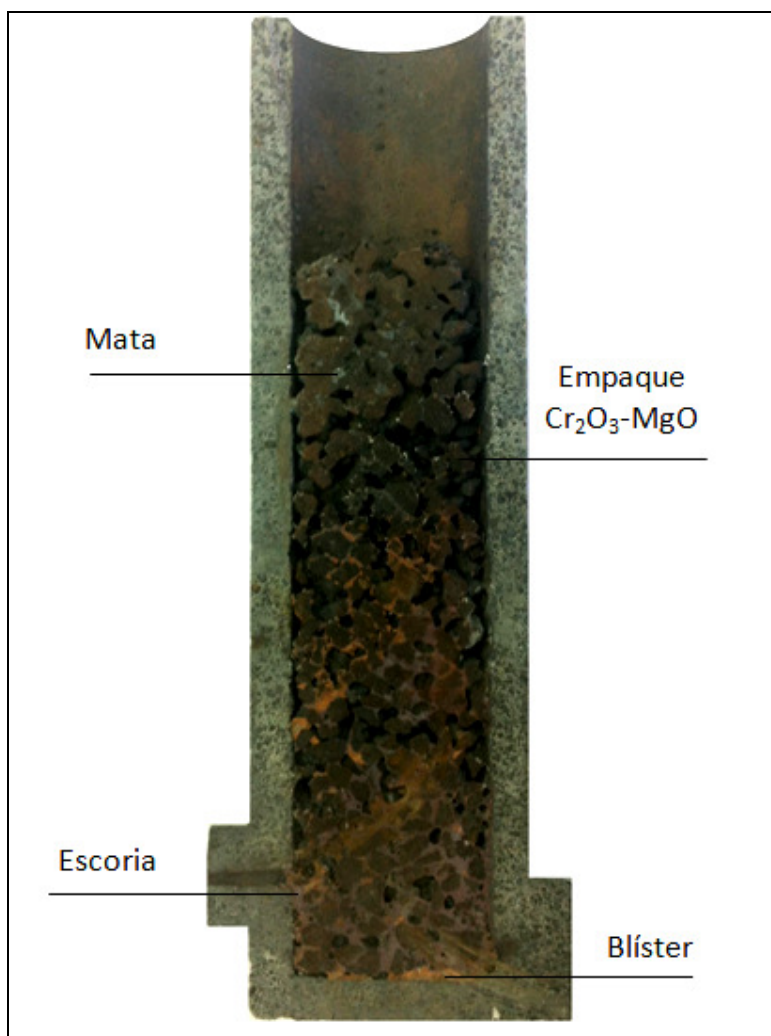
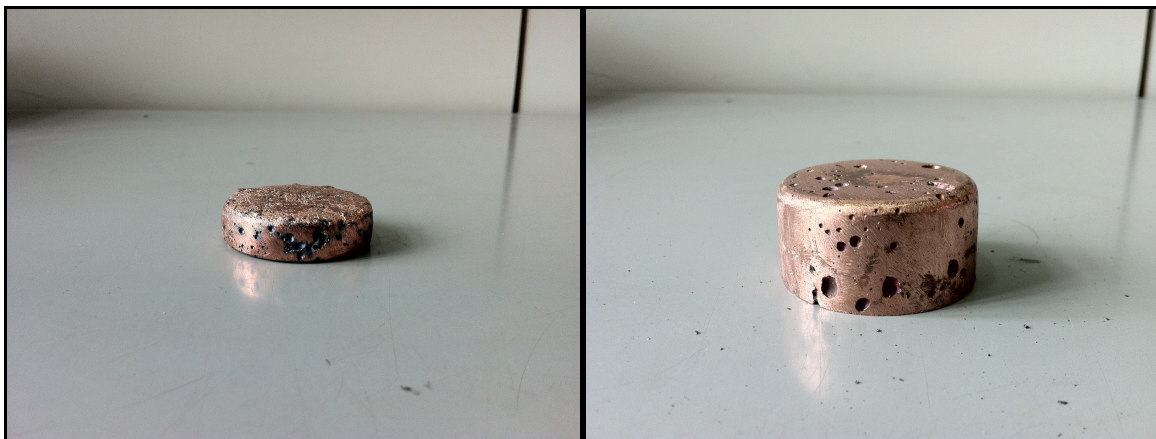


Figura 46: Corte crisol de conversión.

Adicionalmente, en las Figuras 47 y 48 se presentan algunas fotografías de las muestras obtenidas de cobre y escoria respectivamente.



A) B)
Figura 47: Muestras obtenidas de cobre Blister. A) P5 B) P13.



A) B)
Figura 48: Muestras obtenidas de escoria. A) P13 B) P14.

En ellas se observa el resultado del procedimiento de preparación adicional señalado en el punto 4.6. Visualmente, no se observa ningún tipo de sobre-oxidación del Blister ya sea por un mecanismo de disolución de oxígeno o por una formación de una fase de Cu_2O . La escoria, por su parte, evidencia atrapamiento mecánico del proceso evidenciado por las pequeñas partículas de cobre en la Figura 48 B).

5.1 Oxidación de mata de cobre

Conocidas las composiciones de las fases condensadas de Blíster y escoria para las distintas pruebas experimentales se construyeron gráficos de resultados que muestran las dependencias de las variables operacionales.

Las Figura 49 representa la dependencia del contenido de cobre en función de la altura de lecho para una temperatura de operación de 1250°C y para las condiciones de operación definidas por el caso base (Pruebas 1 a 4).

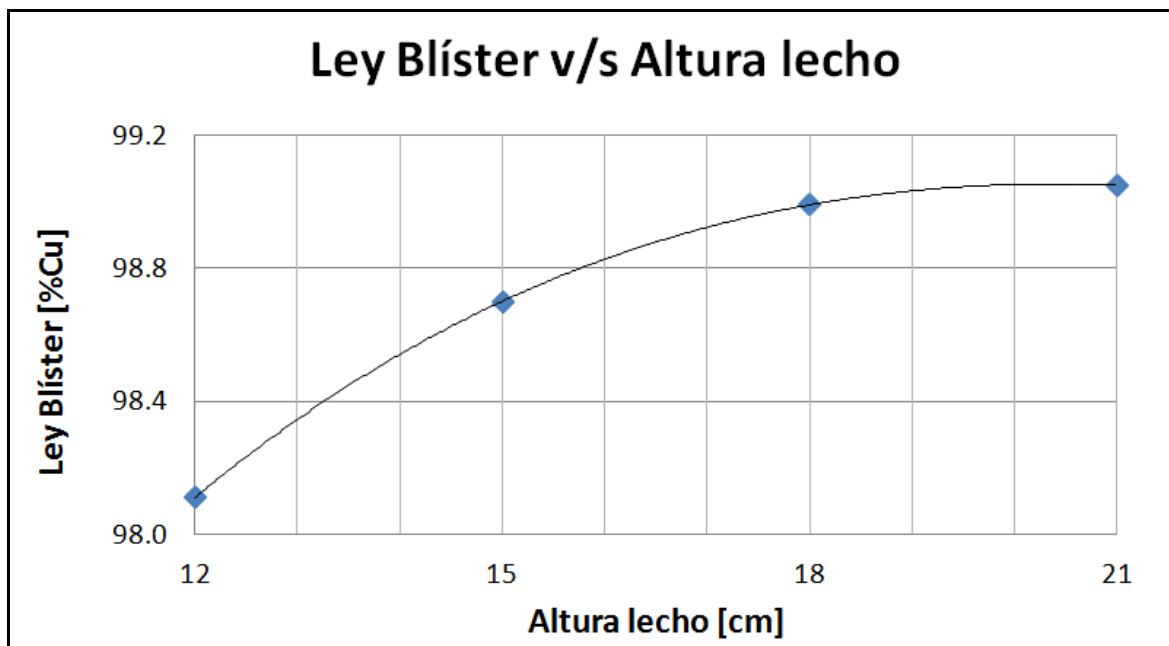


Figura 49: Contenido de cobre en Blíster en función de la altura de lecho.

En la Figura se observa un aumento de la ley del Blíster a medida que aumenta la altura del lecho empacado. La tasa de crecimiento disminuye con la altura de lecho llegando a ser nula para un valor cercano a los 21 [cm]. Sobre esta altura, resulta termodinámicamente difícil aumentar el contenido de cobre puesto que es probable que el sistema se encuentre cerca del límite de saturación con oxígeno, que alcanza contenidos cercanos al 1% en peso.

De manera análoga, se presenta en las Figuras 50 el contenido de azufre y oxígeno para el mismo set experimental considerado en la Figura 49.

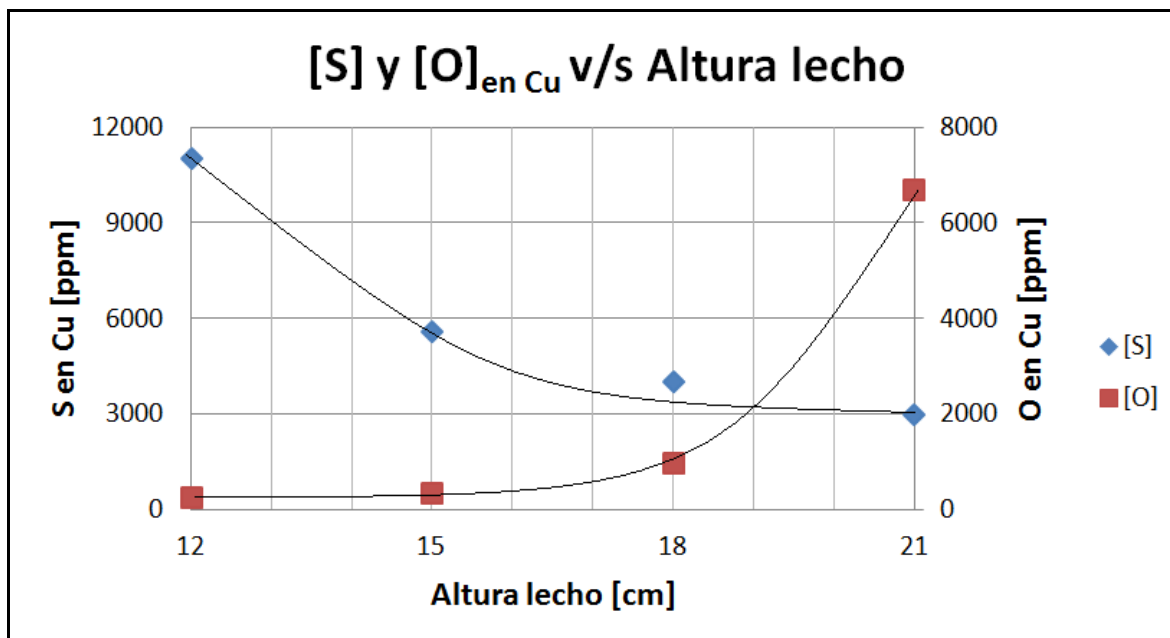


Figura 50: Contenido de azufre y oxígeno en el Blister en función de la altura de lecho.

Los resultados muestran claramente la dependencia del contenido de S y O con la altura de lecho. Tal como es esperable, a mayor altura aumenta la oxidación de la alimentación, provocando un aumento en el contenido de oxígeno disuelto y por ende una disminución de los contenidos de azufre producto de la volatilización de este último elemento como SO_2 .

Para las tres primeras alturas, es decir, 12, 15 y 18 [cm] se observa un crecimiento pequeño del contenido de oxígeno disuelto que no supera los 1000 ppm. Sin embargo, para una altura de 21 [cm], éste es del orden de los 7000 ppm, el cual sigue siendo aceptable para un proceso de obtención de cobre Blister. Los contenidos de azufre, en tanto, sufren una disminución desde los 11000 hasta los 3000 ppm aproximadamente.

El comportamiento de estos elementos, semejante a uno del tipo exponencial, indica, a priori, una posible cinética de primer orden. El detalle de este análisis será abordado en el capítulo 6.

La variación del contenido de azufre y oxígeno en función del flujo de gas de reacción y del enriquecimiento de O_2 , para el caso base de operación, se presentan en las Figuras 51 y 52.

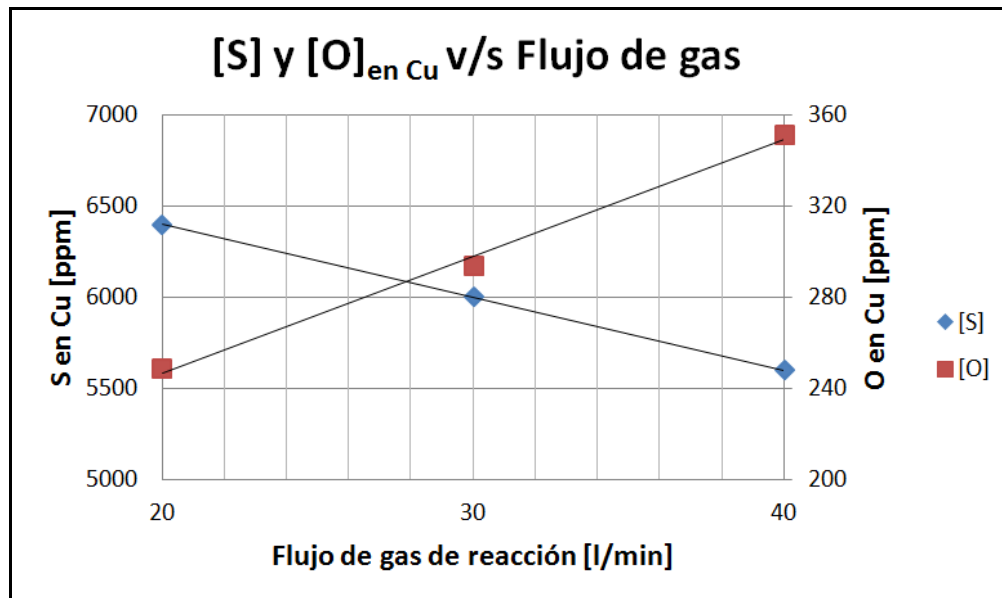


Figura 51: Contenido de azufre y oxígeno en Blister en función del flujo de gas de reacción.

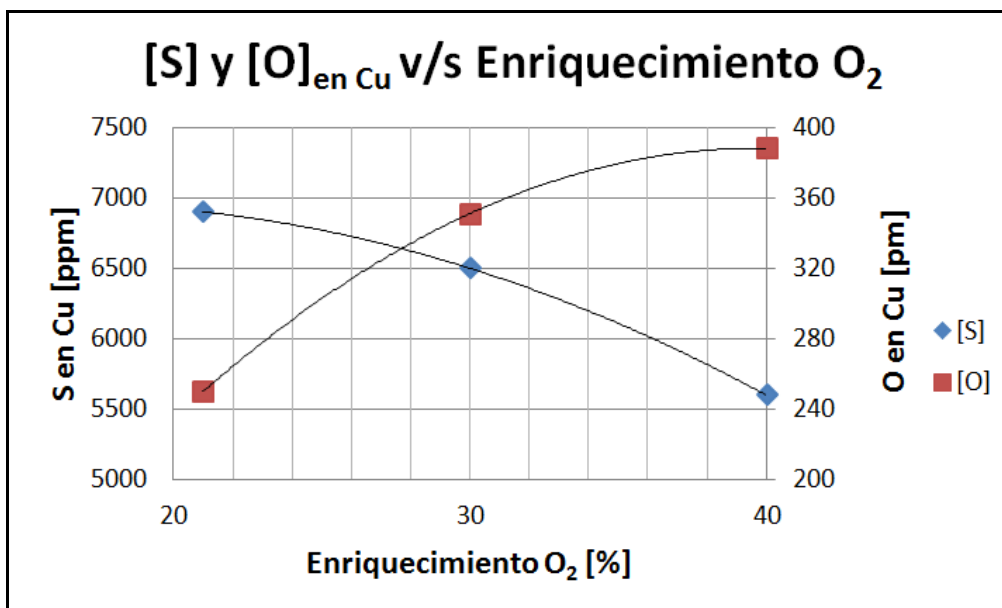


Figura 52: Contenido de azufre y oxígeno en Blister en función del flujo del enriquecimiento de O_2 .

Ambas curvas reflejan una dependencia con las variables de operación mencionadas. La desulfurización en conjunto con la disolución de oxígeno con respecto al flujo de aire resultó ser de carácter lineal mientras que la influencia con el contenido de O_2 en el gas de alimentación resultó ser no lineal y a una mayor tasa, sugiriendo una mayor influencia de esta última variable en la cinética de oxidación de la mata de cobre.

Además, en el rango de concentración resultante de azufre, el comportamiento de las curvas sugiere una transferencia de masa de controlada por suministro del agente oxidante y que será vista en detalle en el capítulo 6.

La comparación con el proceso tradicional entrega además interesantes resultados con respecto al nuevo equilibrio que se establece en este proceso de conversión continua. La Figura 53 muestra los contenidos de azufre y oxígeno obtenidos experimentalmente junto con los contenidos típicos de una operación mediante convertidores Peirce-Smith.

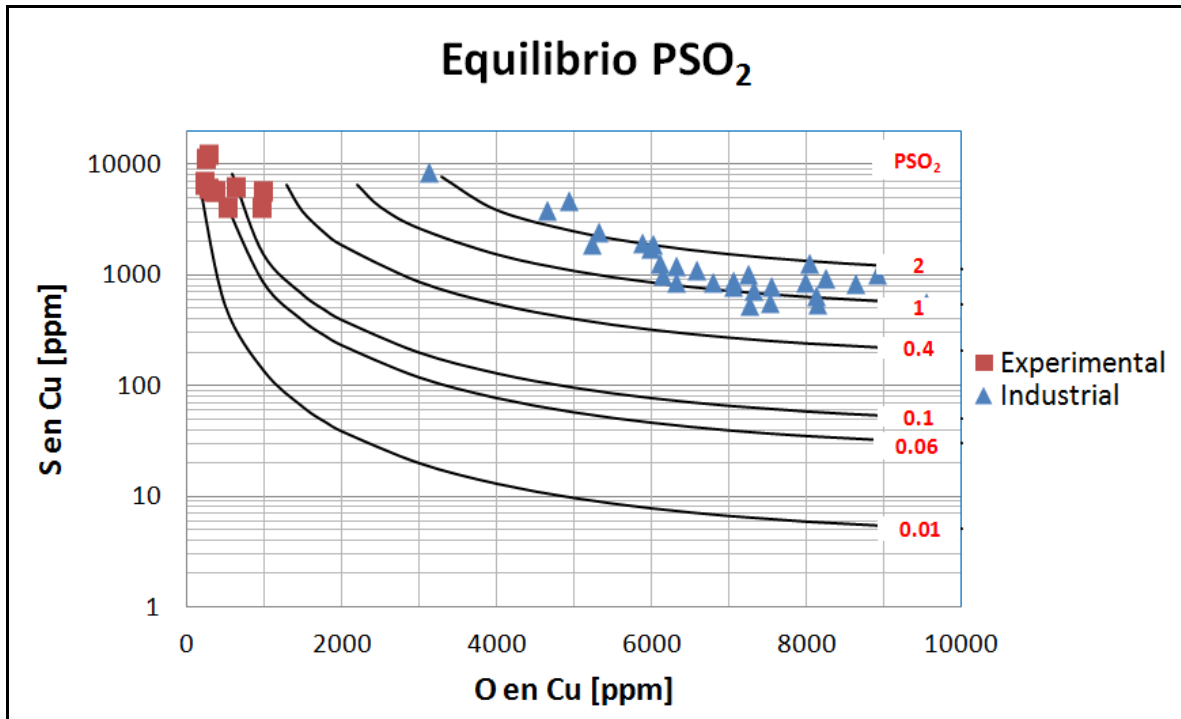


Figura 53: Contenidos de azufre y oxígeno en Blíster v/s presión parcial de SO_2 en equilibrio.

