



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

**RELACIONES DE FASES Y DISTRIBUCIÓN DE ARSENÍCO Y ANTIMONIO
DURANTE EL TRATAMIENTO DE LIMPIEZA DE MATA DE COBRE COMPLEJA
RICA EN IMPUREZAS MEDIANTE CARBURIZACIÓN A 1473 K**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MENCIÓN METALURGIA EXTRACTIVA**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

GONZALO ANDRES DAMM ARANEDA

**PROFESOR GUÍA:
LEANDRO VOISIN ARAVENA**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
VICTOR MONTENEGRO GONZALEZ
JACQUES WIERTZ
JULIO DÍAZ MARINOVIC**

**SANTIAGO DE CHILE
2015**

RESUMEN

Se ha investigado y desarrollado un nuevo proceso pirometalúrgico, para eliminar arsénico y antimonio de una mata de cobre compleja rica en impurezas, producida a partir de concentrados de cobre sulfurados. Para asentar las bases de esta tecnología se investigaron las relaciones de fases y la distribución de elementos entre las fases en equilibrio en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón.

La investigación se llevó a cabo mediante la realización de una serie de pruebas a escala de laboratorio, evaluando cuatro niveles de impureza de 3, 6, 9 y 12 % másico total de carga ($R_{As/Sb} = 1$), en un horno eléctrico experimental a una temperatura de 1473 K, bajo un ambiente altamente reductor. Esto, seguido por un método de enfriamiento rápido por agua, permite que se formen tres fases condensadas distintas en el equilibrio termodinámico; una mata de cobre, una aleación rica en cobre y otra aleación rica en hierro. Las muestras obtenidas de los experimentos fueron analizadas mediante técnicas de análisis de plasma inducido (ICP), espectroscopia de absorción atómica (AAS), espectroscopia infrarroja (CIS) y gravimetría.

Los resultados fueron comparados con los datos termodinámicos obtenidos de los sistemas Cu-Fe-S-X-C (X= As, Sb) y se discutieron sobre la base de los coeficientes de actividad de Raoult para el arsénico y el antimonio en la fase de mata para cinco distintos contenidos de cobre. Los modelos matemáticos que gobiernan dichos coeficientes de actividad se basan en los parámetros de interacción para los compuestos menores de la fase de aleación rica en hierro generada en la línea de la brecha de miscibilidad donde coexisten tres fases, y se expresan como:

$$\ln[\gamma_{As}] = -6 + 13N_{As} + 7.3N_{Cu} + 9.7N_C + 23.3N_S + 38.1N_{Sb}$$

$$\ln[\gamma_{Sb}] = -1.4 + 3N_{Sb} + 23.1N_{Cu} + 18.3N_C - 348.6N_S + 99.8N_{As}$$

Donde γ_X es el coeficiente de actividad para el elemento X = As, Sb y N_Y es la fracción molar del elemento Y = As, Sb, Cu, C, S.

Mediante el análisis de los datos obtenidos se realizaron cálculos de balances de masa relativos al tratamiento de limpieza de una mata de cobre rica en arsénico y antimonio por medio de la adición de arrabio. Los resultados indicaron que, al utilizar una técnica de separación de fases, es factible limpiar hasta un 60% del contenido de As y Sb en una mata de cobre compleja, recuperar cobre valorable tanto en la mata como en la fase de aleación rica en cobre, la eliminación de hierro, arsénico y una aceptable cantidad de antimonio hacia la fase rica en hierro, la cual se podría descartar como un desecho inofensivo y ambientalmente estable.

ABSTRACT

A new high temperature pyrometallurgical process has been investigated and developed, in order to eliminate detrimental arsenic and antimony from an impurity-rich matte, produced from copper sulphide concentrate. To lay the foundations for this technology, phase relations and the distribution of elements between condensed phases at the miscibility gap equilibrium for the Cu-Fe-S-As-Sb system saturated with carbon, were investigated.

The investigation was carried out by performing a series of laboratory scale experiments, by evaluating four levels of impurities 3, 6, 9, and 12 mass% relative to the charged material ($R_{As/Sb} = 1$) in an electric furnace at a temperature of 1473K, under reductive conditions. This was followed by a quenching method on the final stage, allowing the formation of three different condensed phases at thermodynamic equilibrium; a copper matte, a copper-rich alloy phase and an iron-rich alloy phase. The obtained samples from the experiments were analyzed by using Inductively Couple Plasma (ICP), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Carbon Infrared Spectrometry (CIS) and Gravimetric techniques.

The results were compared with thermodynamic data from previous investigations for the Cu-Fe-S-X-C (X= As, Sb) systems and discussed on the basis of the Raoultian activity coefficient for both arsenic and antimony in the matte phase at five different matte grades. The mathematical models that govern the activity coefficients are based on the interaction parameters for the minor components in the iron-rich alloy phase generated at the miscibility gap line where three phases coexist, and these are expressed as:

$$\ln[\gamma_{As}] = -6 + 13N_{As} + 7.3N_{Cu} + 9.7N_C + 23.3N_S + 38.1N_{Sb}$$

$$\ln[\gamma_{Sb}] = -1.4 + 3N_{Sb} + 23.1N_{Cu} + 18.3N_C - 348.6N_S + 99.8N_{As}$$

Where γ_X is defined as activity coefficient for the element X = As, Sb and N_Y is the molar fraction of the element Y = As, Sb, Cu, C, S.

By analyzing the obtained data, material balance calculations were executed, concerning to the treatment of an arsenic and antimony rich copper matte by adding pig-iron. The present results indicate that by using this phase separation technique it might be feasible to achieve, the cleaning of almost 60% of As and Sb from a complex copper matte, the recovery of valuable copper into the matte phase and the copper-rich alloy, and the elimination of iron, arsenic and an acceptable amount of antimony into the iron-rich alloy phase, which can be discarded as a harmless and environmentally stable deposit.

AGRADECIMIENTOS

A FONDECYT regular 1120341 por el apoyo económico recibido durante el desarrollo de esta investigación científica.

Al Departamento de Ingeniería de Minas y su secretaria de estudios por estar siempre dispuestos a ayudar ante cualquier problema y consulta académica. En especial a Juanita Vergara (QEPD), por su ejemplar y cariñoso trato conmigo en cualquier situación. Muchísimas gracias Juanita desde lo más profundo de mi corazón.

A mi papa y mama por el eterno apoyo brindando a lo largo de casi 7 años de estudio universitario, entregándome siempre absolutamente todo lo necesario para poder surgir. Obviamente sin ellos no habría llegado ni a la esquina. A mi hermana y Jeanba por ser siempre la voz de la calma, paciencia y buena onda, ofreciéndome un espacio de relajación mental cada vez que estaba con ellos.

A mi querida polola, por aguantarme, aconsejarme, ayudarme y apoyarme en absolutamente todo. Ella estuvo durante prácticamente todo mi proceso de estudios de ingeniería de minas teniendo que bancarse desde las traspasadas y semanas enteras de estudio para los exámenes hasta mis frustraciones tesis, sin dejar nunca de tener fe en mí y ayudarme a avanzar.

A los profesores Leandro y Victor por haberme guiado durante esta larga investigación, entregándome conocimientos muy valiosos tanto académicos como en el ámbito personal. A los profesores de la comisión Julio Díaz y Jacques Wiertz, por sus excelentes comentarios y aportes para el trabajo de investigación.

A Marco, por ser la persona clave en los momentos en que se tenían que hacer funcionar las pruebas experimentales y los diversos equipos del laboratorio. En términos futbolísticos el Marco era como el Mago Valdivia de la tesis, se aparecía desde la banca y con 2 o 3 pases te arreglaban todo y ganabas el partido (funcionaba el horno).

A toda la gente del laboratorio de Piro por hacer siempre de los almuerzos más amenos: Carlos, Luchito, Marco, Karl, Merrill, Guarda, Zombeka, Victor y a todos los que se aparecían de vez en cuando.

A todos mis amigos tanto de la U como de la vida, que estuvieron presentes en esta etapa, y sé que estarán presentes en las etapas de mi vida que vienen por delante.

Este trabajo de investigación va dedicado con el más profundo de mis cariños hacia mi abuelo, mi tata Rene un ejemplo a seguir desde todo de punto de vista humano. El pilar, el patriarca, para mí el fundador y artífice en la creación del nicho más acogedor, cariñoso, sostenedor e importante de mi vida, la familia que me rodea.

TABLA DE CONTENIDO

CAPITULO 1: INTRODUCCION	1
1.1. Problemática y Motivación.....	2
1.2. Formación de un speiss en el procesamiento de minerales con altos contenidos de impurezas	5
1.3. Solución propuesta	6
1.4. Tecnologías metalúrgicas existentes de eliminación de As y Sb.....	7
1.4.1. Hidrometalurgia.....	7
1.4.2. Pirometalurgia.....	7
1.5. Objetivos	8
1.5.1. Objetivo General.....	8
1.5.2. Objetivos específicos	8
1.6. Alcances	8
1.7. Hipótesis.....	9
CAPITULO 2: Estado del arte	10
2.1. As y Sb en fases fundidas de cobre sulfurado y metálico	10
2.1.1. Relaciones de fases	10
2.1.2. Actividades de As y Sb.....	13
2.2. Estudio del sistema Cu-Fe-As/Sb a 1423 K.....	16
2.3. As y Sb en fases fundidas de Cu ₂ S-FeS y cobre metálico a 1473 K.....	18
2.3.1. Relaciones de fases	19
2.3.2. Actividades	20
2.4. Tratamiento propuesto por saturación con carbón	21
2.4.1. Speiss de As y Sb en el sistema Cu-Fe-C a 1473 K.....	22
2.4.2. Speiss de As y Sb en el sistema Cu-Fe-S-C a 1473 K.....	25
CAPITULO 3: CONSTRUCCION HORNO EXPERIMENTAL.....	30
3.1. Esquema de diseño	30

3.2.	Materiales	31
3.3.	Dimensionamiento	32
CAPITULO 4: METODOLOGIA EXPERIMENTAL		37
4.1.	Materiales y equipos	38
4.2.	Síntesis y preparación de compuestos	39
4.2.1.	Preparación FeC	39
4.2.2.	Preparación Fe ₂ As	40
4.3.	Procedimiento experimental pruebas iniciales	42
4.4.	Procedimientos experimentales pruebas con impurezas	44
4.4.1.	Zona I	45
4.4.2.	Zona II	46
4.5.	Preparación y análisis composicional de muestras	47
4.5.1.	Procedimiento de análisis ICP-OES	48
CAPITULO 5: RESULTADOS EXPERIMENTALES		51
5.1.	Relaciones de fase en el sistema cuaternario Cu-Fe-S-C	54
5.2.	Relaciones de fase en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C	57
5.2.1.	Zona I	61
5.2.2.	Zona II	66
CAPITULO 6: Discusión		70
6.1.	Coeficientes de actividad en la Zona II del sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C	70
6.1.1.	Arsénico	71
6.1.2.	Antimonio	73
6.2.	Coeficientes de actividad en la Zona I del sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C	76
6.2.1.	Arsénico	76
6.2.2.	Antimonio	78
6.3.	Balances de masa para el proceso propuesto	80
6.3.1.	Distribución de elementos en función de nivel de impureza	81

6.3.2.	Distribución de elementos en función de nivel de arrabio.....	84
6.4.	Análisis microscópico SEM.....	88
6.4.1.	Muestra Código B-16, <i>Tie Line</i> IV nivel de impureza 12%	88
6.4.2.	Muestra Código B-18, Zona II nivel de impureza 6%	90
6.4.3.	Muestra Código B-20, Zona II nivel de impureza 12%	92
CAPITULO 7: Conclusiones		96
CAPITULO 8: Recomendaciones para investigaciones futuras.....		99
CAPITULO 9: Bibliografía		101
ANEXO A : Mapeo fase de mata de cobre. Muestra Tie Line IV Nivel As/Sb 12%, Código B-16.....		104
ANEXO B : Mapeo fase de aleación rica en hierro. Muestra Tie Line IV Nivel As/Sb 12%, Código B-16		105
ANEXO C: Mapeo fase de mata de cobre. Muestra Zona II Nivel As/Sb 6%, Código B-18.....		106
ANEXO D: Mapeo fase de aleación rica en hierro. Muestra Zona II Nivel As/Sb 6%, Código B-18....		107
ANEXO E: Mapeo fase de aleación rica en cobre. Muestra Zona II Nivel As/Sb 6%, Código B-18.....		108
ANEXO F: Mapeo fase de mata de cobre. Muestra Zona II Nivel As/Sb 12%, Código B-20		109
ANEXO G: Mapeo fase de aleación rica en hierro. Muestra Zona II Nivel As/Sb 12%, Código B-20..		110
ANEXO H: Mapeo fase aleación rica en cobre. Muestra Zona II Nivel As/Sb 12%, Código B-20		111
ANEXO I: Abstract publicación ISSN 1073-5615		112
ANEXO J: Abstract proceeding COM 2014.....		113
ANEXO K: Abstract proceeding Copper 2013.....		114

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 Evolución anual ley mineral de Cu Chile y el Mundo. Fuente: Wood Mackenzie	2
Figura 2 Diagrama simplificado de una fundición de cobre junto a las principales rutas de distribución de impurezas por el sistema de fundición.....	4
Figura 3 Evento de formación de <i>speiss</i> en el fondo del Horno Flash	5
Figura 4 Diagrama del proceso de tratamiento de mata compleja de Cu ⁽⁹⁾	6
Figura 5 Líneas de iso-actividad de arsénico para el sistema ternario Cu-S-As a 1423 K. Hino y Toguri. ⁽¹³⁾	11
Figura 6 Líneas de iso-actividad de arsénico para el sistema ternario Cu-S-Sb a 1423 K. Hino y Toguri. ⁽¹⁴⁾	11
Figura 7 Relaciones de fase entre mata y aleación rica en Cu, dentro de la laguna de miscibilidad del sistema ternario Cu-S-As y Cu-S-Sb con un composición de %S/%Cu = 0.118 a 1473 K.....	12
Figura 8 Actividades de arsénico en la laguna de miscibilidad del sistema ternario Cu-S-As a 1473 K. D. G. Mendoza ⁽¹⁵⁾ . Hino y Toguri ⁽¹³⁾	13
Figura 9 Actividades de antimonio en la laguna de miscibilidad del sistema ternario Cu-S-As a 1473 K. D. G. Mendoza ⁽¹⁵⁾ . Hino y Toguri ⁽¹⁴⁾	14
Figura 10 Comparación de las actividades de arsénico y antimonio en los sistemas ternarios Cu-S-As y Cu-S-Sb a 1473 K, respectivamente. Hino y Toguri ⁽¹⁴⁾	15
Figura 11 Relaciones de fase e isocurvas de actividad de arsénico en el sistema Cu-Fe-As a 1423 K. (estado estándar: arsénico líquido puro). D. G. Mendoza ⁽¹⁷⁾	16
Figura 12 Relaciones de fase e isocurvas de actividad de antimonio en el sistema Cu-Fe-Sb a 1423 K. (estado estándar: antimonio líquido puro). Y. H. Lee (18).....	17
Figura 13 Diagrama de fases ternario del sistema Cu-Fe-S a 1473 K. D. G. Mendoza ⁽¹⁵⁾	18
Figura 14 Relaciones de fase entre la mata y la aleación metálica de cobre dentro de la brecha de miscibilidad de los sistemas cuaternarios Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb a 1473 K. D. G. Mendoza ^(15; 16)	19
Figura 15 Coeficiente de actividad de arsénico y antimonio en la fase de mata de la brecha de miscibilidad de los sistemas Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb a 1473 K, respectivamente. D. G. Mendoza ^{(15) (16)}	20
Figura 16 Diagrama de fase binario del sistema Fe-C ⁽¹⁹⁾	21

Figura 17 Relaciones de fase en el sistema pseudo-ternario Cu-(Fe+C)-As saturado con carbón a 1473 K. Voisin et al ⁽²⁴⁾	23
Figura 18 Relaciones de fase en el sistema pseudo-ternario Cu-(Fe+C)-Sb saturado con carbón a 1473 K. Voisin et al ⁽²⁵⁾	23
Figura 19 Coeficientes de actividad de arsénico y antimonio en la brecha de miscibilidad en los sistemas Cu-Fe-As y Cu-Fe-Sb saturados con carbón a 1473 K. Voisin et al ⁽²⁵⁾	24
Figura 20 Relaciones de fase en el sistema pseudo-cuaternario Cu-(Fe+C)-S-As en la brecha de miscibilidad donde coexisten tres fases a 1473 K. Voisin et al ⁽¹⁾	26
Figura 21 Relaciones de fase en el sistema pseudo-cuaternario Cu-(Fe+C)-S-Sb en la brecha de miscibilidad donde coexisten tres fases a 1473 K. Voisin et al ⁽²⁾	27
Figura 22 Coeficientes de actividad de arsénico y antimonio en la brecha de miscibilidad en los sistemas Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb saturados con carbón a 1473 K. Voisin et al ^(1;2)	28
Figura 23 Diagrama esquemático del aparato experimental ^(1;2)	30
Figura 24 Carcasa acero inoxidable y relleno de ladrillos.	35
Figura 25 Instalación completa de aparato experimental para prueba a escala de laboratorio	36
Figura 26 Síntesis de arrabio (FeC) a 1473 K.	39
Figura 27 Diagrama de fases binario del sistema As-Fe. ⁽³⁷⁾	40
Figura 28 Síntesis del arsenato de hierro Fe ₂ As	41
Figura 29 Relaciones de fases en el sistema cuaternario Cu-Fe-S-C a 1473 K. Voisin et al ⁽¹⁾	42
Figura 30 Equipo de análisis ICP-OES modelo OPTIMA 7300 V Perkin Elmer	48
Figura 31 Digestión acida de muestras para análisis ICP-OES	49
Figura 32 Relaciones de fase en el sistema pseudo-ternario Cu-(Fe+C)-S saturado con carbón a 1473 K.	56
Figura 33 Muestras obtenidas experimentos en la Zona I. A) Código I-3 B) Código I-3 separación de fase C) Código I-4 corte transversal.	56
Figura 34 Muestras obtenidas experimentos en la Zona II, cortes transversales. A) Código II-5.1 B) Código II-5.2.....	57
Figura 35 Distribución fraccional másica de los elementos que constituyen la aleación rica en cobre en la Zona II en función del nivel de impureza en la carga.	59

Figura 36 Distribución fraccional másica de los elementos que constituyen la aleación rica en hierro en la Zona II en función del nivel de impureza en la carga.	60
Figura 37 Distribución fraccional másica de los elementos que constituyen la fase de mata en la Zona II en función del nivel de impureza en la carga.	60
Figura 38 Muestras obtenidas de experimentos con impurezas en la Zona I.	61
Figura 39 Relación entre N_X (X=As, Sb) y N_S en las fases de aleación rica en hierro y de mata para el sistema Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K.	62
Figura 40 Relación entre N_X (X=As, Sb) y N_S en las fases de aleación rica en hierro y de mata para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K, grado de mata 14.6 % másico Cu.	63
Figura 41 Relación entre N_X (X=As, Sb) y N_S en las fases de aleación rica en hierro y de mata para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K, grado de mata 36 % másico Cu.	64
Figura 42 Relación entre N_X (X=As, Sb) y N_S en las fases de aleación rica en hierro y de mata para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K, grado de mata 46 % másico Cu.	65
Figura 43 Muestras obtenidas de experimentos con impurezas en la Zona II, Código B-18 corte transversal	66
Figura 44 Relación entre N_X (X=As, Sb) y N_S en las fases de aleación rica en hierro, cobre y de mata para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K, grado de mata 63 % másico Cu.	67
Figura 45 Relaciones de fase en el sistema pseudo-cuaternario (Fe+C)-Cu-S-(As+Sb) a 1473 K.	68
Figura 46 Coeficiente de actividad de arsénico para la fase de mata en la brecha de miscibilidad del sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (estado estándar: As líquido puro).....	71
Figura 47 Coeficiente de actividad de antimonio para la fase de mata en la brecha de miscibilidad del sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (estado estándar: Sb líquido puro).....	73
Figura 48 Coeficientes de actividad de arsénico en la fase de mata en la región de equilibrio Zona I en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K. (estado estándar: As líquido puro).....	76
Figura 49 Coeficientes de actividad de antimonio en la fase de mata en la región de equilibrio Zona I en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K. (estado estándar: Sb líquido puro).....	78
Figura 50 Diagrama esquemático y composiciones de carga para el tratamiento de una mata de cobre líquida con altos contenidos de impurezas, bajo saturación con carbón a 1473 K.	80
Figura 51 Distribución fraccional de Fe+C entre las tres fases generadas y su % másico en la fase de mata en función de α	84

Figura 52 Distribución fraccional de Cu entre las tres fases generadas y su % másico en la fase de mata en función de α	85
Figura 53 Distribución fraccional de As entre las tres fases generadas y su % másico en la fase de mata en función de α	86
Figura 54 Distribución fraccional de Sb entre las tres fases generadas y su % másico en la fase de mata en función de α	87
Figura 55 Microscopía SEM (BSE), línea interface muestra Código B-16	89
Figura 56 Microscopía SEM (BSE) evidencia de antimonatos de Cu en la fase de mata Código B-16.....	89
Figura 57 Microscopía SEM (BSE) área de interface entre aleación metálicas Código B-18	91
Figura 58 Microscopía SEM (BSE) área de interface mata y aleación rica en hierro Código B-20.....	92
Figura 59 Microscopía SEM (BSE) área de interface entre aleaciones metálicas Código B-20	93
Figura 60 Microscopía SEM (BSE) fase de aleación rica en hierro Código B-20	94

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Características ladrillo refractario LYJM-26B (26).....	34
Tabla 2 Set de experimentos iniciales a 1473 K.....	43
Tabla 3 Set de experimentos Zona I con impurezas a 1473 K.....	44
Tabla 4 Set de experimentos con impurezas zona II a 1473 K.....	45
Tabla 5 Análisis realizados a las fases inmiscibles del sistema Cu-Fe-S-C.....	47
Tabla 6 Análisis realizados a las fases inmiscibles del sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C.....	48
Tabla 7 Parámetros digestión acida de muestras	50
Tabla 8 Composiciones de equilibrio de las fases de aleación rica en fierro y de mata, en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (Zona I).....	52
Tabla 9 Composiciones de equilibrio de las fases de aleación rica en fierro, cobre y de mata, en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (Zona II)	53
Tabla 10 Pesos moleculares de elementos constituyentes de las fases.....	54
Tabla 11 Fracciones molares de las composiciones de equilibrio de fases en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K	55
Tabla 12 Fracciones molares de equilibrio de las fases de aleación rica en fierro y de mata, en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (Zona I).....	58
Tabla 13 Fracciones molares de equilibrio de las fases de aleación rica en fierro, cobre y de mata, en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (Zona II).....	58
Tabla 14 Distribución fraccional en el tratamiento de una mata de 70 % másico Cu, As+Sb 2 % másico y $\alpha=0.3$, mediante la adición de arrabio bajo saturación con carbono a 1473 K.....	81
Tabla 15 Composición de las fases generadas en el tratamiento de una mata de 70 % másico Cu, As+Sb 2% másico, y $\alpha=0.3$	81
Tabla 16 Distribución fraccional en el tratamiento de una mata de 70 % másico Cu, As+Sb 1 % másico y $\alpha=0.3$, mediante la adición de arrabio bajo saturación con carbono a 1473 K.....	82
Tabla 17 Composición de las fases generadas en el tratamiento de una mata de 70 % másico Cu, As+Sb 1% másico, y $\alpha=0.3$	82
Tabla 18 Resultados de análisis químico elemental (EDX) en la fase de mata Código B-16	90

Tabla 19 Resultados de análisis químico elemental (EDX) en interface entre aleaciones metálicas Código B-18	91
Tabla 20 Resultados de análisis químico elemental (EDX) en la interface de mata y aleación rica en hierro Código B-20.....	92
Tabla 21 Resultados de análisis químico elemental (EDX) en la interface entre aleaciones metálicas Código B-20.....	93
Tabla 22 Resultados de análisis químico elemental (EDX) la aleación rica en hierro Código B-20.....	94

CAPITULO 1: INTRODUCCION

El presente trabajo consta de una investigación sobre el comportamiento en conjunto de impurezas de arsénico y antimonio, durante el tratamiento de limpieza para una mata compleja de cobre, la cual se define como una solución compuesta principalmente por dos o más sulfuros metálicos ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$) acompañados por elementos menores de As, Sb, Pb, Zn, Ni, Cd y Co. La investigación realizada proporciona el lineamiento base para predecir la distribución de elementos de interés económico (Cu) e impurezas (As y Sb) durante el tratamiento de diversos materiales relacionados con la industria del cobre, a una temperatura de 1473 K, bajo un ambiente altamente reductor y en equilibrio termodinámico. Estos materiales incluyen con los concentrados sulfurados complejos de cobre conteniendo carbón bituminoso, matas de cobre ricas en impurezas, polvos de fundición de cobre, chatarras de cobre, *speiss* bases de Cu o bien todos aquellos materiales que contengan Cu-Fe-S-As-Sb-C.

Para realizar los múltiples experimentos será necesario construir un horno experimental a escala de laboratorio que cumpla con los parámetros termodinámicos de temperatura y presión. En este horno se introducirán los materiales pertinentes para generar una mata de cobre con impurezas de arsénico y antimonio, junto con las respectivas fases metálicas en equilibrio.

El material resultante de cada serie experimental será analizado mediante métodos de caracterización metalográfica y composicional, para así determinar las relaciones de fases resultantes y la distribución del arsénico y del antimonio. A partir de los análisis, se generarán datos termodinámicos que se procesarán y utilizarán para asentar las bases para una nueva tecnología de limpieza de matas de cobre, como proceso intermedio en el área de la pirometalurgia del cobre.

En investigaciones previas se ha estudiado el comportamiento del arsénico y antimonio, como elementos menores y en arreglos experimentales separados, en los sistemas Cu-Fe-S-As⁽¹⁾ y Cu-Fe-S-Sb⁽²⁾ saturados con carbón. Sin embargo, es preciso recordar que en los procesos industriales de procesamiento pirometalúrgico del cobre, ambas impurezas aparecen en conjunto, y no han sido debidamente estudiadas para niveles de impurezas superiores al 1-2 % másico de As y Sb. Por esta razón es preciso investigar las relaciones de fases y las distribuciones de estas impurezas cuando se encuentran juntas. Es posible definir la presente investigación como una continuación del trabajo realizado por Voisin *et al*^(1,2), para así estudiar parámetros y aspectos científicos que aún no han sido tomados en consideración.

1.1. Problemática y Motivación

Para comprender las razones de por qué se realiza este estudio, hay que centrarse en la evolución de los yacimientos de cobre hasta la fecha. Se sabe que los nuevos yacimientos y minas han tenido una importante disminución en lo que concierne a sus leyes de cobre, como se aprecia en Figura 1. Esta disminución sostenida en el tiempo se debe a que a medida que los yacimientos existentes son explotados las leyes promedio se reducen paulatinamente al ser explotadas las reservas minerales de alta ley primero. Sumado al envejecimiento de los yacimientos de cobre en explotación, se debe tener en cuenta que los nuevos descubrimientos de yacimientos cupríferos tienen progresivamente menores leyes. La disminución paulatina de las leyes de cobre ha ocurrido específicamente en los yacimientos que no contienen altos niveles de impurezas como el As y el Sb, ya que se ha tratado de evitar su explotación al sustraer valor económico a las operaciones mineras debido a su penalización por impurezas.

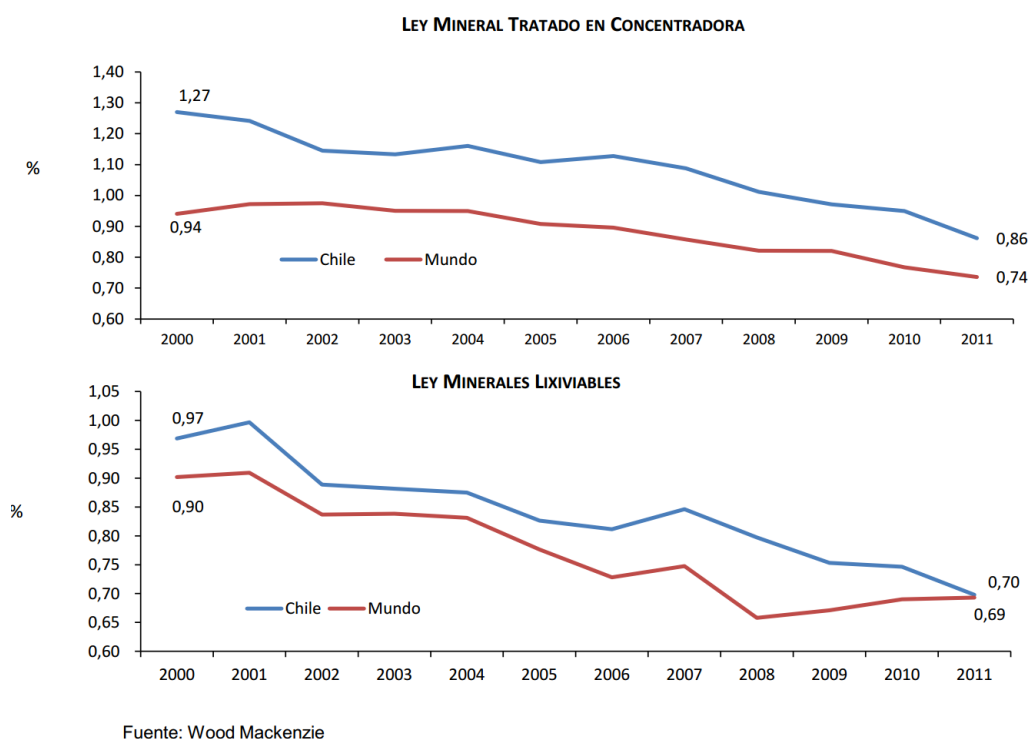


Figura 1 Evolución anual ley mineral de Cu Chile y el Mundo. Fuente: Wood Mackenzie

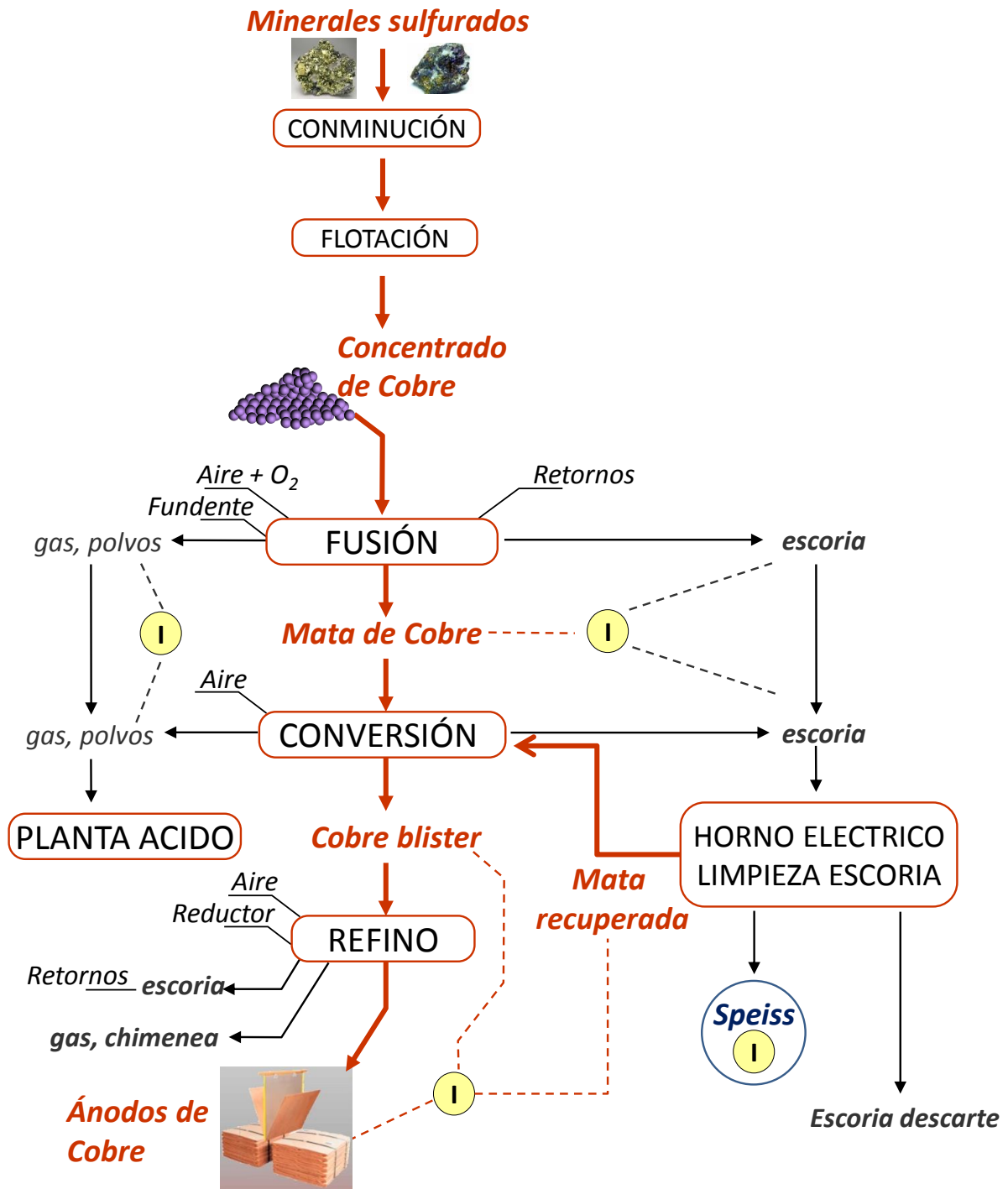
Los minerales que no contienen dichas impurezas han ido desapareciendo con el tiempo, o no se han explorado con éxito nuevos yacimientos de cobre de alta ley y libre de impurezas. En cambio, minerales con altos niveles de impurezas como la enargita, tennantita, arsenopirita tetraedrita y estibina, no han sido explotados, tanto en yacimientos en operación o recién descubiertos. Estos tipos de yacimientos contienen leyes muy atractivas de Cu (sobre 1%). Esto quiere decir que a lo largo del tiempo las compañías mineras

han evitado dichos minerales, al no considerarlos en parte de la extracción o al no procesarlos (dejarlos en stock)⁽³⁾.