Se observa que existe un evidente desplazamiento del equilibrio evidenciado por la nueva localización de los puntos experimentales hacia presiones parciales de SO_2 inferiores. Este nuevo equilibrio tiene como consecuencia un aumento en los contenidos de azufre en la fase metálica (típico de los procesos continuos), pero a su vez una importantísima disminución en los contenidos de oxígeno. Para un mismo contenido de azufre disuelto, la tecnología de lecho empacado es capaz de generar un Blíster con contenidos de oxígeno ostensiblemente menores, disminuyendo potencialmente el tiempo de ciclo en la etapa de reducción del proceso de refinación a fuego.

Finalmente, la disminución de la presión parcial de dióxido de azufre en equilibrio permite generar menores contenidos de este compuesto en los gases expulsados a la atmósfera en la etapa de refinación a fuego, disminuyendo las emisiones de dicho gas y por lo tanto logrando, de manera conjunta, una operación más favorable desde un punto de vista medioambiental.

5.2 Comportamiento de impurezas en función de las variables operacionales

Adicionalmente, se obtuvo el comportamiento de las impurezas de As, Sb, Pb y Zn en función de las variables operacionales.

De manera gráfica, los contenidos de dichas impurezas en función de la altura de lecho se presentan en las Figuras 54 y 55.

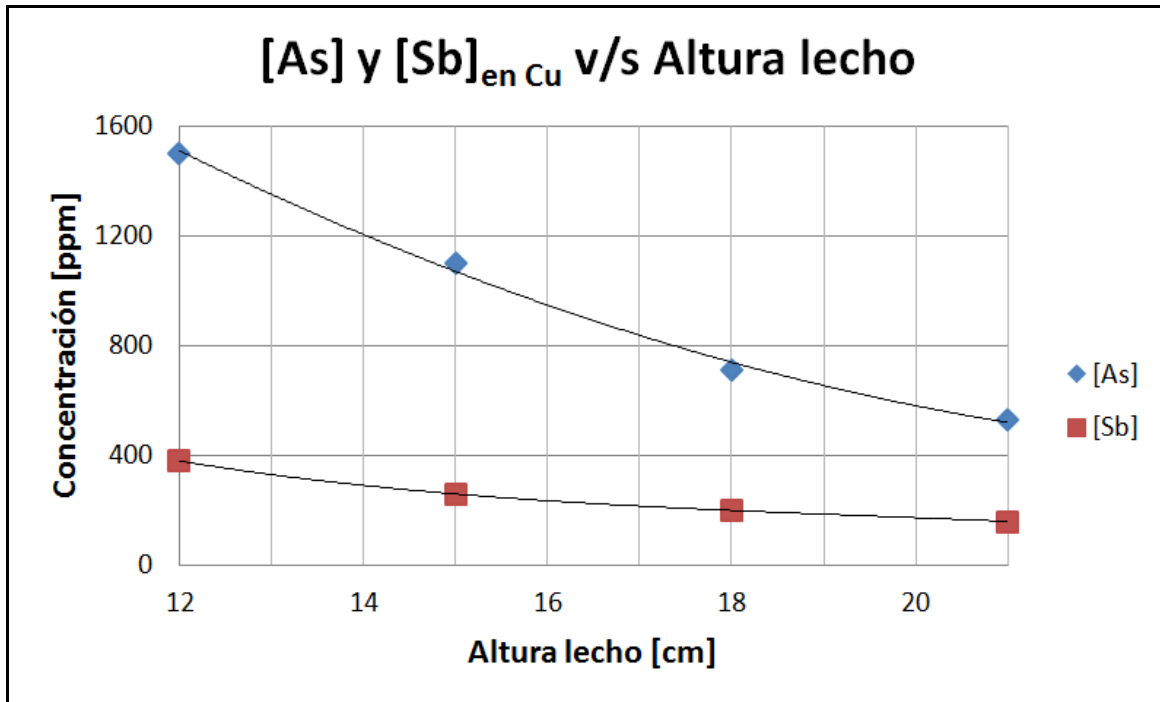


Figura 54: Contenido de arsénico y antimonio en Blíster en función de la altura de lecho.

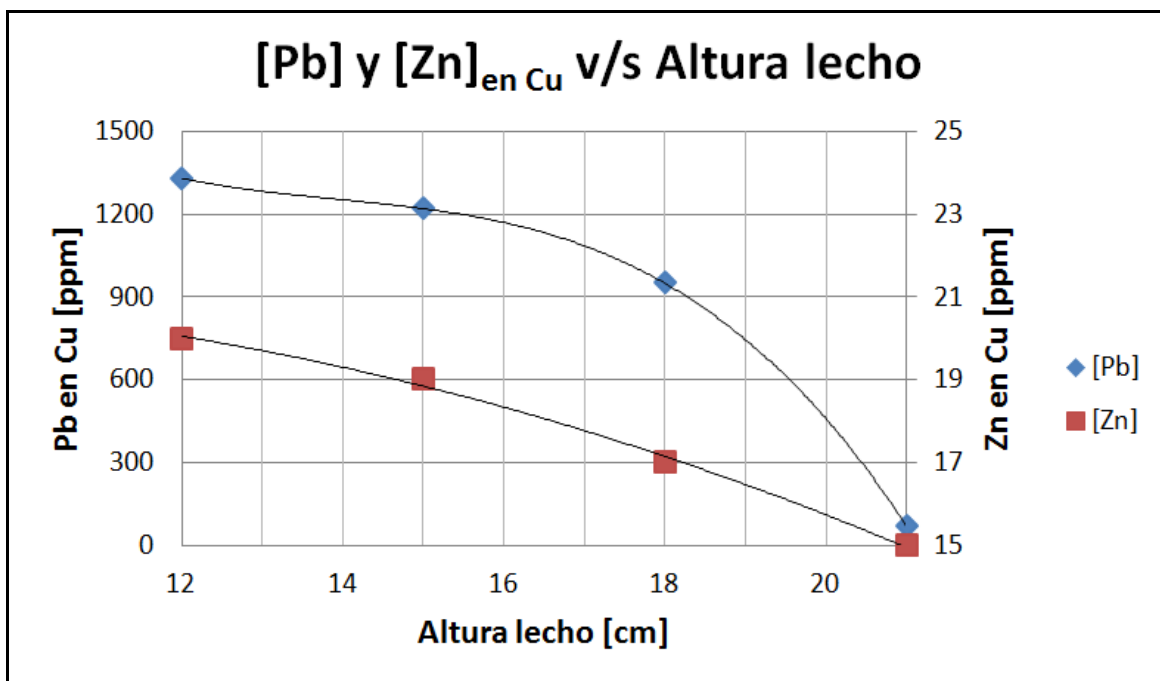


Figura 55: Contenido de plomo y zinc en Blíster en función de la altura de lecho.

Las Figuras anteriores muestran una disminución en los contenidos de las impurezas en la fase Blíster a medida que aumenta la altura de lecho. La tasa de disminución para el As y el Sb resultó ser decreciente mientras que para el Pb y el Zn fue creciente, debido probablemente a un mayor efecto volatilización de estas dos últimas. En ambos casos, existe un positivo efecto de esta variable en la oxidación, y por consiguiente escorificación y volatilización de las impurezas.

Con respecto al flujo de gas de reacción, la influencia de esta variable sobre los contenidos de arsénico y antimonio se muestran en la Figura 56.

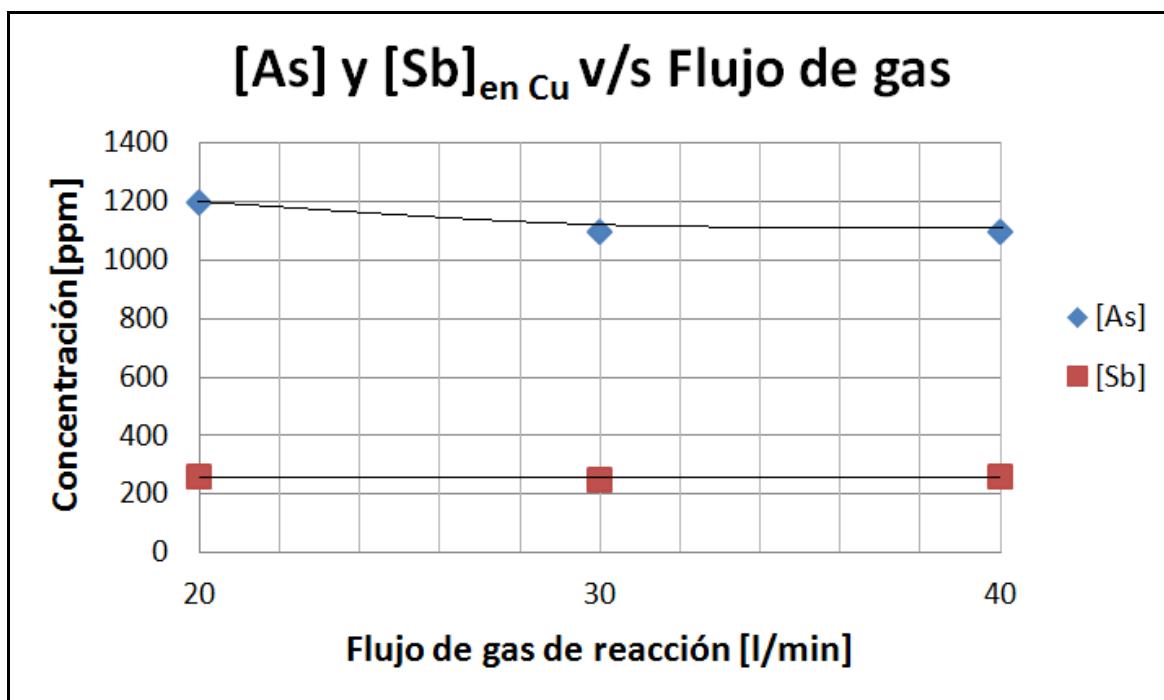


Figura 56: Contenido de arsénico y antimonio en Blíster en función del flujo de gas de reacción.

En ella no se observan grandes cambios en las concentraciones finales en la fase Blíster. Si bien existe una pequeña disminución para los contenidos de As, las concentraciones para el caso del Sb resultaron ser casi invariantes. Este comportamiento se explica por la pequeña concentración inicial de estas impurezas, que resulta en una difícil eliminación cuando estos contenidos son mínimos.

Se podría observar un cambio más notorio si la variable independiente tuviese un efecto importante en la cinética de escorificación y/o volatilización. Es por esto que se sugiere una pequeña influencia del flujo de gas de reacción en la de eliminación de estas impurezas al igual que en el caso de la desulfurización.

Los contenidos de Pb y Zn en función del flujo de gas de reacción se presentan en la Figura 57.

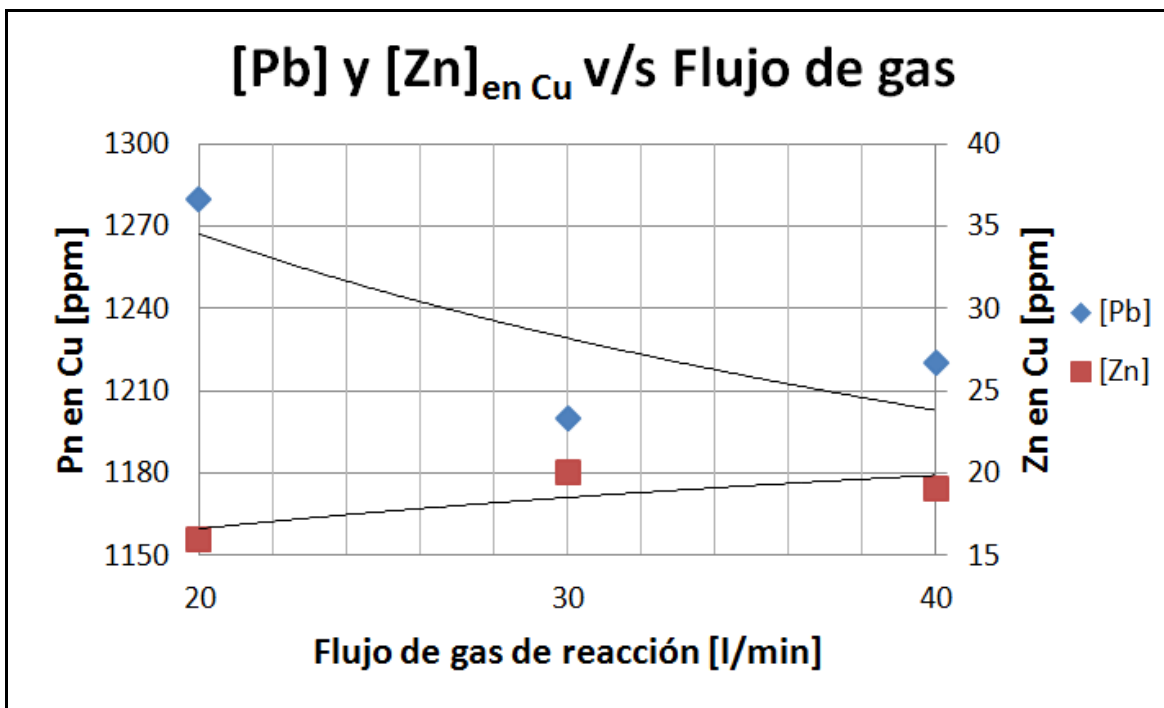


Figura 57: Contenido de plomo y zinc en Blíster en función del flujo de gas de reacción.

En términos generales, la Figura muestra una tendencia a la disminución de los contenidos de plomo a medida que aumenta el flujo de gas de reacción. Los contenidos de esta impureza en la alimentación son de un orden de magnitud mayor que para el caso del arsénico y del antimonio, por lo que resulta más fácil eliminar el Pb desde el Blíster.

El Zn sin embargo no presenta una tendencia clara debido a los bajísimos valores de los contenidos en la fase Blíster por lo que no es posible realizar un análisis más acabado para esta impureza.

El efecto del flujo del enriquecimiento de O_2 se presenta en las Figuras 58 y 59.

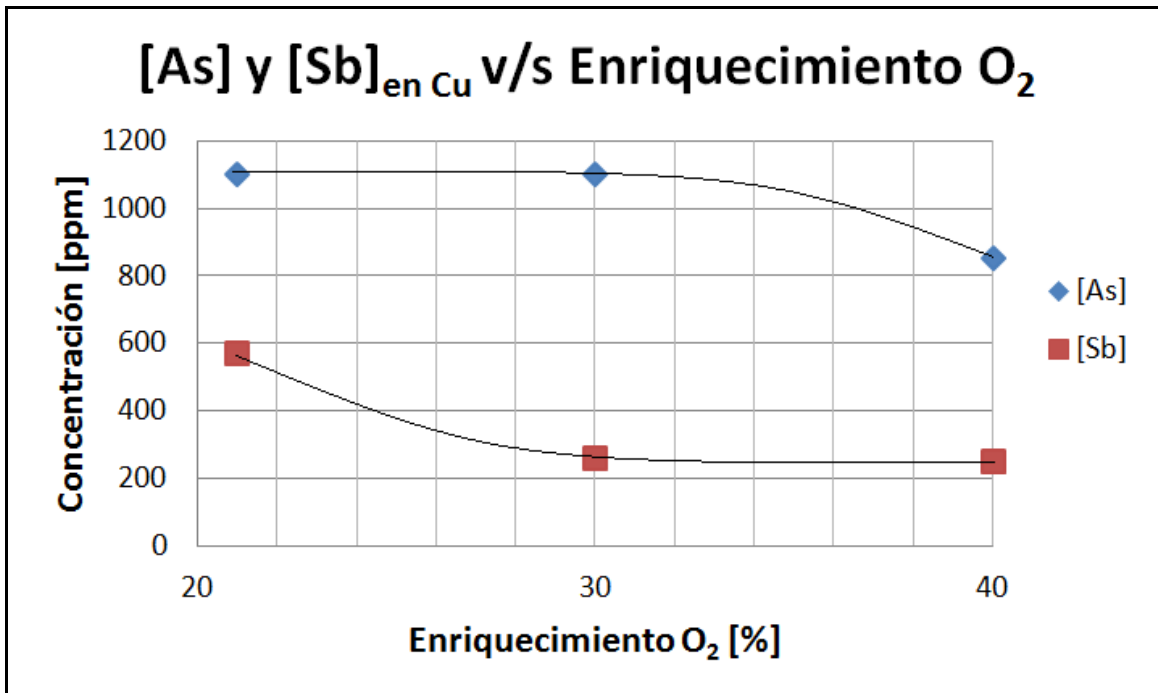


Figura 58: Contenido de arsénico y antimonio en Blíster en función del enriquecimiento de O_2 .

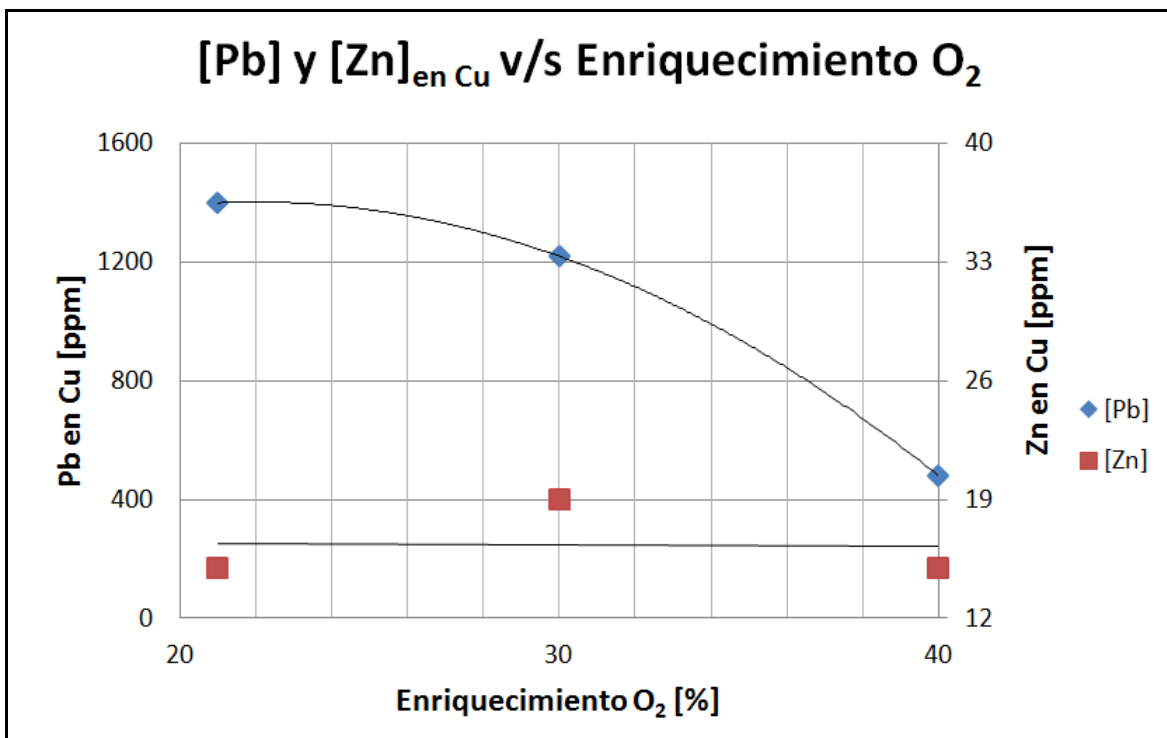


Figura 59: Contenido de plomo y zinc en Blíster en función del flujo del enriquecimiento de O_2 .

Se observan marcadas disminuciones en los contenidos de As, Sb y Pb a medida que el gas de reacción se enriquece de O_2 . Las tasas resultan ser mayores que para el análisis del flujo de gas de reacción por lo que la oxidación de estas impurezas, y su futura volatilización y escorificación, es lograda principalmente por el contenido de O_2 en el aire de suministro.

5.3 Escorificación de impurezas.

Como resultado directo de los análisis químicos se determinaron además los coeficientes de distribución entre la fase cobre y la escoria. En las pruebas 2, 3 y 4 se obtuvieron suficientes muestras de escoria para ser analizadas por elementos menores. La escoria alúmino-olivina mostró coeficientes de distribución satisfactorios para las impurezas seleccionadas en el estudio (Figura 60).