Por ejemplo, existe un yacimiento en explotación, perteneciente a la empresa CODELCO, del cual se obtiene un concentrado de cobre con altos contenidos de arsénico, este yacimiento se conoce como División Ministro Hales. La composición mineralógica del concentrado producido en esta mina se compone principalmente de enargita (Cu_3AsS_4), calcosina (Cu_2S), tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) y estibina (Sb_2S_3), lo cual resulta en que los niveles de arsénico y antimonio lleguen hasta un 4.0 y 0.28 %máscico respectivamente.⁽⁴⁾

Por estas razones, las fundiciones de cobre tendrán que tratar concentrados con elevados niveles de arsénico y antimonio, actualmente la industria dispone pocas alternativas de tratamiento para la eliminación efectiva del As y Sb durante el procesamiento pirometalúrgico del cobre. Esto hace que las fundiciones incurran en penalizaciones importantes por los efectos negativos que tienen estas impurezas sobre la calidad de su producto final (cátodos de cobre). Por ejemplo, el arsénico en mínimas cantidades disminuye la conductividad eléctrica del cobre utilizado como conductor eléctrico, con un 0.03 %máscico se reduce en un 9% y con 0.2 %máscico se reduce más de un 38%^(4; 5). Esto quita valor agregado al negocio del cobre, por lo que es preciso tratar de eliminar las impurezas de As y Sb, en etapas tempranas del proceso pirometalúrgico del cobre.

Desafortunadamente durante el proceso de fundición de concentrados sulfurados de cobre, los productos intermedios como la mata, metal blanco, y cobre blíster tienden a contener concentraciones elevadas de impurezas como el arsénico y el antimonio. Diversos autores han señalado la dificultad de lograr eliminar el As y Sb por medio de la volatilización desde las etapas de conversión en adelante, a temperaturas cercanas a los 1500 K. Los bajos coeficientes de actividades para el As y Sb en soluciones con altos contenidos de cobre, como matas de conversión, metal blanco y cobre blíster, hacen que las presiones de vapor de estas impurezas sean muy pequeñas, lo que impide una volatilización significativa^(6; 7). Por esta razón es indispensable eliminar dichas impurezas en etapas previas a las de refinación o conversión, esto se ejemplifica en la Figura 2 donde se muestra un diagrama simplificado de un fundición de cobre junto con las rutas principales de distribución del As y Sb por el sistema.



Es requerido eliminar las impurezas previo a la etapa final de refinamiento.

Impurezas (I): As, Sb, Bi, etc.

Figura 2 Diagrama simplificado de una fundición de cobre junto a las principales rutas de distribución de impurezas por el sistema de fundición

1.2. Formación de un *speiss* en el procesamiento de minerales con altos contenidos de impurezas

En el proceso pirometalúrgico para la producción de cobre metálico a partir de minerales sulfurados de cobre (Figura 2), los estudios relacionados a las fases condensadas fundidas como la mata de cobre, escoria, cobre blíster y ánodos de cobre han sido ampliamente investigados. Sin embargo cuando los sistemas metálicos de Cu-Fe presentan una alta concentración de impurezas, como arsénico y antimonio, bajo una condición atmosférica altamente reductora se genera una fase adicional, lo que se conoce como *speiss* o “residuo de horno”.

Un *speiss* se define básicamente como una aleación metálica compuesta de arsenatos y antimonatos de metales base, como Cu_3As , Fe_2As , Ni_3As_2 , y su formación ocurre ocasionalmente durante el tratamiento reductor de productos intermedios de la industria de fundición no-ferrosa. Se considera que un *speiss* posee propiedades físicas y químicas parecidas a las fases metálicas, siendo su densidad mayor que las fases de mata y menor que las metálicas, formando así una fase inmiscible y separada entre la mata y el metal.⁽⁹⁾

En el proceso convencional de una fundición de cobre, la formación de *speiss* se evita al mantener el material de alimentación a la planta con bajas concentraciones de arsénico y antimonio, esto normalmente se logra al mezclar distintos tipos de concentrados sulfurados de cobre. Aun contando con estas contingencias se han reportado casos donde se ha formado una fase de *speiss* en el fondo de un Horno Flash en la etapa de fusión (ver Figura 3), disminuyendo significativamente la capacidad productiva de tratamiento del horno.



Figura 3 Evento de formación de *speiss* en el fondo del Horno Flash

1.3. Solución propuesta

La solución propuesta en esta investigación consiste en el tratamiento de una mata de cobre rica en impurezas de As y Sb mediante un proceso pirometalurgico a temperaturas cercanas a 1473K y en un ambiente altamente reductor. Procesos de fundición que utilizan hornos eléctricos en condiciones reductoras son comúnmente empleados para recuperar metales valiosos de productos intermedios. En este tipo de hornos si se agrega carbón para saturar el sistema y la concentración de As y/o Sb es significativamente alta, se formaran fases adicionales de *speiss*. En el caso del tratamiento de una mata de cobre rica en impurezas, ya sea proveniente de la etapa de fusión o de limpieza de escoria, se obtendrán dos fases de *speiss*, una aleación metálica rica en hierro y una rica en cobre, más una fase de mata de cobre. Los contenidos de impurezas en la mata de cobre están directamente relacionados con la composición del concentrado primario de cobre alimentado a la planta de fundición y a los parámetros operaciones Los contenidos de arsénico pueden alcanzar valores de entre 0.4-1.0 % másico para las matas provenientes de la etapa de fusión y más de un 1.5 % másico para el caso de matas provenientes de la etapa de limpieza de escoria. (9; 10; 11)

Utilizando el concepto de *speiss* se busca limpiar una mata de cobre con impurezas de arsénico y antimonio, al fijarse estas impurezas en las aleaciones líquidas de hierro y cobre. Posteriormente, la mata limpia podrá ser procesada en una etapa posterior de conversión, de manera continua. El diagrama de este proceso se muestra en la Figura 4 a continuación.

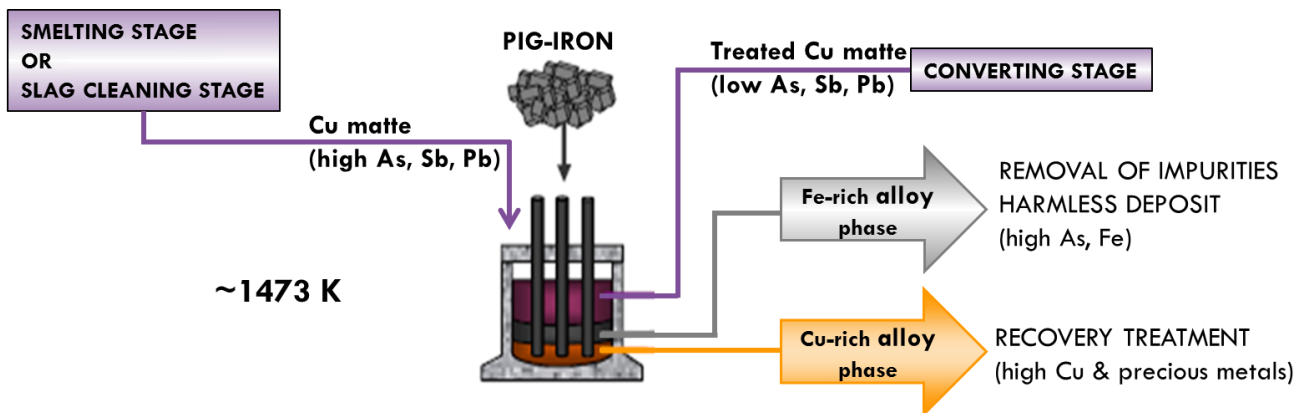


Figura 4 Diagrama del proceso de tratamiento de mata compleja de Cu (9)

1.4. Tecnologías metalúrgicas existentes de eliminación de As y Sb

Hoy en día existen tecnologías implementadas a escala industrial para la eliminación y mitigación de impurezas de arsénico y antimonio contenidas en concentrados de cobre sulfurados. Estas tecnologías se dividen principalmente en dos áreas de la metalurgia, la pirometalurgia e hidrometalurgia, siendo esta última el área con más investigaciones y estudios en la remoción de impurezas de As y Sb.

1.4.1. Hidrometalurgia

En el caso de la hidrometalurgia existe un proceso comercialmente e industrialmente comprobado para el tratamiento de concentrados sulfurados de cobre con altos contenidos de arsénico y antimonio, elaborado por *Teck Resources Limited*. Esta tecnología se conoce como proceso CESL, el cual fue desarrollado como una alternativa al proceso convencional de fundición y refinamiento de cobre. El proceso CESL se basa en una lixiviación a presión y a una mediana temperatura, 200 psi y 150 °C respectivamente, en un horno autoclave, seguido por las etapas de extracción por solvente y electro obtención. En este proceso la mayoría de las impurezas son depositadas de manera ambientalmente estable en el residuo de lixiviación, específicamente el arsénico precipita como escorodita considerada como una de los precipitados más estables. ⁽¹⁰⁾

1.4.2. Pirometalurgia

En el ámbito de la pirometalurgia se han establecido diversos métodos de tostación de concentrado de cobre rico en impurezas, como una forma de pre tratamiento para así eliminar por medio de la volatilización el arsénico y el antimonio. En líneas generales el proceso de tostación consiste en la volatilización de las especies de As y Sb a un rango de temperatura de 600-750 °C y en ambientes tanto reductores como oxidantes dependiendo de la tecnología utilizada. Por ejemplo en el caso de la División Ministro Hales, una planta de tostación selectiva se ha implementado para pre-tratar un concentrado de cobre con alta presencia de enargita (Cu_3AsS_4), tennantita ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$) y estibina (Sb_2S_3). Esta tecnología se basa en una oxidación controlada para así remover el arsénico y el antimonio como compuestos gaseosos, obteniéndose como producto una calcina la cual posee un contenido mayor de Cu y menor de S en comparación al concentrado original. Esta calcina se utiliza como material de alimentación para la etapa de fusión de una fundición de cobre y al tener niveles bajos de azufre resulta en una menor cantidad de calor generado por reacciones exotérmicas, lo cual se termina afectando los parámetros operacionales en la etapa de fusión. ⁽¹¹⁾

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivo General

Investigar las relaciones de fase y la distribución del arsénico y antimonio durante el tratamiento de matas de cobre complejas ricas en impurezas, utilizando arrabio y un ambiente reductor para generar un equilibrio termodinámico en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C a una temperatura de 1473 K.

1.5.2. Objetivos específicos

- Obtener información para generar una base de datos termodinámica del sistema Cu-Fe-S-C-As-Sb a 1473K considerando As y Sb como elementos menores. Esta información consiste en relaciones de fases, coeficientes de actividad de As y Sb, parámetros de interacción y presiones de vapor del As y Sb entre las fases constituyentes en el equilibrio termodinámico.
- Utilizando la base de datos termodinámicos, generar modelos matemáticos predictivos del comportamiento del As y Sb como impurezas durante el tratamiento propuesto para mata compleja de cobre.
- Utilizando los datos experimentales obtenidos, realizar balances de masa robustos para distintos casos de nivel industrial que predigan la distribución de las impurezas en el tratamiento propuesto.

1.6. Alcances

Mediante el desarrollo de un estudio experimental a escala de laboratorio será posible generar información termodinámica científica y publicable de las fases condensadas líquidas generadas (se excluyen fases gaseosas que podrían generarse) en el sistema Cu-Fe-S-C-As-Sb a 1473 K, considerando As y Sb como elementos menores. Utilizando la información generada, se espera sentar las bases de un nuevo y novedoso proceso de limpieza de matas complejas de cobre ricas en impurezas (As y Sb). Este proceso se lleva a cabo mediante la utilización de arrabio a 1473 K, para así saturar el sistema de carbón.

Este trabajo se enmarca en el proyecto Fondecyt Regular 1120341 titulado: “Relaciones de fases y distribución de arsénico, antimonio y plomo durante el tratamiento de mata de cobre compleja rica en impurezas mediante carburización”

1.7. Hipótesis

Se espera obtener un modelo termodinámico, en base a parámetros de interacción de primer orden, que permitirá predecir el comportamiento en conjunto de las impurezas de arsénico y antimonio durante el tratamiento industrial de limpieza de matas complejas de cobre.

La fuerte afinidad del arsénico y el antimonio con el cobre y el hierro, en un sistema en condiciones reductoras bajo saturación con carbón, debiera resultar en la formación de fases metálicas condensadas e inmiscibles con altos niveles de impureza, en equilibrio con una fase de mata de cobre limpia. Las fases metálicas o *speiss* podrían resultar ser una manera factible para la eliminación de impurezas durante el tratamiento de limpieza propuesto.

CAPITULO 2: Estado del arte

Es importante estudiar los sistemas termodinámicos que preceden al sistema complejo Cu-Fe-S-C-As-Sb que se está investigando en el presente trabajo. Estas investigaciones se basan en el estudio de sistemas más simplificados a temperaturas de 1473 K o similares. Es necesario identificar trabajos que aporten información sobre las actividades, distribución de elementos, puntos de equilibrio y relaciones entre fases de mata de cobre, aleaciones ricas en hierro y aleaciones ricas en cobre, obteniendo así una base inicial de datos termodinámicos con el fin de utilizarlos para comparar y ajustar de mejor manera los resultados experimentales de esta investigación. El uso de esta información permite identificar cuál de todos los métodos de cálculo y ajuste de datos utilizados son los más óptimos, lo que sería un gran aporte para factibilidad y robustez de la investigación.

2.1. As y Sb en fases fundidas de cobre sulfurado y metálico

El estudio de los sistemas Cu-S-As y Cu-S-Sb constan en un principio del comportamiento termodinámico de las impurezas de arsénico y antimonio, como elemento menor, en un sistema donde se equilibran dos fases líquidas a 1473 K, una mata de cobre y una aleación rica en cobre respectivamente.

2.1.1. Relaciones de fases

Las relaciones de fase en la brecha de miscibilidad para el sistema ternario Cu-S-As han sido reportadas por Asano y Wada⁽¹²⁾ a 1473 K, y por Hino y Toguri⁽¹³⁾ a 1423 K, este último se muestra en la Figura 5, junto con las líneas de iso-actividad de As. Los resultados de ambos autores concuerdan en la existencia de una laguna de miscibilidad hacia el vértice del cobre, donde se encuentran en equilibrio dos fases líquidas, una mata de cobre, compuesta principalmente por Cu_2S , y una fase de aleación metálica rica en cobre. Esta zona se extiende entre la fracción molar $X_S = (0.03-0.32)$ para el binario Cu-S, y a medida que aumenta la fracción molar de arsénico (N_{As}) esta se comienza a contraer hasta cerrarse completamente para $X_{\text{As}} = 0.2$ aproximadamente.

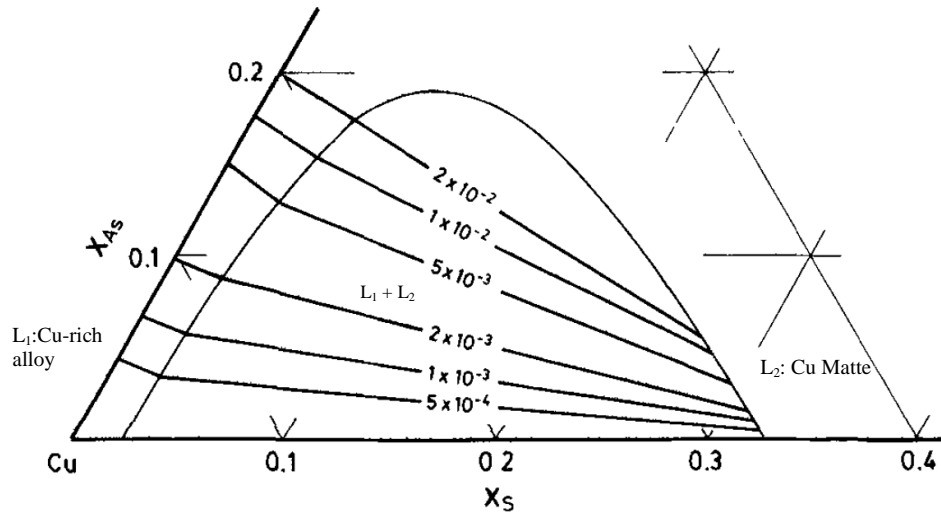


Figura 5 Líneas de iso-actividad de arsénico para el sistema ternario Cu-S-As a 1423 K. Hino y Toguri. ⁽¹³⁾

En el caso del sistema Cu-S-Sb, la brecha de miscibilidad fue reportada por los mismos autores anteriores, y en la Figura 6 se muestra el diagrama de fases ternario junto con las líneas de iso-actividad para el Sb. El equilibrio termodinámico es entre las mismas dos fases líquidas, una mata de cobre y una fase de aleación metálica rica en cobre. Sin embargo, a medida que aumenta la fracción molar de antimonio (X_{Sb}) la laguna de miscibilidad se contrae muy poco hasta niveles de X_{Sb} superiores a 0.18, donde se cierra de manera abrupta. ⁽¹⁴⁾

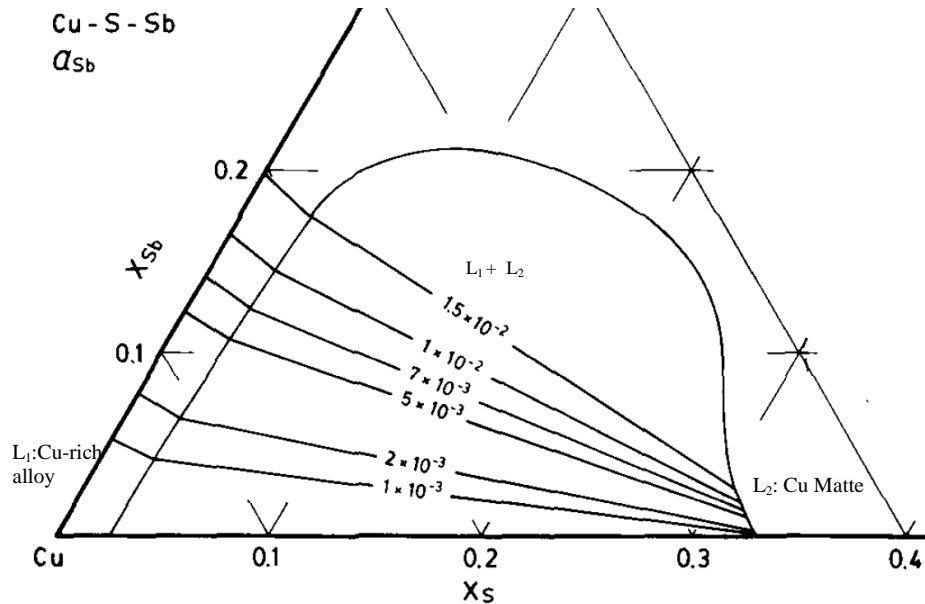


Figura 6 Líneas de iso-actividad de arsénico para el sistema ternario Cu-S-Sb a 1423 K. Hino y Toguri. ⁽¹⁴⁾

En la Figura 7 se presentan las relaciones de fases entre la mata de cobre y la aleación metálica rica en cobre en los sistemas ternarios Cu-S-As y Cu-S-Sb reportados por D. G. Mendoza^(15; 16) y por Asano & Wada⁽¹²⁾ a 1473K. Ambos estudios coinciden en que el contenido de azufre en la fase de mata (L_2) disminuye a medida que aumenta el nivel de impureza en la carga, mientras que en la fase metálica se mantiene casi igual. Además, existe una marcada tendencia del As y el Sb a distribuirse preferentemente a la fase de metálica de cobre (L_1) y a medida que aumenta el nivel de impureza en la carga, las *tie lines* que conectan ambas fases aumentan su pendiente considerablemente. Esto se explica y se discute en base a las actividades de As y Sb, en sus sistemas respectivos, a continuación.

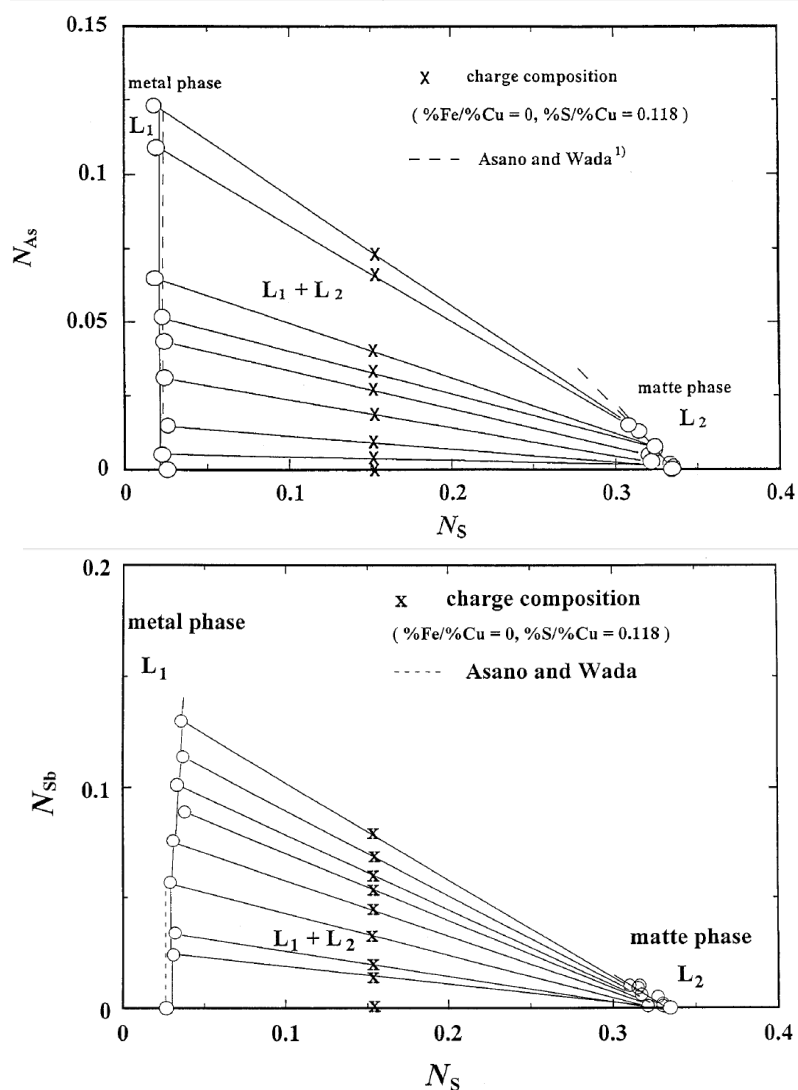


Figura 7 Relaciones de fase entre mata y aleación rica en Cu, dentro de la laguna de miscibilidad del sistema ternario Cu-S-As y Cu-S-Sb con un composición de $\%S/\%Cu = 0.118$ a 1473 K.

2.1.2. Actividades de As y Sb

Las actividades del arsénico en el sistema Cu-S-As reportadas por D.G Mendoza⁽¹⁵⁾ a 1473 K y por Hino y Toguri⁽¹³⁾ a 1423 K se muestran en la Figura 8, en función de la fracción molar de arsénico presente, ya sea en la fase de mata o de aleación rica en cobre. Las dos investigaciones utilizaron la técnica de espectroscopía de masa por celda doble de Knudsen para medir directamente las actividades de arsénico. Ambos resultados concuerdan satisfactoriamente a pesar de la diferencia de temperatura, por lo que es pertinente señalar que diferencias pequeñas de temperatura no influyen drásticamente en la afinidad química del arsénico con las fases generadas. Ambas fases en equilibrio presentan actividades de As con una desviación negativa de la idealidad, siendo en la aleación rica en cobre bastante más grande que en la fase de mata, en relación a una misma fracción molar de Sb.

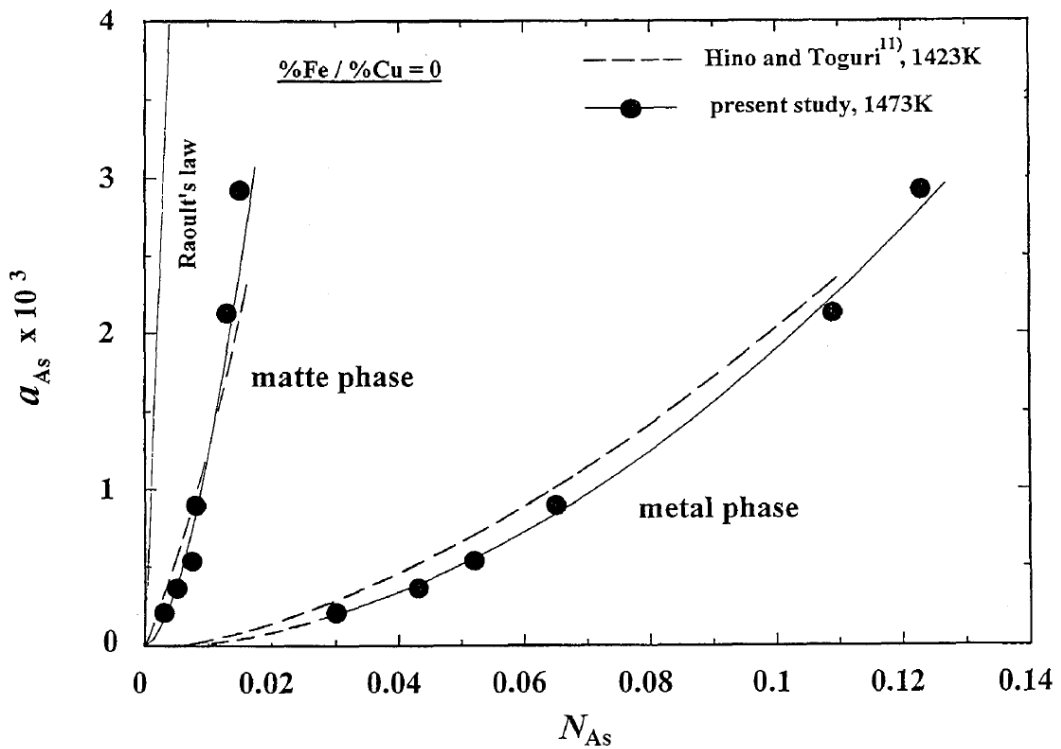


Figura 8 Actividades de arsénico en la laguna de miscibilidad del sistema ternario Cu-S-As a 1473 K. D. G. Mendoza⁽¹⁵⁾. Hino y Toguri⁽¹³⁾

La Figura 9 muestra las actividades de antimonio para el sistema Cu-S-Sb reportadas de la misma manera y por los mismos autores que las mencionadas anteriormente para el arsénico. La diferencia en los resultados, debido a la temperatura experimental, son aún más pequeños que para el caso del arsénico. Las actividades de Sb presentan una desviación negativas para ambas fases en equilibrio, y al igual que para el As la fase de aleación rica en cobre presenta una desviación extremadamente negativa en comparación a la fase de mata.

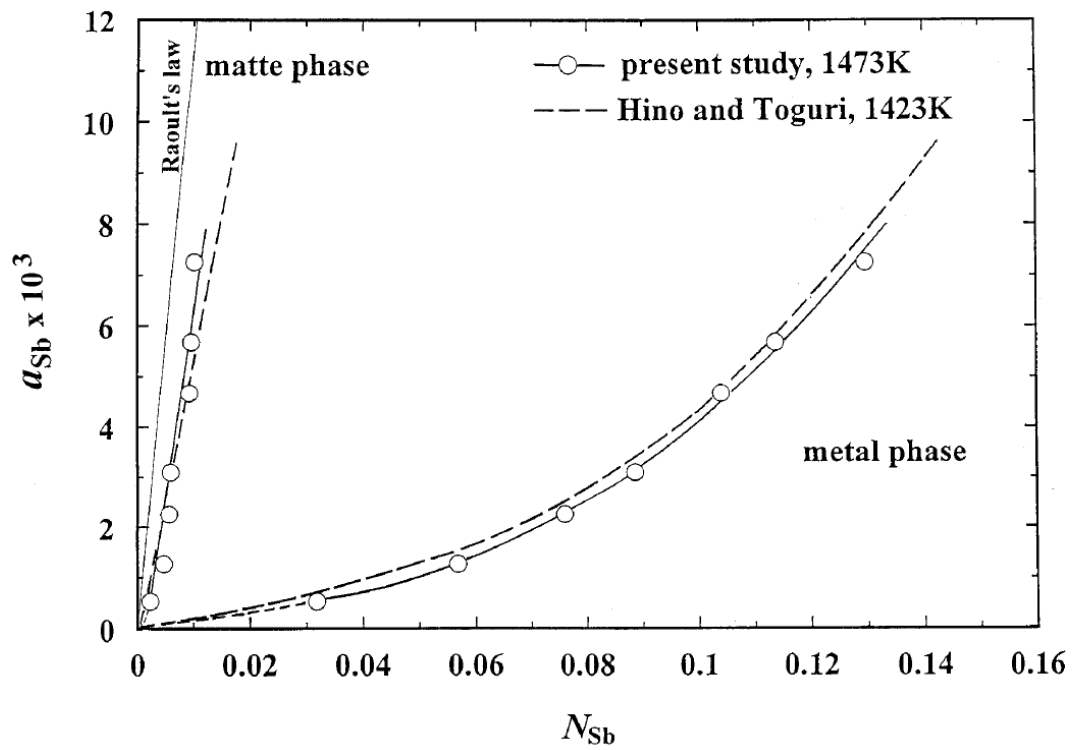


Figura 9 Actividades de antimonio en la laguna de miscibilidad del sistema ternario Cu-S-As a 1473 K. D. G. Mendoza⁽¹⁵⁾. Hino y Toguri⁽¹⁴⁾

Para comparar de manera clara las diferencias entre las actividades de As y Sb en la fase de mata en función de la fracción molar respectiva, Hino y Toguri ⁽¹⁴⁾ muestra ambos resultados en un mismo gráfico, el cual se muestra en la Figura 10. Se aprecia que ambas actividades presentan un comportamiento similar en la región de equilibrio de dos fases, pero es claro que la actividad de antimonio es mayor que la de arsénico para el mismo nivel de impureza dado. Debido a esto, se determina que la eliminación de antimonio se dará de manera preferente por sobre la de arsénico, en las fases de mata generadas en las primeras etapas del proceso pirometalúrgico del cobre.

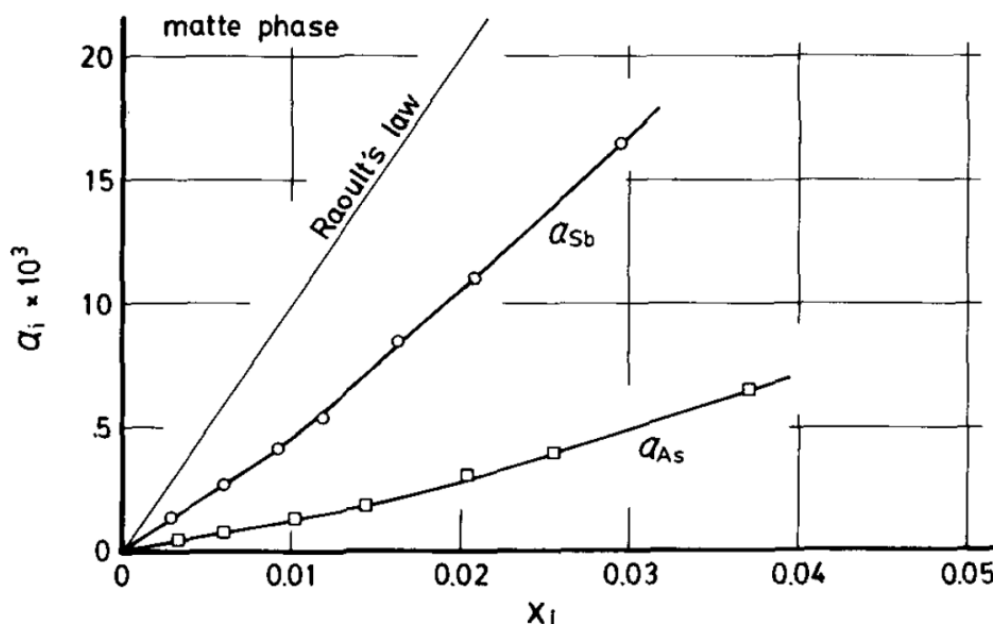


Figura 10 Comparación de las actividades de arsénico y antimonio en los sistemas ternarios Cu-S-As y Cu-S-Sb a 1473 K, respectivamente. Hino y Toguri ⁽¹⁴⁾

Finalmente Hino y Toguri ⁽¹⁴⁾ señalan que la eliminación de arsénico y antimonio, después de la formación de una fase metálica rica en cobre, es extremadamente difícil. Por ende, la eliminación de arsénico y antimonio se debe realizar en alguna etapa previa a la formación de cobre blíster en proceso de conversión.

2.2. Estudio del sistema Cu-Fe-As/Sb a 1423 K.

Los resultados experimentales obtenidos por D. G. Mendoza ⁽¹⁷⁾ en el sistema Cu-Fe-As permitieron determinar las relaciones de fase entre una solución sólida γ -Fe y una fase líquida de aleación rica en cobre en equilibrio a una temperatura de 1423 K. Éstas se muestran en la Figura 11 junto con las líneas de iso-actividad de arsénico para el sistema Cu-Fe-As. Dentro de la zona de equilibrio de dos fases, la aleación sólida de γ -Fe se compone principalmente de hierro y presenta valores muy bajos de cobre y arsénico para todas las *tie lines*. Mientras que para fase líquida de cobre se distribuye casi la totalidad del arsénico y el cobre, a lo largo de la línea de *liquidus* que se proyecta extensamente hacia el eje del binario Cu-As de forma paralela al eje binario Fe-Cu hasta $N_{Cu}=0.6$ aproximadamente.

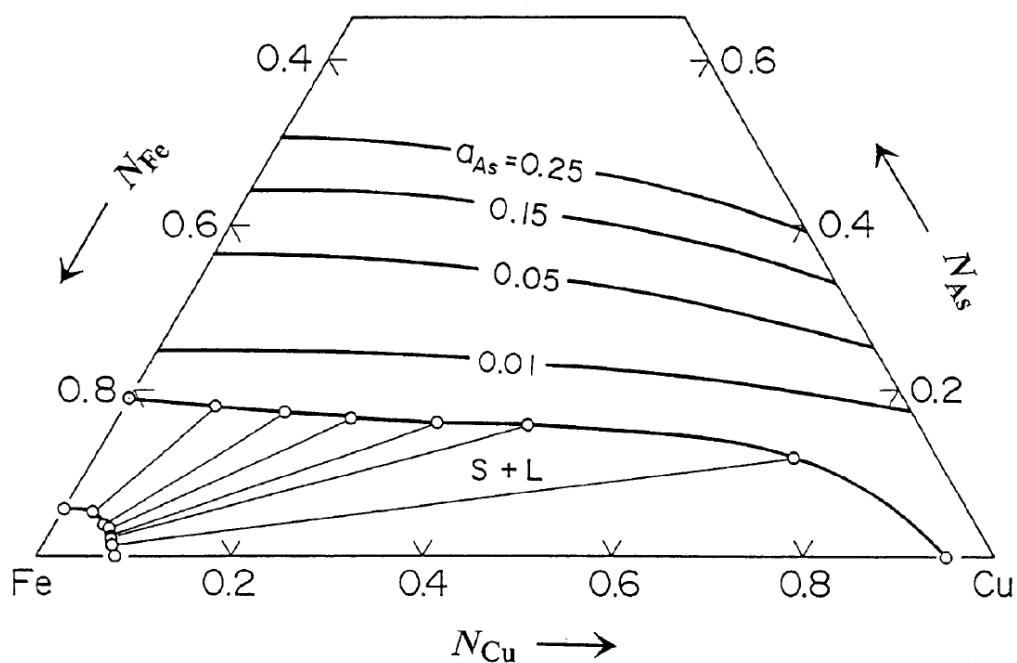


Figura 11 Relaciones de fase e isocurvas de actividad de arsénico en el sistema Cu-Fe-As a 1423 K. (estado estándar: arsénico líquido puro). D. G. Mendoza ⁽¹⁷⁾

De la misma manera que la anterior, Y. H. Lee ⁽¹⁸⁾ estudió el efecto de agregar antimonio al binario Cu-Fe, obteniendo así las relaciones de fase y curvas de iso-actividad en el ternario Cu-Fe-Sb, Figura 12. Los resultados son similares a los anteriores, pero la zona de equilibrio de dos fases, una solución sólida de γ -Fe y una fase líquida de cobre, se extiende en un rango más amplio. Nuevamente, en la zona de equilibrio de dos fases, la fase rica en cobre es la que concentra la mayoría del antimonio, siendo la fase sólida γ -Fe compuesta casi en su totalidad por hierro. Las actividades de antimonio calculadas para la zona líquida son mayores que las de arsénico.

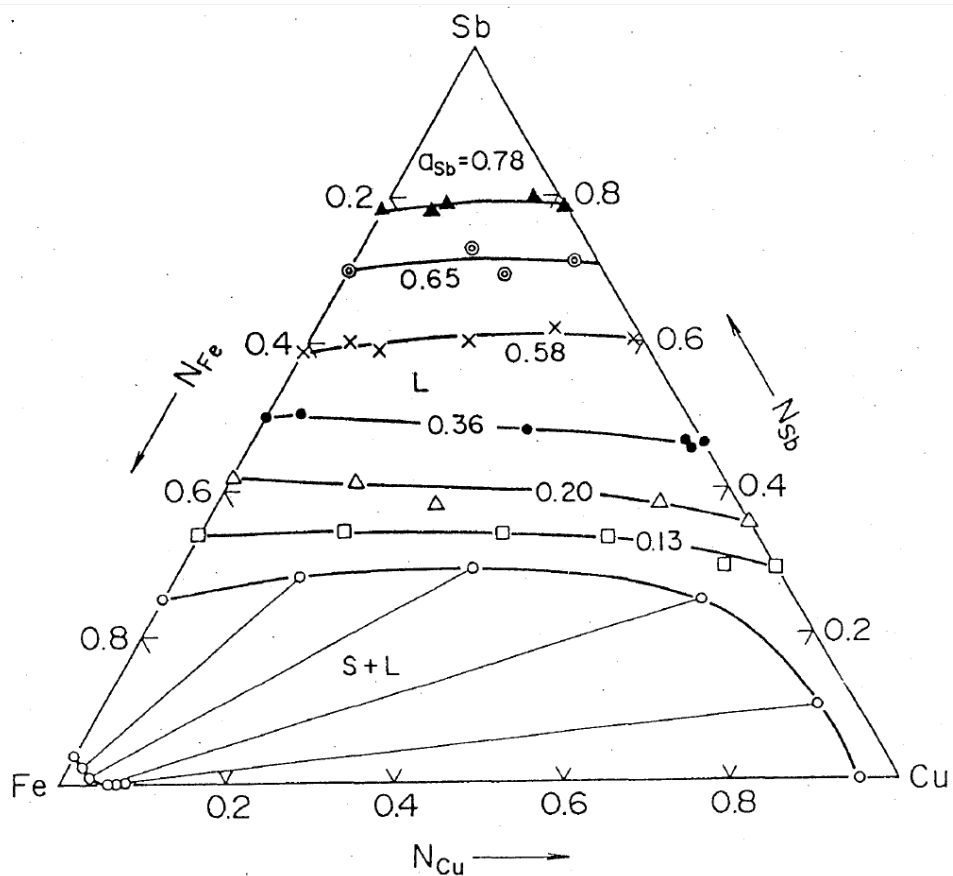


Figura 12 Relaciones de fase e isocurvas de actividad de antimonio en el sistema Cu-Fe-Sb a 1423 K. (estado estándar: antimonio líquido puro). Y. H. Lee (18)

2.3. As y Sb en fases fundidas de $\text{Cu}_2\text{S-FeS}$ y cobre metálico a 1473 K.

El siguiente estudio consta de la adición de Fe a los sistemas simples de Cu-S-As y Cu-S-Sb para así conocer el comportamiento termodinámico de las impurezas de arsénico y antimonio, como elemento menor en el sistema cuaternario Cu-Fe-S-As/Sb. Los sistemas cuaternarios en cuestión, se investigaron utilizando el diagrama de fases del sistema ternario Cu-Fe-S a 1473 K que se muestra en la Figura 13, trabajando solamente en la zona delimitada por los puntos *a*, *b*, *c*, y *d*, donde equilibran dos fases líquidas, una mata de cobre y una aleación rica en cobre respectivamente. Cada una de las líneas no punteadas representa un experimento realizado por D. G. Mendoza ⁽¹⁵⁾ y se les llama *tie lines*, ya que unen las dos fases en equilibrio que se generan en la zona mencionada anteriormente.

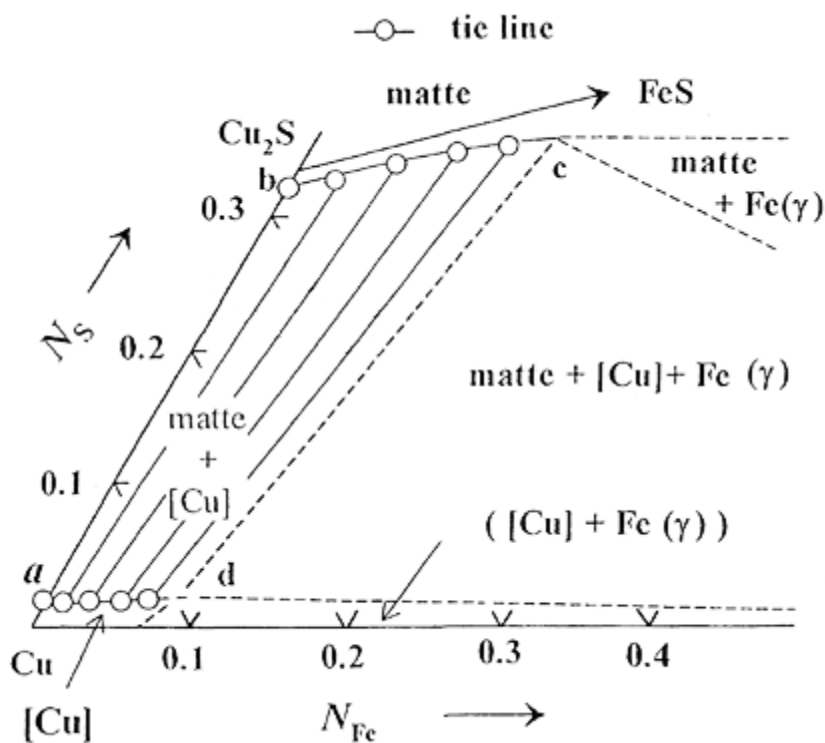


Figura 13 Diagrama de fases ternario del sistema Cu-Fe-S a 1473 K. D. G. Mendoza ⁽¹⁵⁾

2.3.1. Relaciones de fases

En la Figura 14 se muestran las relaciones de fases entre la mata de cobre y la aleación rica en cobre para los sistemas cuaternarios Cu-Fe-S-X (X=As, Sb) a una temperatura de 1473 K. En los gráficos se aprecia las cargas composicionales de cada experimento marcadas con una cruz, la razón de carga solamente varia para las impurezas y se mantiene constante para los elementos de Cu, Fe y S. D. G Mendoza ^(15; 16) propone que la adición de distintos %máscicos de Fe en los sistemas Cu-S-X (sin entrar a la zona de equilibrio triple de la Figura 13), no genera cambios substanciales en el comportamiento de distribución del As y Sb entre la fase metálica y la mata, a medida que aumenta el nivel de impureza en la carga.

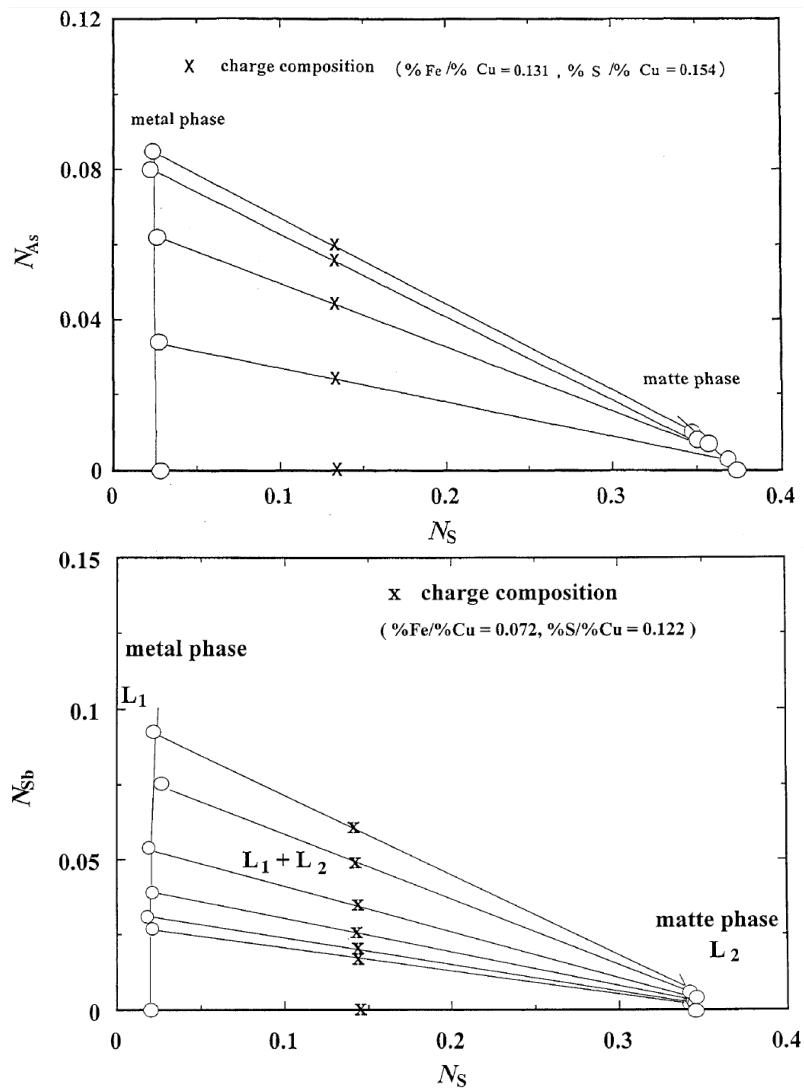


Figura 14 Relaciones de fase entre la mata y la aleación metálica de cobre dentro de la brecha de miscibilidad de los sistemas cuaternarios Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb a 1473 K. D. G. Mendoza ^(15; 16)

2.3.2. Actividades

D. G Mendoza ^(15; 16) determina que las actividades de As y Sb en los sistemas Cu-Fe-S-X son muy similares a las de los sistemas Cu-S-X, con X=As, Sb, presentando una desviación negativa de la idealidad para ambas fases generadas. Luego, en la Figura 15 se graficaron los coeficientes de actividad de As y Sb calculados en función de la fracción molar de la impureza respectiva, para la fase de mata.

D. G Mendoza ^(15; 16) expresa que es probable que $\{\gamma_{As}\}$ y $\{\gamma_{Sb}\}$ sean independientes de los puntos de carga investigados, por lo que se encuentra una expresión logarítmica función de la fracción molar de la impureza, por medio del método de mínimos cuadrados. Se expresa $\{\gamma_X\}$ como el coeficientes de actividad para X= As, Sb exclusivamente para la fase de mata, en la siguientes ecuaciones.

$$\log\{\gamma_{As}\} = -1.260 + 40\{N_{As}\} \quad \{\gamma_{As}^\circ\} = \lim_{N_{As} \rightarrow 0} (\{\gamma_{As}\}) = 5.5 \times 10^{-2} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

$$\log\{\gamma_{Sb}\} = -0.596 + 43\{N_{Sb}\} \quad \{\gamma_{Sb}^\circ\} = \lim_{N_{Sb} \rightarrow 0} (\{\gamma_{Sb}\}) = 2.5 \times 10^{-1} \quad (\text{Ec. 2.2})$$

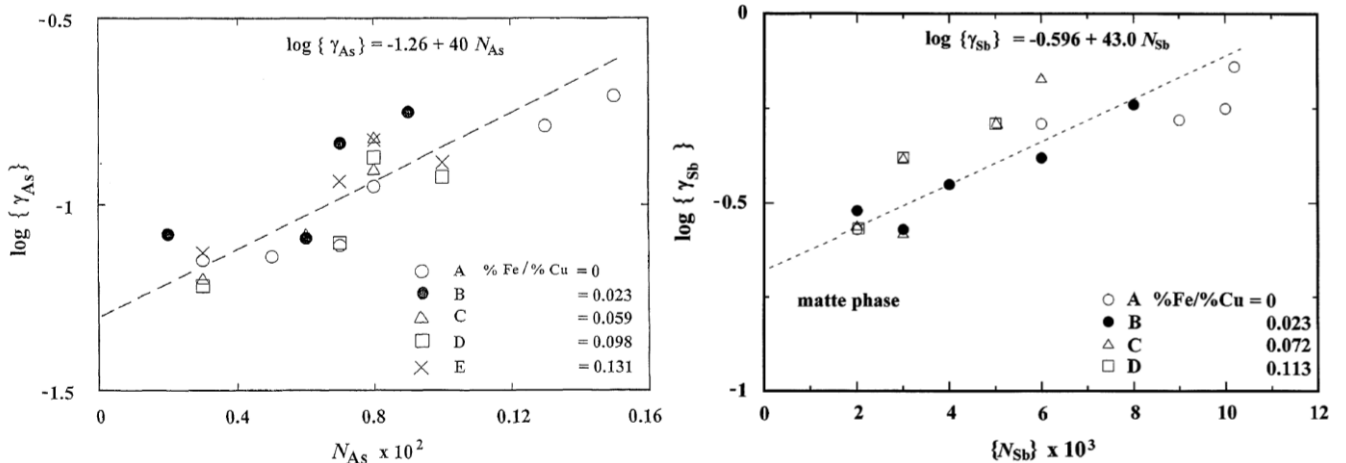


Figura 15 Coeficiente de actividad de arsénico y antimonio en la fase de mata de la brecha de miscibilidad de los sistemas Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb a 1473 K, respectivamente. D. G. Mendoza ^{(15) (16)}

La información hasta aquí expuesta, es de suma importancia ya que fue utilizada para investigar sistemas sulfurados de cobre más complejos y avanzados, centrándose en el comportamiento de las impurezas de As y Sb. Estos estudios aportaron los datos iniciales para los cálculos y ajustes del presente trabajo.

2.4. Tratamiento propuesto por saturación con carbón

Se propone adicionar carbón (grafito) o *pig iron* (aleación metálica de Fe-C conocida también como arrabio) al sistema Cu-Fe-S con impurezas como elementos menores hasta el punto de saturación de carbón, con el fin de reducir el punto de fusión del hierro y evitar así la fase sólida de hierro gama (γ Fe), la cual tiene un punto de fusión de 1811 K. Utilizando el diagrama binario Fe-C en la Figura 16, es posible apreciar que adicionando pequeñas cantidades de grafito se disminuye el punto de fusión del sistema Fe-C hasta su punto de saturación o eutéctico, el cual corresponde a $N_C = 0.17$ y 1153 °C. A esta temperatura es factible trabajar el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a rangos entre 1423 y 1523 K (temperaturas habituales en fundiciones de cobre) sin generar fases sólidas, como ocurriría en la zona de equilibrio triple de la Figura 13.

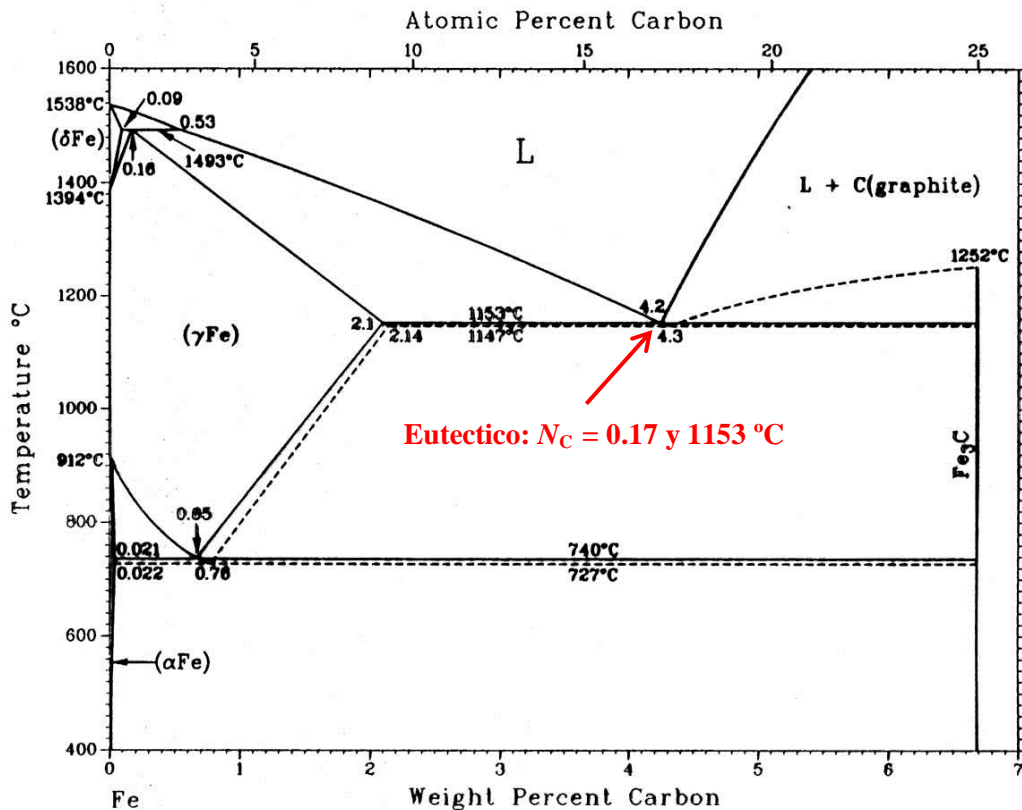


Figura 16 Diagrama de fase binario del sistema Fe-C ⁽¹⁹⁾

Al adicionar arrabio y/o carbón al sistema binario Fe-Cu se estará trabajando bajo un ambiente altamente reductor y se generara una laguna de miscibilidad entre el hierro y el cobre en un sistema Fe-Cu-C, a temperaturas relativamente bajas. Esta separación de fases consiste en una aleación rica en hierro y en una aleación rica en cobre, en donde varios estudios ^(20; 21; 22), han comprobado que el carbón tiene una muy baja solubilidad en fase rica en cobre en los procesos de tratamiento a alta temperatura. De acuerdo a Parameswaran et al ⁽²³⁾, a temperaturas cercanas a 1450 K la fase de aleación rica en hierro presenta valores de Cu entre 4.1-6.8 % másico, de C entre 3.8-4.0 % másico y el resto Fe, mientras que la fase de aleación rica en cobre contiene Cu entre 95.5-98.1 % másico y mínimas cantidades de C.

2.4.1. Speiss de As y Sb en el sistema Cu-Fe-C a 1473 K.

Los estudios realizados por Voisin et al ^(24; 25) dieron a conocer las relaciones de fases, tiempos de equilibrio, actividades, y distribuciones de arsénico y antimonio en los sistemas Cu-Fe-As y Cu-Fe-Sb saturados con carbón a 1473 K. En estos, se comprueba que al trabajar en un sistema saturado con carbón, la fase sólida γ -Fe en el sistema Cu-Fe-As y Cu-Fe-Sb reportadas en la Figura 11 y Figura 12 respectivamente, se funde en una fase de aleación rica en hierro cambiando fundamentalmente su solubilidad con las impurezas. Además se demuestra que la solubilidad del carbón en la fase rica en cobre no se ve afectada de manera considerable y continua siendo despreciable.

Las nuevas relaciones de fase de los sistemas saturados con carbón se muestran en la Figura 17 y Figura 18 para el arsénico y el antimonio respectivamente. El arsénico se enriquece de manera casi pareja hacia ambas fases metálicas, teniendo una leve preferencia por la fase rica en cobre, a medida que aumenta el nivel de impureza en la carga. En cambio el antimonio se distribuye casi por completo hacia la fase rica en cobre y existiendo una tendencia a disminuir su contenido de cobre a medida que aumenta el nivel de impureza en la carga.

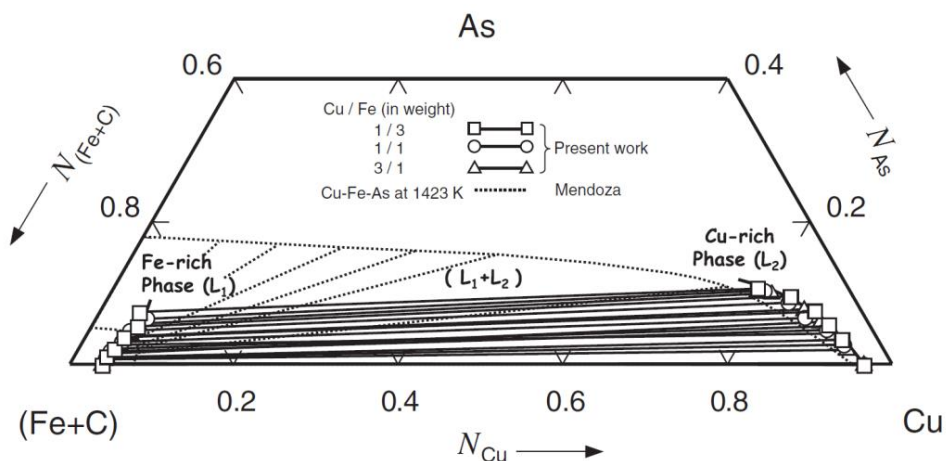


Figura 17 Relaciones de fase en el sistema pseudo-ternario Cu-(Fe+C)-As saturado con carbón a 1473 K. Voisin et al⁽²⁴⁾

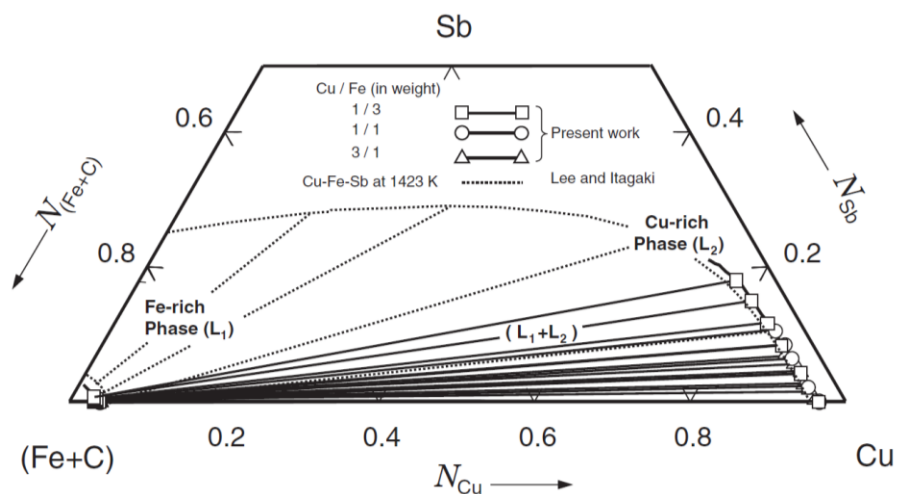


Figura 18 Relaciones de fase en el sistema pseudo-ternario Cu-(Fe+C)-Sb saturado con carbón a 1473 K. Voisin et al⁽²⁵⁾

Las distribuciones de las impurezas de As y Sb, en sus respectivos sistemas, se explican termodinámicamente por los coeficientes de actividad que se reportan en la Figura 19. De este gráfico se desprende que el γ_{As} en ambas fases metálicas es muy bajo, con valores menores a 0.03, lo que explica una desviación negativa de la idealidad (Ley de Raoult) similar para ambas fases. En cambio para el antimonio, el γ_{Sb} en la fase rica en hierro presenta valores considerablemente mayores, de alrededor de 10, mientras que la fase rica en cobre presenta valores entre 0.1-0.5, lo que se traduce en una desviación positiva del Sb en la fase rica en hierro y una negativa en la fase rica en cobre.

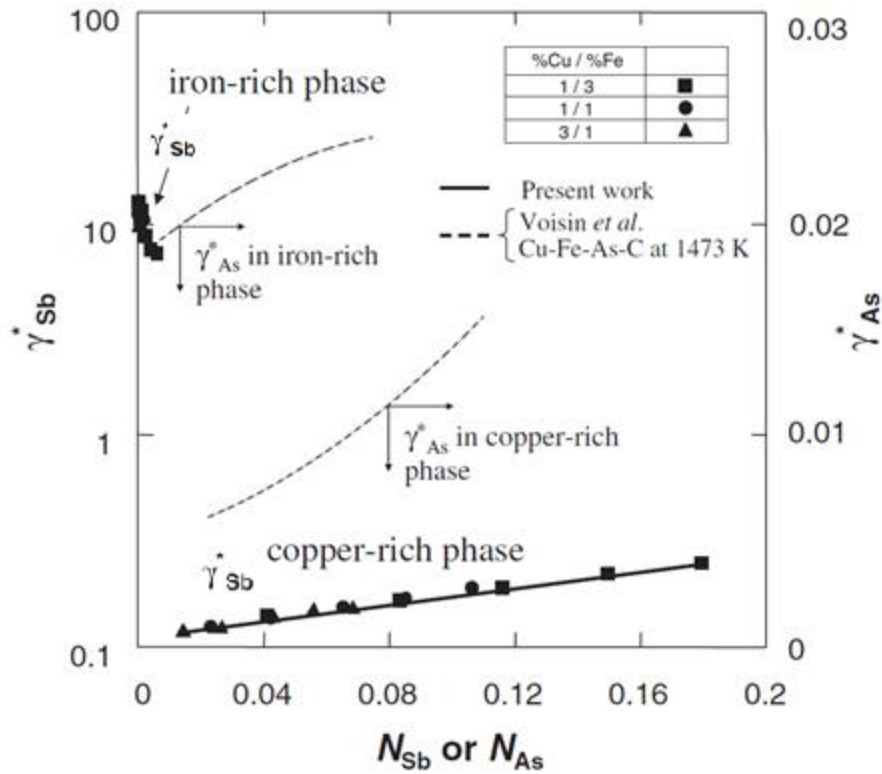


Figura 19 Coeficientes de actividad de arsénico y antimonio en la brecha de miscibilidad en los sistemas Cu-Fe-As y Cu-Fe-Sb saturados con carbón a 1473 K. Voisin *et al* ⁽²⁵⁾

Las actividades de estos sistemas son de suma importancia ya que proporcionan la información termodinámica basal para ser utilizada en los sistemas Cu-Fe-S-X saturados con carbón, X=As, Sb. Al agregar azufre al sistema Cu-Fe-X saturado con carbón se está cada vez más cerca del sistema complejo con que se trabaja en el proceso pirometalúrgico de concentrados sulfurados de cobre.

2.4.2. *Speiss* de As y Sb en el sistema Cu-Fe-S-C a 1473 K.

Si se agrega azufre al sistema Cu-Fe saturado con carbón, la aleación rica en hierro seguirá estando en estado líquido, lo cual permitirá la separación y fácil manejo entre las distintas fases del sistema. En este caso se forma una tercera fase condensada, la cual corresponde a una mata de cobre (Cu_2S y FeS principalmente), además de las aleaciones ricas en hierro y cobre. Utilizando el concepto de *speiss* se busca limpiar una mata de cobre con impurezas de arsénico y antimonio, al fijarse estas impurezas en las aleaciones líquidas de hierro y cobre. Posteriormente, la mata limpia podrá ser procesada en una etapa posterior de conversión, de manera continua. La Figura 4 expuesta anteriormente en la introducción esquematiza el proceso propuesto.

Es de suma importancia el estudio del sistema ternario Cu-Fe-S en un ambiente reductor (saturado con carbón) a 1473 K, ya que es fundamental para comprender el comportamiento de una mata de Cobre bajo estos parámetros. Esta mata se genera como producto intermedio durante el proceso pirometalúrgico del cobre, el cual tiene por objetivo producir cobre metálico a partir de un concentrado de cobre.