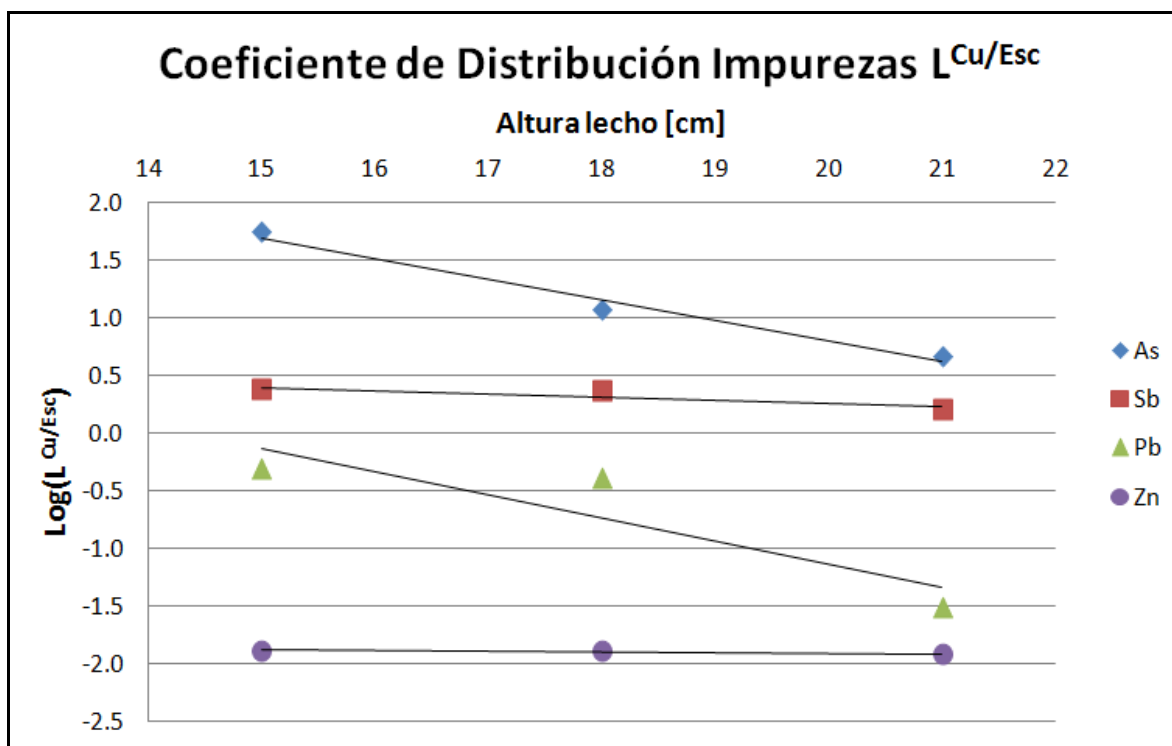


Figura 60: Coeficientes de distribución cobre/escoria para los elementos estudiados.

Los valores positivos para As y Sb son un reflejo de la afinidad termodinámica con la fase cobre, sin embargo, la altura de lecho juega un rol fundamental al favorecer la distribución a la escoria a medida que ésta aumenta debido a los mayores tiempos de residencia y, por ende, a la mayor probabilidad de contacto con el gas de reacción para la oxidación y futura escorificación de estos elementos.

La distribución de Pb y Zn resultó ser siempre favorable a la escoria por sobre el cobre (valor negativo). Para ambas impurezas se observa un efecto similar al presentado para el arsénico y el antimonio.

Los resultados concuerdan cualitativamente con los presentados por Nagamori et al.^[32] Desde un punto de vista cuantitativo, éste último reporta coeficientes mayores para As, Sb y Pb. Nagamori et al.,^[32] trabajó con un sistema de escoria sin presencia de CaO, lo que indica la fuerte dependencia del sistema de escoria con respecto a la distribución de impurezas.

CAPITULO 6

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

6.1 Cinética de oxidación de mata de cobre

Tal como se mencionó en el capítulo 1, uno de los objetivos de este trabajo corresponde a determinar la cinética de oxidación (eliminación de Fe y S) para un reactor de lecho empacado desde el punto de vista de la desulfurización mediante la elaboración de un modelo cinético que incluya las variables de diseño y los parámetros operacionales considerados en el estudio.

La definición del modelo resultante se logra mediante la cuantificación de los parámetros inherentes a cualquier estudio de velocidad de reacción, los que se presentan en los subcapítulos siguientes.

6.1.1 Tiempo de residencia

La mayoría de las aplicaciones de reactores de lecho empacado corresponden a operaciones de catálisis en donde se utiliza la totalidad del volumen del reactor con el fin de maximizar el área de contacto del fluido con un lecho de carácter reactivo. A diferencia de estos procesos, la tecnología de conversión continua en lecho empacado utiliza un lecho inerte, que no participa en las reacciones de oxidación, el cual tiene por objetivo principal generar una dispersión de la alimentación a medida que ésta desciende por el reactor y de esta forma generar múltiples flujos de mata los que a su vez generan una mayor área de reacción con el gas de reacción en contracorriente.

De esta manera, no es posible la determinación del tiempo de residencia mediante un simple cociente entre el volumen del reactor y el flujo volumétrico, ya que en este caso (y para un flujo controlado de mata) no se busca la inundación del lecho.

Si bien no se ha referido explícitamente al tiempo de residencia para esta tecnología a lo largo de este trabajo, resulta claro suponer que éste debe estar relacionado con la altura del lecho empacado y por lo tanto su determinación requiere de un análisis que considere los parámetros de diseño del reactor.

Warczok et al,^[15] plantea un modelo matemático que relaciona el tiempo de residencia medio en función del diseño del reactor de lecho empacado de acuerdo a la Ecuación 6.1.

$$t = \frac{1.5 \pi D^2 H x \alpha \rho}{d F_M} \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Donde:

| | | |
|----------------|---|---|
| t | - | Tiempo de residencia medio [s] |
| D | - | Diámetro reactor [m] |
| H | - | Altura lecho [m] |
| x | - | Espesor película de mata [m] |
| α | - | Fracción del área superficial del lecho cubierta por mata |
| ρ | - | Densidad mata [kg/m ³] |
| d | - | Diámetro del grano de empaque [m] |
| F _M | - | Flujo másico alimentación [kg/s] |

Para la escala utilizada en las pruebas experimentales, es decir, D=6.35 [cm], x=0.1 [cm], $\alpha=0.05$, d=1.1 [cm], F_M=20[g/min] y para una densidad de mata obtenida del modelo de Elliot y Mounier^[41] en función de la ley de cobre, esto es, $\rho=5.15$ [g/cm³], se obtiene una relación directa entre el tiempo de residencia medio y la altura H según la Ecuación 6.2.

$$t = 1334.4H \quad (\text{Ec. 6.2})$$

Los tiempos calculados se muestran en la Tabla 25. Estos tiempos ajustan de buena manera con los tiempos estimados a partir del trabajo de Urzúa^[42] a través del concepto de *holdup* dinámico utilizado en su investigación.

Tabla 25: Tiempo de residencia medio para las distintas alturas de lecho.

| H Lecho | Tiempo de residencia |
|---------|----------------------|
| [cm] | [s] |
| 12 | 160.1 |
| 15 | 200.2 |
| 18 | 240.2 |
| 21 | 280.3 |

La tabla anterior asigna un tiempo a cada altura de lecho en estudio, permitiendo reemplazar esta última para efectuar correctamente el análisis de la velocidad de reacción. Desde ya se presumen cinéticas extremadamente rápidas dado el pequeño intervalo de tiempo en que se obtienen los productos de conversión.

6.1.2 Velocidad de reacción

Se recurre a un análisis gráfico para determinar el orden de reacción para la desulfurización de mata de cobre. Considerando el modelo general (Ecuación 6.3):

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_s[S]^n \quad (\text{Ec. 6.3})$$

Se proponen las cinéticas para distintos órdenes de reacción graficando la integral de la concentración como variable dependiente para cada caso en función del tiempo. La curva que mejor se ajuste a una recta determina el valor del orden de reacción, en donde el valor absoluto de la pendiente corresponde a su vez a la constante k de reacción.

Para este estudio se evaluaron los órdenes más usuales para las reacciones pirometalúrgicas, esto es, orden cero, uno y dos. En la Tabla 26 se presentan las representaciones para la determinación de los distintos órdenes.

Tabla 26: Representaciones de los órdenes de reacción.

| Orden | Ecuación | Representación |
|-------|-------------------------------|--|
| 0 | $\frac{d[S]}{dt} = -k_s$ | $[S] - [S]_0 \quad \text{v/s} \quad t$ |
| 1 | $\frac{d[S]}{dt} = -k_s[S]$ | $\ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right) \quad \text{v/s} \quad t$ |
| 2 | $\frac{d[S]}{dt} = -k_s[S]^2$ | $\frac{1}{[S]_0} - \frac{1}{[S]} \quad \text{v/s} \quad t$ |

Las correlaciones obtenidas de manera gráfica se presentan de la Figura 61 a la 63 para el caso particular de las pruebas realizadas con aire atmosférico (21% O₂).

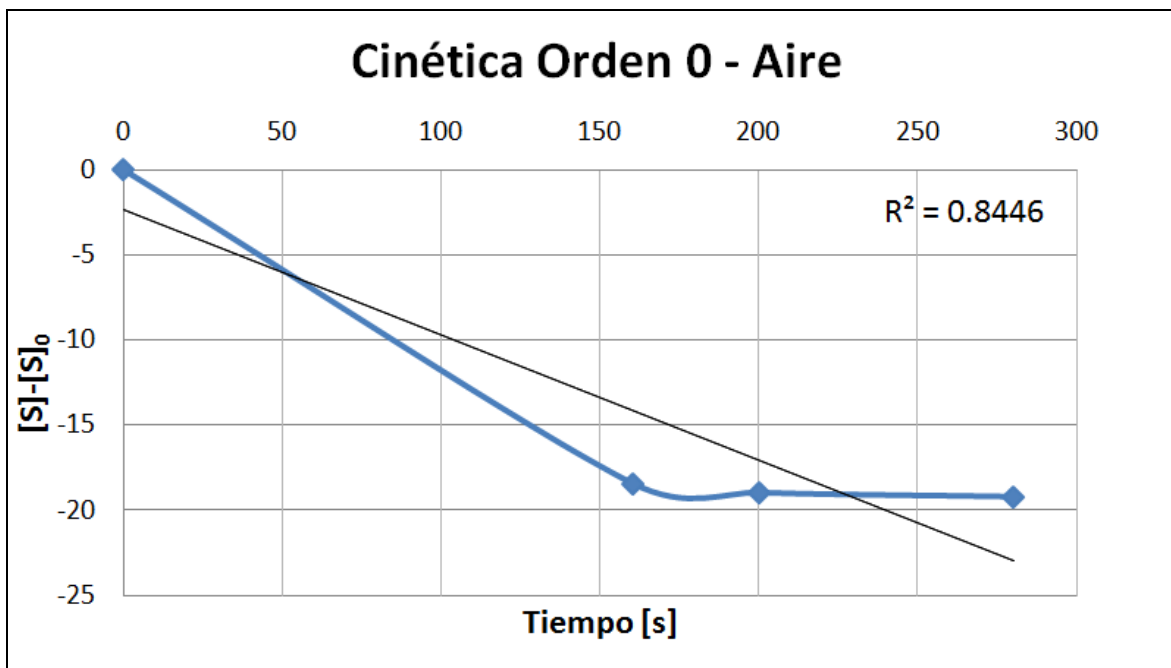


Figura 61: Regresión de orden cero para pruebas realizadas con aire atmosférico.

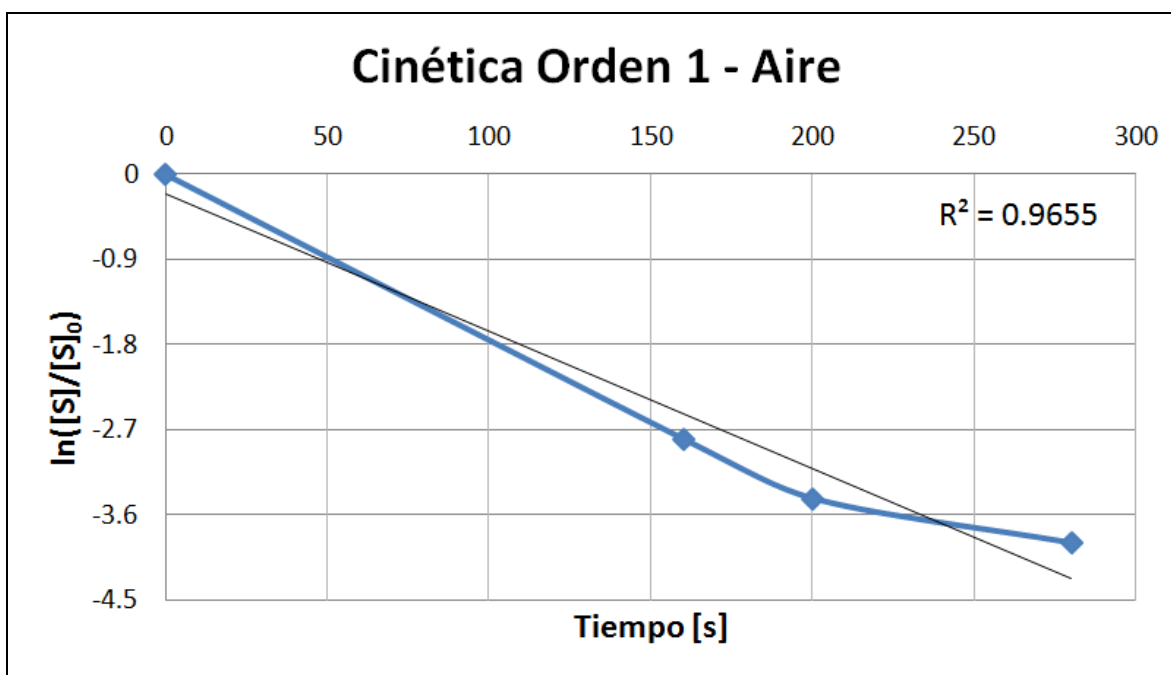


Figura 62: Regresión de primer orden para pruebas realizadas con aire atmosférico.

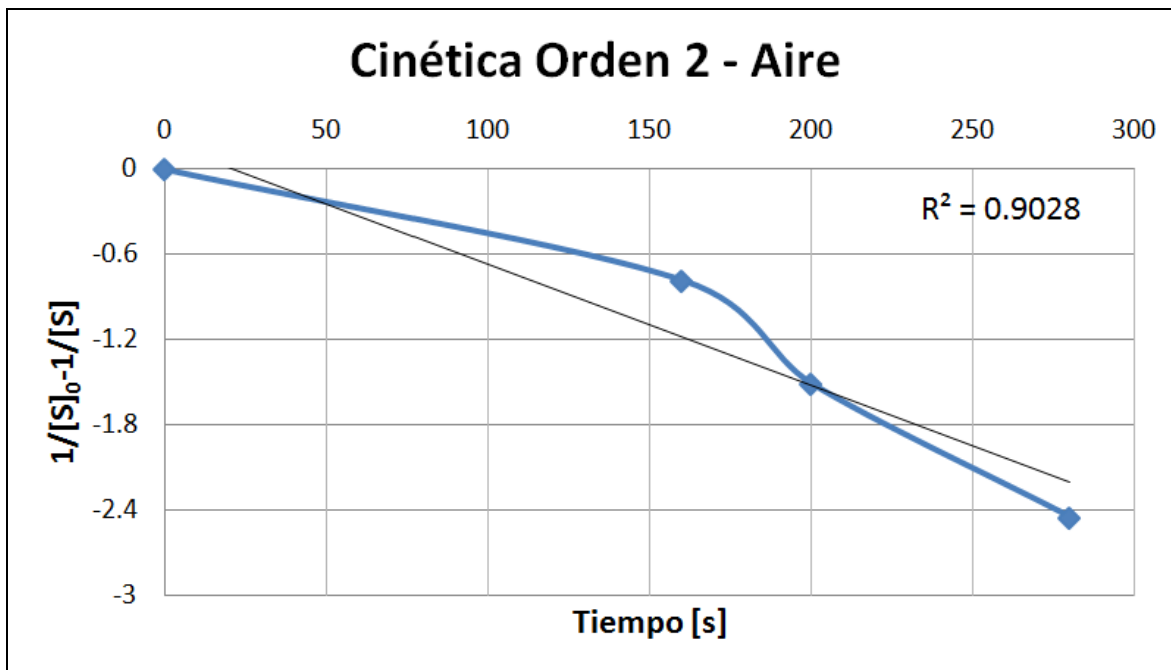


Figura 63: Regresión de segundo orden para pruebas realizadas con aire atmosférico.

Las Figuras muestran que para los contenidos de azufre en las fases condensadas, determinados mediante análisis químico, el modelo que mejor ajusta a una recta corresponde al asociado a una cinética de orden 1, lo que concuerda con el supuesto del capítulo anterior. Para otras condiciones de operación, que no fueron expuestas en las figuras anteriores, también se observan correlaciones favorables a una cinética de orden 1.

Es así como el modelo obedece entonces a una cinética de primer orden, siendo esta de la forma presentada en la Ecuación 6.4:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_s[S] \quad (\text{Ec. 6.4})$$

O bien integrando según la Ecuación 6.5,

$$\ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right) = -k_s t \quad (\text{Ec. 6.5})$$

Para una cinética de primer orden, el contenido de azufre en función del tiempo decrece entonces de manera exponencial de acuerdo la Ecuación 6.6:

$$[S] = [S]_0 e^{(-k_S t)} \quad (\text{Ec. 6.6})$$

Donde,

| | | |
|------------------|---|--|
| [S] | - | Contenido de azufre en el tiempo [% en peso] |
| [S] ₀ | - | Contenido inicial de azufre [% en peso] |
| k _S | - | Constante de reacción para la oxidación de mata [s ⁻¹] |
| t | - | Tiempo [s] |

Cabe notar que la variable tiempo corresponde a aquel de residencia y que tiene relación con una altura específica de lecho de acuerdo a la Ecuación 6.1. Esta expresión se reemplazará más adelante en la presentación formal del modelo cinético de desulfurización para el lecho empacado.

6.1.2.1 Dependencia de k_S con las variables experimentales

La magnitud de la constante cinética debe ser formulada en función de las variables experimentales consideradas en el presente trabajo. Esto significa estudiar su dependencia respecto al enriquecimiento de O₂ y al flujo de gas de reacción.

Considerando el caso base experimental, se muestran en las Figuras 64 a 66 la regresión del modelo cinético de primer orden en función del enriquecimiento de O₂, donde la pendiente de la recta corresponde a la constante cinética en cada caso.