Voisin et al ⁽¹⁾ investigó las relaciones de fases en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón realizando 4 experimentos con distintos grados de mata (% en peso de Cu). Estos se obtienen adicionando distintos niveles de compuestos sintéticos como, FeS, Cu_2S , y *pig iron* (arrabio Fe-C). Los resultados comprueban la existencia de tres zonas líquidas diferentes al igual que para el sistema sin carbón (Figura 13). Las tres zonas concuerdan con los datos reportados anteriormente ^(15; 16; 24), salvo que en la región media, donde coexisten tres fases líquidas, la solubilidad del hierro en la fase rica de cobre es mayor que la reportada anteriormente, efecto atribuible a la adición de carbón.

Luego de estudiar y caracterizar el comportamiento del sistema Cu-Fe-S saturado con carbón, se investigó el efecto de adicionar arsénico y antimonio, en arreglos experimentales separados, al sistema en forma de Fe_2As (arsenato de fierro) y Sb puro respectivamente, creando un sistema de 5 elementos. De esta manera, se investigaron los tiempos de equilibrio, las relaciones de fases, actividades y distribución de los elementos menores, como el arsénico, antimonio y distintos metales preciosos (Ag, Pt y Au), con el objetivo de conocer la factibilidad de eliminar las impurezas de la mata de cobre.

2.4.2.1. Relaciones de fase

Los resultados de la distribución de arsénico en las distintas fases del sistema Cu-Fe-S-As saturado con carbón a 1473 K, establecen que éste presenta una gran afinidad química por las fases metálicas generadas, tanto la de cobre como la de hierro. Esto se aprecia en Figura 20, donde utilizando los datos generados por la publicación por Voisin et al⁽¹⁾, se trazaron las relaciones de fase en la zona de equilibrio triple a medida que aumenta el contenido de arsénico en la carga, en un diagrama pseudo-cuaternario. Se aprecia que existe una extensa brecha de miscibilidad entre las tres fases condensadas y que a medida que se agrega As al sistema Cu-(Fe+C)-S esta comienza a contraerse, principalmente desde las esquinas de las fases de aleación.⁽¹⁾

Se determina que es factible el tratamiento de mata compleja de cobre con alto contenido de arsénico mediante la saturación con carbón a 1473 K, dado que se elimina hierro y arsénico a través de una aleación rica en hierro menos valiosa, y se recupera cobre tanto en una mata como en una aleación rica en cobre, aportando valor agregado, al proceso pirometalúrgico del cobre.⁽¹⁾

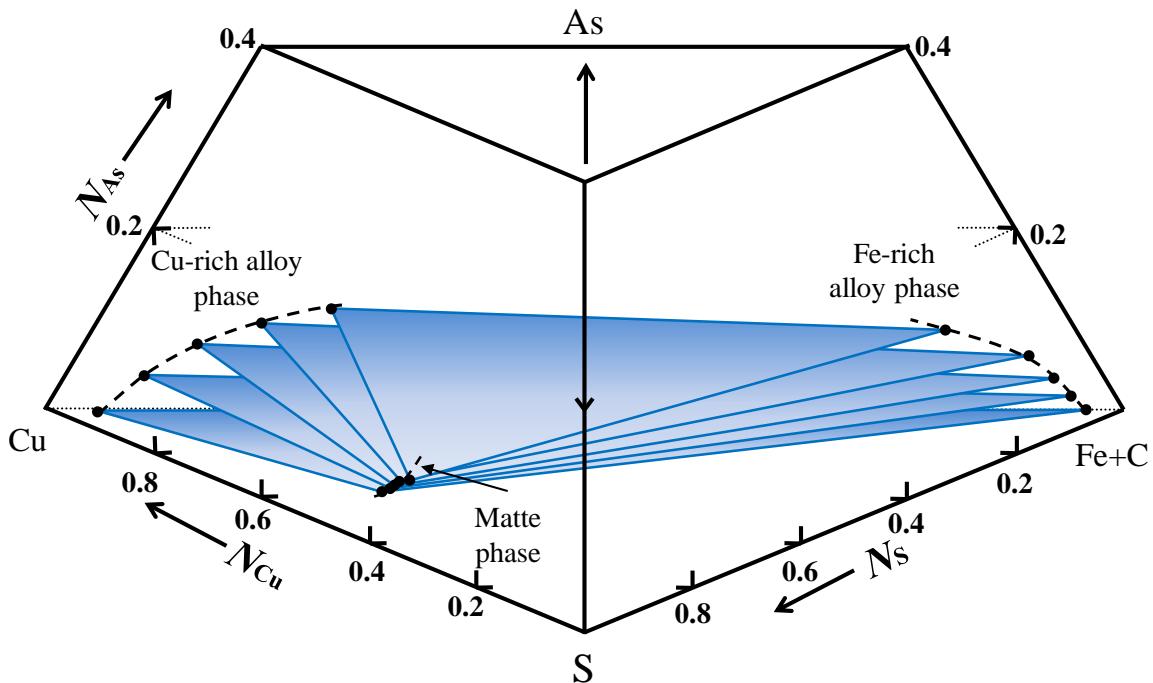


Figura 20 Relaciones de fase en el sistema pseudo-cuaternario Cu-(Fe+C)-S-As en la brecha de miscibilidad donde coexisten tres fases a 1473 K. Voisin et al⁽¹⁾

Para el estudio del sistema Cu-Fe-S-Sb saturado con carbón a 1473 K, se realizaron pruebas experimentales utilizando la misma metodología que para el sistema Cu-Fe-S-As, con el objetivo de conocer el comportamiento de la mata de cobre bajo la presencia de antimonio. Los resultados de las pruebas experimentales dieron a conocer que el antimonio se distribuye preferentemente hacia la aleación rica en cobre, efecto que se muestra claramente en la en la Figura 21, construida de la misma manera que la anterior. Se aprecia que existe una extensa brecha de miscibilidad entre las tres fases condensadas y que a medida que se agrega Sb al sistema Cu-(Fe+C)-S esta se contrae levemente a partir de la esquina de la fase de aleación rica en cobre. ⁽²⁾

Se determina que es factible el tratamiento de mata compleja de cobre con alto contenido de antimonio mediante la saturación con carbón a 1473 K, dado que se elimina hierro y aceptables cantidades de antimonio a través de una aleación rica en hierro menos valiosa, y se recupera cobre de la mata, al trabajar en la zona de equilibrio bifásica entre las fases recién mencionadas. En el caso de la región trifásica, donde se agrega una aleación rica en cobre, el tratamiento de limpieza de la mata también es factible, pero la eliminación de antimonio se realiza principalmente a través de la fase rica en cobre teniendo esta que ser posteriormente tratada en un proceso piro o hidrometalúrgico. ⁽²⁾

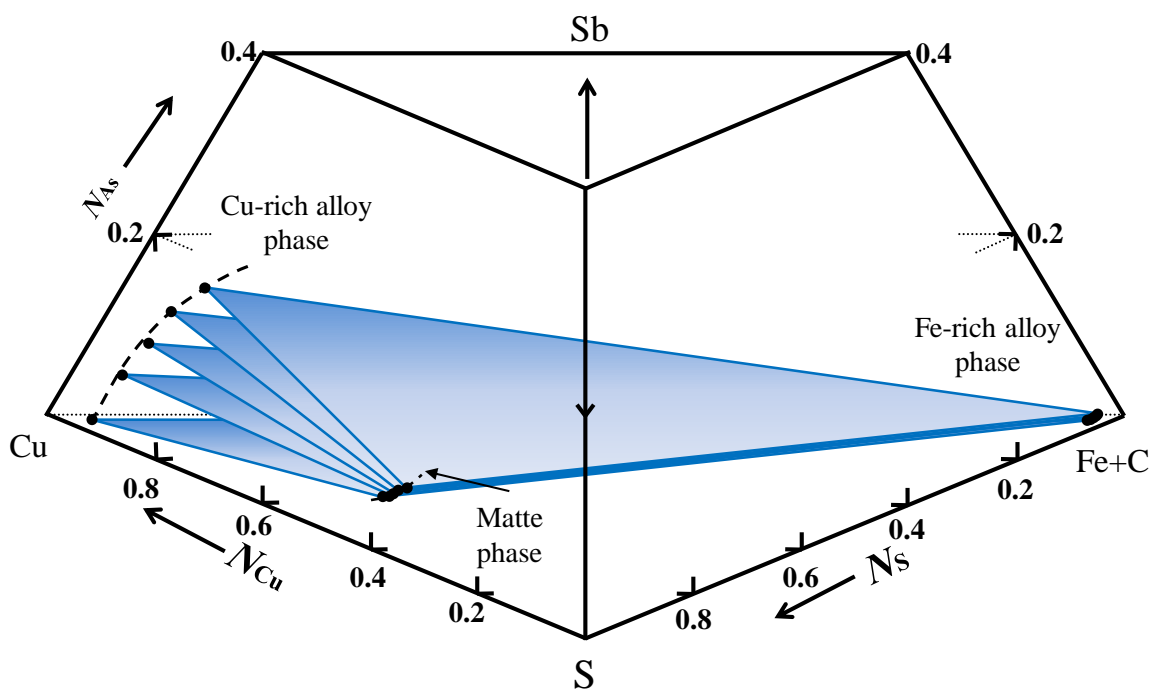


Figura 21 Relaciones de fase en el sistema pseudo-cuaternario Cu-(Fe+C)-S-Sb en la brecha de miscibilidad donde coexisten tres fases a 1473 K. Voisin et al ⁽²⁾

2.4.2.2. Actividades de As y Sb

La Figura 22 muestra los coeficientes de actividad de arsénico y antimonio para cinco grados de mata distintos en función de la fracción molar, calculados por Voisin et al para sus sistemas respectivos de Cu-Fe-S-As-C⁽¹⁾ y Cu-Fe-S-Sb-C⁽²⁾ a 1473 K. De estos resultados se desprende que los coeficientes de actividad tanto para el As y el Sb alcanza valores bajos en la mata, y que para un mismo valor de N_{As} o N_{Sb} éste aumenta con cada incremento en el grado de mata, desde 0-48 % másico Cu. Para el caso de grado de mata de 63 % másico Cu, γ_{As} toma valores entre medio de las matas de 17.5 y 36 % másico Cu, mientras que γ_{Sb} toma valores bastante más altos y además invierte su tendencia en función de N_{Sb} . Estos cambios se atribuyen a la materialización de una tercera fase de aleación rica en cobre, en equilibrio con la mata de 63 % másico Cu y una aleación rica en hierro.

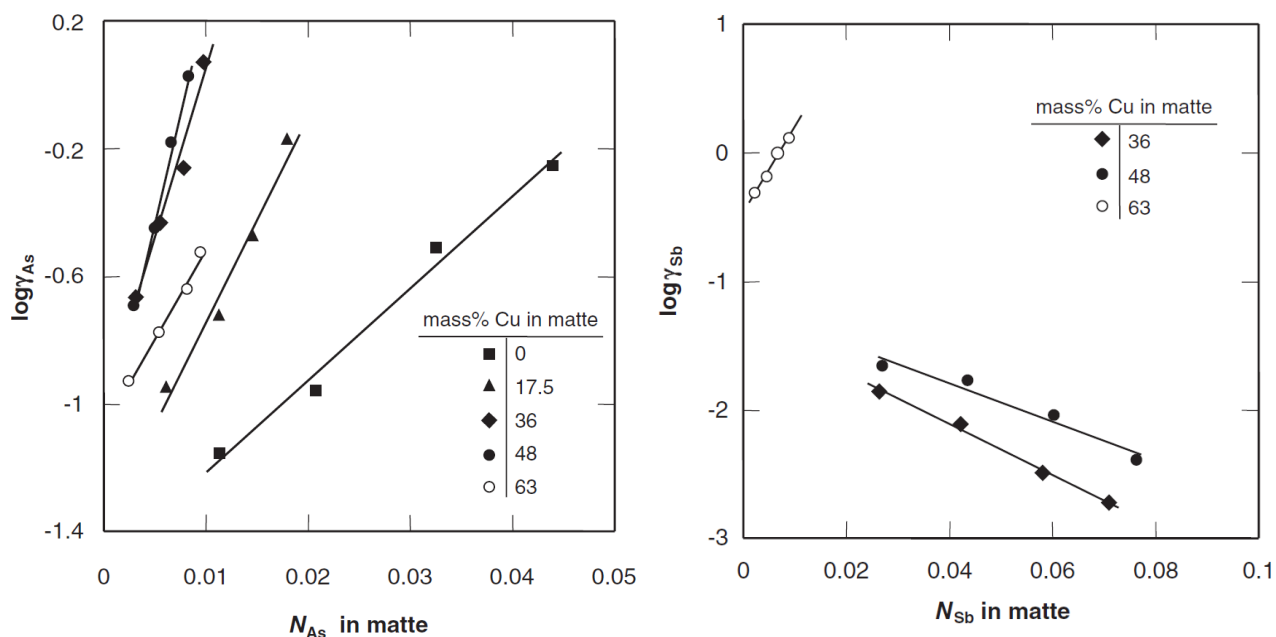


Figura 22 Coeficientes de actividad de arsénico y antimonio en la brecha de miscibilidad en los sistemas Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb saturados con carbón a 1473 K. Voisin et al^(1; 2)

De los resultados anteriores se desprenden los parámetros de interacción, de las Ecuaciones 2.3 y 2.5, que expresan el coeficiente de actividad de As y Sb en los sistemas Cu-Fe-S-X-C, respectivamente, considerando Fe como solvente y Cu, C, S y X como solutos (X =As, Sb). Dichos resultados se expresan en las Ecuaciones 2.4 y 2.6, para el arsénico y el antimonio respectivamente, y se utilizaron de manera directa en el presente trabajo.

$$\ln \gamma_{As} = \ln \gamma_{As}^0 + \varepsilon_{As}^{As} N_{As} + \varepsilon_{As}^{Cu} N_{Cu} + \varepsilon_{As}^C N_C + \varepsilon_{As}^S N_S \quad (\text{Ec. 2.3})$$

$$\ln \gamma_{As} = -6 + 13N_{As} + 7.3N_{Cu} + 9.7N_C + 23.3N_S \quad (\text{Ec. 2.4})$$

$$\ln \gamma_{Sb} = \ln \gamma_{Sb}^0 + \varepsilon_{Sb}^{Sb} N_{Sb} + \varepsilon_{Sb}^{Cu} N_{Cu} + \varepsilon_{Sb}^C N_C + \varepsilon_{Sb}^S N_S \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$\ln \gamma_{Sb} = -1.4 + 3N_{Sb} + 23.1N_{Cu} + 18.3N_C - 348.6N_S \quad (\text{Ec. 2.6})$$

En lo que concierne a los experimentos realizados durante el desarrollo de la tesis, los resultados obtenidos por Voisin et al^(1; 2) son de suma importancia ya se utilizaron como guía de comparación. Esto debido a que se utilizaron los mismos parámetros termodinámicos y metodologías experimentales durante las pruebas experimentales a escala de laboratorio del presente trabajo. Además, se espera obtener resultados similares y compararlos directamente con los datos experimentales expuestos anteriormente, con la gran diferencia que en los estudios previos solamente se investigó la línea de distribución de impurezas de arsénico y antimonio de forma separada. El gran objetivo de esta tesis es ver el efecto que tienen ambas impurezas, arsénico y antimonio, en conjunto en una mata de cobre. Estos experimentos proporcionarán información termodinámica sumamente relevante para determinar un modelo termodinámico más preciso. De esta manera será posible comprender el comportamiento de cada impureza (As y Sb) en una operación industrial, en las cuales se tratan concentrados de cobre que contienen la mayoría de las veces ambas impurezas.

CAPITULO 3: CONSTRUCCION HORNO EXPERIMENTAL

3.1. Esquema de diseño

Se efectuaron las pruebas experimentales en un horno eléctrico confeccionado especialmente para este tipo de pruebas pirometalúrgicas. Para la construcción de este, se utilizaron como referencia principal, los diagramas esquemáticos del aparato experimental de las publicaciones ^(1; 2). La Figura 23 corresponde al esquema del horno utilizado.

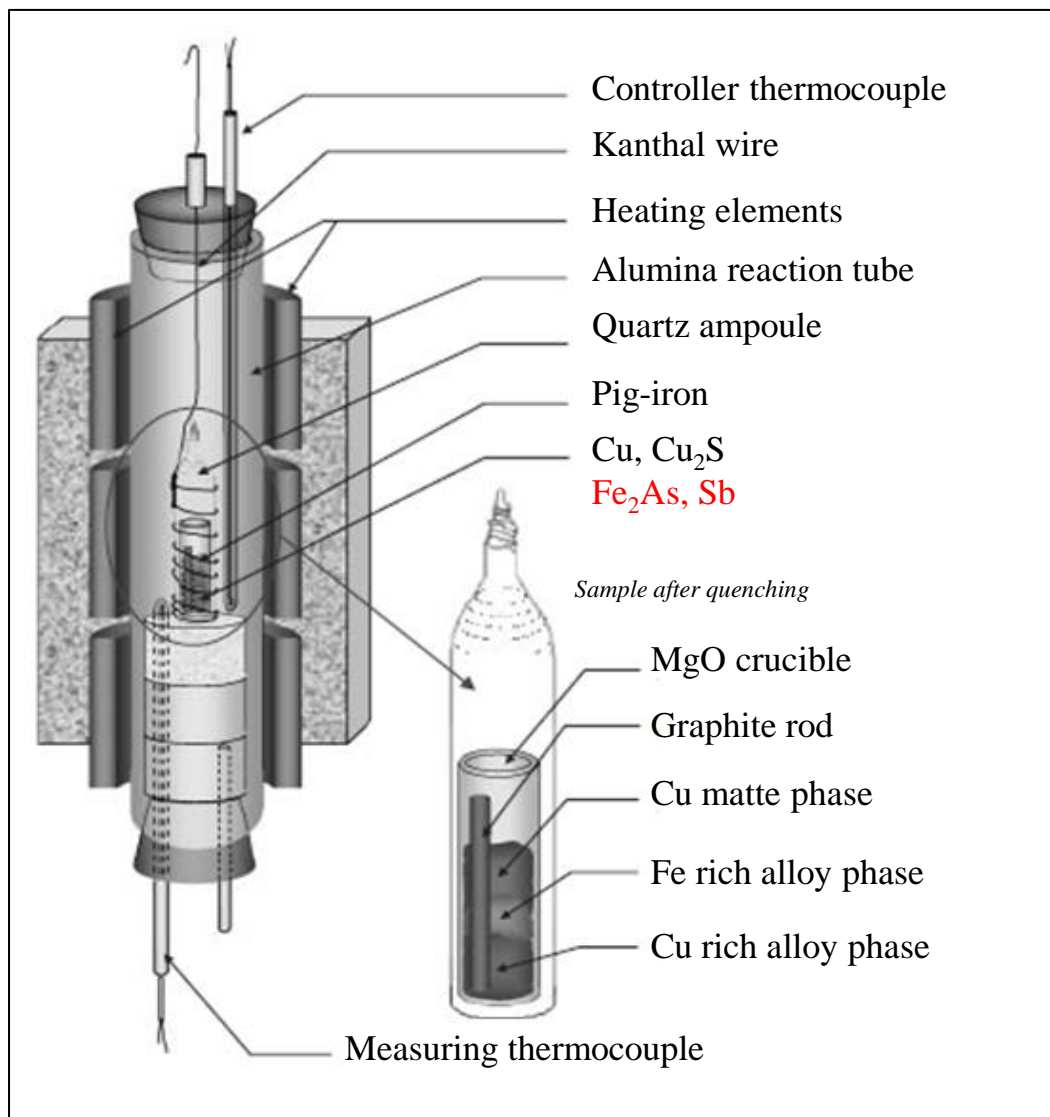


Figura 23 Diagrama esquemático del aparato experimental ^(1; 2)

3.2. Materiales

Los materiales necesarios para construir exitosamente el aparato experimental son:

- Acero inoxidable AISI 304 de 2 mm espesor.
- Dos termocuplas Pt-Rh 13% Tipo R con cubierta de alúmina.
- Cable Kanthal resistente a altas temperaturas.
- Elemento calefactor de carburo de silicio. Doble Espiral de 69 mm de diámetro interno y 7.5 mm de espesor.
- Tubo de reacción de alúmina, 50 cms de diámetro y 4 mm de espesor.
- Elementos refractarios: Ladrillo refractario LYJM-26B.
- Soporte de Aluminio o hierro.
- Tapones de goma resistente al calor.
- Controlador PID de temperatura OMEGA modelo CN 8500.
- Termómetro digital con sensor de medición tipo R.

Una vez obtenidos todos los materiales requeridos, se construyó un soporte de aluminio, donde se acoplaron las distintas partes del horno eléctrico. El acero inoxidable se utiliza para la confección de una carcasa capaz de contener el ladrillo refractario. Se escogió un espesor de 2mm para este acero, ya que es preciso moldearlo en una forma cilíndrica. Si el espesor fuese de más de 2mm el cilindrado del acero resultaría muy difícil y costoso de realizar.

3.3. Dimensionamiento

En primer lugar se plantea construir un horno pirometalúrgico a escala de laboratorio, con una geometría cilíndrica. Esto debido a que la conducción de calor en coordenadas cilíndricas resulta ser homogénea en todas las direcciones del horno.

Por esta razón el siguiente paso a realizar es el dimensionamiento del cilindro de acero, en otras palabras la altura y radio de este. Se utilizan las siguientes fórmulas de conducción de calor en coordenadas cilíndricas.

$$\int_{r_1}^{r_2} \frac{1}{2\pi L} * \frac{dr}{r} = \int_{T_1}^{T_2} -k dT \quad (\text{Ec. 3.1})$$

Luego resolviendo la integral considerando que el flujo de calor es constante, pero el área varía en función del radio, se obtiene:

$$q(W) = 2\pi kL * \frac{T_1 - T_2}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

Dónde:

- $q(W)$ - Flujo de calor o potencia requerida por el horno [Watts]
- k - Conductividad térmica ladrillo refractario $\left[\frac{W}{m * K^\circ}\right]$
- L - Largo o altura del horno cilíndrico [m]
- T_1 - Temperatura interior $[K^\circ]$
- T_2 - Temperatura exterior $[K^\circ]$
- r_1 - Radio interior [m]
- r_2 - Radio exterior [m]

Se cuenta con los siguientes datos:

- Constante de conductividad térmica del ladrillo refractario LYJM-26B:

$$k = 0.26 \left[\frac{W}{m * K}\right]$$

- Radio interior cilindro por default para que entre el elemento calefactor:

$$r1 = 0.04 [m]$$

- Potencia utilizada por el calefactor a una temperatura estable de 1473 K:

$$q(w) = 600 [W]$$

- Temperatura de equilibrio termodinámico para los experimentos:

$$T1 = 1473 [K]$$

Se consideran los siguientes supuestos:

- Longitud o altura del cilindro se fija en 40 centímetros, para un mejor manejo del horno cuando este es trasladado.

$$L = 0.4 [m]$$

- Se estimó que la temperatura externa del horno experimental debe ser cercana a los 30 grados Celsius. De esta manera no existe peligro de sufrir accidentes por quemaduras al hacer contacto con la pared externa del horno.

$$T2 = 303 [K].$$

Utilizando los datos y supuestos anteriores se puede despejar el radio exterior necesario del cilindro, utilizando la ecuación (2).

$$r2 = 0.143 [m]$$

Se obtiene finalmente que el radio exterior del cilindro debe ser de 14.3 centímetros, lo cual se aproxima a 15 centímetros para facilitar el cilindrado del acero.

Una vez calculadas las dimensiones requeridas se cotizó y se compró una plancha de acero de 2mm de espesor en la empresa MAQUIMETAL LTDA. Luego se envió el acero a cilindrar a una empresa externa, a la cual se le encargó también construir tanto en la parte superior como inferior un flanche (tapa montable con tornillos) de 18 cm de radio exterior y 4 cm de radio interior.

Además se obtuvo el volumen aproximado que se necesitaría de ladrillos refractarios, para cubrir las paredes interiores del horno. A continuación, en la Ecuación 3.3, se detalla el cálculo:

$$Vol. Relleno = \pi * 15^2 * 40 - \pi * 4^2 * 40 = 26263 [cm^3] \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Con las especificaciones del ladrillo a continuación se puede determinar el volumen de un ladrillo:

Tabla 1 Características ladrillo refractario LYJM-26B (26)

Variable	Característica
Nombre del producto	Lightweight Mullite Brick
Código	LYJM-26B
Densidad (ASTM-134-84) (kg/m ³)	800
Cambio de recalentamiento (ASTM C-210) (%)	1400 °C X24h, 0.7
Resistencia a la tracción (ASTM C-93-847) (MPa)	1.8
Expansión térmica (1000 °C) (%)	0.51
Conductividad térmica (400 °C) (ASTM C-182-83) (W/(m*K))	0.26
Temperatura de clasificación (°C)	1400
Dimensiones (largo, ancho, grueso) (mm)	230, 114, 63

$$Vol. ladrillo = 23 * 11.4 * 6.3 = 1651 [cm^3] \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Por lo tanto se necesitan aproximadamente:

$$Número de ladrillos \approx \frac{26263[cm^3]}{1651[cm^3]} \approx 16 \quad (\text{Ec. 3.5})$$

Cuando el trabajo del cilindrado terminó, se procedió a insertar los ladrillos refractarios dentro de la carcasa de acero inoxidable y montar esta sobre un soporte de aluminio. Para realizar esto se utilizaron limas metálicas para madera y acero, para así darle una forma única a cada ladrillo, este trabajo se aprecia en la Figura 24.



Figura 24 Carcasa acero inoxidable y relleno de ladrillos.

Para confirmar la construcción exitosa del horno eléctrico se realizó una prueba de encendido de este. En esta prueba se mantuvo encendido el horno eléctrico a 1473 K por alrededor de 30 minutos. Luego se procedió a medir la temperatura externa de las paredes de acero del horno utilizando una pistola de medición de temperatura infraroja. En la ilustración a continuación es posible apreciar que el medidor de temperatura registra 24°C. Sin embargo es pertinente mencionar que en ciertas partes del horno la temperatura alcanza los 35 °C. En resumen se logró mantener la temperatura externa del horno eléctrico en un rango de entre 25-35 °C.

La instalación completa del aparato experimental, incluyendo los controladores de temperatura y medidores de amperaje y voltaje, se expone la fotografía de la Figura 25.



Figura 25 Instalación completa de aparato experimental para prueba a escala de laboratorio

CAPITULO 4: METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Las pruebas experimentales permiten llevar a cabo el estudio de la distribución de impurezas de arsénico y antimonio entre las fases condensadas generadas durante el nuevo proceso propuesto de limpieza de matas de cobre complejas en un ambiente reductor a 1473 K. La planificación experimental contempla realizar un número y arreglo adecuado de pruebas experimentales que permitan obtener resultados válidos para el estudio de relaciones de fases y modelamiento predictivo de las impurezas de As y Sb.

4.1. Materiales y equipos

Equipos:

- Un horno eléctrico con 8 calefactores en barra de carburo de silicio marca STARBAR modelo RR, con controlador de temperatura OMEGA modelo CN 8500 y con tubo de alúmina de largo 0.8 [m] y 50 [mm] el cual incorpora un tapa de bronce para controlar el tipo de atmósfera en la cámara.
- Aparto experimental diseñado previamente en el Capítulo 3.
- Flujómetro másico digital para N₂ - OMEGA FMA 1700/1800 series. 0-10 [l/min].
- Termocuplas Pt-Rh 13% Tipo R con cubierta de alúmina.
- Bomba de succión de vacío.
- Soplete a gas enriquecido con O₂.
- Desecador con gel de sílice e indicador de color.

Materiales:

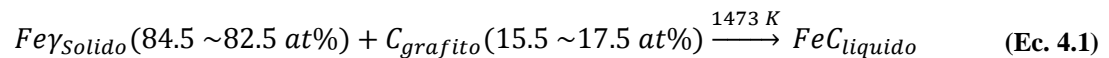
- Crisoles de grafito cilíndricos, 5 mm de espesor, 50 mm de diámetro exterior, 40 mm diámetro interior y de 100 mm de alto.
- Ampollas de cuarzo de 90 mm de longitud y un diámetro interno de 26 mm con crisol de MgO en el interior.
- Tubos de cuarzo, 1 metro de longitud y 6mm de diámetro.
- Barras de grafito 5 mm de diámetro.
- Oxígeno y Nitrógeno INDURA.
- Morteros de Agatha y de Bronce.
- Molino eléctrico de bolas de Agatha, para pulverizar muestras.
- Dremel para pulir y lijar fases metálicas.
- Fe en polvo fino, pureza $\geq 99\%$. Laboratorios MERCK y SIGMA ALDRICH.
- FeS en barras $\varnothing \sim 1$ cm, pureza $\geq 99\%$. Laboratorio MERCK.
- Cu₂S en polvo (-325 malla), pureza $\geq 99\%$. Laboratorios MERCK y SIGMA ALDRICH.
- Sb en esferas pequeñas, pureza $\geq 99.999\%$. MITSUBISHI METAL CORPORATION OMIYA PLANT.
- As en trozos, pureza $\geq 90\%$ - $\leq 100\%$. Laboratorio MERCK.

4.2. Síntesis y preparación de compuestos

Antes de comenzar las pruebas experimentales es necesario preparar los compuestos sintéticos que se utilizarán como materia prima. Se requiere sintetizar FeC (arrabio o *pig iron*) y Fe₂As mediante un tratamiento térmico en una mufla o horno eléctrico convencional. Estos materiales sintéticos se generan a partir de sus respectivos elementos (Fe, C y As) a un 99 % de pureza.

4.2.1. Preparación FeC

Para sintetizar arrabio (FeC) es necesario consultar diagrama binario de equilibrio de fases entre hierro y carbón, el cual se aprecia en la Figura 16 exhibida anteriormente. Dado que la temperatura de equilibrio termodinámico de las pruebas experimentales a realizar es de 1473 K, se define que para obtener un fase condensada líquida de arrabio es necesario agregar carbón entre un rango de $N_C = 0.15 - 0.175$ al sistema FeC. La Ecuación 4.1 resume y gobierna el proceso de síntesis de arrabio.



Utilizando las mencionadas fracciones molares de Fe y C se pesan aproximadamente 200 gramos de dicha mezcla y se carga dentro de un crisol de grafito cilíndrico el cual se calienta hasta una temperatura de 1473 K. Una vez alcanzada la temperatura se debe esperar aproximadamente 1 hr hasta que la mezcla se encuentra totalmente fundida, en ese momento se debe retirar el arrabio fundido, utilizando un tubo de cuarzo, y enfriarlo rápidamente en un baño de agua (*quenching*). El resultado de la preparación del arrabio se aprecia en la Figura 26. En total se requiere sintetizar 1 kg de arrabio, por lo cual se realizan 5 pruebas de preparación de FeC.



Figura 26 Síntesis de arrabio (FeC) a 1473 K.

4.2.2. Preparación Fe₂As

La preparación previa del arsenato de hierro Fe₂As es de suma importancia para la realización exitosa de las pruebas experimentales con impurezas de arsénico y antimonio. Esto se debe principalmente a la característica volátil del arsénico puro a temperaturas sobre los 600 °C. De acuerdo al diagrama de fases binario entre arsénico y hierro de la Figura 27, el arsénico puro tiene un punto de sublimación de 614 °C, ocasionado así la completa volatilización de este elemento durante una prueba experimental a 1200 °C. Además, la presión de vapor generada dentro de una ampolla de cuarzo al vacío podría producir una explosión muy peligrosa, simultáneamente liberando arsénico gaseoso el cual es extremadamente tóxico.

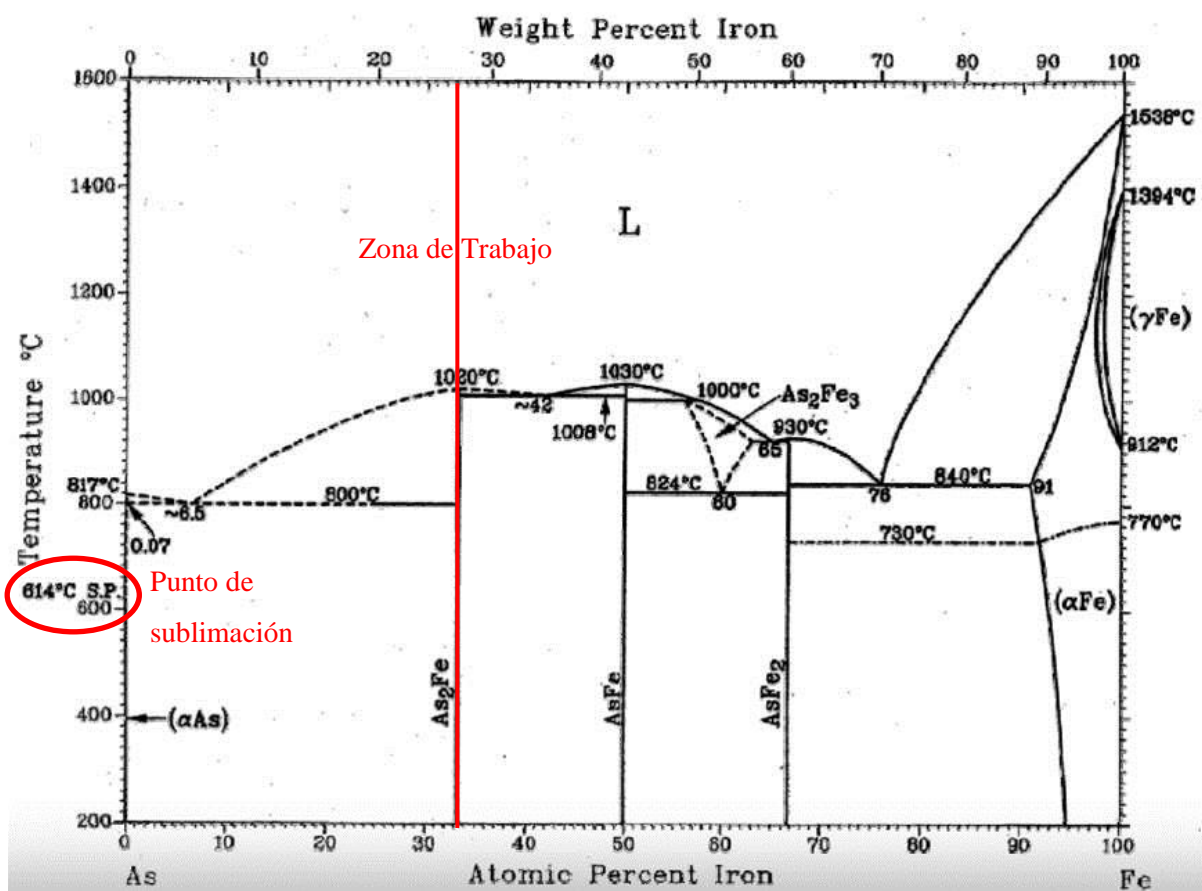


Figura 27 Diagrama de fases binario del sistema As-Fe. ⁽³⁷⁾

Para sintetizar exitosamente el arsenato de hierro Fe_2As se debe ejecutar un tratamiento térmico de sintonización sobre una mezcla compuesta de hierro y arsénico en polvo de alta pureza. Se calculan las proporciones másicas del compuesto Fe_2As a partir de sus pesos moleculares, obteniéndose así una razón entre hierro y arsénico de $\text{Fe}:\text{As} \approx 3:2$. Utilizando una balanza de precisión se confeccionan 40 gramos de una mezcla homogénea compuesta por los elementos en la proporción indicada, y se carga dentro de una ampolla de cuarzo, la cual se deja en un desecador al vacío por 24 horas. Luego, la ampolla de cuarzo se debe sellar al vacío utilizando un soplete a gas enriquecido con oxígeno para alcanzar mayores temperaturas. Finalmente se carga la ampolla dentro de una Mufla de manera horizontal y se calienta a una tasa de $1.1\text{ [}^\circ\text{C/min]}$ por 12 horas alcanzando una temperatura de 800°C . El compuesto Fe_2As se obtiene al sinterizar la mezcla creada por 60 horas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, para asegurar una naturaleza monofásica. ^(31; 32). El resultado de la síntesis del arsenato de hierro Fe_2As se aprecia en la Figura 28.



Figura 28 Síntesis del arsenato de hierro Fe_2As

4.3. Procedimiento experimental pruebas iniciales

Con la ayuda de el diagrama cuaternario de las relaciones de fases en un sistema Cu-Fe-S-C, que se aprecia en la Figura 29, se establecen dos zonas experimentales a investigar. En la Zona I se encontraran en equilibrio termodinámico dos fases, una aleación rica en hierro y una mata de cobre. En la Zona II se encontraran en equilibrio termodinámico tres fases, las dos mencionadas anteriormente más una aleación rica en cobre.

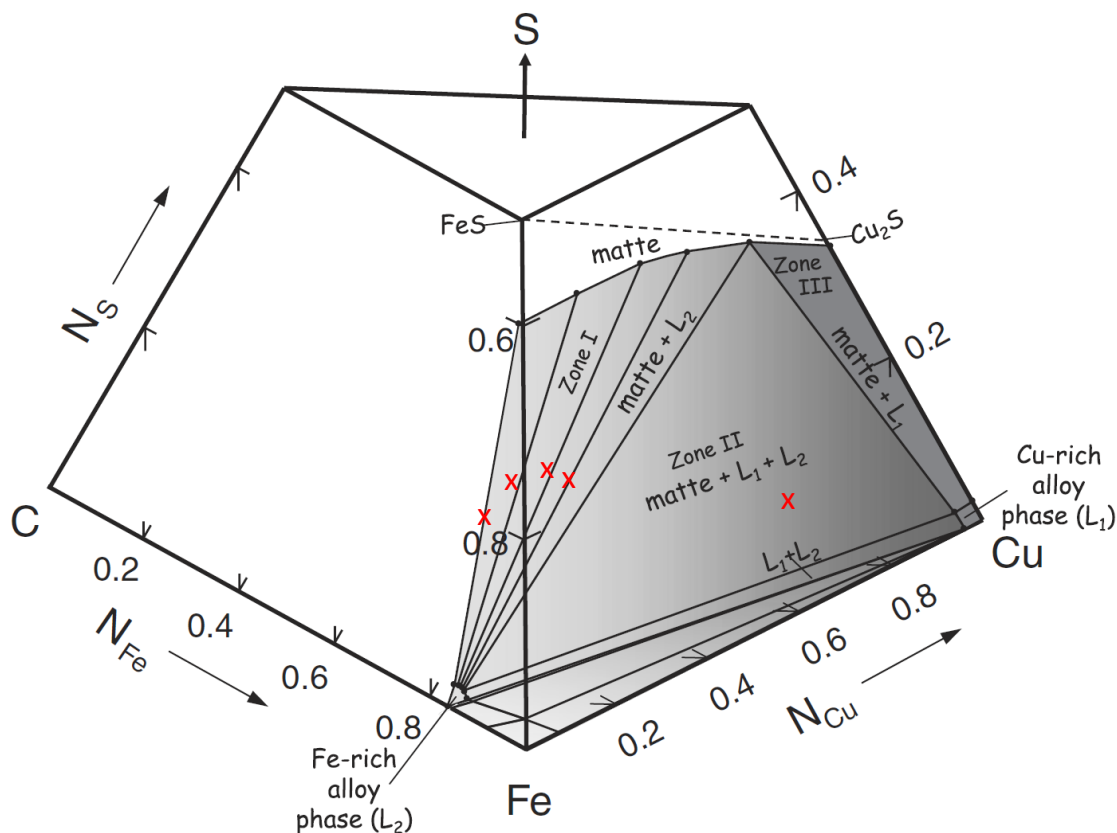


Figura 29 Relaciones de fases en el sistema cuaternario Cu-Fe-S-C a 1473 K. Voisin et al ⁽¹⁾

Se llevaran a acabo 5 experimentos iniciales sin la presencia de impurezas, tanto de arsénico como de antimonio, con el objetivo de generar material suficiente para realizar las pruebas con la presencia de impurezas, en la siguiente etapa. En la Tabla 2 se indican las proporciones másicas de los elementos Cu, Fe, y S para así generar los 5 puntos correspondientes a las *tie lines* del sistema cuaternario Cu-Fe-S-C, la cantidad de carbón no se indica ya que se trabaja bajo saturación de carbón. También es posible apreciar en esta tabla los porcentajes de cobre en la mata que se esperan obtener según el sistema Cu-Fe-S-C.

Tabla 2 Set de experimentos iniciales a 1473 K.

Experimento		% en masa en la carga			grado de mata (resultado bajo saturación con C)
Nº	Código	Cu	Fe	S	% en masa Cu
1	I-1	0	85.6	14.4	0
2	I-2	7.3	77.2	15.5	17.5
3	I-3	19.5	73.3	15.7	36
4	I-4	24.8	62.7	12.5	48
5	II-5	65.0	30.0	5.0	63

El procedimiento experimental de estas pruebas iniciales fue el siguiente:

- Utilizando una balanza de precisión se pesan y ajustan, según las proporciones máxicas de la prueba, aproximadamente 150 gramos de una muestra compuesta de FeS, Cu₂S y arrabio (FeC).
- Carga de la muestra de 150 gramos en el crisol de grafito.
- Carga del crisol de grafito dentro del horno eléctrico de atmosfera controlada.
- Inicio de flujo de nitrógeno hasta saturar la cámara donde se encuentra el crisol, en este caso un flujo de entre 1.0-2.0 [l/min].
- Calentamiento del horno eléctrico de atmosfera controlada hasta 1473K, el cual toma aproximadamente 1 hora.
- Corte del suministro de nitrógeno y se mantiene la temperatura a 1473 K por un tiempo de 1.8 ks para establecer el equilibrio. El tiempo de equilibrio para este experimento se estableció en investigaciones previas. ^(1; 2)
- Finalizado el tiempo de equilibrio, se extrae el crisol de grafito fuera del horno con extremo cuidado y se enfría la superficie exterior del crisol con agua. En este paso es de suma importancia utilizar en todo momento los implementos de seguridad para trabajos de alta temperatura.

Se espera obtener como resultado las correspondientes fases equilibradas de mata y aleación rica en hierro para los experimentos de la Zona I y las fases de mata, aleación rica en hierro y aleación rica en cobre para los de las Zona II. Estas fases se utilizan como material inicial para la serie de experimentos considerando las impurezas de arsénico y antimonio.

4.4. Procedimientos experimentales pruebas con impurezas

Para el set de experimentos a seguir, se añadirán cuatro niveles de impurezas para cada uno de los cinco experimentos iniciales realizados. Esto equivale a un total de 16 experimentos en la Zona I y 4 en la Zona II, para un total de 20 pruebas experimentales sin contar las iniciales. Los niveles de impurezas cargados al equipo, en conjunto con las fases previamente obtenidas, serán de un 3, 6, 9 y 12 por ciento en masa de la muestra total. Se añadirá el arsénico utilizando el arsenato de fierro Fe_2As previamente sintetizado y el antimonio como Sb metálico puro, ambos de 99.9% pureza. Es importante mencionar que la razón de carga entre el arsénico y el antimonio será de 1 ($R_{\text{As}/\text{Sb}} = 1$). Para cada una de las 20 pruebas experimentales se utiliza crisol de MgO acompañado de una barra de grafito asegurando así un ambiente reductor saturado con carbón. Todo esto sellado al vacío en una ampolla de cuarzo de 90 mm de longitud y un diámetro interno de 26 mm, asegurando así un ambiente reductor al evitar el ingreso de oxígeno.

En la Tabla 3 se resumen los 16 experimentos con impurezas a realizar en la Zona I. En esta tabla se indica el grado inicial de mata (% de Cu en la mata) y el porcentaje en masa que representan el arsénico y antimonio en conjunto en la muestra.

Tabla 3 Set de experimentos Zona I con impurezas a 1473 K.

Experimento		en la carga		
		grado de mata	% en masa As-Sb	
Zona I	Nº	Código		
	1	B-1	0	3
	2	B-2		6
	3	B-3		9
	4	B-4		12
	5	B-5	17,5	3
	6	B-6		6
	7	B-7		9
	8	B-8		12
	9	B-9	36	3
	10	B-10		6
	11	B-11		9
	12	B-12		12
	13	B-13	48	3
	14	B-14		6
	15	B-15		9
16	B-16	12		

En la Tabla 4 se resumen los 4 experimentos con impurezas a realizar en la Zona II, donde se indica el grado inicial de mata (% de Cu en la mata) y el porcentaje en masa que representan el arsénico y antimonio en conjunto en la muestra.

Tabla 4 Set de experimentos con impurezas zona II a 1473 K.

	Experimento		en la carga	
	N°	Código	grado mata	% en masa As-Sb
Zona II	17	B-17	63	3
	18	B-18		6
	19	B-19		9
	20	B-20		12

A continuación se presentan los procedimientos experimentales utilizados para la Zona I y la Zona II.

4.4.1. Zona I

El procedimiento experimental para realizar las pruebas de la Zona I es el siguiente:

- Separar y limpiar las fases inmiscibles de mata de cobre y de aleación rica en fierro previamente obtenidas.
- Moler la fase de mata de cobre utilizando el molino de bolas de Ágata.
- Reducir de tamaño la fase de aleación metálica rica en fierro hasta una granulometría menor a 26 mm de diámetro, tamaño de la abertura de la ampolla de cuarzo. Esto se logra utilizando un mortero de bronce.
- Cargar un barra de grafito de aproximadamente 30 mm de largo y 5 mm de diámetro en el crisol de MgO contenido dentro de la ampolla de cuarzo.
- Utilizando una balanza de precisión se cargan aproximadamente 8 gramos de muestra dentro del crisol de MgO. La muestra está compuesta por las fases obtenidas para cada *tie line* en razón 1:1 y dopadas con Fe₂As y Sb proporciones requeridas por el nivel de impureza de la prueba.
- Dejar la ampolla cargada dentro de un desecador al vacío por aproximadamente 12 hrs, para eliminar la humedad presente en la ampolla y en el material cargado.

- Realizar vacío de la ampolla de cuarzo utilizando la bomba de vacío y sellarla utilizando un soplete con gas natural y enriquecido por O₂.
- Cargar la ampolla de cuarzo dentro del horno experimental construido y calentar de manera controlada hasta una temperatura de 1473 K en un lapso de 1 hr.
- El tiempo de equilibrio para este sistema es de 21.6 ks, a una temperatura constante de 1473 K, establecido en investigaciones anteriores. ^(1; 2)
- Finalizada la prueba, se procede a sacar la ampolla de cuarzo del horno y se enfría rápidamente sumergiendo la mitad de su cuerpo en agua (*quenching*).

4.4.2. Zona II

El procedimiento experimental para realizar las pruebas de la Zona II es el siguiente:

- Separar y limpiar las fases inmiscibles de mata de cobre de aleación rica en hierro y aleación rica en cobre previamente obtenidas.
- Moler la fase de mata de cobre y reducir de tamaño ambas aleaciones metálicas utilizando el mismo procedimiento explicado para la Zona I.
- Cargar un barra de grafito de aproximadamente 30 mm de largo y 5 mm de diámetro en el crisol de MgO contenido dentro de la ampolla de cuarzo.
- Utilizando una balanza de precisión se cargan 15 gramos de muestra dentro del crisol de MgO. La muestra está compuesta por las tres fases obtenidas en la Zona II en razón 1:1 y dopadas con Fe₂As y Sb proporciones requeridas por el nivel de impureza de la prueba.
- Una vez cargada la ampolla de cuarzo el procedimiento experimental en términos de los parámetros de tiempo de equilibrio y temperatura es idéntico al de la Zona I.

4.5. Preparación y análisis composicional de muestras

Todas las muestras finales obtenidas, de los 24 experimentos, se analizan mediante métodos de caracterización metalográfica, espectroscopia de combustión infraroja (sigla CIS en inglés), espectroscopia de plasma inducido (sigla ICP en inglés) y gravimetría.

Las muestras obtenidas se deben extraer de la ampolla de cuarzo y del crisol de MgO. Los métodos de enfriamiento combinados con el método de caracterización metalográfica y EPMA se utilizan para confirmar la presencia de las fases separadas inmiscibles tanto para la Zona I como para la Zona II. Luego de confirmar las fases inmiscibles para cada prueba se deben separar y limpiar utilizando un martillo pequeño y un Dremel pulidor respectivamente, asegurándose así que las muestras sean lo más representativas posible.

Cada uno de estos pedazos, representando una fase, se deben pulverizar bajo malla 150# según los requerimientos de los laboratorios. Las fases de aleación metálica se muelen utilizando un mortero de bronce y la fase de mata se muele utilizando un mortero de Ágata.

Las muestras pulverizadas se analizan para cuantificar los distintos componentes que las constituyen (Cu, Fe, S, As, Sb, C). El método utilizado para los análisis de Cu, Fe, As y Sb fue digestión acida combinada con ICP-OES (*Inductive coupled plasma – optical emission spectrometry*), realizados personalmente en el Laboratorio de Geoquímica del Dpto. de Geología de la FCFM, coordinado por la Dra. Jessica Nieto. Finalmente, para cuantificar el componente de carbón y azufre en cada fase obtenida se utiliza el método CIS (LECO) y detección de azufre por gravimetría cuando fuese requerido, estos análisis fueron realizados por la empresa CESMEC. A continuación se presenta el detalle de los análisis efectuados en las Tabla 5 y Tabla 6.

Tabla 5 Análisis realizados a las fases inmiscibles del sistema Cu-Fe-S-C

Análisis	Cantidad	Metodología
Cu	11	ICP-OES
Fe	11	ICP-OES
S	11	CIS (LECO) o Gravimetría
C	11	CIS (LECO)

Tabla 6 Análisis realizados a las fases inmiscibles del sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C

Análisis	Cantidad	Metodología
Cu	44	ICP-OES
Fe	44	ICP-OES
S	44	CIS (LECO) o Gravimetría
As	44	ICP-OES
Sb	44	ICP-OES
C	44	CIS (LECO)

Se realizaron 11 análisis por elemento para los experimentos en el sistema Cu-Fe-S-C, ya que se efectuaron 4 experimentos donde se obtienen dos fases condensadas (Zona I) y 1 experimento donde se obtienen tres fases (Zona II). Para los análisis de los experimentos del sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C se obtienen 44 análisis por elemento siguiendo la misma lógica anterior, se realizaron 16 experimentos para Zona I (bifásica) y 4 experimentos para la Zona II (trifásica) dando un total de 44 fases a analizar. A partir de estos análisis se podrá investigar cómo se distribuyen el arsénico y antimonio durante el tratamiento de una mata de cobre mediante el uso de arrabio.

4.5.1. Procedimiento de análisis ICP-OES

Para realizar un correcto análisis de elementos la encargada del laboratorio calibro los estándares de medición de cada uno de los elementos a analizar en el equipo ICP-OES modelo OPTIMA 7300 V Perkin Elmer, el cual se aprecia en la Figura 30 . Para dicha calibración se utilizaron muestras de Cu, Fe, As y Sb de 99.9% pureza certificada por laboratorios MERCK.



Figura 30 Equipo de análisis ICP-OES modelo OPTIMA 7300 V Perkin Elmer

Para el análisis de las muestras obtenidas es necesario realizar una digestión acida de cada una de ellas, utilizando un ataque acido de HNO_3 y HCl , en razón de 1:3 respectivamente, sobre aproximadamente 0.1 gramos de muestra. Esto se lleva a cabo en un arreglo experimental de reactor semi-cerrado, utilizando un vaso precipitado como recipiente y un vidrio de reloj como tapa, a una temperatura de digestión de 160°C . El tiempo de digestión está en un rango de entre 10-14 horas, ya que varía dependiendo de la granulometría de la muestra y de su composición, ya sea una fase de aleación metálica o una mata de cobre. En la Figura 31 se aprecia el arreglo experimental y el proceso de digestión de algunas muestras. Durante la digestión acida es posible distinguir e identificar visualmente el tipo de fase, ya que bajo un ataque acido de estas características las soluciones ricas en hierro toman un coloración amarilla mientras que las ricas en cobre una coloración azul. En cuanto a la disolución de mata de cobre, esta adquiere una coloración en tonos de verde dependiendo del contenido de cobre y fierro que tenga.



Figura 31 Digestión acida de muestras para análisis ICP-OES

Los parámetros utilizados en el procedimiento de análisis ICP-OES se detallan en la Tabla 7.

Tabla 7 Parámetros digestión acida de muestras

Parámetro	Valor
Peso muestra [g]	0.1
Razón HNO ₃ :HCl	1:3
Temperatura [°C]	160
Tiempo [hr]	10-14
Dilución final [mL]	2500

El equipo de análisis ICP-OES despliega los resultados de concentración de cada elemento en [mg/L]. Por ende, para obtener el resultado en porcentaje másico es preciso utilizar la Ecuación 4.2.

$$wt\%_X = \frac{D * C_X}{M} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

Dónde:

- wt_x - Porcentaje en peso del elemento X [%]
- D - Dilución final [L]
- C_x - Concentración del elemento X medida por el equipo ICP-OES [mg/L]
- M - Peso de la muestra [mg]

Una vez obtenidos los resultados de las composiciones elementales de las distintas fases obtenidas, fue preciso realizar una normalización sobre los datos ya que estos poseen un error asociado a la medición del equipo.

CAPITULO 5: RESULTADOS EXPERIMENTALES

La realización de las pruebas experimentales, mediante el procedimiento anteriormente mencionado, en conjunto con los respectivos métodos de análisis metalográficos, permitió la obtención de resultados cuantitativos de la composición elemental de cada una de las fases generadas. Dichos resultados conducen a la distribución de las impurezas de As y Sb a las distintas fases generadas durante la aplicación de la tecnología propuesta de limpieza de mata de cobre mediante una carburización a 1473K.

Cabe recordar que se realizaron pruebas experimentales en dos zonas distintas según el diagrama de fases cuaternario del sistema Cu-Fe-S-C a 1473 K, por ende a continuación se exponen los resultados de los análisis cuantitativos de los elementos en la Tabla 8 para la Zona I y en la Tabla 9 para Zona II. Estos resultados se presentan como las composiciones, normalizadas, en porcentajes máxicos para cada una de las fases obtenidas.

Tabla 8 Composiciones de equilibrio de las fases de aleación rica en hierro y de mata, en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (Zona I)

%másico en la carga			%másico fase rica en hierro (L ₂)						%másico fase de mata					
Cu	Fe	S	Fe	Cu	As	Sb	S	C	Fe	Cu	As	Sb	S	C
0	85.6	14.4	95.21	-	-	-	1.81	2.98	73.20	-	-	-	26.50	0.291
			91.76	-	1.68	1.29	2.48	2.80	74.07	-	0.74	1.76	23.15	0.278
			87.83	-	3.65	2.57	3.75	2.20	72.10	-	1.67	3.19	22.70	0.339
			83.21	-	4.85	3.78	6.52	1.64	71.56	-	2.91	4.83	20.31	0.398
			77.21	-	6.12	5.45	9.99	1.24	73.61	-	5.04	5.86	14.62	0.868
7.3	77.2	15.50	93.70	2.26	-	-	1.74	2.31	59.09	14.57	-	-	26.23	0.109
			90.36	1.83	2.09	1.30	2.01	2.40	56.40	15.70	0.53	1.59	25.67	0.100
			85.43	2.51	4.54	2.85	2.84	1.83	56.12	13.74	1.08	2.95	26.01	0.108
			81.54	2.87	5.95	4.23	3.68	1.74	55.91	12.22	1.95	4.48	25.31	0.131
			74.81	4.23	7.36	5.79	6.78	1.03	56.62	11.43	3.36	5.55	22.85	0.177
19.5	64.8	15.7	92.94	3.65	-	-	0.87	2.55	37.57	36.43	-	-	25.96	0.040
			87.75	3.81	3.08	1.68	1.19	2.50	37.54	36.96	0.42	1.92	23.09	0.078
			81.29	4.92	5.67	4.40	1.73	1.99	38.94	35.38	0.96	2.79	21.85	0.075
			75.26	6.19	8.19	6.41	2.28	1.67	38.93	34.13	1.18	4.05	21.63	0.078
			67.17	8.34	10.78	9.31	3.37	1.02	38.25	34.40	1.29	4.55	21.45	0.066
24.8	62.70	12.5	92.99	3.99	-	-	0.43	2.60	26.14	47.80	-	-	26.05	0.020
			88.05	4.94	2.44	1.22	0.99	2.36	27.58	46.81	0.42	1.69	23.44	0.059
			81.21	6.13	6.01	3.23	1.51	1.91	30.90	42.08	1.22	3.58	22.16	0.057
			76.59	7.17	7.71	5.18	1.74	1.62	31.42	41.03	1.35	4.46	21.69	0.056
			70.83	8.59	9.90	7.17	2.24	1.28	32.02	39.96	1.42	4.86	21.68	0.056

Tabla 9 Composiciones de equilibrio de las fases de aleación rica en hierro, cobre y de mata, en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (Zona II)

%másico fase rica en cobre (L ₁)						%másico fase rica en fierro (L ₂)						%másico fase de mata					
Fe	Cu	As	Sb	S	C	Fe	Cu	As	Sb	S	C	Fe	Cu	As	Sb	S	C
4.80	94.32	-	-	0.86	0.021	90.56	5.60	-	-	0.35	3.50	14.30	62.77	-	-	22.90	0.040
7.91	81.76	3.82	5.21	1.26	0.039	85.39	8.85	2.33	0.24	0.83	2.35	17.16	58.40	0.59	0.64	23.13	0.082
11.44	74.13	4.65	7.65	2.07	0.059	83.38	9.10	4.06	0.48	0.99	1.99	17.95	57.63	0.78	1.00	22.58	0.049
13.22	69.15	6.23	9.29	2.07	0.040	79.43	9.72	6.51	1.23	1.11	2.00	18.53	56.09	1.08	1.67	22.56	0.069
21.32	57.82	7.84	10.55	2.40	0.068	68.75	16.62	8.97	2.87	1.20	1.60	19.15	55.31	1.33	1.83	22.33	0.058

mass%Cu/%Fe/%S = 65.0/30.0/5.0

5.1. Relaciones de fase en el sistema cuaternario Cu-Fe-S-C

A partir de los resultados en porcentajes máxicos se calculan las fracciones molares normalizadas de los elementos que componen las distintas fases utilizando la Ecuación 5.1 y los pesos moleculares correspondientes en la Tabla 10.

$$N_X = \frac{wt\%_X}{PM_X * \sum_{i=1}^{n=6} \frac{N_i}{PM_i}} \quad (\text{Ec. 5.1})$$

Dónde:

- N_X - Fracción molar del elemento X
- $wt\%_X$ - Porcentaje en peso del elemento X [%]
- $wt\%_i$ - Porcentaje en peso del elemento i (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6 = Cu, S, Fe, C, As, Sb)
- PM_X - Peso molecular del elemento X [g/mol]
- PM_i - Peso molecular del elemento i (i = 1, 2, 3, 4, 5, 6 = Cu, S, Fe, C, As, Sb) [g/mol]

Tabla 10 Pesos moleculares de elementos constituyentes de las fases

Elemento	Peso Molecular [g/mol]
Cu	63.54
S	32.06
Fe	55.84
C	12.00
As	74.92
Sb	121.75

Tomando en consideración solamente los resultados de los experimentos sin impurezas de arsénico y antimonio y calculando las respectivas fracciones molares se obtiene la Tabla 11, la cual conforma el sistema cuaternario Cu-Fe-S-C a 1473 K.

Tabla 11 Fracciones molares de las composiciones de equilibrio de fases en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K

% másico en la carga			fracción molar fase rica en hierro				fracción molar fase de mata				fracción molar fase rica en cobre			
Cu	Fe	S	Fe	Cu	S	C	Fe	Cu	S	C	Fe	Cu	S	C
0	85.6	14.4	0.85	-	0.03	0.123	0.61	-	0.38	0.011	-	-	-	-
7.3	77.2	15.5	0.86	0.02	0.03	0.098	0.50	0.11	0.39	0.004	-	-	-	-
19.5	64.8	15.7	0.85	0.03	0.01	0.108	0.33	0.28	0.39	0.002	-	-	-	-
24.8	62.7	12.5	0.85	0.03	0.01	0.110	0.23	0.37	0.39	0.001	-	-	-	-
65.0	30.0	5.0	0.81	0.04	0.01	0.145	0.13	0.51	0.36	0.002	0.06	0.93	0.02	0.001

En inspección directa de los resultados del análisis es posible apreciar que la solubilidad del carbón en las fases de mata y aleación rica en cobre es muy baja, coincidiendo y confirmando así lo expuesto por diversos autores.^(1-2, 17-21). Debido a esto el diagrama composicional de fases para sistema cuaternario Cu-Fe-S-C se puede simplificar a un diagrama pseudo-ternario donde el hierro y el carbón se consideran como un solo constituyente.

En la Figura 32 se observan las relaciones de fases condensadas existentes en el sistema pseudo-ternario Cu-(Fe+C)-S a una temperatura de 1473 K. Junto con los resultados obtenidos en este trabajo se trazaron los resultados obtenidos por Voisin et al⁽¹⁾. Comparando ambos resultados se aprecia que las líneas que unen las distintas fases o *tie lines* tienen concordancia, éstas tienen desviaciones mínimas pero siguen la misma tendencia. Utilizando las *tie lines* generadas es posible distinguir claramente dos zonas de equilibrio o lagunas de miscibilidad. La Zona I entre los puntos a, b, c, d donde coexisten la fase de mata de cobre y una aleación rica en hierro, y la Zona II entre los puntos c, d, e donde coexisten las ya mencionadas fases más un fase de aleación rica en cobre. En esta última región el grado de mata obtenido es constante y posee un valor de 62.77 % másico Cu, contenido casi idéntico al reportado por diversos autores^(1; 2; 19; 20). Las Figura 33 y Figura 34 se presentan fotografías de las muestras obtenidas tanto en la Zona I como en la Zona II respectivamente.

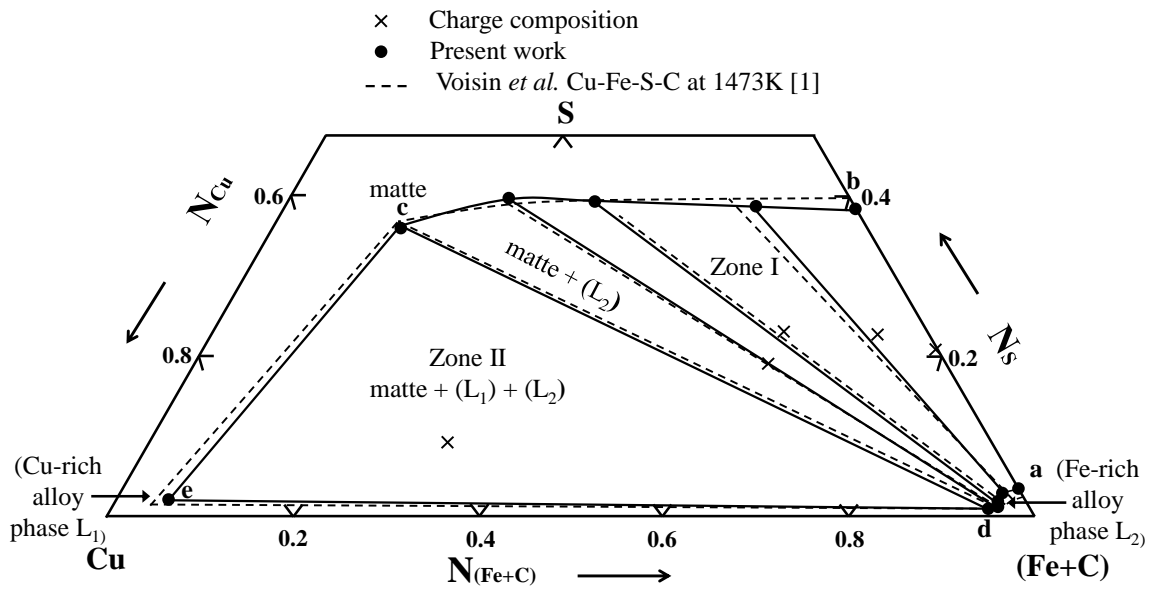


Figura 32 Relaciones de fase en el sistema pseudo-ternario Cu-(Fe+C)-S saturado con carbón a 1473 K.

La aleación rica en cobre tienen una solubilidad con el hierro ligeramente mayor que las reportadas previamente ^(1; 2). Las pequeñas diferencias en los resultados se pueden atribuir principalmente a la precisión del análisis elemental, las ligeras fluctuaciones de temperatura y al control del tiempo de equilibrio durante el experimento.