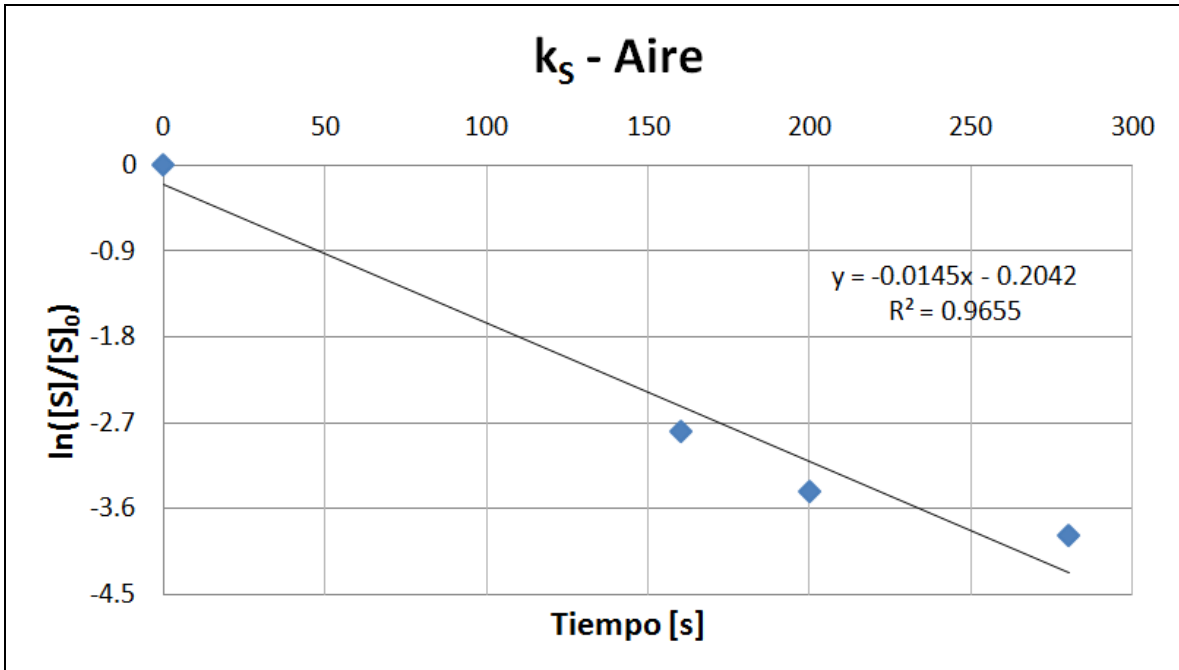


Figura 64: Constante cinética para las pruebas realizadas con aire experimental.

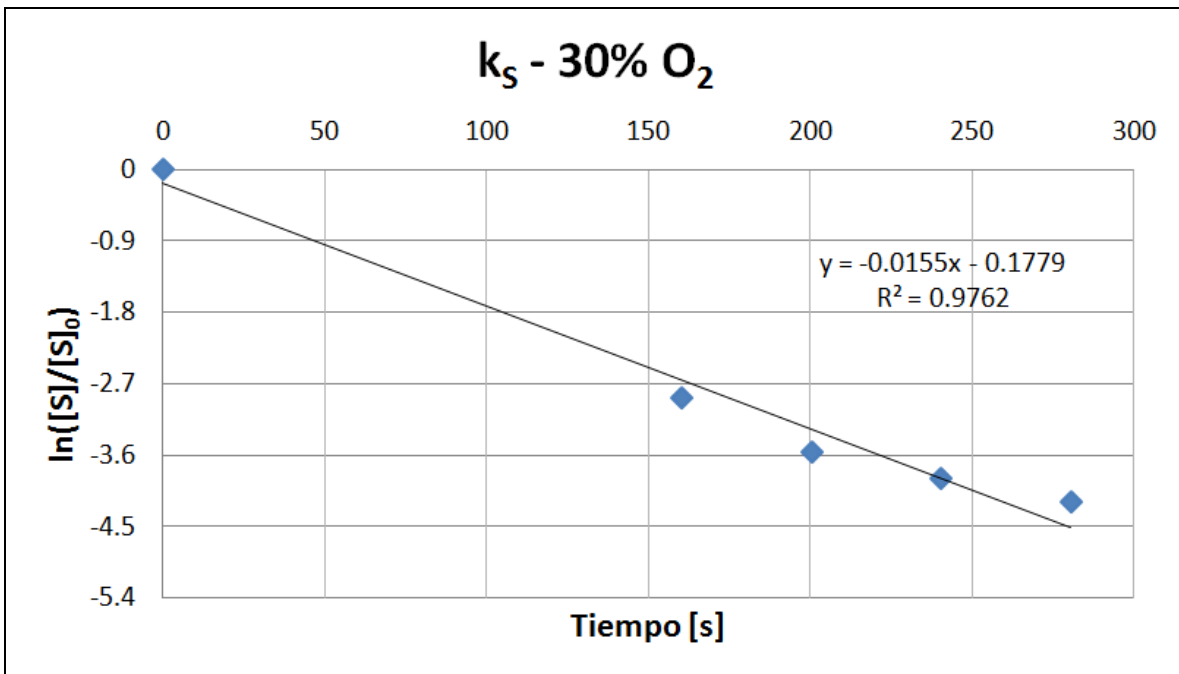


Figura 65: Constante cinética para un enriquecimiento de O_2 del 30%.

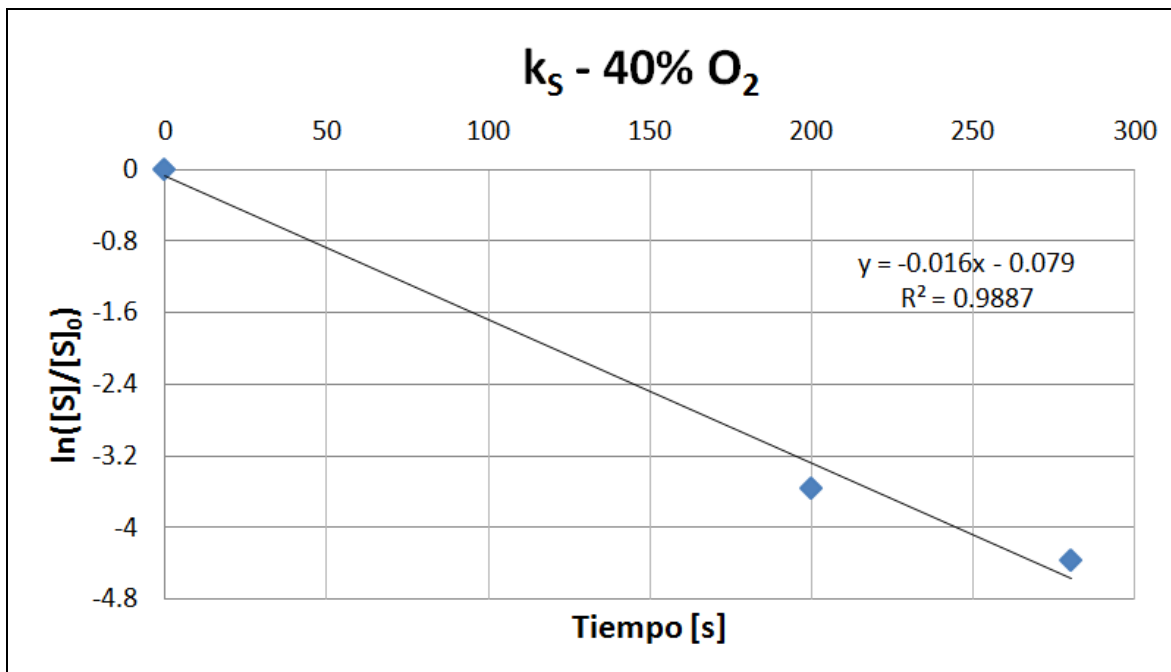


Figura 66: Constante cinética para un enriquecimiento de O_2 del 40%.

En primer lugar se debe señalar que, pese a la falta de algunos puntos experimentales, las regresiones anteriores poseen buena correlación y permiten generar un modelo confiable de k_s en función del contenido de O_2 en la alimentación.

Además, las rectas obtenidas en las Figuras anteriores, debiesen idealmente intersectar el origen. Esto no sucedió y es atribuible a los errores analíticos que determinan los contenidos de azufre disuelto en el Blíster. Aun así, los coeficientes de posición para cada caso se encuentran cerca del origen permitiendo trabajar de manera confiable con las constantes cinéticas obtenidas.

La Tabla 27 resume los valores de las constantes de reacción k_s obtenidas para cada enriquecimiento de oxígeno.

Tabla 27: k_s en función del enriquecimiento de O_2 .

| $Q_g = 40$ [l/min] | |
|---|-------------------------|
| Enriquecimiento O_2 | k_s |
| [%] | [s ⁻¹] |
| 21 | 0.0145 |
| 30 | 0.0155 |
| 40 | 0.0160 |

A partir de los valores cinéticos obtenidos y conociendo el volumen de mata utilizada en cada prueba, así como el área de reacción dinámica para la tecnología de lecho empacado propuesta por Warczok et al.,^[43] es posible calcular la tasa de reacción específica a partir de la Ecuación 6.7:

$$k_S^0 = k_S \frac{V_{\text{mata}}}{A_{\text{rxn}}} = \frac{\pi D^2 H \varepsilon / 12}{1.5 \pi D^2 H \alpha / d} = 6.11 \cdot 10^{-3} k_S \quad (\text{Ec. 6.7})$$

Donde,

- k_S^0 - Constante normalizada [m/s]
- k_S - Constante de reacción [s^{-1}]
- V_{mata} - Volumen mata [m^3]
- A_{rxn} - Área superficial dinámica [m^2]
- d - Diámetro grano [m]
- ε - Porosidad lecho (experimental)
- α - Fracción del área superficial del lecho cubierta por mata

Los nuevos valores de la constante normalizada se presentan en la Tabla 28:

Tabla 28: k_S^0 en función del enriquecimiento de O_2 .

| $Q_g = 40$ [l/min] | |
|-----------------------|----------------------|
| Enriquecimiento O_2 | k_S^0 |
| [%] | [m/s] |
| 21 | 8.9×10^{-5} |
| 30 | 9.5×10^{-5} |
| 40 | 9.8×10^{-5} |

Gráficamente, se observa en la Figura 67 la dependencia entre la constante normalizada y el contenido de oxígeno en la alimentación.

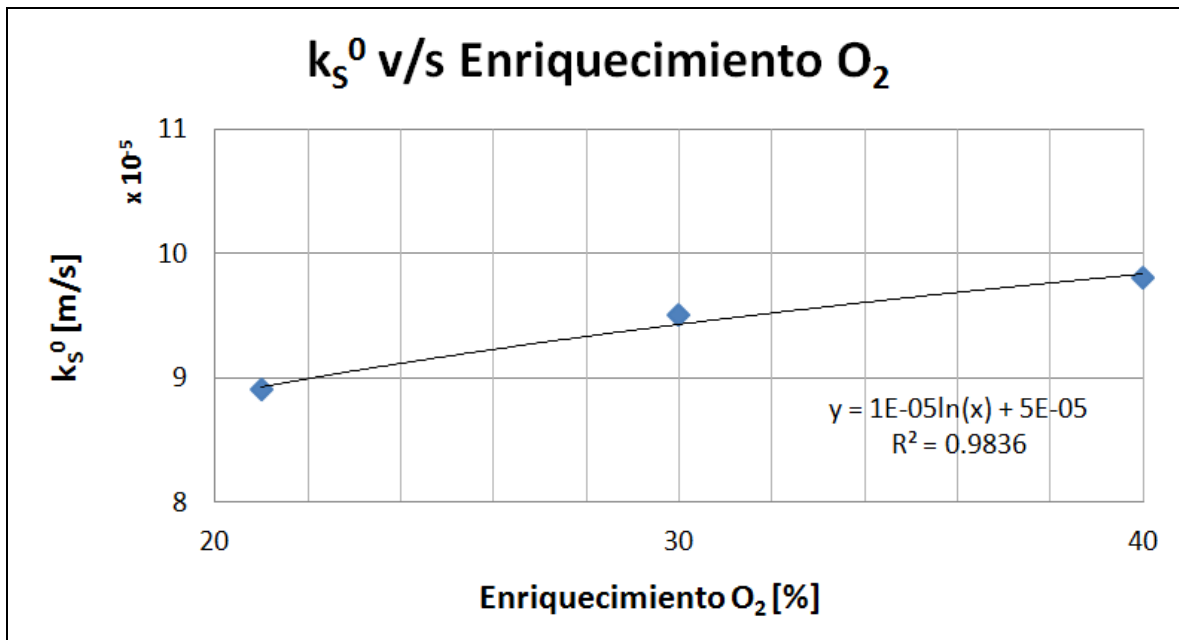


Figura 67: k_s^0 en función del enriquecimiento de O₂.

Para el rango de enriquecimiento estudiado, se observa que la constante de reacción aumenta de manera logarítmica con el incremento del enriquecimiento de oxígeno, indicando un control de transferencia de masa en el proceso controlado por la difusión de O₂ en la fase alimentada. El resultado de lo anterior permite la obtención de un modelo que relaciona k_s^0 con el enriquecimiento de oxígeno (Ecuación 6.8):

$$k_s^0 = 10^{-5} \ln(\%O_2) + 5 \cdot 10^{-5} \text{ [m/s]} \quad (\text{Ec. 6.8})$$

Un tratamiento análogo recibe el estudio de la relación entre k_s y el flujo de gas. A modo de resumen, se presentan en la Tabla 29 los valores obtenidos para la constante cinética de desulfurización y su normalización.

Tabla 29: k_s en función del flujo de gas de reacción.

| 30% O ₂ | | |
|-----------------------|--------------------|----------------------|
| Flujo gas de reacción | k_s | k_s^0 |
| [l/min] | [s ⁻¹] | [m/s] |
| 20 | 0.0155 | 9.5x10 ⁻⁵ |
| 30 | 0.0154 | 9.4x10 ⁻⁵ |
| 40 | 0.0155 | 9.5x10 ⁻⁵ |

Se observa que no existe dependencia clara entre la velocidad de reacción y el flujo de gas de reacción. Esto queda explícito en el gráfico de la Figura 68, donde la recta es casi horizontal.

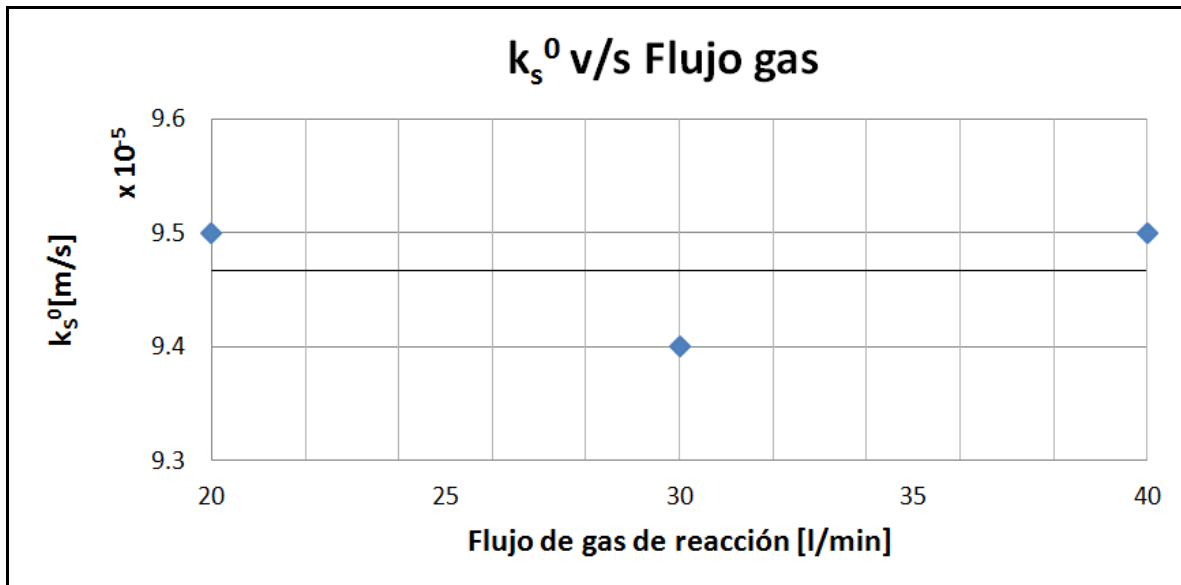


Figura 68: k_s^0 en función del flujo de gas de reacción.

La Tabla 30 muestra además el exceso de oxígeno en función del flujo de gas de reacción y del contenido de O_2 en éste para un requerimiento teórico de 3.25 [l/min] de O_2 concordante a una alimentación de metal blanco de 20 [g/min].

Tabla 30: Exceso de oxígeno respecto a la cantidad estequiométrica.

| O ₂ estequiométrico: 3.25 [l/min] | | |
|--|------------------------------------|---------------------------|
| Flujo gas de reacción [l/min] | Enriquecimiento O ₂ [%] | Exceso O ₂ [%] |
| 20 | 21 | 29.2 |
| | 30 | 84.6 |
| | 40 | 146.2 |
| 30 | 21 | 93.8 |
| | 30 | 176.9 |
| | 40 | 269.2 |
| 40 | 21 | 158.5 |
| | 30 | 269.2 |
| | 40 | 392.3 |

Si bien existen excesos importantes de O_2 en el desarrollo experimental, la independencia del flujo de gas de reacción con la constante cinética para la tecnología de lecho empacado puede entenderse por el hecho de que la alimentación, al no inundar el reactor, genera zonas sin presencia de mata en donde el gas de reacción prefiere estos espacios durante su camino ascendente y evitando así su contacto con la mata de cobre.

Ya en el capítulo 3 se señaló que no existían resultados concluyentes respecto a la influencia del flujo de gas de reacción sobre la cinética. Por una parte, Jalkanen^[18] sí demostró una relación entre ambas mientras que Ajersch y Toguri^[17] no encontraron relación alguna al no tener buenas correlaciones en sus experimentos. Lo anterior supone que el diseño experimental juega un rol importante en la influencia del flujo de suministro sobre la cinética.

En vista de lo anterior, se determina que la tasa de oxidación depende únicamente de la concentración de oxígeno en el gas de reacción. De esta manera, la Ecuación 6.8 se considera válida para cualquier valor de la velocidad del gas de alimentación.

6.1.3 Modelo cinético de lecho empacado

Tomando en consideración entonces las expresiones del tiempo de residencia (Ec. 6.1) y de la constante de reacción normalizada (Ec. 6.7) y reemplazándolas en el modelo general de desulfurización para una reacción de primer orden (Ec. 6.6), se establece el modelo cinético de desulfurización de mata de cobre en un reactor de lecho empacado dado por la Ecuación 6.9:

$$[S] = [S]_0 e^{(-2.18H \ln(\%O_2) - 10.9H)} \quad (\text{Ec. 6.9})$$

Dicho modelo contiene las variables más importantes del diseño de este reactor y además incluye el enriquecimiento de O_2 , dentro del rango estudiado, en el gas de alimentación como variable operacional más importante del proceso.

La representatividad de este modelo puede ser observada en la Figura 69. En ella se correlacionan los contenidos de azufre, en los Blíster de las distintas pruebas, obtenidos mediante análisis químico y los contenidos predichos por el modelo.

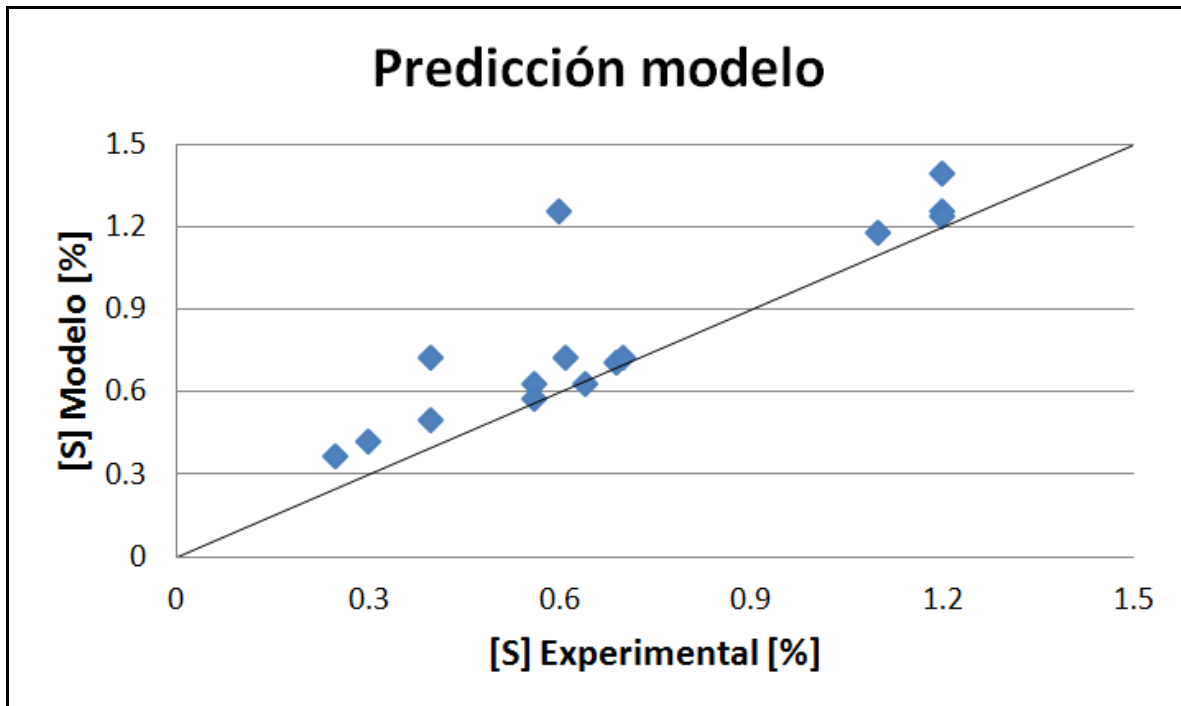


Figura 69: Predicción del modelo versus resultados experimentales.