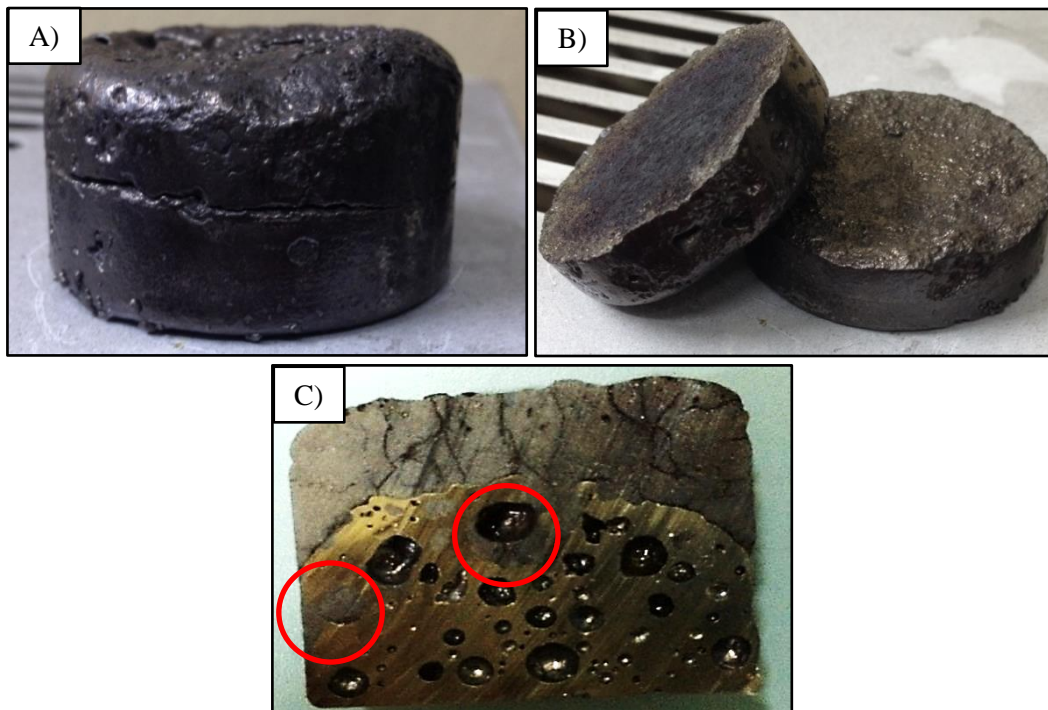


Figura 33 Muestras obtenidas experimentos en la Zona I. A) Código I-3 B) Código I-3 separación de fase C) Código I-4 corte transversal.

En las fotografías se verifican claramente el procedimiento de separación por fases inmiscibles de distinta densidad a alta temperatura. En el caso de la prueba I-3 las Figura 33 A) y B) demuestran que separar la mata de cobre en la parte superior de la fase de aleación rica en hierro resulto extremadamente fácil. En la Figura 33 C) se logra un corte transversal utilizando un disco de corte diamantado, gracias a esto es posible evidenciar visualmente un atrapamiento mecánico de mata de cobre en la fase de aleación rica en hierro, estas se señalan con un círculo rojo.

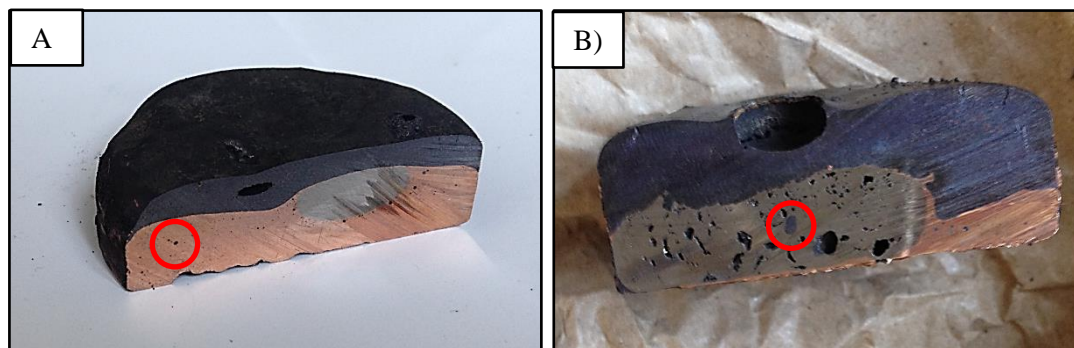


Figura 34 Muestras obtenidas experimentos en la Zona II, cortes transversales. A) Código II-5.1 B) Código II-5.2

El resultado de equilibrio termodinámico en la Zona II se observa claramente en la Figura 34, donde por diferencias de densidad la fase de aleación rica en cobre se deposita en el fondo del crisol, la fase de aleación de hierro se encuentra en el centro y la fase de mata, siendo la menos densa, se encuentra siempre en la parte superior. Al igual que en la prueba I-4 en la Figura 34 B) es posible apreciar un claro atrapamiento mecánico de partículas de mata en ambas fases de aleación, estas se señalan mediante un círculo rojo en las figuras. Este fenómeno ocurre principalmente por el incremento en el grado de la mata lo cual ocasiona una disminución en la diferencia de densidades entre las fases de aleación y la mata de cobre. Es de suma importancia lograr limpiar y obtener muestras representativas de cada fase.

5.2. Relaciones de fase en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C

Al igual que para el sistema Cu-Fe-S-C se calculan las fracciones molares normalizadas de los elementos que componen las distintas fases utilizando la Ecuación 5.1(Ec. 5.1, para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C, obteniéndose así la Tabla 12 y Tabla 13. Cabe recordar que para cada línea de carga se realizaron experimentos con cuatro niveles de impureza de As/Sb, 3, 6, 9, y 12 % másico del material cargado.

Tabla 12 Fracciones molares de equilibrio de las fases de aleación rica en hierro y de mata, en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (Zona I)

% másico en la carga			fracción molar fase rica en hierro (L ₂)						fracción molar fase de mata					
Cu	Fe	S	Fe	Cu	As	Sb	S	C	Fe	Cu	As	Sb	S	C
0	85,6	14,4	0.827	-	0.011	0.005	0.039	0.117	0.633	-	0.005	0.007	0.344	0.011
			0.809	-	0.025	0.011	0.060	0.094	0.622	-	0.011	0.013	0.341	0.014
			0.774	-	0.034	0.016	0.106	0.071	0.632	-	0.019	0.020	0.313	0.016
			0.719	-	0.042	0.023	0.162	0.054	0.672	-	0.034	0.025	0.232	0.037
7.3	77.2	15.50	0.830	0.015	0.014	0.005	0.032	0.103	0.484	0.118	0.003	0.006	0.384	0.004
			0.808	0.021	0.032	0.012	0.047	0.080	0.483	0.104	0.007	0.012	0.390	0.004
			0.777	0.024	0.042	0.018	0.061	0.077	0.487	0.093	0.013	0.018	0.384	0.005
			0.725	0.036	0.053	0.026	0.114	0.046	0.504	0.089	0.022	0.023	0.354	0.007
19.5	64.8	15.7	0.814	0.031	0.021	0.007	0.019	0.108	0.336	0.291	0.003	0.008	0.360	0.003
			0.781	0.042	0.041	0.019	0.029	0.089	0.353	0.281	0.006	0.012	0.345	0.003
			0.741	0.054	0.060	0.029	0.039	0.077	0.355	0.273	0.008	0.017	0.343	0.003
			0.689	0.075	0.082	0.044	0.060	0.049	0.350	0.277	0.009	0.019	0.342	0.003
24.8	62.70	12.5	0.819	0.040	0.017	0.005	0.016	0.102	0.249	0.371	0.003	0.007	0.368	0.002
			0.780	0.052	0.043	0.014	0.025	0.085	0.283	0.338	0.008	0.015	0.353	0.002
			0.754	0.062	0.057	0.023	0.030	0.074	0.289	0.332	0.009	0.019	0.348	0.002
			0.716	0.076	0.075	0.033	0.039	0.060	0.295	0.324	0.010	0.021	0.348	0.002

Tabla 13 Fracciones molares de equilibrio de las fases de aleación rica en hierro, cobre y de mata, en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (Zona II)

fracción molar fase rica en cobre (L ₁)						fracción molar fase rica en hierro (L ₂)						fracción molar fase de mata					
Fe	Cu	As	Sb	S	C	Fe	Cu	As	Sb	S	C	Fe	Cu	As	Sb	S	C
0.091	0.822	0.033	0.027	0.025	0.002	0.795	0.072	0.016	0.001	0.014	0.102	0.156	0.467	0.004	0.003	0.367	0.003
0.131	0.745	0.040	0.040	0.041	0.003	0.789	0.076	0.029	0.002	0.016	0.088	0.164	0.464	0.005	0.004	0.360	0.002
0.153	0.701	0.054	0.049	0.042	0.002	0.759	0.082	0.046	0.005	0.018	0.089	0.170	0.452	0.007	0.007	0.361	0.003
0.244	0.582	0.067	0.055	0.048	0.004	0.682	0.145	0.066	0.013	0.021	0.074	0.176	0.447	0.009	0.008	0.358	0.002

% másico Cu/%Fe/%S = 65.0/30.0/5.0

De acuerdo a los datos de resultados experimentales de las Tabla 12 y Tabla 13, se puede observar que con cada incremento en nivel de impureza cargado (manteniendo $R_{As/Sb} = 1$), el contenido de carbón en la aleación rica en hierro en ambas zonas, disminuye, mientras que en la aleación rica en cobre se mantiene bajo y sin cambios. En el caso de la fase de mata, el contenido de carbón tiene una tendencia a incrementar, especialmente en las de bajo gado de cobre (<20 % másico de Cu), mientras que en las de alto grado de cobre se mantiene en niveles bajos e inalterado.

En cuanto al contenido de azufre, se aprecia una tendencia a disminuir en la fase de mata y a incrementar en la fase de aleación rica en hierro, en ambas zonas de equilibrio. Mientras que en la Zona II, el azufre aumenta de manera leve y sostenida, en la aleación rica en cobre, a medida que se incrementan el contenido de As y Sb en la carga.

En las Figura 35, Figura 36 y Figura 37 se despliegan los datos en forma de gráfico de barras para las tres fases de la Zona II, donde se puede observar claramente la tendencia que tiene cada uno de los elementos al incrementar el nivel de As y Sb en la carga inicial. En los casos de las fases de aleación rica en cobre y la de mata de cobre, al ser el contenido de carbón muy bajo para todos los niveles de impureza, las distribuciones fraccionales de carbón no fueron graficadas.

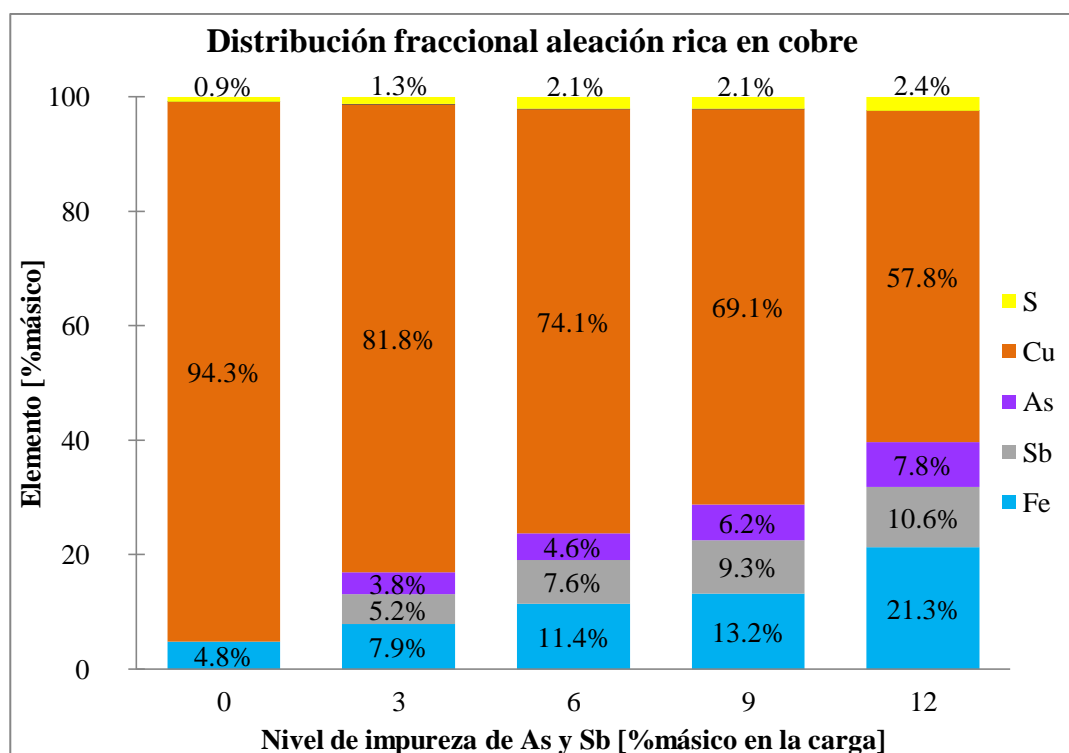


Figura 35 Distribución fraccional másica de los elementos que constituyen la aleación rica en cobre en la Zona II en función del nivel de impureza en la carga.

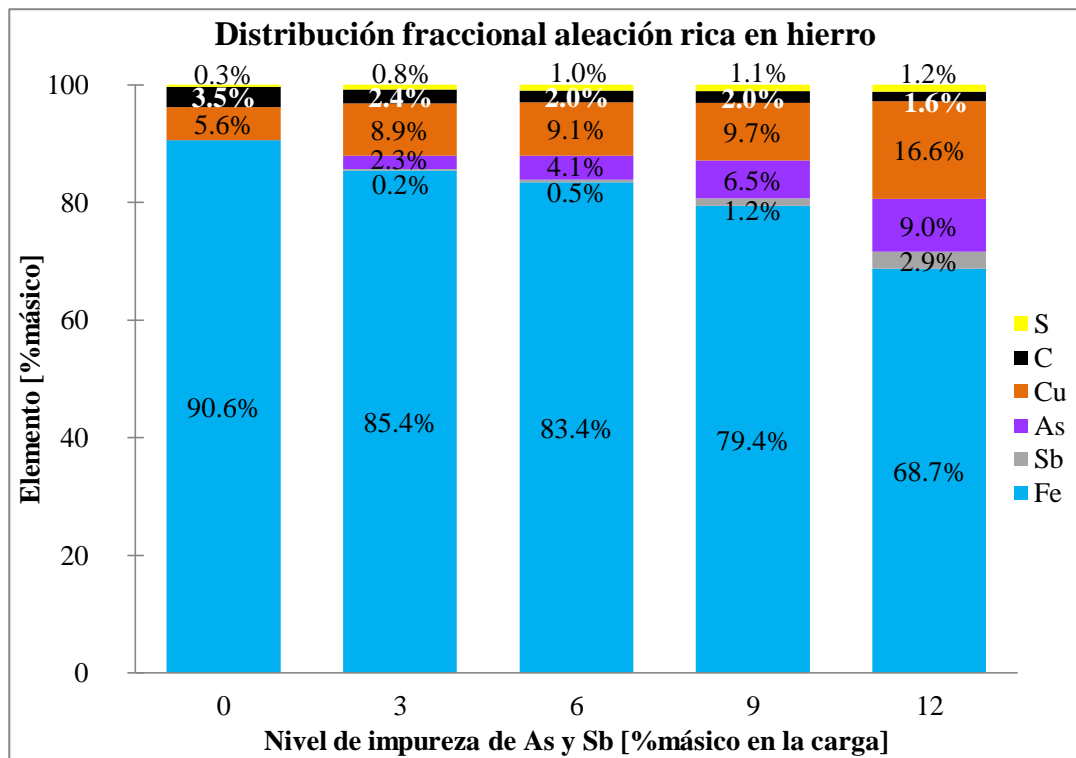


Figura 36 Distribución fraccional másica de los elementos que constituyen la aleación rica en hierro en la Zona II en función del nivel de impureza en la carga.

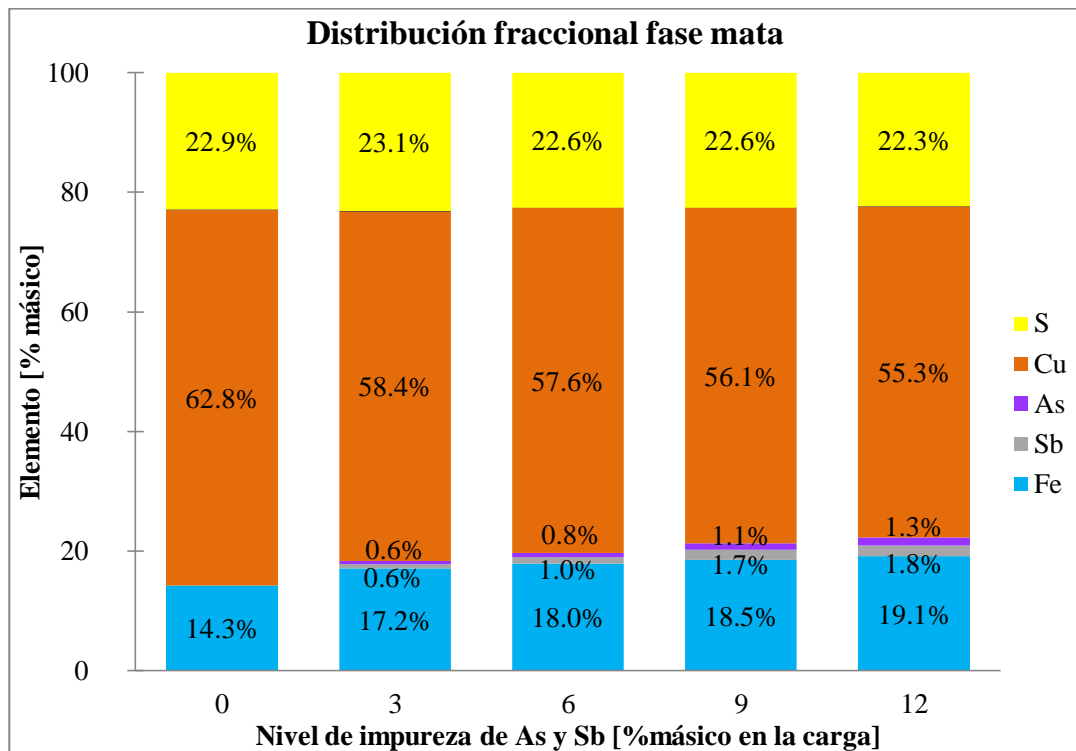


Figura 37 Distribución fraccional másica de los elementos que constituyen la fase de mata en la Zona II en función del nivel de impureza en la carga.

5.2.1. Zona I

Antes de exponer los resultados de los experimentos en la Zona I con impurezas, se muestra en la Figura 38 A) y B), la confirmación visual de un exitoso experimento, con grado inicial de mata 17.5 % másico Cu, en donde se distinguen claramente las fases inmiscibles presentes. Ambas fotografías indican que la fase de aleación rica en hierro se encuentra en la parte inferior de la muestra mientras que encima de ella se encuentra la fase de mata de cobre, la línea de interface también se aprecia claramente en las fotografías.

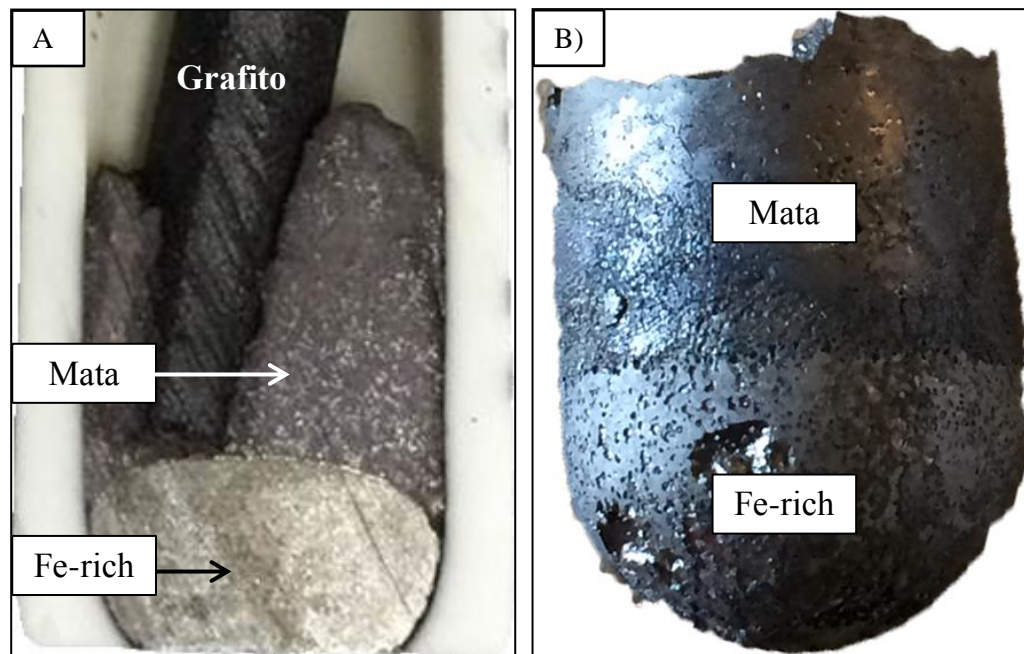


Figura 38 Muestras obtenidas de experimentos con impurezas en la Zona I.

A) Corte Transversal Código B-5, B) Código B-7

Considerando solamente la primera *tie line* de la Zona I, la cual no contiene cobre en el sistema, las relaciones de fases en el sistema Fe-S-As-Sb saturado con carbón se presentan en las Figura 39 A) y B), para el arsénico y el antimonio respectivamente. Los gráficos dan cuenta de la relación entre las fracciones molares de azufre (N_S) y N_X , donde X=As, Sb.

Junto con las datos experimentales de este trabajo, las relaciones de fase en los sistemas Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb saturados con carbón a 1473 K, reportados por Voisin et al^(1; 2), fueron trazadas en las Figura 39, Figura 40, Figura 41, Figura 42 y Figura 44 con líneas punteadas, para los respectivos grados de mata. Esto permite comparar de manera directa el comportamiento del arsénico y el antimonio en conjunto de acuerdo a los resultados obtenidos en los estudios de las impurezas por separado.

En todas las figuras a continuación se observa que el gradiente de las *tie lines* que conectan las diferentes fases de las investigaciones anteriores, tanto para As y Sb, es más pronunciado y alcanza valores más altos. Esto se debe a que la cantidad total de impurezas cargadas en los experimentos de este trabajo es 0.5 veces menor. Es posible también, que el efecto combinado de la carga en conjunto de As y Sb en el sistema Cu-Fe-S-C ocasione que la afinidad del As hacia la fase de aleación rica en hierro sea más débil y/o que la afinidad del Sb hacia la fase de mata sea menor.

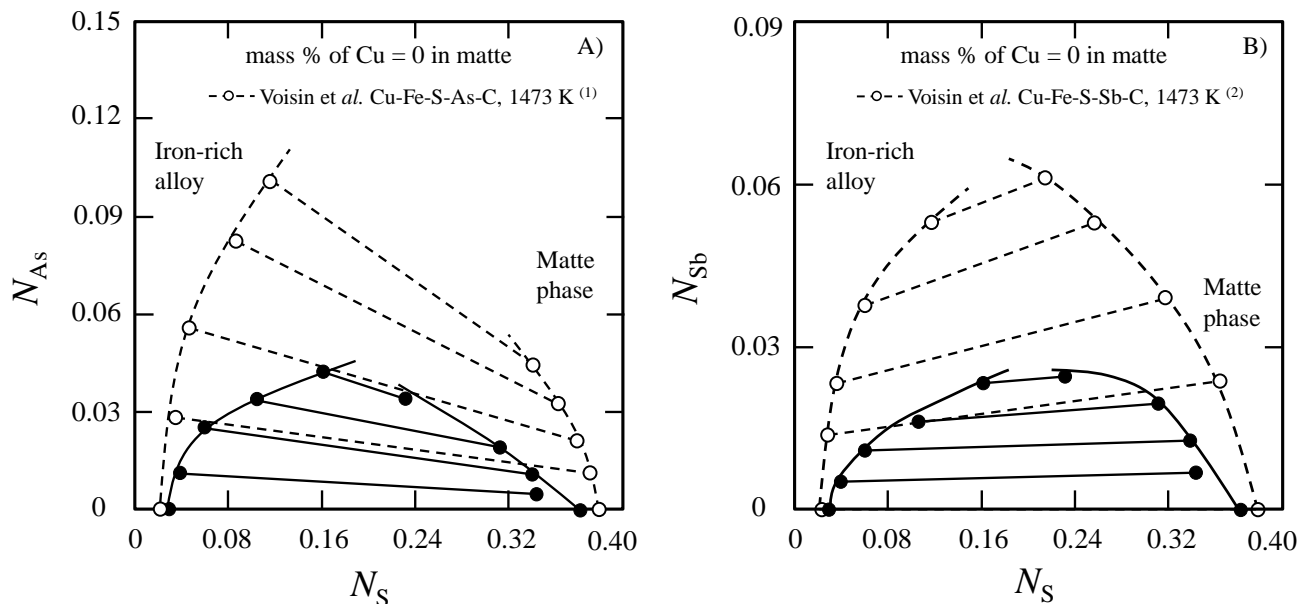


Figura 39 Relación entre N_X ($X=As, Sb$) y N_S en las fases de aleación rica en hierro y de mata para el sistema Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K.

Cuando las impurezas se añaden al sistema Fe-S-C, el arsénico y el antimonio se distribuyen en magnitudes semejante hacia las fases de mata y aleación rica en hierro. Sin embargo, la aleación rica en hierro contiene prácticamente todo el carbono y bajos niveles de azufre, mientras que la mata está formada por altos niveles de azufre y menores contenidos de hierro. A medida que aumentan los niveles de impurezas cargados al sistema, se aprecia una tendencia clara de disminución en el contenido de azufre en la mata y el efecto opuesto en la aleación rica en hierro. Esto sugiere que a mayores niveles de impurezas de As y Sb estas dos fases comienzan a asemejarse en composición, hasta llegar a un punto en que la laguna de miscibilidad desaparezca y se llegue a una zona de equilibrio de una sola fase líquida.

Las relaciones de fase del sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K para las distintas *tie lines* de la Zona I, donde el grado de mata es de 14.6, 36 y 48 % másico de Cu se muestran en las Figura 40, Figura 41 y Figura 42, respectivamente. De la misma manera que la anterior los gráficos dan cuenta de la relación entre las fracciones molares de azufre (N_S) y N_X de las fases en equilibrio, donde X=As, Sb.

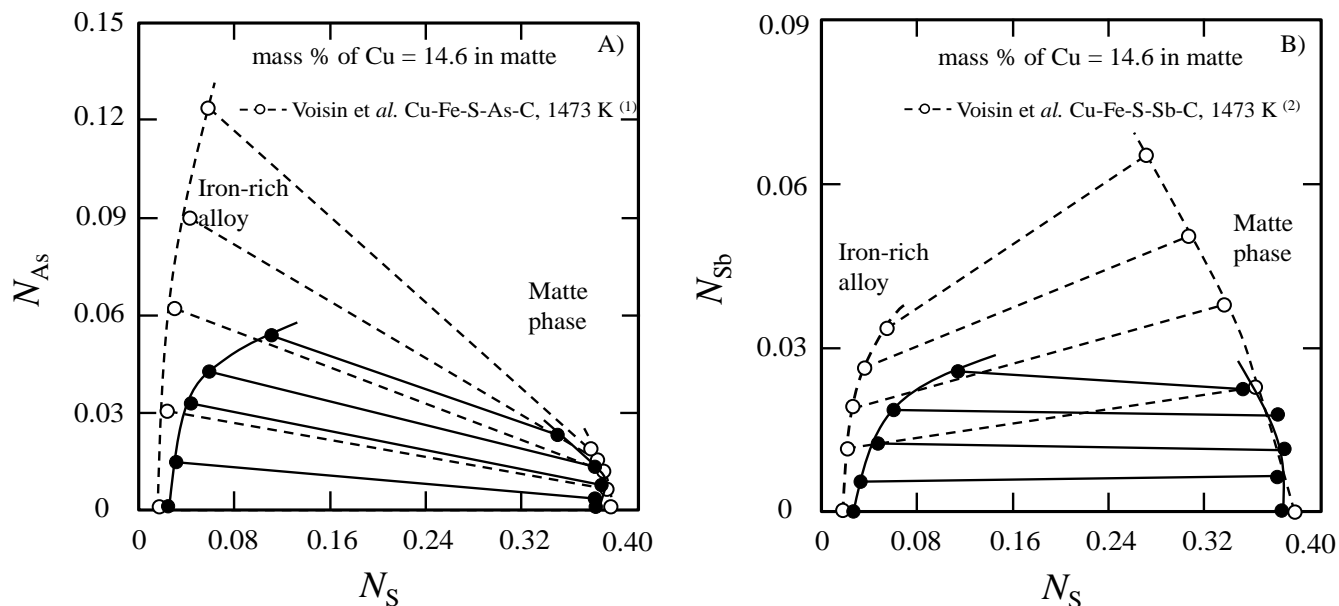


Figura 40 Relación entre N_X (X=As, Sb) y N_S en las fases de aleación rica en hierro y de mata para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K, grado de mata 14.6 % másico Cu.

La Figura 40 muestra que al añadir las impurezas al sistema Cu-Fe-S-C con un grado de mata de 14.6 % másico de Cu, el arsénico comienza a mostrar una preferencia de distribución hacia la fase de aleación rica en hierro, mientras que el antimonio continúa con una tendencia a distribuirse de manera uniforme en ambas fases. Las líneas de tendencia para la fase de mata, tanto la de As como la de Sb, concuerdan con las líneas reportadas por los estudios anteriores de los sistemas Cu-Fe-S-As y Cu-Fe-S-Sb saturados con carbón a 1473 K. En cambio, las líneas de tendencia para la fase de aleación rica en hierro muestran una curva más cerrada, lo cual se traduce en que la laguna de miscibilidad se torna más pequeña que la reportada anteriormente a medida que aumenta el nivel de impureza.

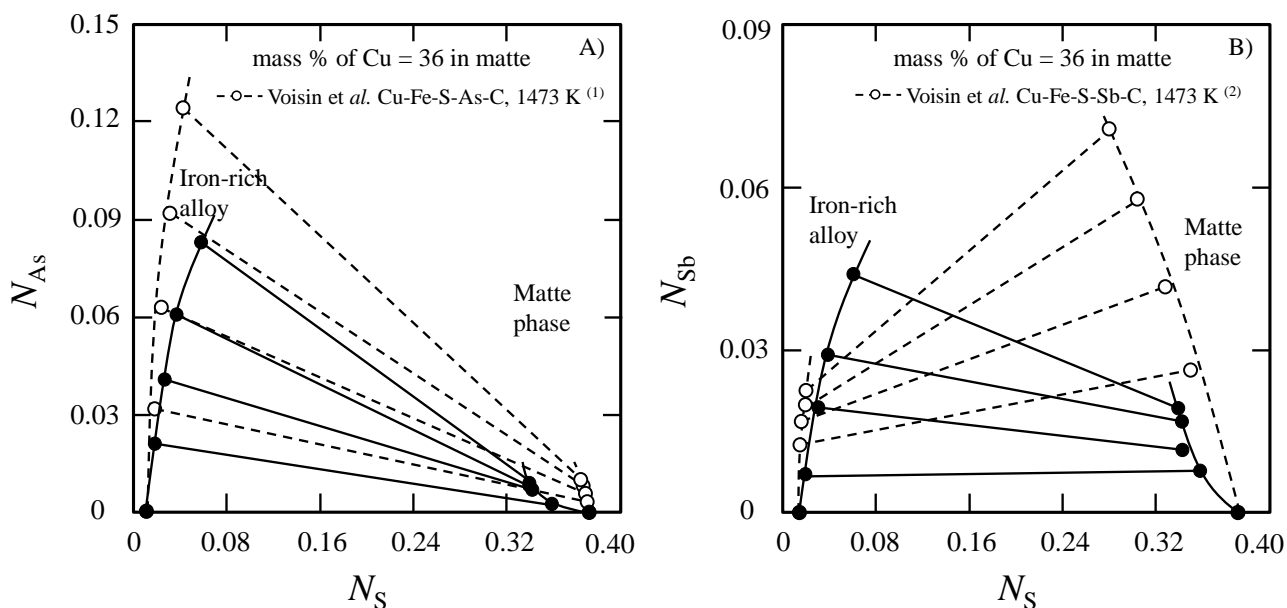


Figura 41 Relación entre N_X ($X=As, Sb$) y N_S en las fases de aleación rica en hierro y de mata para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K, grado de mata 36 %másico Cu.

Cuando se trabaja sobre la *tie line* con un grado de mata de 36 % másico de Cu, se aprecian cambios substanciales en las distribuciones de As y Sb en las fases en equilibrio. En Figura 41 A) se destaca claramente que el arsénico se enriquece en la fase de aleación rica en hierro y además la línea de tendencia comienza a asemejarse a la del estudio anterior. El antimonio comienza a distribuirse preferencialmente hacia la fase de aleación marcando una gran diferencia con los datos reportados en el estudio considerando solamente al Sb como impureza, ya que en este último el Sb tiene mayor afinidad con la fase de mata de cobre.

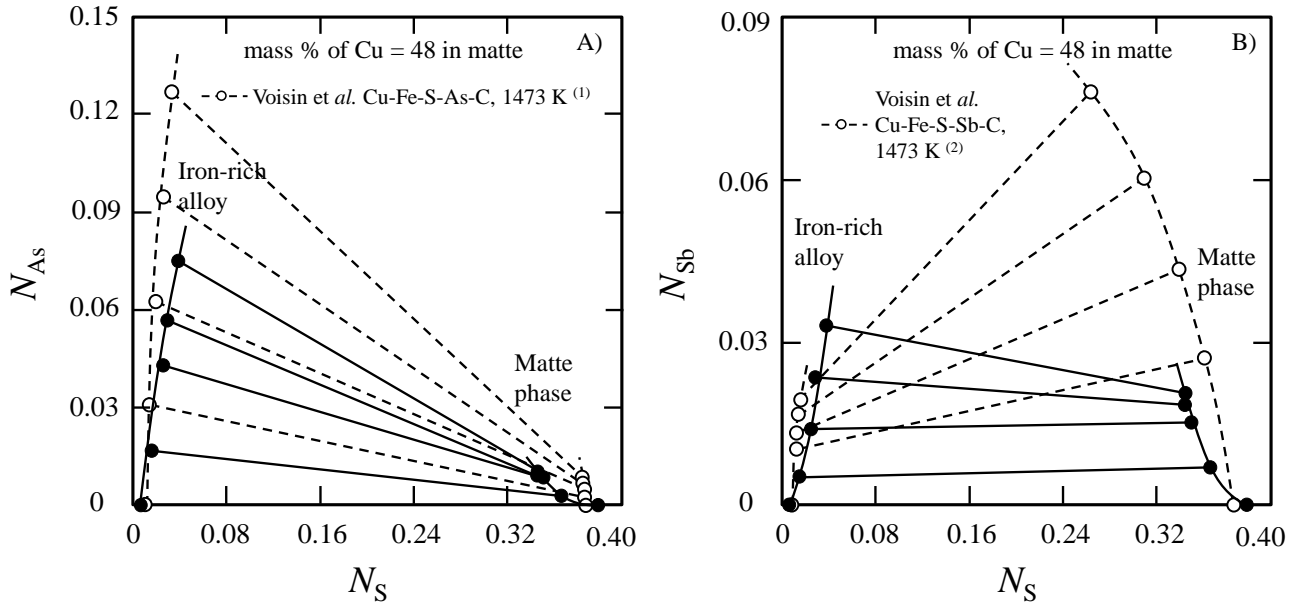


Figura 42 Relación entre N_X ($X=As, Sb$) y N_S en las fases de aleación rica en hierro y de mata para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K, grado de mata 46 %másico Cu.

La Figura 42 muestra resultados muy similares que para el grado de mata de 36 % másico de Cu, pudiendo existir un leve cambio en la línea tendencia de la distribución del Sb hacia la fase rica en hierro a medida que aumenta el nivel de impureza en la carga. En términos generales, a medida que el grado de mata aumenta, el arsénico se enriquece preferentemente en la fase de aleación rica en hierro, mientras que el antimonio continúa una tendencia a distribuirse de manera más bien equitativa hacia ambas fases. Sin embargo es posible apreciar un leve incremento en la distribución del Sb hacia la fase de aleación rica en hierro para grados de mata más altos.

Las diferencias en las líneas de tendencia para las fases de mata con altos contenidos de Cu, se puede atribuir a la formación de compuestos intermetálicos entre arsénico y antimonio. Es por esto que estas fases en específico requieren un estudio más acabo en las áreas de microscopía y análisis elemental.

5.2.2. Zona II

Al igual que en la Zona I, se muestra en el resultado visual de un experimento con impurezas exitoso en la Zona II, grado inicial de mata de cobre 63 % másico Cu. Se confirma visualmente la existencia de tres fases inmiscibles, donde la fase de aleación rica en cobre se encuentra en la parte inferior de la muestra mientras, la fase de aleación rica en hierro se encuentra en la zona intermedia y encima de ella se encuentra la fase de mata de cobre. Una vez más las líneas de interface se visualizan claramente en las fotografías.

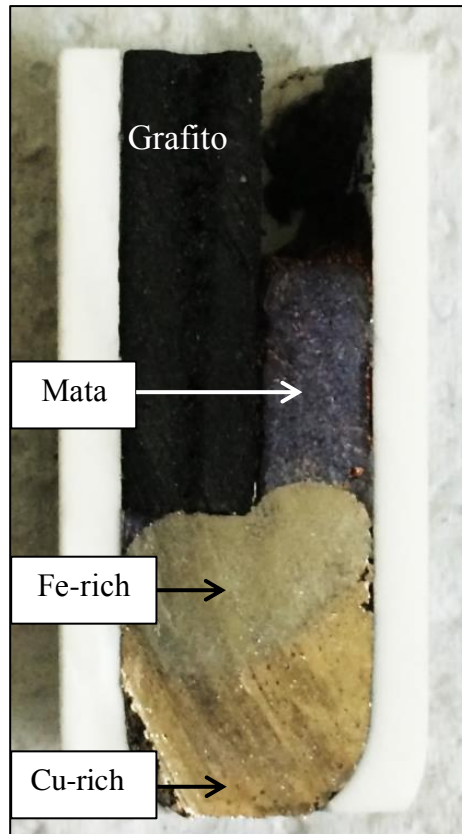


Figura 43 Muestras obtenidas de experimentos con impurezas en la Zona II, Código B-18 corte transversal

Las relaciones de fase en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C para la Zona II entre las fases de aleación rica en hierro y mata como también entre las fases de aleación rica en cobre y mata se exhiben en la Figura 44 en función de las mismas fracciones molares explicadas anteriormente.

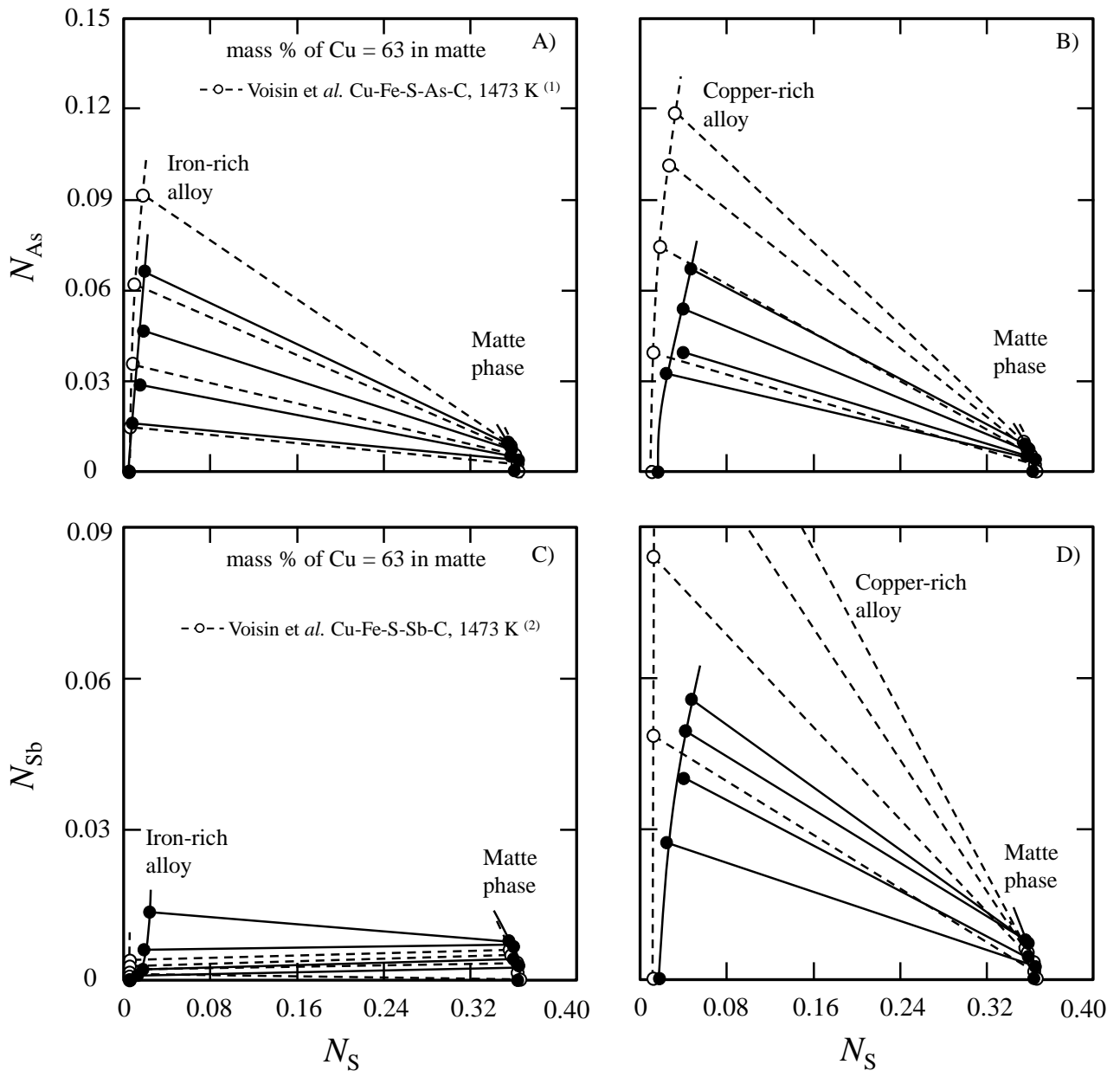


Figura 44 Relación entre N_X ($X=As, Sb$) y N_S en las fases de aleación rica en hierro, cobre y de mata para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K, grado de mata 63 %másico Cu.

Es claro que cuando las impurezas son añadidas al sistema Cu-Fe-S-C en la Zona II, el arsénico se concentra preferencialmente en las fases de aleación ricas en cobre y hierro, en casi la misma magnitud. El antimonio se distribuye casi por completo hacia la fase de aleación rica en cobre, como es posible apreciar con las Figura 44 C) y D). Esto conduce a que se obtiene una mata compuesta por altos valores de cobre, la mayoría del azufre del sistema de equilibrio, hierro, cantidades despreciables de carbono y con un bajo contenido de impurezas de As y Sb.

Las líneas de tendencia trazadas en la Figura 44, utilizando los datos experimentales del presente trabajo, tienen una forma similar y se ajustan bastante bien a aquellas trazadas utilizando los datos reportados en las investigaciones previas. En especial las fases de mata de cobre, tanto para As y Sb, tienen prácticamente la misma tendencia y valores de impurezas a pesar de haber sido estudiado el As y Sb en su conjunto. La diferencia más substancial entre la investigación anterior y este trabajo se aprecia en la Figura 44 D), donde la fase de aleación rica en cobre presenta valores un 50% más bajos Sb y levemente más altos de S a medida que aumenta el nivel de impureza en la carga.

La fase de aleación rica en cobre se compone primariamente de cobre y pequeñas cantidades de azufre, pero cuando las impurezas se añaden a la carga, el contenido de cobre disminuye drásticamente mientras el contenido de hierro aumenta, esto se corrobora claramente en la Figura 35. En cuanto a la fase de aleación rica en hierro, es posible decir que esta contiene pocas impurezas, la mayoría del carbono en el sistema de equilibrio, y contenidos de cobre que varían entre 5.6 y 16.6 % másico. Como se puede notar en la Figura 36, el aumento en el nivel de impureza cargado provoca que el contenido de cobre en la aleación rica en hierro se incremente significativamente, mientras que de manera inversa el carbono y el hierro disminuyen.

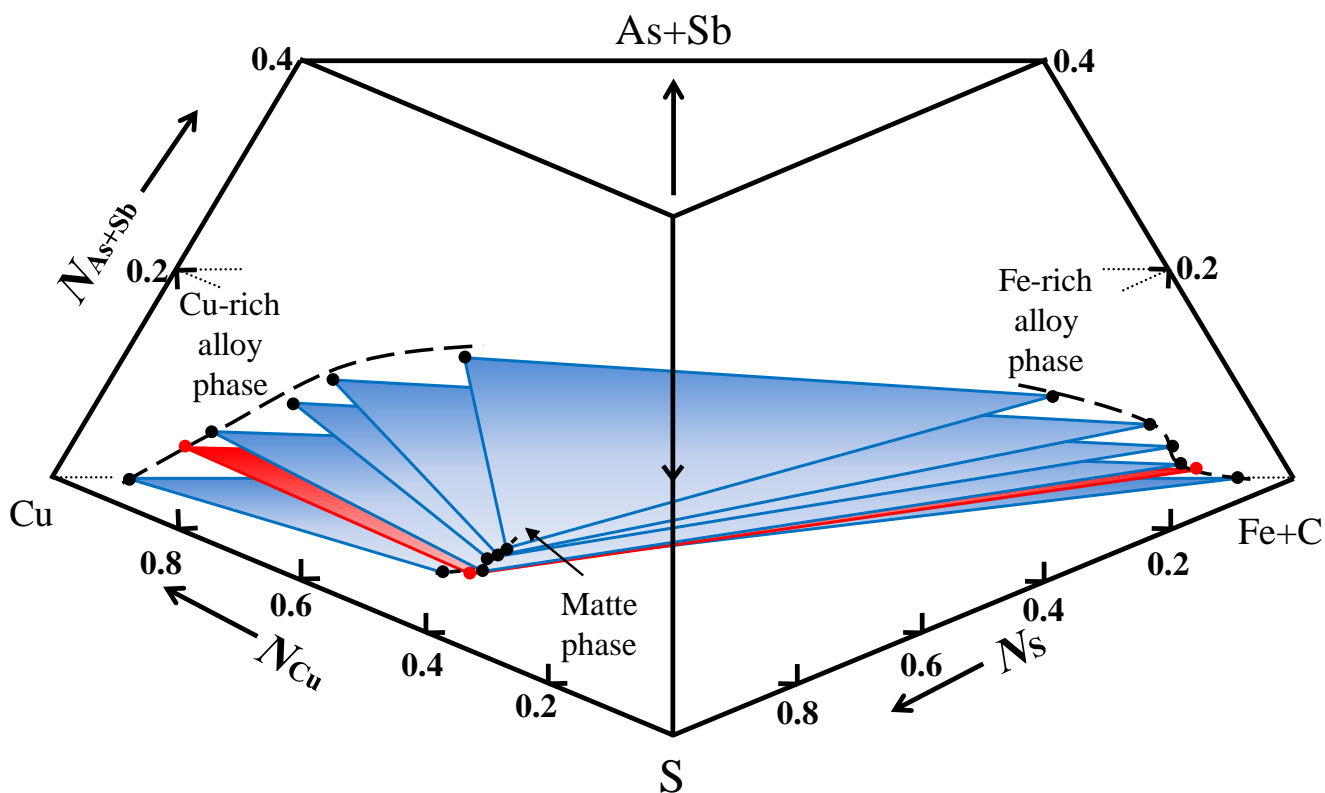


Figura 45 Relaciones de fase en el sistema pseudo-cuaternario (Fe+C)-Cu-S-(As+Sb) a 1473 K.

Es conocido que los elementos del grupo VA, especialmente arsénico y antimonio, poseen comportamientos fisicoquímicos similares en los procesos pirometalúrgicos del cobre, debido principalmente a su naturaleza de metaloides. Como ha quedado demostrado, ambos elementos poseen gran afinidad con las fases ricas en cobre y en hierro, debido al bajo valor de sus coeficientes de actividad en dilución infinita. Por esta razón, se exponen conjuntamente los resultados para ambos elementos. Entonces, asumiendo además que la solubilidad del carbono es mínima en las fases de mata y aleación rica en cobre y así considerando el Fe+C como un solo constituyente, se logra simplificar el diagrama composicional de fases del sistema de seis variables en estudio a un diagrama pseudo-cuaternario.

Finalmente, se exponen en la Figura 45 las relaciones de fase para el sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C a 1473 K en un diagrama pseudo-cuaternario, donde solamente se trazaron los resultados para la Zona II con el fin de apreciar los datos de una manera más simple. Se visualiza una gran región de miscibilidad para cada uno de los cinco niveles de impureza, 0, 3, 6, 9, y 12 % másico del material cargado, $R_{As/Sb} = 1$.

Inspeccionando los resultados, es claro que la zona donde coexisten las tres fases líquidas inmiscibles tiene una tendencia a contraerse a medida que aumentan contenidos de As y Sb, sobre todo desde el nivel 9 hasta el 12 % másico de material cargado. Además, en términos simples se puede afirmar que la mayoría de las impurezas son distribuidas hacia las fases de aleación metálica de hierro y cobre, dejando así una mata de cobre más limpia de impurezas.

Al comparar los resultados de este diagrama con los de las Figura 20 y Figura 21, presentadas anteriormente, es posible distinguir que el efecto de la impureza de arsénico sobre la composición de la fase de aleación rica en hierro es el que predomina. Mientras que en las fases de mata y aleación rica en cobre se aprecia que cambio composicional de las fases con cada nivel de impureza, adquiere la tendencia conjunta de los estudios Cu-Fe-S-As-C y Cu-Fe-S-Sb-C.

CAPITULO 6: Discusión

Los resultados de los experimentos realizados se discutirán sobre la base de los coeficientes de actividad para el arsénico y el antimonio en la fase de mata para los distintos grados de mata que se estudiaron. Además, se realiza un balance de masa del tratamiento de limpieza de una mata de cobre, utilizando los datos termodinámicos y de distribución obtenidos en esta investigación. Por último se realiza un estudio microscópico SEM sobre algunas de las muestras obtenidas.

6.1. Coeficientes de actividad en la Zona II del sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C

Para realizar los cálculos de los coeficientes de actividad de arsénico (γ_{As}) y antimonio (γ_{Sb}) se establecen los siguientes supuestos:

- Se establece la Ecuación 6.1 en la condición de equilibrio termodinámico debido a que el estado estándar para dos fases líquidas es el mismo.

$$\langle a_X \rangle = \langle \gamma_X \rangle \langle N_X \rangle = [\gamma_X][N_X] = [a_X] \quad (\text{Ec. 6.1})$$

Dónde:

- $\langle \rangle$ - Fase líquida N°1
- $[]$ - Fase líquida N°2
- γ_X - Coeficiente de actividad de Raoult de impureza X= As, Sb
- N_X - Fracción molar de impureza X= As, Sb

- Condición de solución regular $T \log \gamma_X = Cte$
- El contenido de arsénico y azufre en la fase de aleación rica en hierro, para los experimentos en la Zona II, resultó ser muy similar a la indicada en el sistema Cu-Fe-S-As-C⁽¹⁾, esto se demuestra en la Figura 44 A). Como las diferencias composicionales son pequeñas se combinaron los datos de actividad reportados por la investigación posterior junto con los datos correspondientes a línea de la brecha de miscibilidad de la fase rica en hierro del presente trabajo. De esta manera se obtiene el γ_{As} para la fase de aleación rica en hierro.
- De la misma manera es posible obtener γ_{Sb} para la fase de mata de cobre combinando los datos de actividad reportados en el sistema Cu-Fe-S-Sb-C⁽²⁾ junto con los datos correspondientes a la brecha de miscibilidad de la fase de mata del presente trabajo.

6.1.1. Arsénico

Utilizando los supuestos anteriores se establecen las Ecuaciones 6.2 y 6.3 en condición equilibrio para la región donde coexisten tres fases líquidas inmiscibles.

$$\langle a_{As} \rangle = \langle \gamma_{As} \rangle \langle N_{As} \rangle = [\gamma_{As}] [N_{As}] = [a_{As}] \quad (\text{Ec. 6.2})$$

$$[a_{As}] = [\gamma_{As}] [N_{As}] = \{ \gamma_{As} \} \{ N_{As} \} = \{ a_{As} \} \quad (\text{Ec. 6.3})$$

Dónde:

- $\langle \rangle$ - Fase de aleación rica en cobre
- $[]$ - Fase de aleación rica en hierro
- $\{ \}$ - Fase de mata de cobre
- γ_{As} - Coeficiente de actividad de Raoult de arsénico
- N_{As} - Fracción molar de arsénico

De esta manera se deriva el coeficiente de actividad de arsénico para la fase de mata $\{ \gamma_{As} \}$, utilizando la Ecuación 6.3 y el $[\gamma_{As}]$ calculado, en relación al contenido de arsénico en la mata (Figura 46).

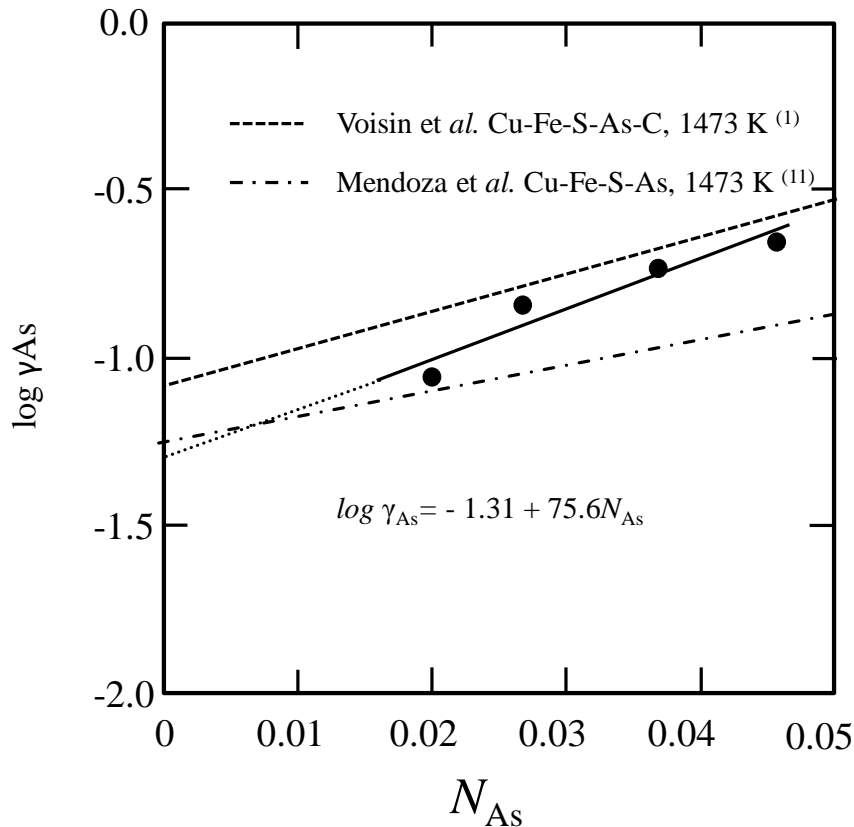


Figura 46 Coeficiente de actividad de arsénico para la fase de mata en la brecha de miscibilidad del sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (estado estándar: As líquido puro)

De la figura anterior se desprende que $\log\{\gamma_{As}\}$ incremente casi de manera proporcional en función de N_{As} en la fase de mata, por lo que utilizando la metodología de mínimos cuadrados se puede expresar como

$$\log\{\gamma_{As}\} = -1.31 + 75.6\{N_{As}\} \quad \{\gamma_{As}^{\circ}\} = \lim_{N_{As} \rightarrow 0} (\{\gamma_{As}\}) = 4.9 \times 10^{-2} \quad (\text{Ec. 6.4})$$

con un $\{\gamma_{As}^{\circ}\}$ de 4.9×10^{-2} en dilución infinita. Los coeficientes de actividad reportados por Voisin et al⁽¹⁾ y Mendoza et al⁽¹⁵⁾ en la misma región de miscibilidad, también fueron trazados en la Figura 46 con líneas punteadas continua y discontinua respectivamente. Se destaca que en términos de tendencia el coeficiente de actividad de arsénico del presente trabajo es muy similar a las dos previas investigaciones. Ahora, teniendo en cuenta la pendiente de la Ecuación 6.4, este trabajo presenta la mayor de las tres. En términos del coeficiente de actividad en dilución infinita, el del sistema Cu-Fe-S-As⁽¹⁵⁾ es solamente un 1.12 veces mayor mientras que el del sistema Cu-Fe-S-As-C⁽¹⁾ es 1.7 veces mayor. Las discrepancias entre estos resultados, sobre todo la pendiente, son atribuibles al efecto que tiene el antimonio sobre la afinidad química del arsénico con la fase de mata.

Se asume que el coeficiente de actividad para el arsénico en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C considerando Fe como solvente y Cu, C, S, As y Sb como solutos, puede ser expresado por la Ecuación 6.5, la cual es válida cuando los términos de orden superior en la serie de expansión de Taylor son despreciados. Este formalismo de parámetros de interacción de primer orden se conoce como el de Wagner⁽²⁹⁾ y es aplicable cuando el contenido de soluto en un solvente es bajo, como es en el caso de la fase rica en hierro.

$$\ln[\gamma_{As}] = \ln\gamma_{As}^0 + \varepsilon_{As}^{As}N_{As} + \varepsilon_{As}^{Cu}N_{Cu} + \varepsilon_{As}^C N_C + \varepsilon_{As}^S N_S + \varepsilon_{As}^{Sb} N_{Sb} \quad (\text{Ec. 6.5})$$

Dónde:

- $[\gamma_{As}]$ - Coeficiente de actividad de Raoult del arsénico en la fase rica en hierro.
- γ_{As}^0 - Coeficiente de actividad límite del arsénico.
- ε_{As}^X - Parámetro de interacción soluto-soluto entre el arsénico y elemento X= As, Cu, C, S, Sb.
- N_X - Fracción molar del soluto X= As, Cu, C, S, Sb en la fase rica en hierro.

Ahora, utilizando los valores reportados por Voisin et al⁽¹⁾ en la Ecuación 2.4, se fijan γ_{As}^0 y ε_{As}^{As} que provienen del binario Fe-As, ε_{As}^{Cu} del ternario Cu-Fe-As, ε_{As}^C del cuaternario Cu-Fe-As-C y finalmente ε_{As}^S

del sistema Cu-Fe-S-As-C. Al tener todo estos datos y el $[\gamma_{As}]$ previamente calculado, se despeja la incógnita ε_{As}^{Sb} de la 6.5 para cada nivel de impureza. El resultado se expresa en la Ecuación 6.6.

$$\ln[\gamma_{As}] = -6 + 13N_{As} + 7.3N_{Cu} + 9.7N_C + 23.3N_S + 38.1N_{Sb} \quad (\text{Ec. 6.6})$$

El valor promedio del parámetro de interacción entre el arsénico y el antimonio para la fase de aleación rica en hierro es de $\varepsilon_{As}^{Sb} = 38.1$.

6.1.2. Antimonio

Los resultados del cálculo de $\{\gamma_{Sb}\}$ para la fase de mata se exponen la Figura 47, como el $\log\{\gamma_{Sb}\}$ en función de la fracción molar de antimonio en la mata.

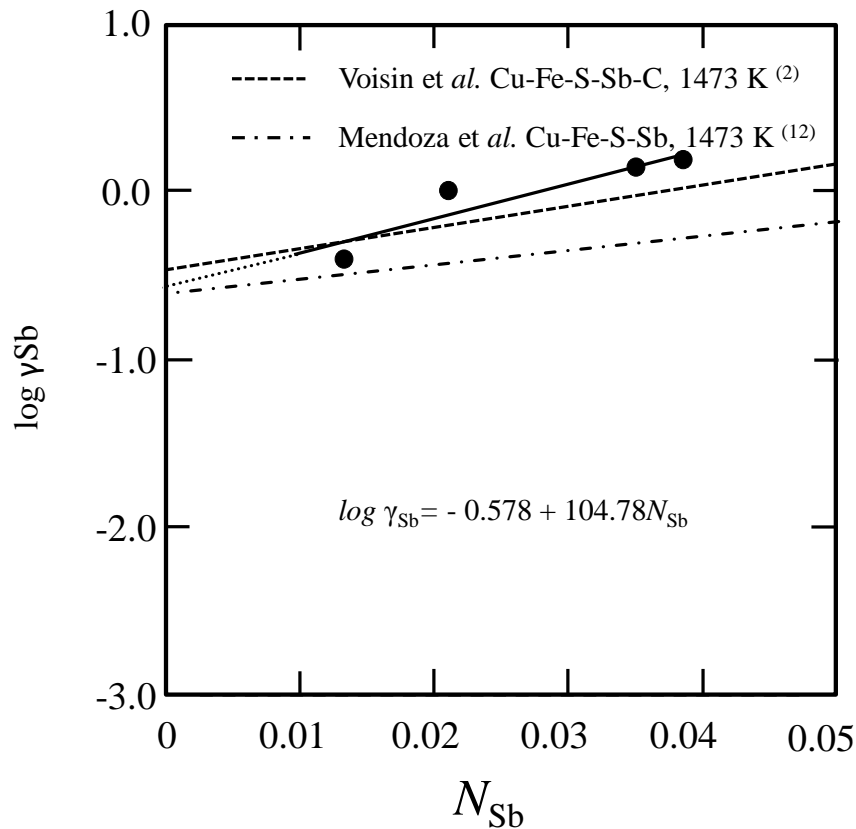


Figura 47 Coeficiente de actividad de antimonio para la fase de mata en la brecha de miscibilidad del sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K (estado estándar: Sb líquido puro)

De la misma manera que para el arsénico se puede plantear que $\log\{\gamma_{Sb}\}$ incrementa casi de manera proporcional en función de N_{Sb} en la fase de mata, por lo que utilizando la metodología de mínimos cuadrados se puede expresar con la Ecuación 6.7, con un $\{\gamma_{Sb}^\circ\}$ de 2.64×10^{-1} en dilución infinita.

$$\log\{\gamma_{Sb}\} = -0.578 + 104.78\{N_{Sb}\} \quad \{\gamma_{Sb}^{\circ}\} = \lim_{N_{Sb} \rightarrow 0} (\{\gamma_{Sb}\}) = 2.64 \times 10^{-1} \quad (\text{Ec. 6.7})$$

Los coeficientes de actividad reportados por Voisin et al⁽²⁾ y Mendoza et al⁽¹⁶⁾ en la misma región de miscibilidad, también fueron trazados en la Figura 47 con líneas punteadas continua y discontinua respectivamente. La ecuación logarítmica del coeficiente de actividad de antimonio del presente trabajo tiene una pendiente positiva, al igual que en los otros dos trabajos, sin embargo presenta un valor 2.4 veces mayor que para el sistema Cu-Fe-S-Sb y 1.6 veces mayor que el sistema Cu-Fe-S-Sb-C. Esto indica que, para niveles de impurezas en la carga inicial, el efecto de la interacción entre las impurezas de As y Sb afectará de manera importante la afinidad química y distribución del antimonio hacia la fase de mata. En términos del coeficiente de actividad en dilución infinita, el del sistema Cu-Fe-S-Sb es prácticamente igual que el del presente trabajo, mientras que el del sistema Cu-Fe-S-Sb-C es 1.2 veces mayor. Las discrepancias entre estos resultados, sobre todo la pendiente, son atribuibles al efecto que tiene el arsénico sobre la afinidad química del antimonio con la fase de mata.

Ahora, utilizando el supuesto de condición equilibrio para la región donde coexisten tres fases líquidas inmiscibles, se obtienen las relaciones entre coeficientes de actividad dadas por las Ecuaciones 6.8 y 6.9.

$$\langle a_{Sb} \rangle = \langle \gamma_{Sb} \rangle \langle N_{Sb} \rangle = [\gamma_{Sb}] [N_{Sb}] = [a_{Sb}] \quad (\text{Ec. 6.8})$$

$$[a_{Sb}] = [\gamma_{Sb}] [N_{Sb}] = \{\gamma_{Sb}\} \{N_{Sb}\} = \{a_{Sb}\} \quad (\text{Ec. 6.9})$$

Dónde:

- $\langle \rangle$ - Fase de aleación rica en cobre
- $[]$ - Fase de aleación rica en hierro
- $\{ \}$ - Fase de mata de cobre
- γ_{Sb} - Coeficiente de actividad de Raoult de antimonio
- N_{Sb} - Fracción molar de antimonio

Se obtiene el coeficiente de actividad de antimonio para la fase de aleación rica en hierro $[\gamma_{Sb}]$, utilizando la Ecuación 6.9 y el $\{\gamma_{Sb}\}$ calculado previamente. Se expresa en la Ecuación 6.10 el coeficiente de actividad para el antimonio en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C considerando Fe como solvente y Cu, C, S, As y Sb como solutos.

$$\ln[\gamma_{Sb}] = \ln \gamma_{Sb}^0 + \varepsilon_{Sb}^{Sb} N_{Sb} + \varepsilon_{Sb}^{Cu} N_{Cu} + \varepsilon_{Sb}^C N_C + \varepsilon_{Sb}^S N_S + \varepsilon_{Sb}^{As} N_{As} \quad (\text{Ec. 6.10})$$

De la misma manera anterior utilizando el formalismo de Wagner y los valores reportados por Voisin et al⁽²⁾ en la Ecuación 2.6 (página 29), se fijan γ_{Sb}^0 y ε_{Sb}^{Sb} que provienen del binario Fe-Sb, ε_{Sb}^{Cu} del ternario Cu-Fe-Sb, ε_{Sb}^C del cuaternario Cu-Fe-Sb-C y finalmente ε_{Sb}^S del sistema Cu-Fe-S-Sb-C. Al tener todo estos datos y $[\gamma_{As}]$, es posible despejar ε_{Sb}^{As} para la fase de aleación rica en hierro de la Ecuación 6.10 para cada nivel de impureza. El resultado se expone en la Ecuación 6.11:

$$\ln[\gamma_{Sb}] = -1.4 + 3N_{Sb} + 23.1N_{Cu} + 18.3N_C - 348.6N_S + 99.8 N_{As} \quad (\text{Ec. 6.11})$$

El valor promedio del parámetro de interacción entre el antimonio y el arsénico para la fase de aleación rica en hierro es de $\varepsilon_{As}^{Sb} = 99.8$. Se conoce que en el límite a dilución infinita la siguiente expresión se debería cumplir.

$$\varepsilon_{Sb}^{As} = \varepsilon_{As}^{Sb} \quad (\text{Ec. 6.12})$$

Dado los resultados calculados para el caso del arsénico y el antimonio, claramente no se cumple la expresión de la Ecuación 6.12, en este caso se tiene ε_{As}^{Sb} , calculado utilizando datos de coeficientes de actividad para el arsénico, es 2.5 veces menor que ε_{Sb}^{As} , calculado utilizando datos de coeficientes de actividad para el antimonio. Aunque se obtengan dos valores distintos para el parámetro de interacción entre el As y Sb, se comprobó a través de cálculos cruzados que la tendencia de los valores de $[\gamma_{As}]$ y $[\gamma_{Sb}]$ se ve afectada mínimamente y solamente la magnitud de los resultados cambia en el orden del 20%. Esto se debe a que ambos parámetros de interacción calculados dieron valores positivos y relativamente altos, confirmando una tendencia a contribuir a una desviación más positiva en relación a la ley de Raoult.