6.1.4 Control cinético

En Pirometalurgia, por lo general, se indica que las etapas de difusión de reactantes son las más lentas dentro de los procesos asociados a reacciones químicas. Esto básicamente se debe a la rápida condición de equilibrio que se logra en la interfase de reacción cuando se trabaja a altas temperaturas.

Durante la desulfurización de una mata de cobre, el oxígeno corresponde al reactante clave para lograr la oxidación del azufre a anhídrido sulfuroso. Es por esto que tanto el flujo de gas de reacción, como el contenido de oxígeno en él, deben ser considerados al momento de determinar un posible control por transferencia de masa.

Para determinar el control cinético en el presente estudio, se calculó, para cada prueba experimental, el flujo de SO_2 que se libera producto de las reacciones de oxidación. Al no tener suficiente cantidad de escoria en la mayoría de las pruebas, y considerando los pequeños contenidos de azufre en dicha fase, se determinó el flujo de SO_2 en función de los análisis de azufre para la alimentación y cobre Blíster.

En la Figura 70 se observa el efecto del flujo de gas de reacción sobre el flujo de SO_2 , bajo las condiciones experimentales de 30% de enriquecimiento de O_2 y 15 cm de altura de lecho (caso base).

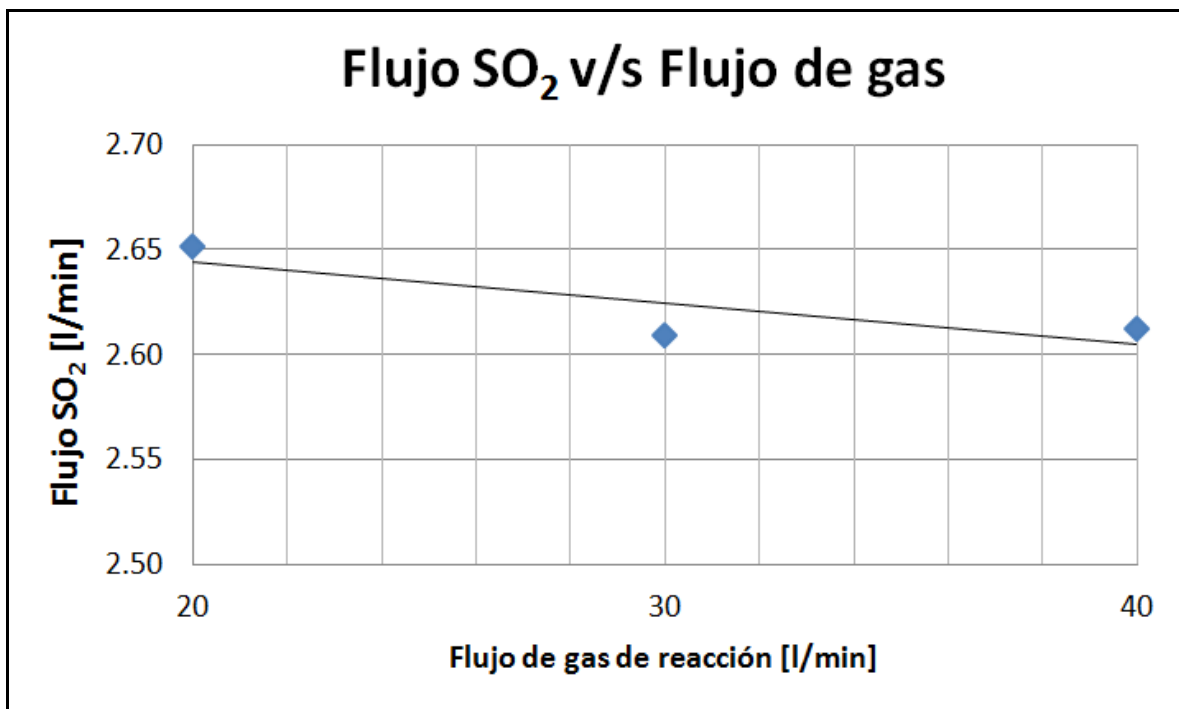


Figura 70: Efecto del flujo de gas de reacción sobre el flujo de SO_2 de salida.

De acuerdo a la Figura 70, se observa que no existe una clara dependencia entre el flujo de gas de reacción y el flujo de SO_2 de salida. Si bien el resultado anterior es consecuente al hecho de que no existe incidencia sobre esta variable en la cinética de reacción, ciertamente escapa de la lógica la pequeña tendencia a la disminución en el flujo de SO_2 que es posible observar del gráfico.

En la Figura 71 se muestra el efecto del enriquecimiento de oxígeno por sobre el flujo de SO_2 .

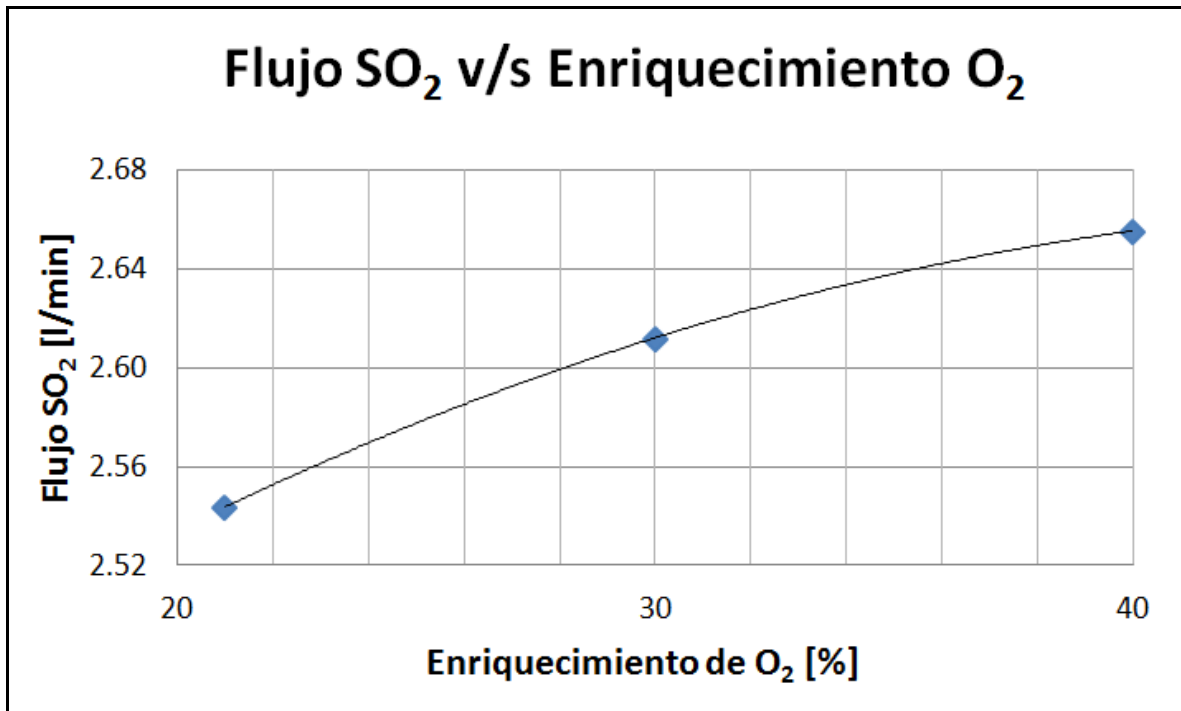


Figura 71: Efecto del enriquecimiento de O_2 sobre el flujo de SO_2 de salida.

Claramente existe una fuerte dependencia de esta variable. El flujo de SO_2 generado aumenta con incremento del enriquecimiento de oxígeno en el gas de reacción producto de la mayor difusión de O_2 en la fase mata, permitiendo elevar la tasa de oxidación de ésta.

Existe una tendencia no lineal. Si pudiésemos extrapolar para contenidos mayores de O_2 , se presumiría una oxidación constante producto de la formación de un *plateau* para algún enriquecimiento mayor al 40%. Ajersch y Toguri^[17] obtienen un resultado similar presentado en el capítulo 3.

Pese a que la explicación otorgada por estos autores es de carácter operacional, existe un argumento que explica la presencia de una concentración de oxígeno crítica en el flujo de SO_2 y que está dada por el cambio de reactivo limitante en la oxidación de la mata. Para altos contenidos de O_2 existe un exceso de este reactivo que no es necesaria para la oxidación del Cu_2S y del FeS puesto que éstos fueron oxidados en su totalidad, mientras que para enriquecimientos menores de O_2 aún existen sulfuros disponibles para la reacción.

La determinación del control cinético requiere analizar el efecto de la temperatura sobre la tasa de oxidación. Para efectos del diseño experimental, no fue posible incluir este parámetro como variable principalmente debido a problemas de enfriamiento en la zona de transferencia de material fundido desde el horno de fusión al horno de conversión para temperaturas menores a 1250°C, así como también a la lenta respuesta de los calefactores para cambios bruscos producto de la naturaleza exotérmica de las reacciones de conversión.

Los estudios revisados en el capítulo 3, reportan que efectivamente sí existen etapas en donde hay un control por reacción química (efecto temperatura), sin embargo, estos escenarios son válidos para condiciones relativamente bajas de temperatura, en donde comienzan a participar las fases sólidas de los sistemas termodinámicos estudiados.

Para un proceso de conversión a Blister, en donde las temperaturas oscilan entre 1200 y 1300°C, el efecto de esta variable es a simple vista nulo. Expuesto lo anterior y observando el comportamiento de la Figura 71, se determina de manera confiable que las reacciones de oxidación de azufre para un reactor de lecho empacado están controladas por difusión del O₂ en la fase mata.

6.1.5 Comparación de las velocidades de reacción

En función del flujo de SO₂ generado, se calculó la tasa molar de remoción de azufre para las distintas pruebas experimentales la cual se normalizó a partir de la masa inicial de metal blanco alimentado.

La Tabla 31 presenta los valores calculados de la tasa de remoción de azufre para las cuatro primeras pruebas experimentales, los que permiten ser comparados con aquellos presentados en la Tabla 9 (capítulo 3) para los distintos trabajos de cinética de oxidación de mata de cobre considerados en este estudio.

Tabla 31: Tasa normalizada de remoción de azufre.

| Altura de lecho [cm] | Tasa de remoción de azufre normalizada [10³ molS/g/min] |
|---------------------------------|---|
| 12 | 5.67 |
| 15 | 5.71 |
| 18 | 5.79 |
| 21 | 7.56 |

El valor calculado para la altura correspondiente a 12 [cm] resultó ser el menor valor obtenido para el total de las pruebas experimentales. Considerando dicho valor para realizar el estudio comparativo, se presentan en la Tabla 32 las tasas máximas de remoción de azufre obtenidas por los autores señalados en el capítulo 3 y la razón entre la tasa mínima obtenida en este trabajo y las correspondientes tasas máximas.

Tabla 32: Comparación entre tasas de remoción.

| Autor | Tasa máxima [molS/g/min] | Razón |
|--|-------------------------------------|--------------|
| Ajersch – Toguri^[17] | 2.7x10 ⁻⁴ | 21.0 |
| Jalkanen^[18] | 1.48x10 ⁻³ | 3.83 |
| Alyaser – Brimacombe^[20] | 3.1x10 ⁻⁴ | 18.3 |

Se observa que aun para el peor caso, la tasa de remoción de azufre, la cual es directamente dependiente con la cinética de desulfurización, resulta ser superior en casi 4 veces al mayor valor obtenido por los autores.

Lo anterior evidencia las grandes tasas de reacción que otorga la tecnología de lecho empacado y que incluso pueden ser comparadas al mismo nivel con el proceso tradicional de conversión (Roselló et al.^[44]).

6.2 Distribución de Impurezas

Un segundo objetivo de este trabajo consistió en determinar la distribución de las impurezas de As, Sb, Pb y Zn en las tres fases generadas de, Blíster, escoria y gas, del proceso de conversión continua en lecho empacado.

El estudio de la distribución de impurezas se considera sólo desde un punto de vista termodinámico en donde los coeficientes de actividad de estos elementos menores definen casi en su totalidad el comportamiento y su distribución en las fases condensadas y gaseosa, a diferencia de los coeficientes de distribución los cuales corresponden a un resultado y no se consideran como punto de partida.

El estudio de distribución consideró el cálculo de la eliminación de cada impureza para cada prueba experimental ejecutada en el laboratorio.

La eliminación de una impureza X en el proceso se define en la Ecuación 6.10 como:

$$\text{Eliminación X} = \left(1 - \frac{m_x \text{ en Blíster}}{m_x \text{ en Metal Blanco}} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. 6.10})$$

Donde m_x corresponde a la masa de la impureza en la fase correspondiente.

En otras palabras, la eliminación de impurezas se entenderá como el porcentaje que se distribuye conjuntamente tanto en la fase escoria como en la fase gaseosa para una alimentación que contiene el 100% de ésta. Lo anterior se estableció debido a las ínfimas cantidades de escoria que se obtuvo en diversas pruebas y que no fueron suficientes para realizar el estudio de distribución de cada fase por separado.

La Tabla 33 resume la eliminación calculada de impurezas de As, Sb, Pb y Zn. Cabe señalar que la diferencia con respecto al 100% corresponde a la distribución de la impureza en el cobre Blíster.

Tabla 33: Distribución conjunta de impurezas en las fases escoria y gas.

| Prueba N° | Eliminación | Eliminación | Eliminación | Eliminación |
|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | As | Sb | Pb | Zn |
| | % en peso | | | |
| 1 | 1.8 | 4.0 | 56.0 | 99.5 |
| 2 | 4.2 | 7.6 | 61.2 | 98.7 |
| 3 | 5.4 | 12.1 | 94.4 | 98.9 |
| 4 | 9.7 | 20.5 | 99.3 | 98.7 |
| 5 | 2.2 | 2.9 | 77.5 | 99.8 |
| 6 | 4.0 | 6.3 | 62.4 | 98.7 |
| 7 | 1.5 | 1.3 | 56.0 | 99.0 |
| 8 | 10.0 | 10.5 | 63.7 | 97.5 |
| 9 | 1.4 | 2.0 | 56.4 | 98.9 |
| 10 | 9.8 | 11.8 | 90.8 | 99.0 |
| 11 | 11.2 | 15.3 | 95.4 | 99.2 |
| 12 | 9.7 | 10.6 | 80.8 | 98.6 |
| 13 | 8.5 | 9.3 | 85.0 | 99.2 |
| 14 | 5.1 | 8.6 | 85.4 | 99.4 |
| 15 | 4.7 | 8.0 | 78.7 | 99.6 |

Para las pruebas 2, 3 y 4 se obtuvieron muestras de escoria que fueron enviadas a análisis y que permitieron determinar la distribución fraccional de impurezas entre las tres fases por separado.

De la Tabla 33 se observa que, pese a que las pruebas fueron realizadas bajo distintas condiciones operacionales, la eliminación de arsénico registró, en términos generales, menores valores seguida por el antimonio, luego el plomo y finalmente el zinc.

6.2.1 Distribución de arsénico y antimonio

Los elementos del grupo VA especialmente arsénico y antimonio poseen comportamientos bastante similares, por su naturaleza de metaloides, en los procesos pirometalúrgicos del cobre. Ambos poseen gran afinidad con las fases ricas en cobre debido al bajo valor de sus coeficientes de actividad en dilución infinita. Por esta razón, se exponen conjuntamente los resultados para ambos elementos.

Los resultados que se presentan corresponden al caso base definido en la Tabla 18 en el capítulo 4.

6.2.1.1 Eliminación en función de la altura de lecho

De la información proporcionada en la Tabla 33, se grafican en la Figura 72 la eliminación, entre la fase escoria y gas, de arsénico y antimonio en función de la altura de lecho.

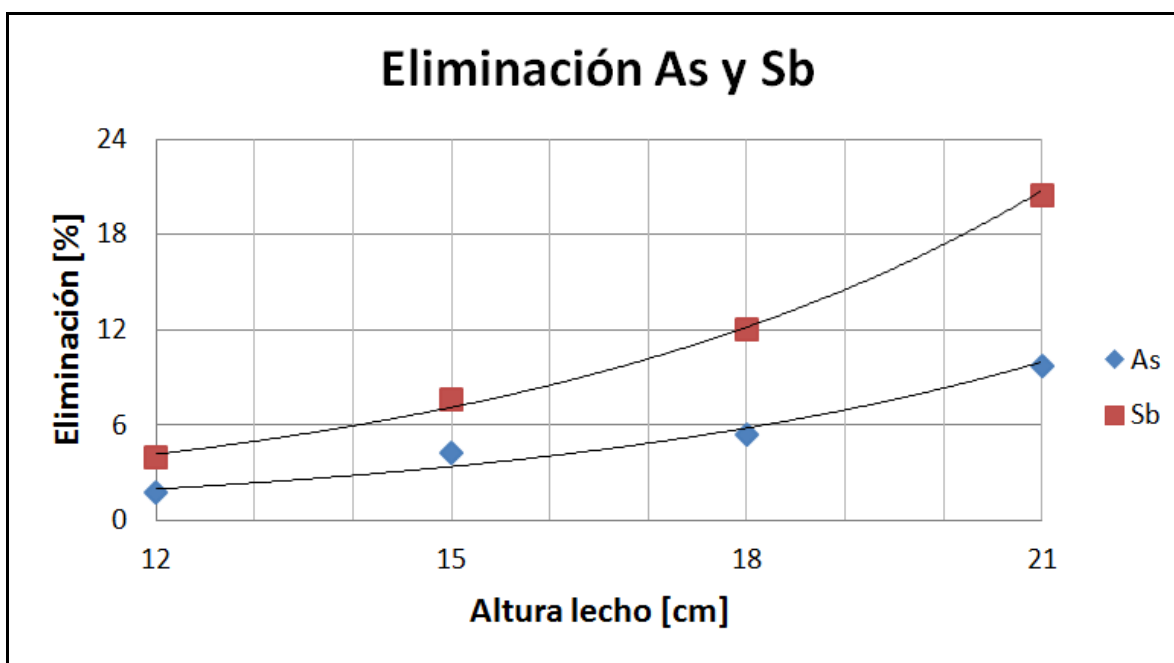


Figura 72: Eliminación de As y Sb en función de la altura de lecho.

En la Figura 72 se observa una mayor eliminación de Sb que de As para todas las alturas de lecho, llegando a ser aproximadamente el doble en magnitud.

Del gráfico de la Figura 34, en el capítulo 3, se observa que para todo rango de ley de cobre, el coeficiente de actividad en dilución infinita γ^0 del arsénico es siempre menor que el respectivo coeficiente para el antimonio. Esto quiere decir que la afinidad de este primer elemento en el cobre es mayor que la del antimonio, por lo que desde un punto de vista termodinámico siempre va a resultar más difícil eliminar arsénico.

El crecimiento sostenido de ambas curvas confirma también lo observado en la Figura 54 en donde los contenidos de ambas impurezas, en la fase Blíster, disminuyen en función de la altura de lecho.

El aumento de la eliminación de estas impurezas con el incremento de la altura de lecho, se atribuye a un mayor tiempo de residencia de las fases condensadas en el proceso, lo que permite además mayor contacto entre las impurezas y el oxígeno contenido en el gas de reacción.

6.2.1.2 Eliminación en función del enriquecimiento de O_2 .

La Figura 73 muestra, la dependencia de la eliminación de impurezas de As y Sb, respecto al enriquecimiento de oxígeno en el gas de reacción:

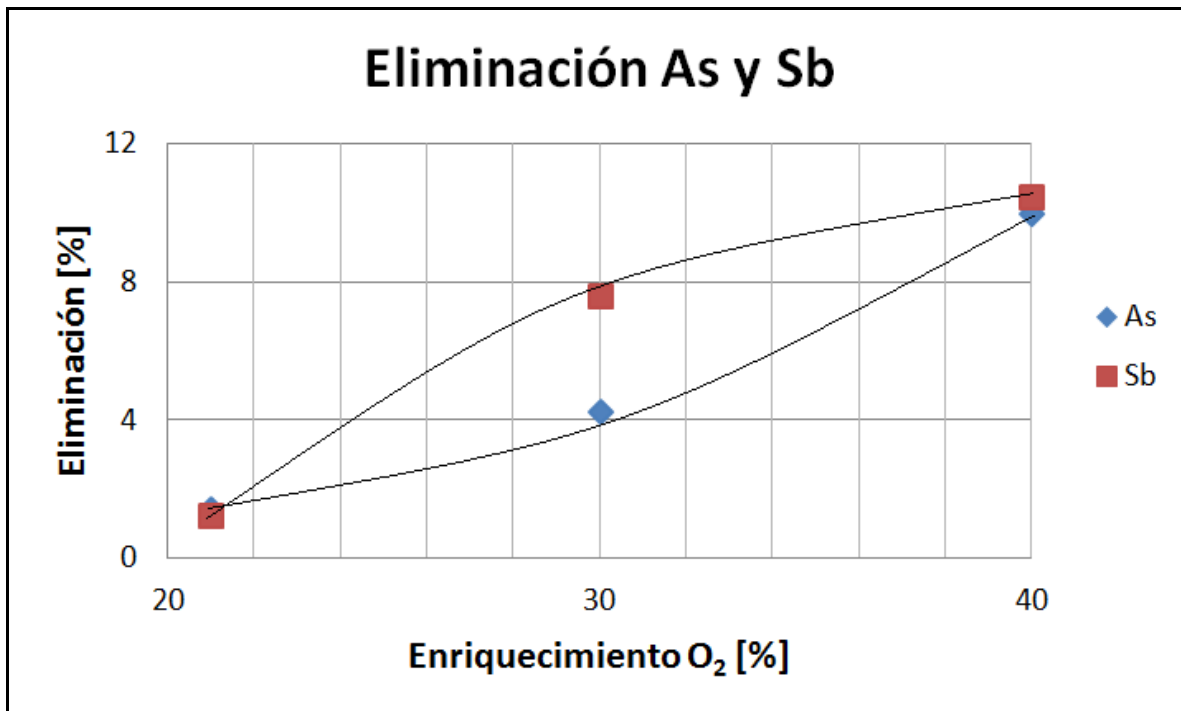


Figura 73: Eliminación de As y Sb en función del enriquecimiento de O_2 .

Se observa una eliminación mayor de Sb que de As para el rango estudiado. Sin embargo, no existe una tendencia contundente para ambos comportamientos dado que los crecimientos de ambas curvas son diferentes. De todos modos, se corrobora lo señalado por Itagaki y Yazawa^[26] quienes afirman que para el antimonio, la eliminación de este metal aumenta con el contenido de O_2 .

6.2.1.3 Eliminación en función del flujo de gas de reacción.

En la Figura 74 se observan los resultados obtenidos en función del flujo de gas de reacción:

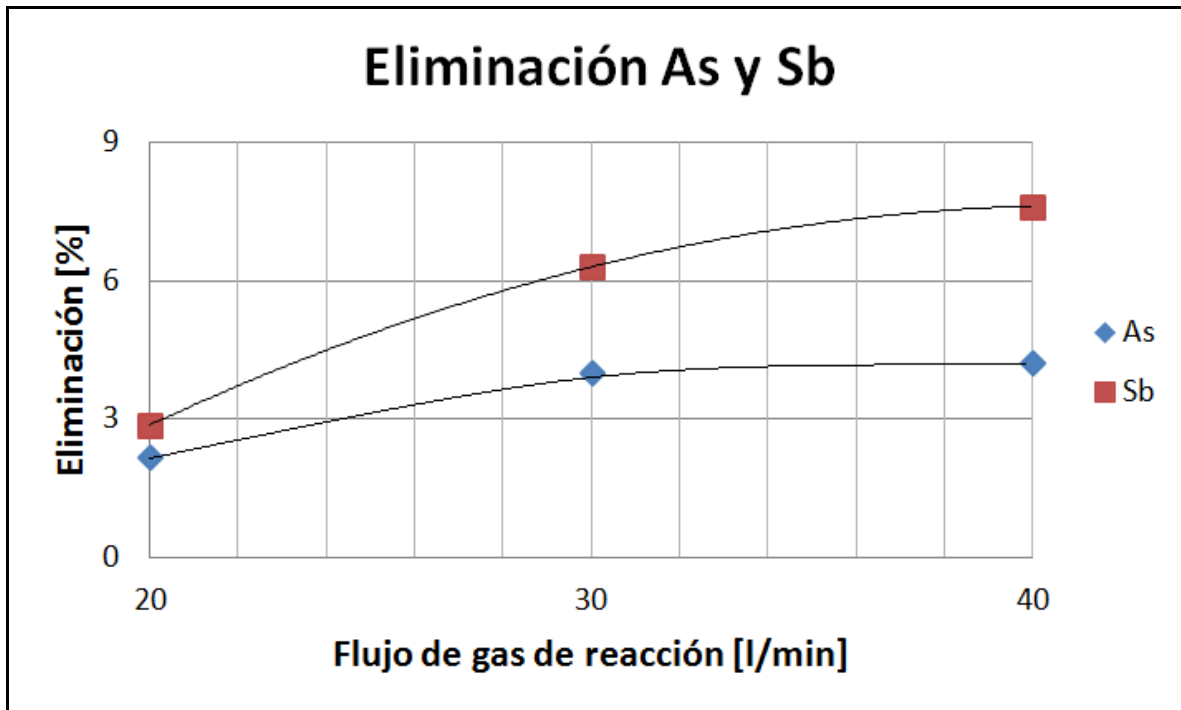


Figura 74: Eliminación de As y Sb en función del flujo de gas de reacción.

De acuerdo a la Figura 74, nuevamente se aprecia una mayor eliminación de Sb que de As en el proceso. La tendencia creciente de eliminación está dada principalmente por la generación de un mayor volumen de gas de salida lo que favorece la volatilización de estas impurezas controlada por un mecanismo de arrastre de los óxidos formados a la fase gaseosa.

6.2.1.4 Eliminación en función de la ley de cobre en la alimentación

La Figura 75 corresponde a la eliminación de las impurezas de As y Sb en función de la ley de Cu de las alimentaciones a tratar en el proceso de conversión continua en lecho empacado. Las curvas muestran un comportamiento bastante similar para ambas impurezas, donde la eliminación de Sb es del orden de 1.7 veces mayor que la de As.

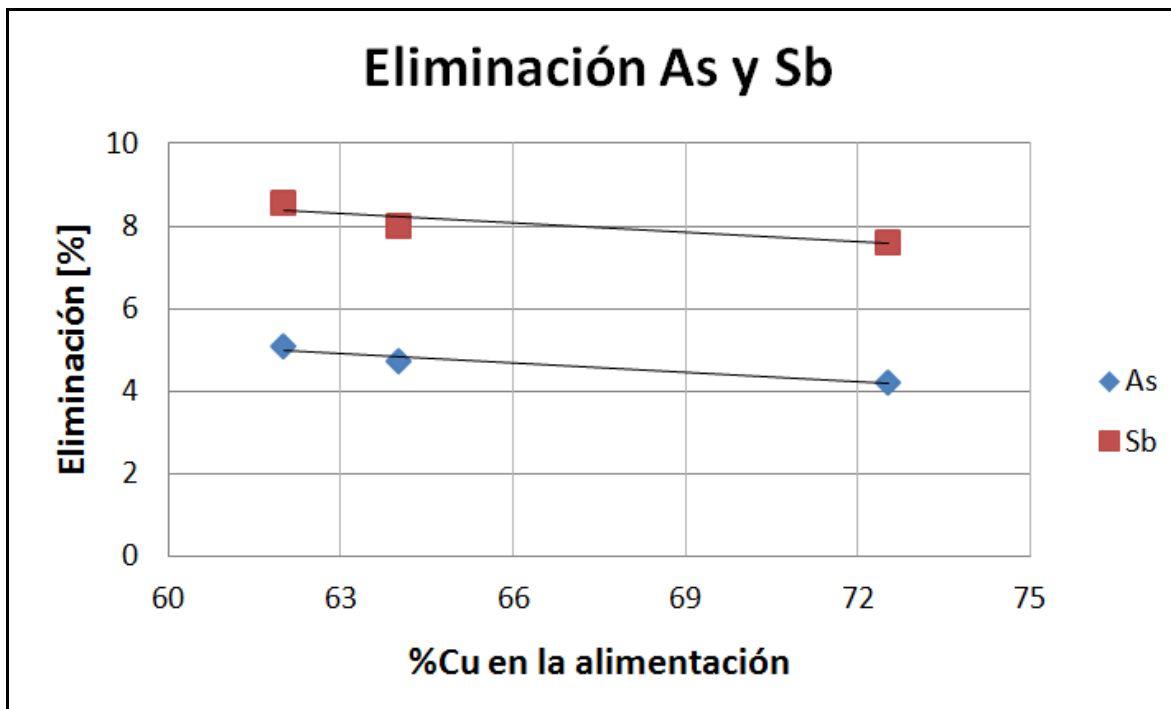


Figura 75: Eliminación de As y Sb en función de la ley de alimentación.

Se observa que la eliminación tanto el As como de Sb disminuye levemente en función de la ley de alimentación. Este comportamiento se explica por dos razones; la primera se debe a que para leyes mayores de cobre, los coeficientes de actividad de las impurezas disminuyen, aumentando sus afinidades con el cobre y por consiguiente se reduce la distribución de As y Sb a las fases de escoria y gas, la segunda razón radica en que a mayor ley de cobre, el contenido de azufre en esta fase disminuye y en consecuencia el volumen de SO_2 producido y el contacto de las impurezas con la fase gaseosa.

Cabe señalar que los resultados para las distintas leyes de alimentación podrían asociarse a distintas tecnologías de fusión en donde una ley de 62% podría corresponder a un horno de fusión INCO, una de 64% equivaldría a una tecnología Flash Outokumpu y una ley de 72-73% correspondería a un Convertidor Teniente. Dicho esto, una etapa previa de fusión por baño (CT) generaría mayores eliminaciones de As y Sb en un proceso de conversión continua mediante lecho empacado.

6.2.1.5 Distribución fraccional de As y Sb

Anteriormente se había señalado que la formación de la fase escoria no había sido satisfactoria, sobre todo en volumen, para algunas pruebas experimentales. La obtención de muestras de escoria en las pruebas N° 2, 3 y 4 permite realizar un análisis más detallado, en donde en vez de referirse a eliminación de impurezas ahora es posible hablar efectivamente de una distribución entre las tres fases generadas.

Para este análisis, se utilizaron las muestras obtenidas de las pruebas 3, 4 y 11 correspondientes a alturas de lecho de 15, 18 y 21 [cm]. Estas tres pruebas fueron tomadas en consideración debido a que presentaban el mismo caso base, lo que permite generar resultados representativos.

Los diagramas de distribución fraccional son frecuentemente utilizados para cuantificar la distribución de elementos menores en las fases resultantes de un proceso. Para las experiencias de conversión continua en lecho empacado, se presentan en las Figuras 76 y 77 los correspondientes para el As y el Sb en las fases de cobre, escoria y gas en función de la altura de lecho.

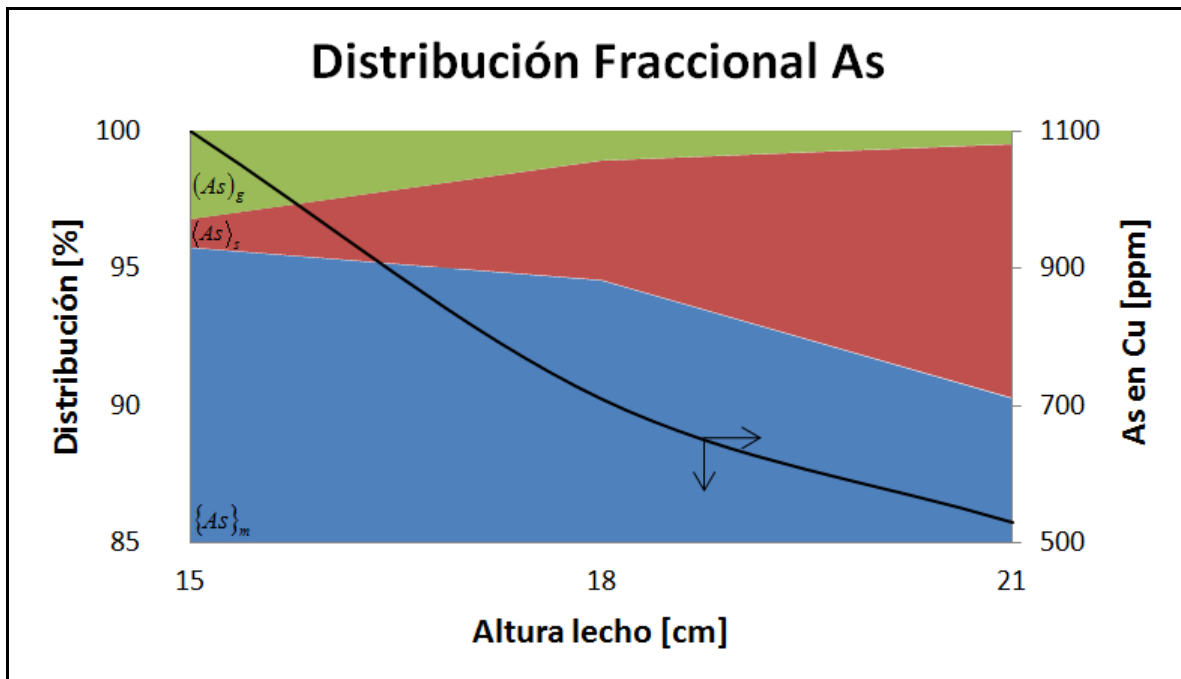


Figura 76: Distribución fraccional As v/s altura de lecho.

A diferencia de la Figura 72 en donde se muestra la eliminación de As versus la altura de lecho, en este diagrama se muestra explícitamente la eliminación por escorificación y por volatilización. A medida que aumenta la altura de lecho, se observa que la eliminación de As se debe principalmente a un mecanismo de escorificación en desmedro de la eliminación por volatilización.

A menor altura de lecho, y para un mismo flujo de gas de reacción, existe mayor volumen de gas por volumen unitario de mata de cobre. En vista de lo mencionado en los análisis anteriores, esto permite un mayor contacto entre óxidos de As y el gas, permitiendo una mayor volatilización que para los casos en donde la altura de lecho es mayor.

La distribución fraccional de Sb muestra la misma tendencia, a mayor altura de lecho habrá un mayor tiempo de residencia de la fase líquida a oxidar. Si bien la eliminación es mayor, la escorificación es más importante que la volatilización de su óxido a medida que la altura de lecho aumenta (Figura 77).

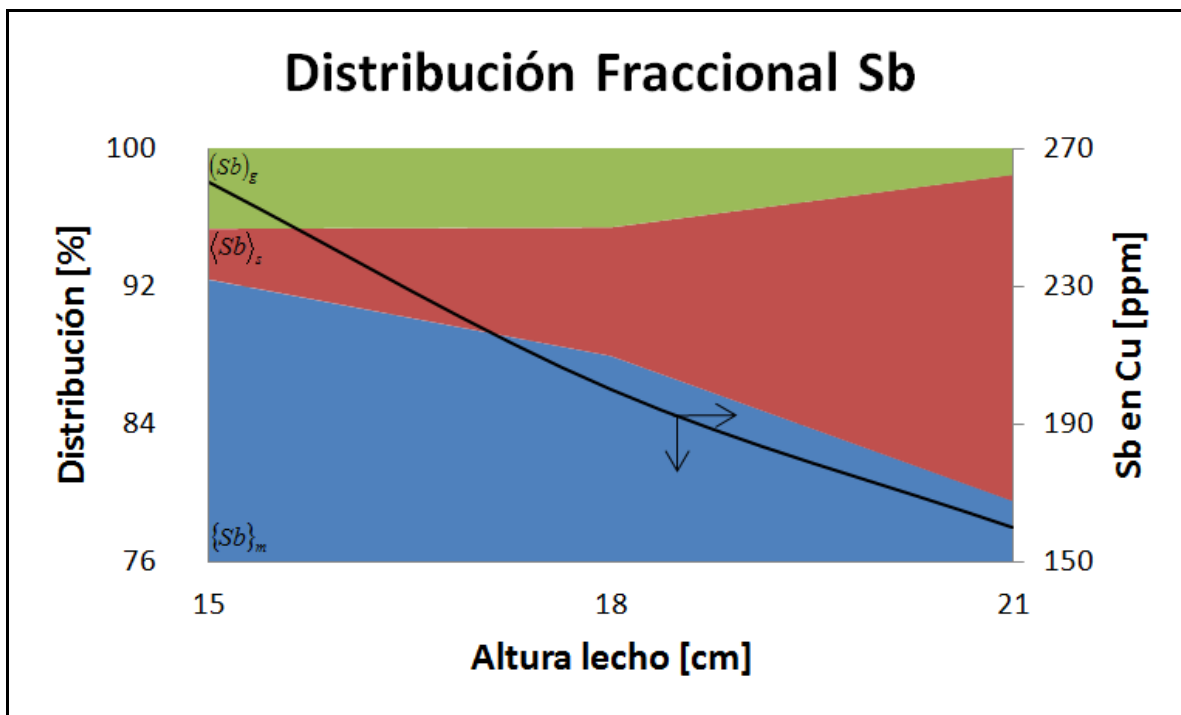


Figura 77: Distribución fraccional Sb v/s altura de lecho.

6.2.2 Distribución de plomo

El plomo presenta un comportamiento termodinámico distinto a los observados por As y Sb. Su coeficiente de actividad en dilución infinita, en el sistema binario Cu-Pb, es del orden de 500 veces mayor por lo que es de esperar que la eliminación de plomo sea considerablemente mayor. En lo que sigue se presentan los resultados más relevantes con respecto a su eliminación.

6.2.2.1 Eliminación en función de la altura de lecho

La Figura 78 muestra la eliminación de Pb como función de la altura de lecho.

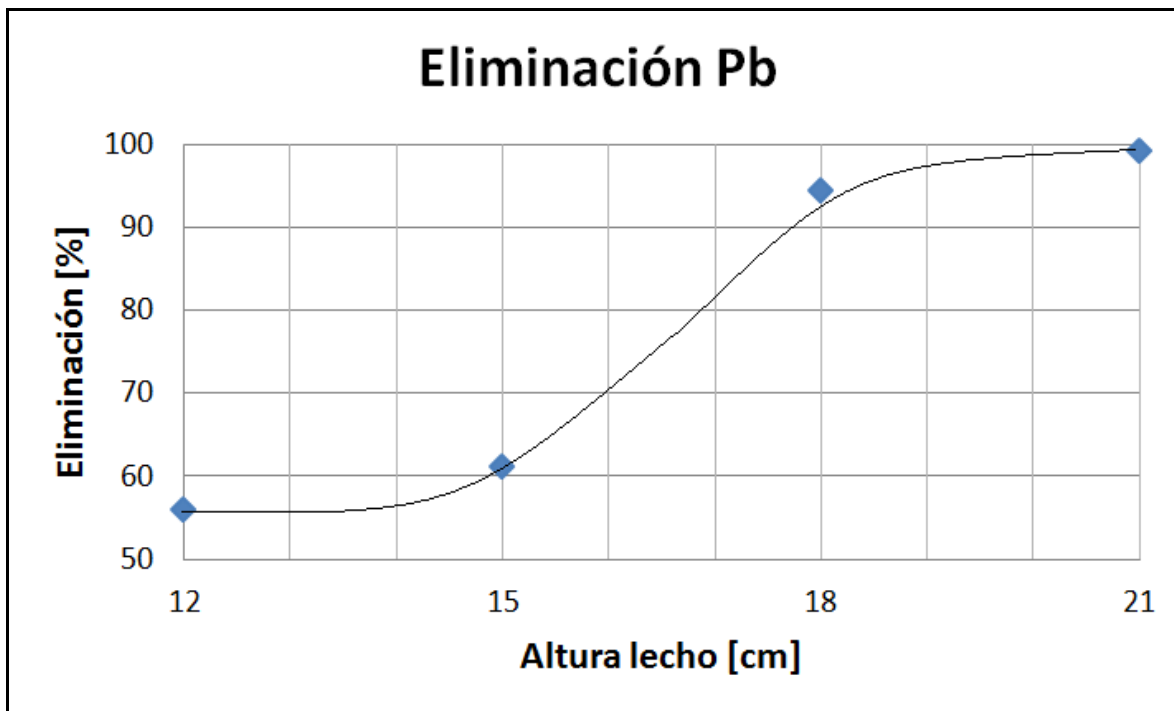


Figura 78: Eliminación de Pb en función de la altura de lecho.

En la Figura se corrobora la mayor eliminación de Pb en relación a las eliminaciones de As y Sb producto del alto valor de su coeficiente de actividad en dilución infinita. Esta eliminación aumenta con el incremento de la altura de lecho hasta llegar un valor cercano al 100% para una altura de 21 [cm]. La explicación a este comportamiento se debe al mismo mecanismo de eliminación que gobierna al As y Sb en función del lecho empacado, es decir, a un mayor tiempo de residencia que se traduce en mayor contacto entre la impureza y el gas oxidante.

6.2.2.2 Eliminación en función del enriquecimiento de O₂.

Por otro lado, y de acuerdo a la Figura 79, la eliminación de Pb presenta un crecimiento, de 56 a un 64% aproximadamente, con el aumento del enriquecimiento de oxígeno en el gas de reacción.

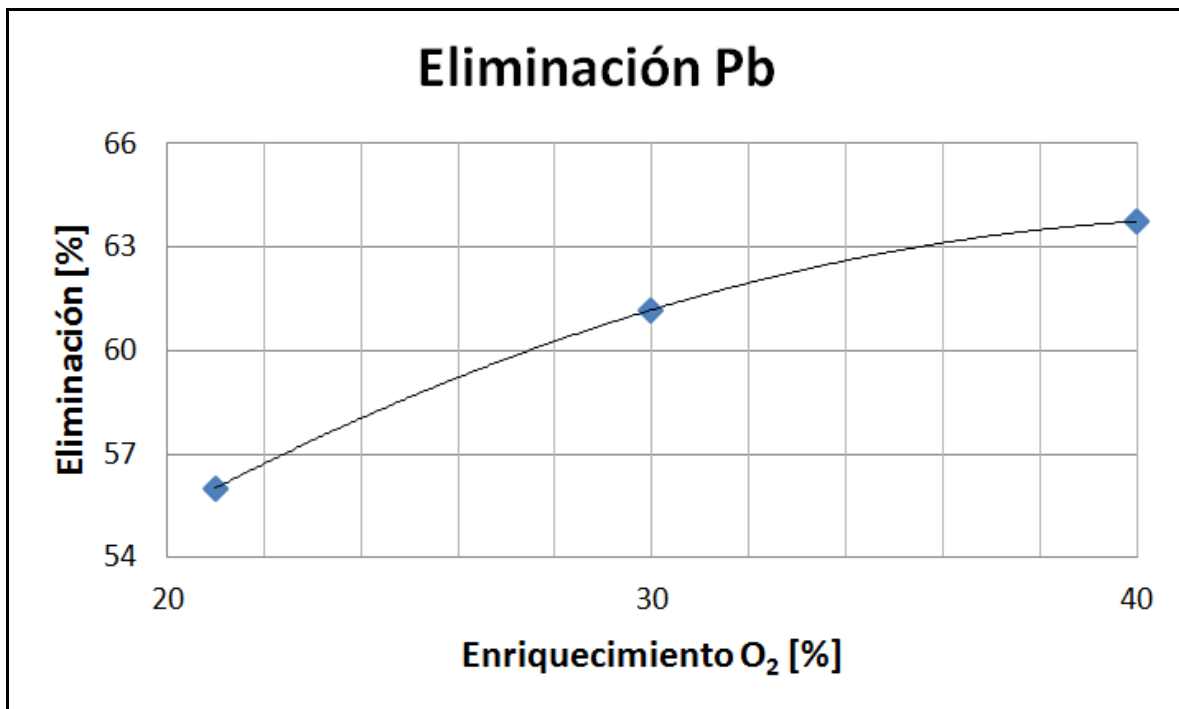


Figura 79: Eliminación de Pb en función del enriquecimiento de O₂.

La tendencia al aumento de la eliminación de Pb con el incremento del enriquecimiento de O₂ se debe básicamente al mayor poder oxidante del gas de alimentación, el cual permite una oxidación de manera más rápida y, por ende, mayor eliminación del óxido de esta impureza.

Una tendencia similar se encontró en el punto 6.2.1.2 para el caso del As y del Sb, lo que sugiere además una influencia importante del O₂ de entrada en la cinética de eliminación (escorificación y eliminación) de las impurezas consideradas en este estudio al favorecer la transferencia de masa del O₂ en la fase líquida.

6.2.2.3 Eliminación en función del flujo de gas de reacción.

La Figura 80 presenta el efecto del flujo de gas de reacción por sobre la eliminación de plomo.

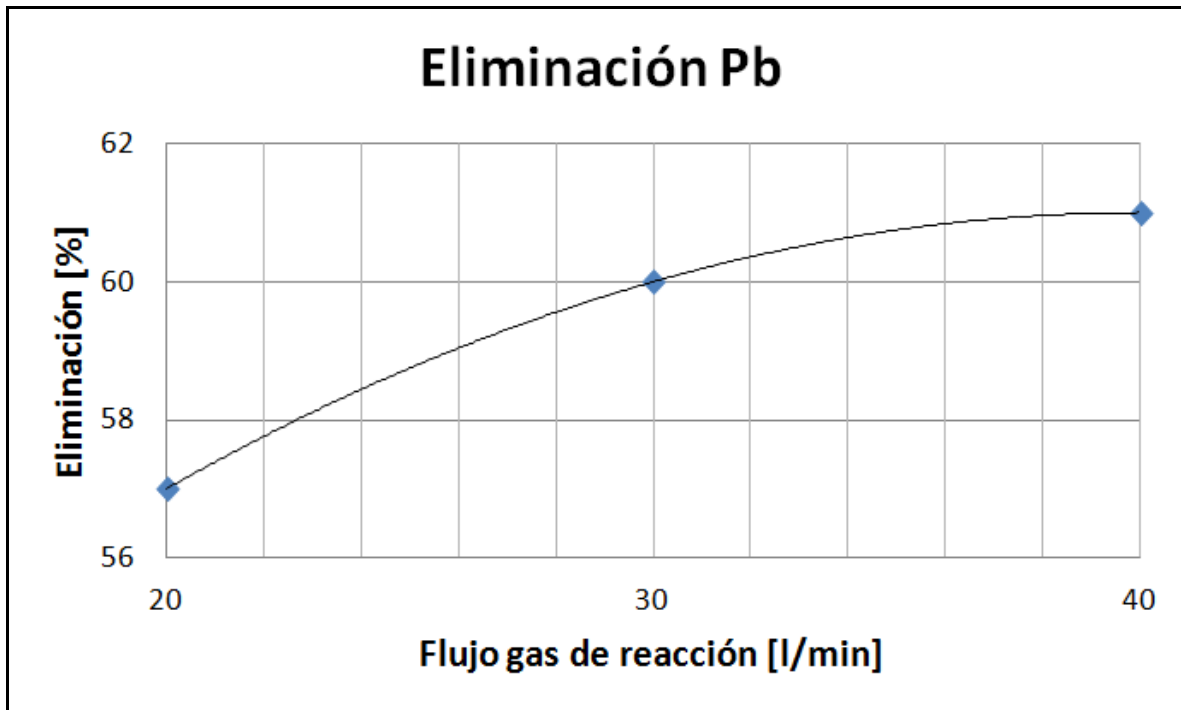


Figura 80: Eliminación de Pb en función del flujo de gas de reacción.

Se observa un aumento en la eliminación a medida que aumenta el flujo de gas de reacción, atribuido al aumento de volumen de gas de salida, el cual favorece el mecanismo de arrastre de las impurezas hacia la fase gaseosa.

Pese al incremento en la eliminación, ésta ocurre a menor tasa en comparación con el enriquecimiento de O_2 . Si bien se puede indicar un efecto positivo del flujo de gas de reacción sobre la cinética de eliminación, el contenido de O_2 en el gas de entrada resulta ser más preponderante en la eliminación de impurezas.

6.2.2.4 Eliminación en función de la ley de cobre en la alimentación

La eliminación en función del contenido de cobre en la alimentación presenta características similares a lo expuesto para As y Sb (Figura 81).

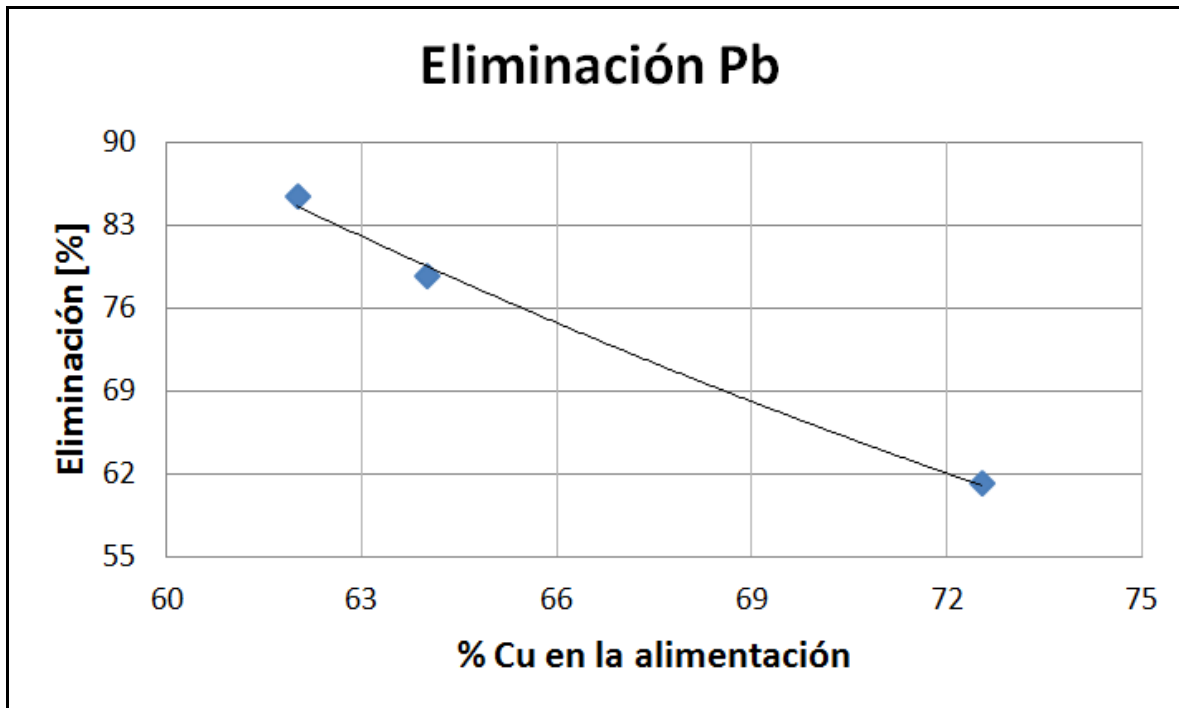


Figura 81: Eliminación de Pb en función de la ley de alimentación.

La disminución en la eliminación de esta impureza se entiende por una decreciente volatilización al generarse menor cantidad de SO_2 , el cual participa como agente de arrastre de las especies de oxidadas de plomo.

Los mayores contenidos iniciales de esta impureza, además del alto valor en el coeficiente de actividad en la fase metálica explican los altos niveles de eliminación en comparación al arsénico y el antimonio.

6.2.2.5 Distribución fraccional de Pb

Para las distintas alturas de lecho, se presenta en la Figuras 82 la distribución fraccional de plomo.

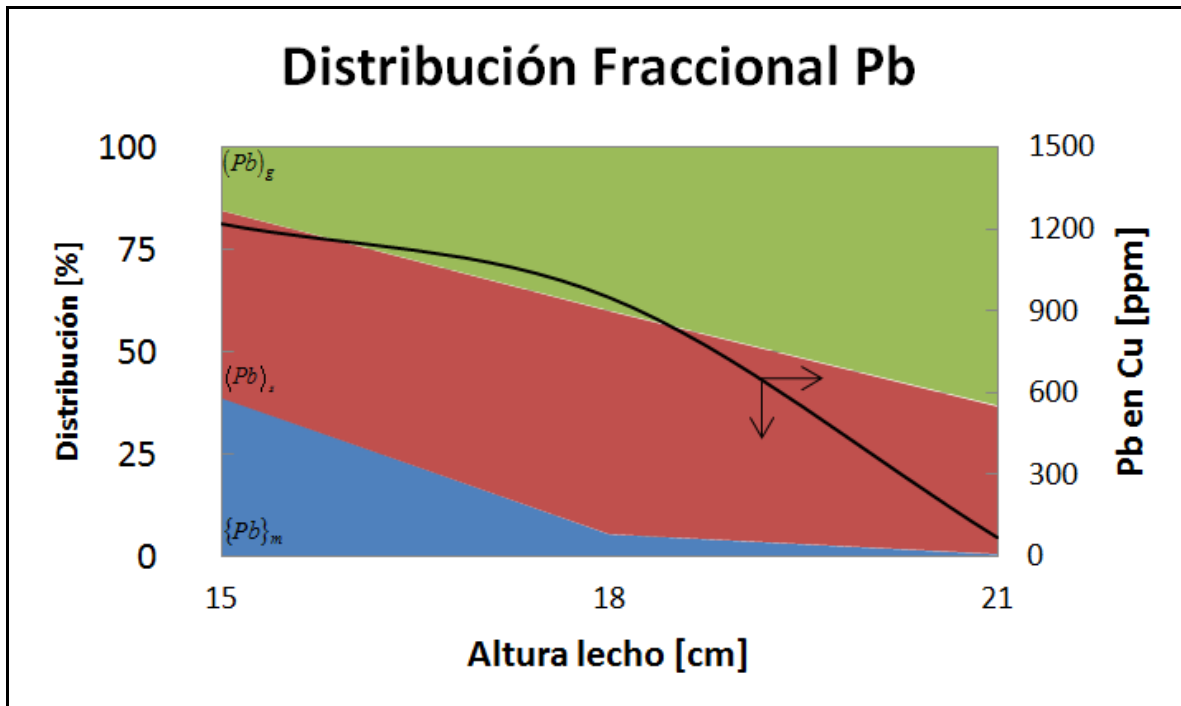


Figura 82: Distribución fraccional Pb v/s altura de lecho.

Se observa un mayor efecto en la volatilización en comparación al As y Sb. Lo anterior indica que la presión de vapor de Pb, en este proceso en particular, es mayor debido a las mayores actividades de éstas últimas, lo que a su vez se explica por tener comparativamente menor afinidad con el cobre (mayor coeficiente de actividad).

En comparación al proceso tradicional de conversión en donde se reportan distribuciones a la fase gaseosa cercanas a un 50%, la tecnología de lecho empacado permite obtener mayores presiones de vapor para el plomo al evidenciar distribuciones sobre un 60% para alturas de lecho cercanas a 21 [cm].

La distribución a la fase escoria resulta ser similar en comparación al proceso convencional, además de ser relativamente constante para variaciones en la altura de lecho.

En términos generales, la tecnología de lecho empacado provoca un pequeño aumento en la razón volatilización/escorificación del plomo.

6.2.3 Distribución de zinc

En la Tabla 33 se especificaron las eliminaciones de Zn para el total de las pruebas experimentales. Cabe notar que todas éstas alcanzan valores por sobre el 97%, sin embargo, no es posible determinar tendencias con respecto a las variables experimentales debido principalmente a las bajísimas concentraciones obtenidas en la fase Blíster que se encuentran del orden de partes por millón y que por lo mismo están afectas a un mayor error analítico. Ya en la Tabla 12 se evidencia una distribución de Zn en la etapa de conversión favorecida hacia la fase escoria (sobre un 80%) lo que ratifica los bajísimos valores en los contenidos en el Blíster y del coeficiente de distribución entre la fase cobre y escoria presentado en el capítulo 3 para esta impureza.

Pese a lo anterior, fue posible determinar la distribución fraccional de Zn en función de la altura de lecho (Figura 83).

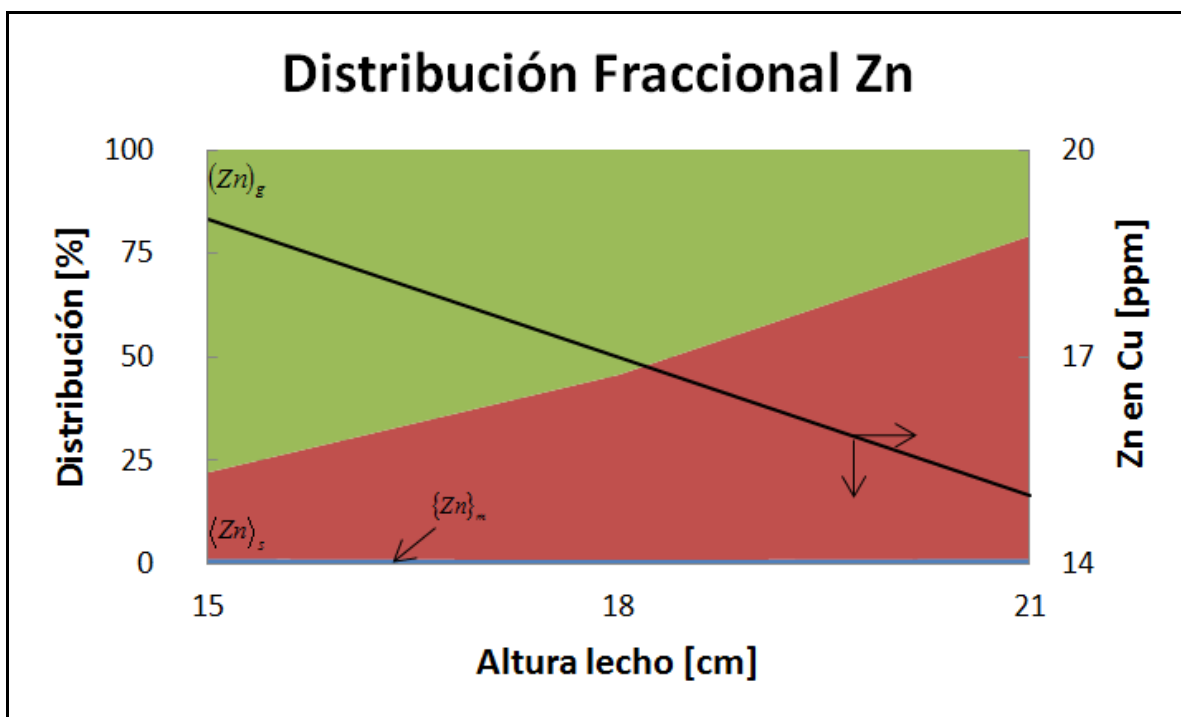


Figura 83: Distribución fraccional Zn v/s altura de lecho.

Existe una marcada tendencia a la escorificación de Zn en perjuicio de su volatilización, lo cual concuerda con lo informado en el proceso de conversión mediante reactores Peirce-Smith. Pese a lo anterior, los niveles de volatilización resultaron ser considerablemente mayores, lo que indica el fuerte efecto de esta tecnología en la presión de vapor de las impurezas.

CAPITULO 7

CONCLUSIONES

El estudio experimental a escala de laboratorio de la tecnología de conversión continua mediante un reactor de lecho empacado permitió determinar la cinética de oxidación de mata de cobre y la distribución de impurezas de As, Sb, Pb y Zn. En relación a los resultados obtenidos, se destaca lo siguiente:

- La tecnología de lecho empacado es capaz de aumentar considerablemente las tasas de reacción con respecto a los procesos tradicionales. Se determinó, en su peor escenario, una capacidad de tratamiento dada por una tasa normalizada de remoción de azufre superior a 4 veces las obtenidas a partir de un reactor Peirce-Smith. Con respecto al detalle de la cinética de reacción investigada en este trabajo, se menciona lo siguiente:
 - La tasa de oxidación de mata de cobre, analizada desde el punto de vista de la desulfurización, presenta una cinética de primer orden válida para la geometría experimental y para todo el rango de las variables de operación consideradas en este estudio
 - La constante de reacción depende casi exclusivamente del enriquecimiento de O₂ en el gas de reacción, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$k_s^0 = 10^{-5} \ln(\%O_2) + 5 \cdot 10^{-5} \text{ [m/s]}$$

Esta relación es válida para el rango estudiado, es decir entre un 21 y 40% de O₂ en el gas de reacción. Su aplicabilidad para enriquecimientos mayores de O₂ debe ser estudiada con mayor detalle debido a una posible sobre-oxidación que se generaría en el Blíster.

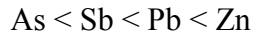
- La influencia del flujo de gas de reacción, en el rango variable estudiado, sobre la constante cinética es prácticamente nula, sin variabilidad, y por ello no fue considerada en la expresión vista para k_s^0 .
- El modelo cinético propuesto para la desulfurización contiene tanto la variables operacionales como las variables y los parámetros de diseño más importantes de la operación de un reactor de lecho empacado:

$$[S] = [S]_0 e^{(-2.18H \ln(\%O_2) - 10.9H)}$$

Su buena correlación con los datos experimentales sugiere su utilización, como punto de partida, en instalaciones a mayor escala. Los resultados de pruebas escaladas serán los responsables de validar este modelo.

- La cinética de oxidación de mata de cobre se encuentra controlada por una etapa de transferencia de masa en donde la difusión de O_2 en la fase sulfuros hacia el lugar de reacción resulta ser la etapa más lenta.
- Desde un punto de vista medioambiental, la simplicidad del diseño facilita la captación de sus gases de salida, evitando la generación de grandes volúmenes de emisiones fugitivas. Además permite el control de SO_2 en forma continua a una composición estable, mejorando la eficiencia en la planta de ácido. Con respecto al comportamiento del azufre y, en consecuencia, a su eliminación en fase gaseosa, se resume lo siguiente:
 - Los contenidos de azufre en la fase condensada final, propios de una operación de conversión continua, son mayores a los obtenidos en una operación tradicional, alcanzando valores sobre los 3000 ppm. Sin embargo, la disolución de oxígeno resultó del orden de las 1000 ppm, valor considerablemente menor para los mismos contenidos de azufre de una operación con convertidores Peirce-Smith, indicando una nueva y favorable condición de equilibrio que la tecnología de lecho empacado es capaz de ofrecer.
 - La nueva condición de equilibrio muestra que este proceso, generaría para el proceso de refinación a fuego, presiones parciales de SO_2 en la fase gaseosa menores al proceso convencional, lo que a su vez se traduce en emisiones de SO_2 más controladas, las que por ningún motivo sobrepasarían las emisiones del escenario actual.
- En lo concerniente a la eliminación de impurezas de As, Sb, Pb y Zn los resultados fueron satisfactorios tanto para la calidad del Blíster obtenido como de las implicancias medioambientales. De este estudio, se concluye:
 - Una mayor altura de lecho resulta en un mayor tiempo de residencia y un aumento en la eliminación de As, Sb y Pb debido a un contacto pleno y prolongado de las impurezas con el gas de reacción en el lecho sólido disperso.
 - La eliminación de impurezas se vio más fuertemente influenciada por el enriquecimiento de O_2 que por el flujo de gas de reacción. Comparativamente, las tasas de eliminación resultaron ser mayores para la primera variable, indicando que existe preferentemente una eliminación de los compuestos oxidados de dichas impurezas por sobre sus estados elementales.
 - Si bien el flujo de gas de reacción incide en menor grado, éste, a diferencia de la cinética de desulfurización, sí es importante en la eliminación de impurezas, especialmente para el plomo. Los futuros estudios que generen un modelo cinético de volatilización y/o escoriación para la tecnología de lecho empacado deben, sin duda, considerar la cinética como función de esta variable.

- Los niveles de eliminación de impurezas son concordantes con la información termodinámica presentada en el capítulo de antecedentes en donde el criterio de partida fue entregado por los coeficientes de actividad en dilución infinita. En orden creciente, la eliminación promedio de estas impurezas fue:



- La eliminación de As y Sb fue relativamente baja dada la gran afinidad que estos elementos presentan con el cobre como solvente en solución. Al mismo tiempo, los niveles de eliminación fueron, en algunos casos similares y en otros menores, a los reportados en los trabajos termodinámicos debido principalmente a los bajos tiempos de residencia inherentes a la tecnología de lecho empacado. Lo anterior, ratifica que la etapa de fusión de concentrados continúa siendo la operación unitaria más importante para la eliminación de estas impurezas.
- Tanto para el As como para el Sb, un aumento en la altura de lecho empacado generó mayor eliminación por escorificación debido a las mayores presiones parciales de O₂ que esta tecnología ofrece en relación a la tradicional, la que a su vez disminuye la presión de las otras impurezas.
- El Pb mostró una gran afinidad hacia las fases escoria y gas, muy por sobre aquellas del As y del Sb llegando a valores conjuntos incluso superiores al 90%. La volatilización de este metal se hace cada vez más importante a medida que aumenta la altura de lecho debido principalmente al alto valor de su presión de vapor generada en esta tecnología en desmedro de las presiones de As y Sb.
- La eliminación de Zn mostró los niveles más altos dentro de este estudio, promediando un 99%. La distribución fraccional corrobora que la volatilización de esta impureza resulta ser prioritaria en esta tecnología, la cual alcanzó valores hasta un 75%.
- No fue posible realizar un análisis preciso para el comportamiento del Zn en función del resto de las variables operacionales dado las bajísimas concentraciones en la fase de Blíster. Queda propuesto un estudio de esta impureza mediante la alimentación de matas con mayor contenido de Zn.

- Extrapolando los resultados a una posible instalación a escala industrial, se estiman, de manera cualitativa, importantes disminuciones en los costos operacionales, los que se explican a continuación:
 - Disminución por sobre 4 veces en los tiempos de ciclo de conversión dado el favorable aumento en la cinética de oxidación de mata de cobre.
 - Una notable disminución en los tiempos de ciclo en la etapa posterior de refinación a fuego, especialmente en la etapa de reducción debido a que, para un mismo contenido de azufre en la fase metálica, los contenidos de oxígeno resultan ser inferiores a sus correspondientes en un proceso convencional. Se estima que los nuevos tiempos en la etapa de refinación alcancen valores cercanos a las 2.5 horas de operación, en donde tradicionalmente demoran entre 3 a 4 horas.
 - Una mejor y eficaz operación en la planta de ácido debido a la fácil y continua captación de los gases de salida a composiciones estables de SO₂.
 - Las altas eliminaciones de impurezas reportadas en este estudio, ya sea en la fase escoria como en la fase gaseosa, evitarían la tediosa tarea operación de escorificación forzada en el refino.
 - Los bajos niveles de turbulencia con respecto a los procesos convencionales de inyección en baño, permiten eliminar zonas de sobre-oxidación y corrosión local del material refractario, extendiendo la campaña del reactor.
 - Una alimentación continua y controlada de metal blanco, disminuye la emisión de polvos lo que implica un menor uso de los equipos de limpieza de gases y una menor recirculación de éstos en el proceso.
- Lo anterior, sumado a la disminución de los costos de capital señalados en su momento por el proyecto FONDEF D04I1307 sitúan a esta tecnología como una alternativa concreta y novedosa para la producción continua de cobre Blíster a nivel industrial.

CAPITULO 8

RECOMENDACIONES PARA ESTUDIOS FUTUROS

Posterior a la realización del proyecto FONDEF D04I1307, éste ha sido el único trabajo en donde se ha reproducido la conversión continua mediante un diseño de lecho empacado a escala de laboratorio.

El posicionamiento de esta tecnología a escala industrial requiere sin duda generar una mayor investigación a fin de obtener datos más robustos y complementar la información actual que permitiendo disminuir el riesgo y la incertidumbre operacional de la tecnología.

Dentro de las recomendaciones a considerar en la realización de futuras investigaciones, se propone lo siguiente:

- Estudiar en extenso el comportamiento y las propiedades de la escoria alúmino-olivina.
- Determinar un modelo termo-fluidodinámico, CTFD predictivo del proceso que complemente la información experimental.
- Generalizar el modelo cinético propuesto mediante un diseño que considere la temperatura como variable operacional.
- Implementar un sistema de análisis en continuo de los gases de salida, que permita generar resultados más robustos respecto de los balances de masa y en particular de la volatilización de azufre y otras impurezas.
- Realizar un estudio de distribución de impurezas mediante un diseño experimental de menor escala, compacto y hermético, que considere el dopaje de la alimentación con impurezas permitiendo investigar concentraciones más altas y representativas de escenarios futuros.
- Estudiar la distribución de impurezas considerando una escoria alúmino-olivina con variaciones del contenido de alúmina y magnesia a diferentes temperaturas.

CAPITULO 9

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Santander, N. Pirometalurgia del Cobre. 2^a ed. Santiago, Dirección de Investigaciones científicas y tecnológicas de la Universidad Técnica del Estado, 1979. 107p.
- [2] Davenport, W.G., King, M., Schlesinger, M., Biswas, A.K. Extractive Metallurgy of Copper. 4^a ed. Oxford, Elsevier, 2002. 432p.
- [3] Riveros, G., Warczok, A., Wiertz, J., Voisin, L., Castillo, C., Díaz, J. Antecedentes técnicos y económicos para elaborar una norma de emisión para fundiciones de cobre - Informe Final, Santiago, Universidad de Chile – CONAMA, 2010.
- [4] Ellingham, H. J. T. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes. Journal of the Society of Chemical Industry, 1944, Vol. 63, pp. 125-133.
- [5] Bowen, N.L., Schairer, J.F. The system FeO–SiO₂. American Journal of Science, 1932, Vol. 24, pp. 177-213.
- [6] Muan, A., Osborn, F. Phase Equilibria among oxides in steelmaking, American Iron and Steel Institute, Addison-Wesley Pub. Co., 1965. 236p.
- [7] Sharma, S.N., Chang, Y.A. A thermodynamic analysis of the copper sulfur system. Metallurgical Transactions B, 1980, Vol. 11B, pp. 575-583.
- [8] Elliott, J.F. Phase Relationship in the pyrometallurgy of copper. Metallurgical Transactions B, 1976, Vol. 7B, pp. 17-33.
- [9] Biswas, A.K., Davenport, W.G. Extractive Metallurgy of Copper. Oxford Pergamon Press, 1980. 470p.
- [10] Davenport, W.G., Partelpoeg, E.H. Flash Smelting: Analysis, Control and Optimization. Oxford, Pergamon Press, 1987. 324p.
- [11] Mitsubishi Materials Corporation. The Mitsubishi Process – Copper Smelting for the 21st Century [en línea]. <www.mmc.co.jp/sren/MI_Brochure.pdf>.
- [12] Yazawa, A., Takeda, Y., Waseda, Y. Thermodynamic properties and structure of ferrite slags and their process implications. Canadian Metallurgical Quarterly, 1981, Vol. 2, pp.129-134.
- [13] Outotec Ausmelt TSL Process [en línea]. Finlandia, 2011. <http://www.outotec.com/epibrowser/Technology/2_Products%20and%20services/Copper%20technologies/low_res%20Outotec%20Ausmelt%20Brochure.pdf>.

- [14] Nikolic, S., Hayes, P., Jak, E. Phase equilibria in ferrous calcium silicate slags: Part IV. Liquidus temperatures and solubility of copper in "Cu₂O"-FeO-Fe₂O₃-CaO-SiO₂ slags at 1250 °C and 1300 °C at an oxygen partial pressure of 10⁽⁻⁶⁾ atm. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2008, Vol. 39, pp. 210-217.
- [15] Warczok, A., Riveros, G., Vargas, J.C., Sáez, R., Tapia, A., Continuous converting of copper matte in packed bed reactor. *Proceeding of The International Peirce-Smith Converting Centennial Symposium*, The Minerals, Metals & Materials Society, 2009.
- [16] Riveros, G., Warczok, A., Voisin, L., Díaz, J. Continuous converting of copper matte in packed bed reactor [Póster]. *Laboratorio de Pirometalurgia, Universidad de Chile*. 2010.
- [17] Ajersch, F., Toguri, J., Oxidation rates of liquid copper and liquid copper sulfide. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1972, Vol. 3, pp. 2187-2193.
- [18] Jalkanen, H., Phenomenology of the Oxidation Kinetics of Molten Cuprous Sulphide and Copper. *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 1981, Vol. 10, pp. 257-262.
- [19] Asaki, Z., Ando, S., Kondo, Y., Oxidation of molten copper matte. *Metallurgical Transactions B*, 1988, Vol. 19B, pp. 47-52.
- [20] Alyaser, A.H., Brimacombe, J.K., Oxidation of molten copper sulfide. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, Vol. 26B, pp. 25-39.
- [21] Barin, I., Knacke, O., Kubaschewski, O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*. 2^a ed. Springer-Verlag, 1973, y su suplemento, 1977. 921p.
- [22] Itagaki, K., Shimizu, T., Hino, M. Thermodynamic Studies of the Liquid Lead-Arsenic System. *Bulletin of the Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy. Tohoku University*. 1978, Vol. 3a(I), pp.45-52.
- [23] Chaubal, P.C., Nagamori, M., Thermodynamics for Arsenic and Antimony in Copper Matte Converting – Computer Simulation. *Metallurgical Transactions B*, 1988, Vol. 19B, pp. 547-556.
- [24] Chaubal, P.C., Sohn, H.Y., George, D.B., Bailey, L.K. Mathematical modeling of minor-element behavior in flash smelting of copper concentrates and flash converting of copper mattes. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1989, Vol. 20B, pp. 29-48.
- [25] Kubaschewski, O, Evans, E., Alcock, C.B. *Metallurgical Thermochemistry*, Londres, Pergamon Press, 1967. 495p.
- [26] Itagaki, K., Yazawa, A., Thermodynamic evaluation of distribution behaviour of arsenic, antimony and bismuth in copper smelting. *Proceeding of the 1983 International Sulfide Smelting Symposium*, San Francisco, California, 1, TMS-AIME 1983, pp. 119-142.

- [27] Esdaile, J.D., McAdam, J.C.H. Thermodynamic Properties and Phase Diagram of the Copper-Lead Binary Alloy System. Proceedings – Australasian Institute of Mining and Metallurgy. 1971, Vol. 239, pp.71-79.
- [28] Yazawa, A., Azakami, T., Kawashima, T. Activities of Lead and Thallium in Liquid Copper Base Alloys by Vapor Pressure Measurements. Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan. 1966, Vol. 82, pp. 519-524.
- [29] Azakami, T., Yazawa, A. Activities of Zinc and Cadmium in Liquid Copper Base Alloys. Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan. 1968, Vol. 84, pp. 319-324.
- [30] Sigworth, G.K., Elliott, J.F. The Thermodynamics of Dilute Copper Alloys. Canadian Metallurgical Quarterly, 1974, Vol. 13, pp. 455-461.
- [31] Nagamori, M., Mackey, P.J., Tarassoff, P. The distribution of As, Sb, Bi, Se and Te between Molten Copper and White Metal. Metallurgical Transactions B, 1975, Vol. 6B, pp. 197-198.
- [32] Nagamori, M., Mackey, P.J., Tarassoff, P. Copper Solubility in FeO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ Slag and Distribution Equilibria of Pb, Bi, Sb and As Between Slag and Metallic Copper. Metallurgical Transactions B, 1975, Vol. 6B, pp. 295-301.
- [33] Nagamori, M., Mackey, P.J. Thermodynamic of Copper Matte Converting: Part II. Distribution of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb and As Between Copper, Matte and Slag in the Noranda Process. Metallurgical Transactions B, 1978, Vol. 9B, pp. 567-579.
- [34] Cerna, M., Bustos, R., Riveros, G., Soto, J., Distribution of harmful impurities in copper smelting and converting: computer simulation. Proceeding of the 1995 Pyrometallurgy International Conference, London, England, The Institution of Mining and Metallurgy 1995, pp. 143-156.
- [35] Itagaki, K., Yazawa, A., Thermodynamic Evaluation of Distribution Behaviour of Arsenic in Copper Smelting, Transactions of the Japan Institute of Metals, 1982, Vol.23, pp. 759-767.
- [36] Kashima, M., Eguchi, M., Yazawa, A., Distribution of Impurities between Crude Copper, White Metal and Silica-Saturated Slag. Transactions of the Japan Institute of Metals, 1978, Vol. 19, pp. 152-158.
- [37] Lynch, D.C., Akagi, S., Davenport, W.G. Thermochemical Nature of Minor Elements in Copper Smelting Mattes. Metallurgical Transactions B, 1991, Vol. 22B, pp. 677-688.
- [38] Nagamori, M., Chaubal, P.C., Thermodynamic of Copper Matte Converting: Part III. A priori Predictions of the Behavior of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb and As in the Noranda Process Reactor. Metallurgical Transactions B, 1982, Vol. 13B, pp. 331-338.

- [39] Nagamori, M., Chaubal, P.C., Thermodynamic of Copper Matte Converting: Part IV. Steady-State Volatilization of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb and As from Slag, Matte, and Metallic Copper. Metallurgical Transactions B, 1982, Vol. 13B, pp. 319-329.
- [40] Allibert, M., Gaye, H., Geiseler, J. y otros. Slag Atlas. 2ª ed. Dusseldorf, Stahleisen, 1995. 640p.
- [41] Elliot, J.F., Mounier, M. Surface and Interfacial Tensions in Copper Matte-Slag Systems, 1200°C. Canadian Metallurgical Quarterly, 1982, Vol. 14, pp. 415-428.
- [42] Urzúa, W., Modelo Físico Predictivo de la Fluidodinámica de Lecho Empacado para Conversión Continua de Cobre. Memoria Ingeniero Civil Químico. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, 2008.
- [43] Warczok, A., Riveros, G., Marín, T., Wastavino, G., Puga, C., Kinetics of copper oxidation and reduction in packed bed reactors. Proceeding of The Carlos Díaz symposium on pyrometallurgy, 2007, Vol. III, pp. 701-714.
- [44] Roselló, A., Martínez, J., Carrillo, F. A Kinetic Comparison between Laboratory and Industrial Scales in the Copper Blowing Process. Journal of Metallurgy, 2009, pp. 1-5.