La discrepancia entre los valores obtenidos para ε_{As}^{Sb} y ε_{Sb}^{As} se puede atribuir principalmente a la precisión de los análisis de contenido de azufre en la fase rica en hierro, ya que este elemento pondera de manera crítica en la Ecuación 6.11. Además las desviaciones estándar al estimar los valores de dichos parámetros de interacción, resultaron ser relativamente elevados, de alrededor de 35.

6.2. Coeficientes de actividad en la Zona I del sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C

A continuación se presentan los coeficientes de actividad para el arsénico y antimonio, calculados utilizando los modelos de parámetros de interacción generados en el punto anterior.

6.2.1. Arsénico

Combinando los datos reportados en la Tabla 12 en la Ecuación 6.6, se obtiene el valor del coeficiente de actividad de arsénico (estado estándar: As líquido puro) para la fase rica en hierro para cada una de las cuatro *tie lines* investigadas en la Zona I. Luego, utilizando la Ecuación 6.3 (página 71) se obtienen los coeficientes de actividad de arsénico para las fases de mata en el equilibrio de la Zona I, para los grados de mata de 0, 17.5, 36, y 48 % másico de Cu. Dichos resultados se exponen la Figura 48, como el $\log\{\gamma_{As}\}$ en función de la fracción molar de arsénico en la mata (N_{As}).

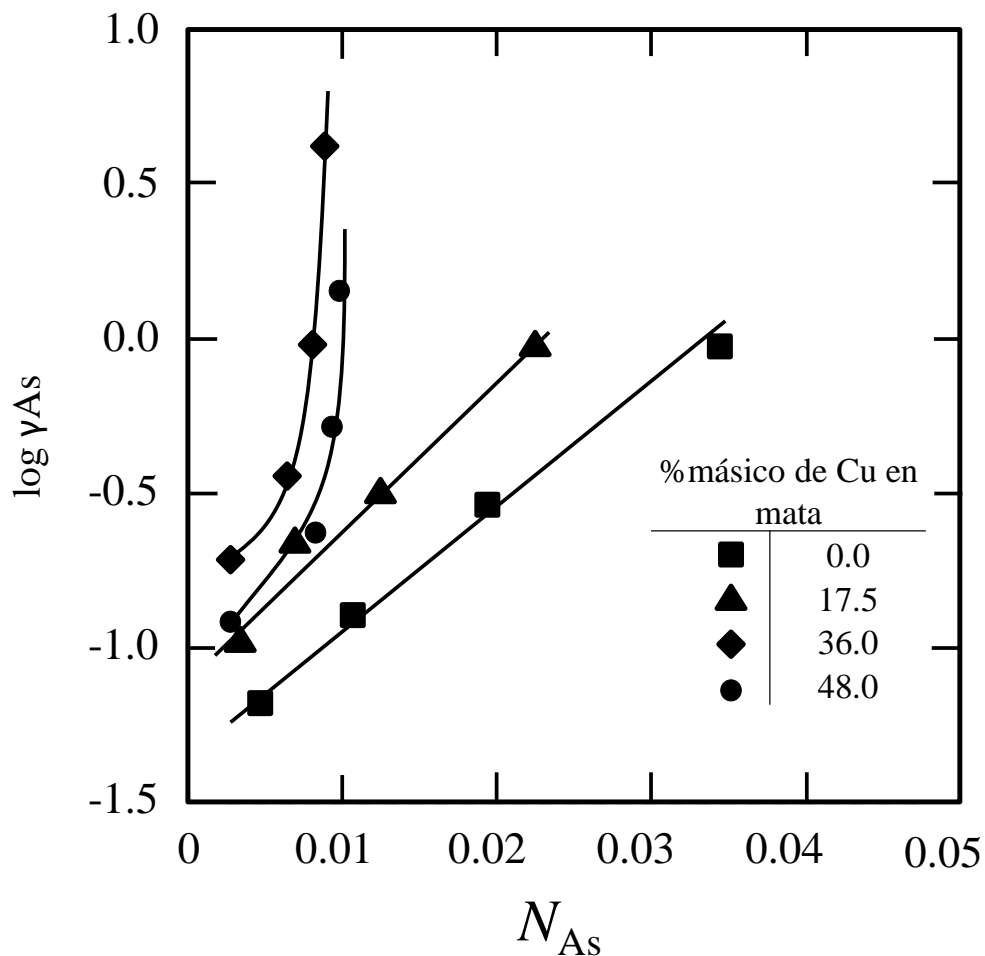


Figura 48 Coeficientes de actividad de arsénico en la fase de mata en la región de equilibrio Zona I en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K. (estado estándar: As líquido puro)

En la Figura 48 se observa que $\log\{\gamma_{As}\}$ aumenta de manera proporcional a N_{As} para los grados de mata de 0.0 -17.5 %másico de Cu, mientras que para los grados de mata de 36.0-48.0 %másico de Cu se visualiza una tendencia lineal luego del nivel de impureza equivalente a $As+Sb=6\%$ másico de la carga inicial. Además, para cualquier valor dado de N_{As} se observa que la fase de mata que no contiene cobre (grado de mata igual a cero) presenta los valores más bajos, por lo que se puede indicar que entre mayor es el grado de mata, en la Zona I de equilibrio, mayor es coeficiente de actividad de arsénico. En relación con los datos expuestos por Voisin et al⁽¹⁾ para el sistema Cu-Fe-S-As-C (ver Figura 22), los resultados del presente trabajo concuerdan en términos de tendencia pero con una magnitud levemente mayor, debido principalmente a la influencia del antimonio en el sistema. Es claro que el efecto de agregar Sb al sistema Cu-Fe-S-As-C genera considerables diferencias en las fases de matas con grados de cobre mayores a 36 % másico Cu, donde se aprecia que a medida que aumenta N_{As} el aumento coeficiente de actividad de As es substancial.

6.2.2. Antimonio

Del mismo modo anterior, se combinan los datos reportados de la Tabla 12 junto con Ecuación 6.10, obteniéndose el valor del coeficiente de actividad de antimonio (estado estándar: As líquido puro) para la fase rica en hierro. Luego se utiliza la Ecuación 6.9 para obtener los coeficientes de actividad de antimonio para las fases de mata en el equilibrio de la Zona I, con los mismos grados de mata ya mencionados. Dichos resultados se exponen en la Figura 49 como el $\log\{\gamma_{Sb}\}$ en función de la fracción molar de antimonio en la mata (N_{Sb}).

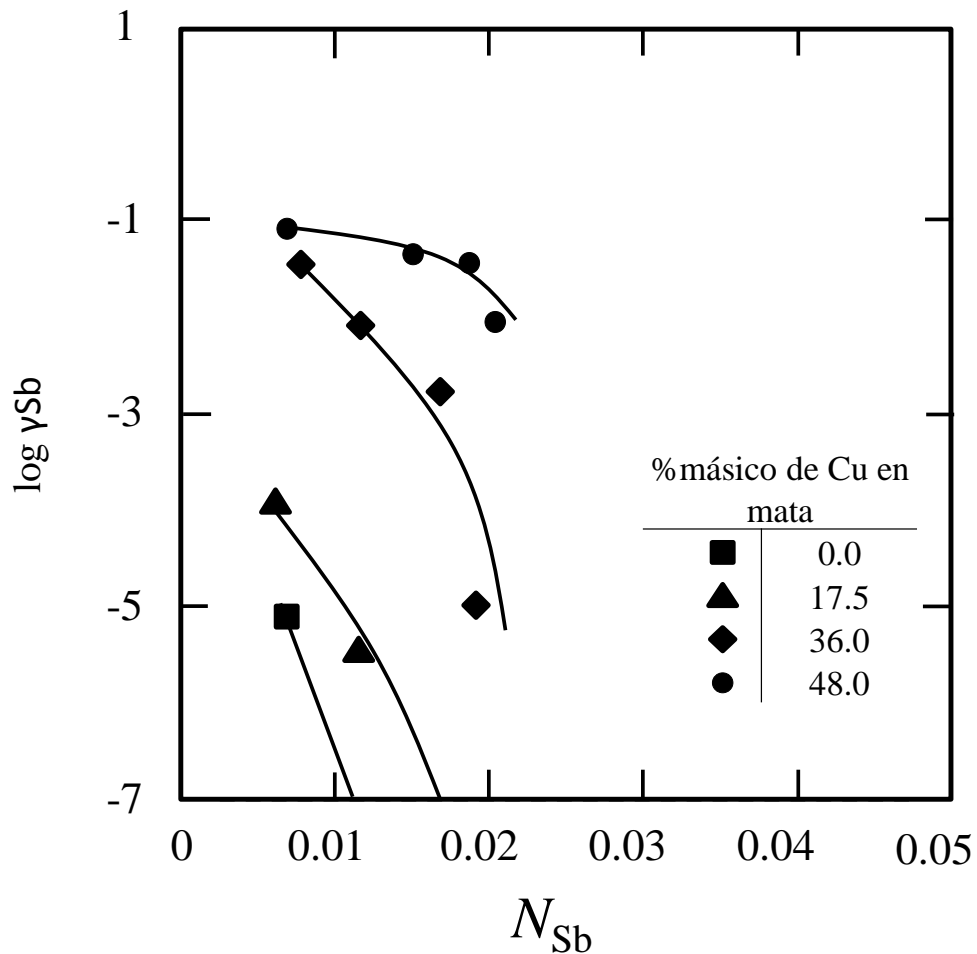


Figura 49 Coeficientes de actividad de antimonio en la fase de mata en la región de equilibrio Zona I en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K. (estado estándar: Sb líquido puro)

En la Figura 49 se observa que $\log\{\gamma_{Sb}\}$ disminuye a medida que aumenta a N_{Sb} para los cuatro grados de mata, este efecto se incrementa a medida que aumenta el grado de mata desde 0 hasta 48 % másico de Cu. Los coeficientes de actividad calculados para los grados de mata de 36 y 48 % másico de Cu presentan valores muy bajos, por lo cual no fueron completamente trazados en el gráfico para no ocasionar confusión. Es claro que para cualquier valor dado de N_{Sb} la fase de mata que no contiene cobre (grado de mata igual a cero) presenta los valores más altos, tendencia contraria a lo que presentó el arsénico. Al comparar estos resultados con los expuestos por Voisin et al⁽²⁾ para el sistema Cu-Fe-S-Sb-C (ver Figura 22), los resultados del presente trabajo difieren bastante, sobre todo en la magnitud de los valores y en una tendencia más marcada a disminuir los valores de $\log\{\gamma_{Sb}\}$ a medida que aumenta a N_{Sb} . El efecto de agregar As al sistema Cu-Fe-S-Sb-C genera cambios importantes en el comportamiento del coeficiente de actividad de antimonio en función del nivel de impureza en la carga.

6.3. Balances de masa para el proceso propuesto.

Sobre la base de los presentes resultados experimentales, la distribución de los elementos en las distintas fases generadas y los modelos de actividad, se llevó a cabo un balance de masa mediante el uso de la regla de la palanca para el proceso propuesto en este trabajo (ver Figura 4). El objetivo de este cálculo es poder representar la distribución fraccional de cada elemento entre las fases generadas y así poder visualizar la capacidad de eliminación de impurezas que tiene proceso sobre la mata.

El cálculo consiste en el tratamiento de una mata de cobre con una composición típica a la proveniente de la etapa de fusión, mediante la adición de arrabio según, $\alpha = (\text{cantidad de arrabio añadido})/(\text{cantidad inicial de mata})$. Utilizando datos de la literatura sobre distribución de impurezas^(30; 31; 32) y grados de mata⁽³³⁾ en el proceso de fusión, se fija un grado de mata de 70 % másico de Cu y niveles de impureza entre $1 < \text{As} < 2$ % másico y $1 < \text{Sb} < 2$ % másico. Los supuestos de trabajo y el diagrama esquemático de cómo sería el balance de masa se ilustra en la Figura 50.

Esto permitirá la generación de tres fases líquidas e inmiscibles, según el diagrama pseudo-ternario Cu-(Fe+C)-S a 1473K de la Figura 32. Mediante el uso de esta técnica de separación de fases, se espera eliminar algunas de las impurezas desde la mata de cobre inicial hacia las fases de aleación metálicas.

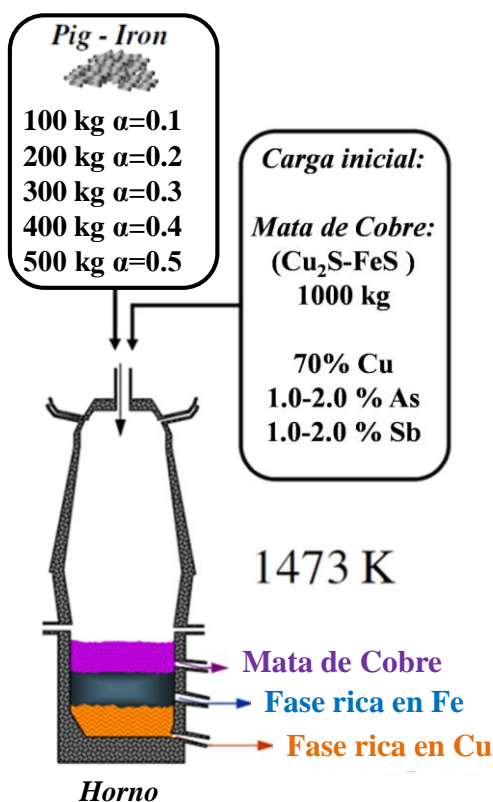


Figura 50 Diagrama esquemático y composiciones de carga para el tratamiento de una mata de cobre líquida con altos contenidos de impurezas, bajo saturación con carbón a 1473 K.

6.3.1. Distribución de elementos en función de nivel de impureza

Para el primer cálculo de balance de masa, se presupone que la cantidad de arrabio que se debe añadir al sistema se fija en un 30 %másico en respecto a la cantidad de mata de cobre inicial ($\alpha=0.3$), con el fin de alcanzar la zona de equilibrio donde las dos aleaciones metálicas coexisten en conjunto con la fase de mata. Luego se realizan dos cálculos variando el nivel de impureza inicial de la mata, conteniendo As y Sb 1 %másico y 0.5 %másico cada uno, respectivamente. Las pérdidas de As, Sb y S por volatilización fueron despreciadas en el cálculo, ya que la suma de equilibrio de las presiones parciales de las especies de gas predominantes como As, As₂, Sb, Sb₂, Sb₄, y S₂ sobre las aleaciones correspondientes y la mata a 1473K son muy pequeñas, llegan a valores menores que 10, 0.1 y 2 Pa, para el arsénico, antimonio y azufre respectivamente ^(24; 25; 34; 35). Los resultados para el primer balance se encuentran en la Tabla 14, como la distribución fraccional (%) de los elementos presentes en las tres fases.

Tabla 14 Distribución fraccional en el tratamiento de una mata de 70 %másico Cu, As+Sb 2 %másico y $\alpha=0.3$, mediante la adición de arrabio bajo saturación con carbono a 1473 K.

Elemento	Cantidad cargada		Cantidad en kg			Distribución fraccional (%)		
	kg	wt%	Mata	Cu-rich alloy	Fe-rich alloy	Mata	Cu-rich alloy	Fe-rich alloy
Fe+C	382	29.3	121	11.1	250	31.6	2.91	65.5
Cu	700	53.7	508	168	23.8	72.6	24.0	3.40
As	10.0	0.77	2.97	4.40	3.58	29.7	44.0	26.3
Sb	10.0	0.77	3.36	6.01	0.64	33.57	60.1	6.36
S	202	15.5	199	1.95	1.10	98.5	0.97	0.54
total	1303	100	833	192	279	63.9	14.7	21.3

En la Tabla 15 se exponen las composiciones de dichas fases, las cuales fueron trazadas en la Figura 45 con líneas rojas para comparar visualmente los resultados.

Tabla 15 Composición de las fases generadas en el tratamiento de una mata de 70 %másico Cu, As+Sb 2% másico, y $\alpha=0.3$.

Fase	Elemento (% másico)				
	Cu	S	As	Sb	Fe+C
Mata	61.0	23.8	0.36	0.40	14.5
Cu-rich	87.8	1.02	2.30	3.13	5.80
Fe-rich	8.55	0.39	0.94	0.23	89.9

Los resultados de este ejercicio de balance de masa para As+Sb=2 % másico, exponen claramente que la mayoría del hierro y carbono inicialmente cargado se distribuirá hacia la fase rica en hierro, mientras que un 73% del cobre en conjunto con la totalidad del azufre se concentra en la fase de mata. En cuanto al As, la distribución fraccional que suman conjuntamente las fases de aleación ricas en hierro y cobre es alta, con valor aproximado de 70%, quedando así una nueva fase de mata con tan solo $\frac{1}{3}$ del contenido inicial de As. Por el otro lado, el efecto de eliminación de Sb en la fase de mata es similar al del As, concentrando apenas un 33% del contenido de antimonio inicialmente cargado.

A continuación se exponen los segundos resultados del balance de masa, disminuyendo solamente la cantidad de impurezas cargadas al sistema en un 50%.

Tabla 16 Distribución fraccional en el tratamiento de una mata de 70 % másico Cu, As+Sb 1 % másico y $\alpha=0.3$, mediante la adición de arrabio bajo saturación con carbono a 1473 K

Elemento	Cantidad cargada		Cantidad en kg			Distribución fraccional (%)		
	kg	wt%	Mata	Cu-rich alloy	Fe-rich alloy	Mata	Cu-rich alloy	Fe-rich alloy
Fe+C	382	29.3	122	7.22	253	31.9	1.89	66.2
Cu	700	53.7	552	128	20.0	78.9	18.3	2.85
As	5.0	0.38	1.70	1.76	1.81	34.0	35.2	30.7
Sb	5.0	0.38	2.07	2.60	0.33	41.41	51.9	6.66
S	212	16.2	209	1.30	1.00	98.9	0.62	0.47
total	1303	100	887	141	276	68.1	10.8	21.1

Tabla 17 Composición de las fases generadas en el tratamiento de una mata de 70 % másico Cu, As+Sb 1% másico, y $\alpha=0.3$

Fase	Elemento (% másico)				
	Cu	S	As	Sb	Fe+C
Mata	62.3	23.6	0.19	0.23	13.7
Cu-rich	90.8	0.93	1.25	1.84	5.13
Fe-rich	7.25	0.36	0.56	0.12	91.7

Las diferencias más notorias entre ambos cálculos radican tanto en la distribución como en las composiciones del As y el Sb en cada fase. Cuando se aplica el tratamiento sobre una mata con As+Sb= 1% másico la distribución fraccional de arsénico aumenta un 4.3% mientras que el antimonio se ve más afectado aumentando un 7.8%, en relación a los resultados con As+Sb= 2 % másico. Este aumento se explica principalmente por el nuevo equilibrio termodinámico entre las tres fases generadas, donde al

tener un menor nivel de impurezas la masa generada de mata será un 4.2% mayor, con 887 kg de material en vez de 833 kg. Es por esto que las distribuciones de los elementos se ven bastante afectadas, pero en términos de eliminación de As y Sb de la mata inicial, la diferencia es solamente de un 2% y un 6% menor respectivamente. La fase de aleación rica en cobre también sufre cambios significados, en donde la masa total equilibrada disminuye casi un 4%, ocasionado así que la distribución fraccional para el As, Sb y Cu disminuya más de un 6%. Las distribuciones fraccionales y las composiciones másicas en las fases de Fe, C y S se ven inalteradas al comparar ambos ejercicios de cálculo.

En términos de las composiciones es importante mencionar que las nuevas fases generadas de mata y aleación rica en cobre, a partir de una partir de una mata con $As+Sb= 1 \%$ másico, contienen un grado de 62.3 y 91 % másico de Cu respectivamente, lo cual es mayor que el grado de Cu de las mismas fases generadas a partir de una mata con $As+Sb= 2 \%$ másico. Dado que la afinidad química que tiene el cobre con el arsénico y el antimonio es grande, y tal como se observa en los coeficientes de actividad estimados anteriormente, la concentración de estas dos impurezas en las fases de mata y aleación rica en cobre será levemente mayor en el ejercicio de $As+Sb = 1 \%$ másico que en el de $As+Sb= 2\%$ másico.

6.3.2. Distribución de elementos en función de nivel de arrabio.

Para el siguiente ejercicio de cálculo de balance de masa, se toma como supuesto que la cantidad de arrabio que se añade varía según α , desde 0.1 hasta 0.5, y la cantidad de impureza contenida en la mata inicial se fija en $As+Sb=2\%$ másico. No se consideran las pérdidas por volatilización al igual que en el ejercicio anterior. De acuerdo a los resultados obtenidos en la presente investigación, solamente es posible obtener el equilibrio trifásico cuando α es mayor que 0.06, por lo que el cálculo de ese nivel se debe incluir.

Las Figuras 49-52 muestran en el eje vertical izquierdo la distribución fraccional de hierro más carbón, cobre, arsénico y antimonio como componentes principales entre las fases de mata y las aleaciones ricas en hierro y cobre, en función de α . Mientras que en el eje vertical derecho se muestra el contenido de % másico del elemento en cuestión en la fase de mata, también en función de α .

Este ejercicio de balance de masa fue realizado en una investigación anterior⁽³⁶⁾, bajo supuestos similares resultados se obtuvieron resultados sobre la distribución fraccional y el contenido de % másico en la mata de los elementos Fe, Cu, As y Sb, los cuales concuerdan con las tendencias de los presentes resultados.

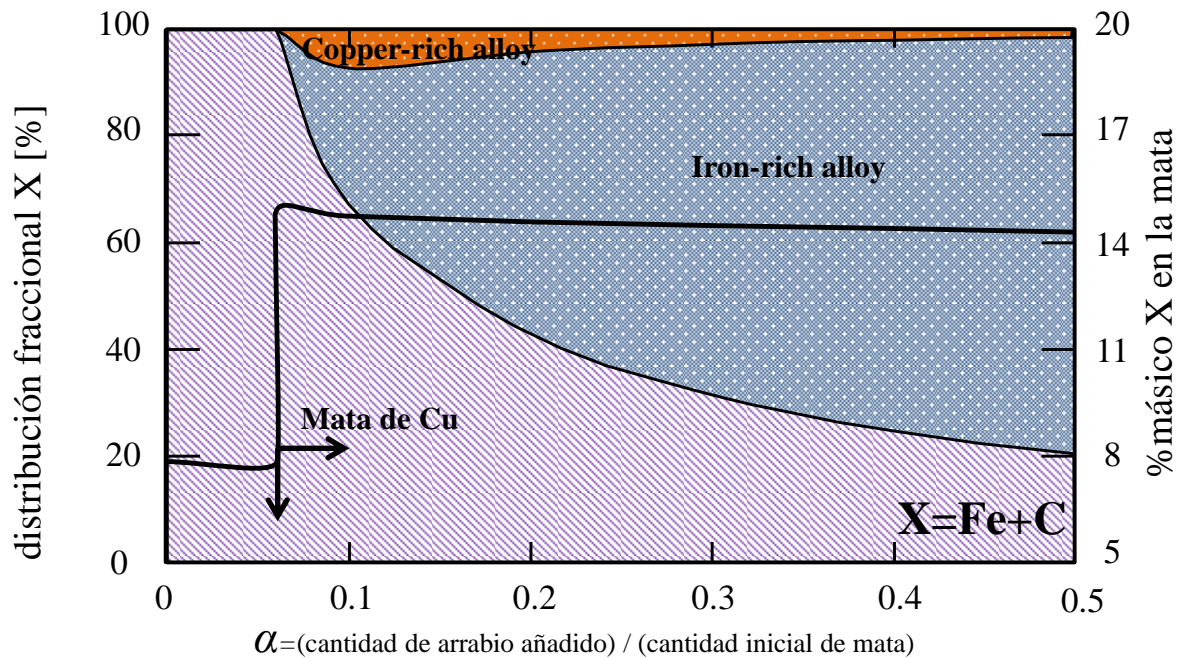


Figura 51 Distribución fraccional de Fe+C entre las tres fases generadas y su % másico en la fase de mata en función de α .

A medida que aumenta el valor de α desde 0.1 hasta 0.5, la distribución fraccional de Fe+C decrece notoriamente desde 62.3% hasta 20.5% en la mata, decrece desde 7.3% hasta 1.6% en la aleación rica en cobre, y aumenta intensamente desde 25.4% hasta 77.9% en la aleación rica en hierro. En cuanto al contenido de Fe+C en la mata, la Figura 51 muestra que la mata inicial (antes de ser tratada) contiene aproximadamente un 8 % másico de Fe+C, y una vez que se llega al equilibrio termodinámico la nueva mata pasa a concentrar un valor estable promedio de 14.5 % másico de Fe+C en función de α .

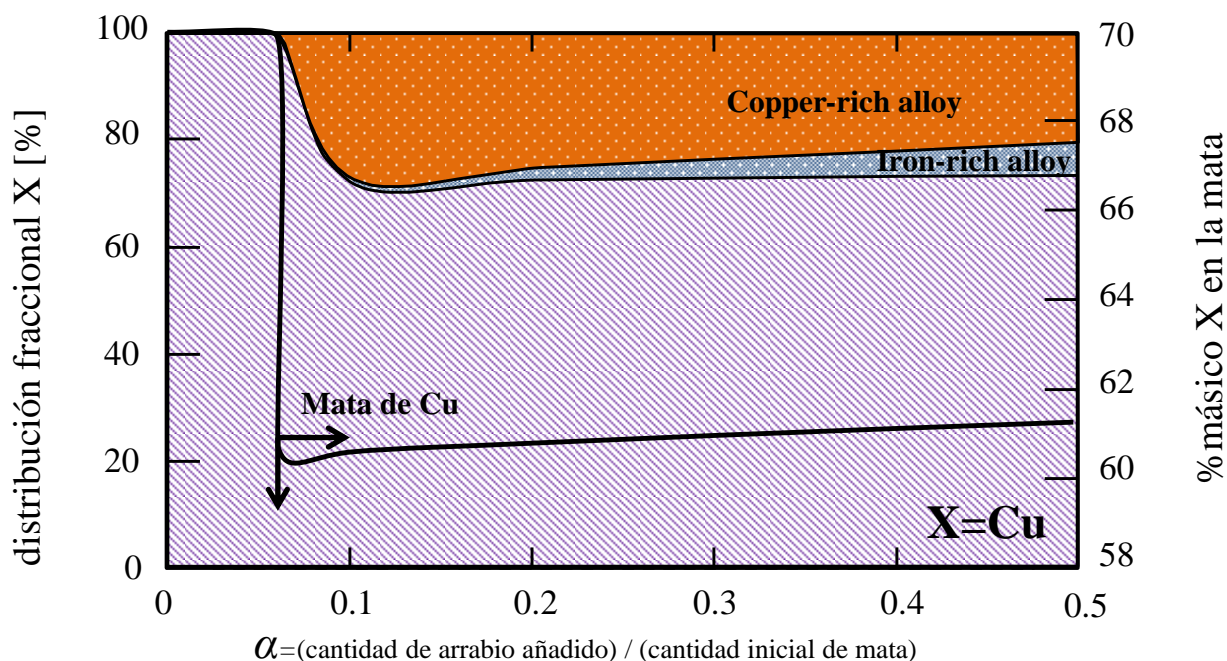


Figura 52 Distribución fraccional de Cu entre las tres fases generadas y su % másico en la fase de mata en función de α

Según la Figura 52, la distribución fraccional de Cu es relativamente constante para las tres fases existentes a medida que aumenta el valor de α . Para la fase de mata el valor se mantiene constante con un promedio de 72.5%, la fase de aleación rica en hierro los valores son bajos y aumentan solamente desde 0.66% hasta 5.9% y finalmente en la fase de aleación rica en cobre los valores decrecen levemente, desde 27.4% hasta 21.1%. En este gráfico se observa que la mayoría del cobre en el sistema se concentra en la fase de mata, la cual tiene un grado de mata que disminuye abruptamente desde 70 % másico Cu hasta un valor casi constante de 61 % másico Cu a lo largo de todos los valores de α .

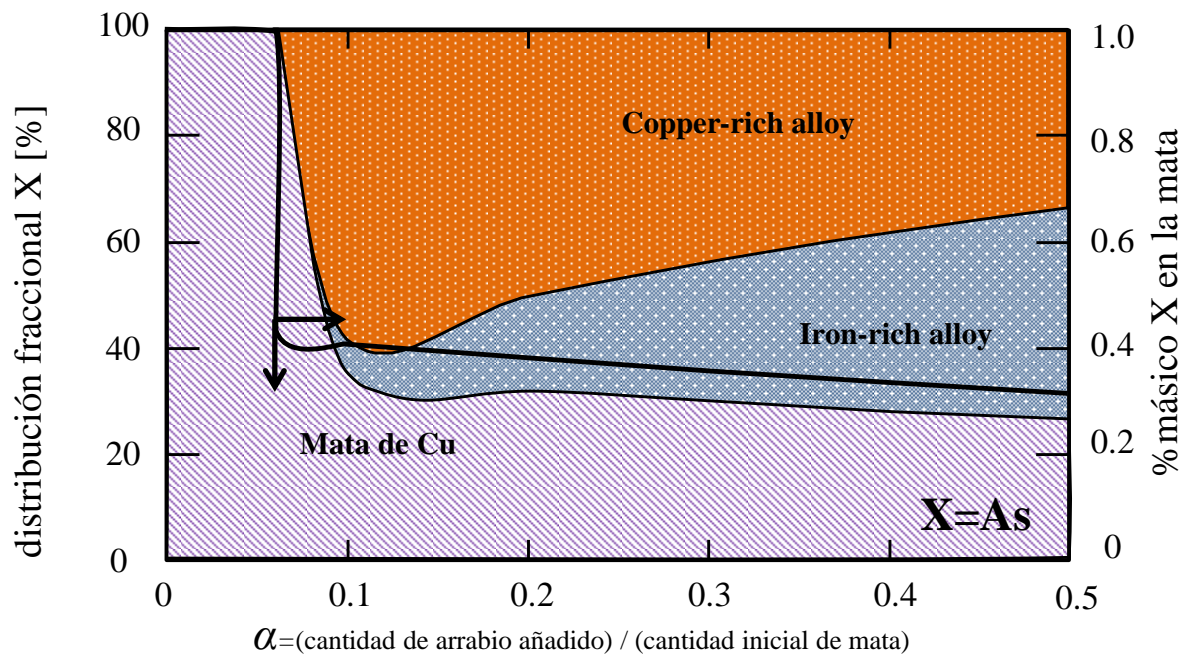


Figura 53 Distribución fraccional de As entre las tres fases generadas y su %másico en la fase de mata en función de α

La Figura 53 muestra que la distribución fraccional de As varía bastante conforme aumenta el valor de α desde 0.1 hasta 0.5, sobre todo entre las fases de aleación metálica, en donde la fase rica en cobre disminuye desde 58.5% hasta 33.8% y la fase rica en hierro aumenta significativamente desde 7.5% hasta 40%. Por el contrario en la fase de mata los valores decrecen de manera moderada desde 34.1% hasta 26.31%, y la concentración de As en dicha fase decrece de manera sostenida hasta alcanzar un valor de 0.32 % másico a $\alpha=0.5$. Desde el momento que se establece el equilibrio al añadir arrabio al sistema ($\alpha=0.06$), se aprecia una eliminación realmente considerable de As en la mata de cobre, alrededor de un 60% del contenido inicial de As es removido. Este gráfico brinda información crítica para la elección ideal de cantidad de arrabio a agregar en el proceso de limpieza, ya que al aumentar α se estaría eliminando más As de la mata de cobre y aumentando su distribución hacia la fase de aleación rica en hierro, considerada la menos valiosa de las tres fases en este proceso.

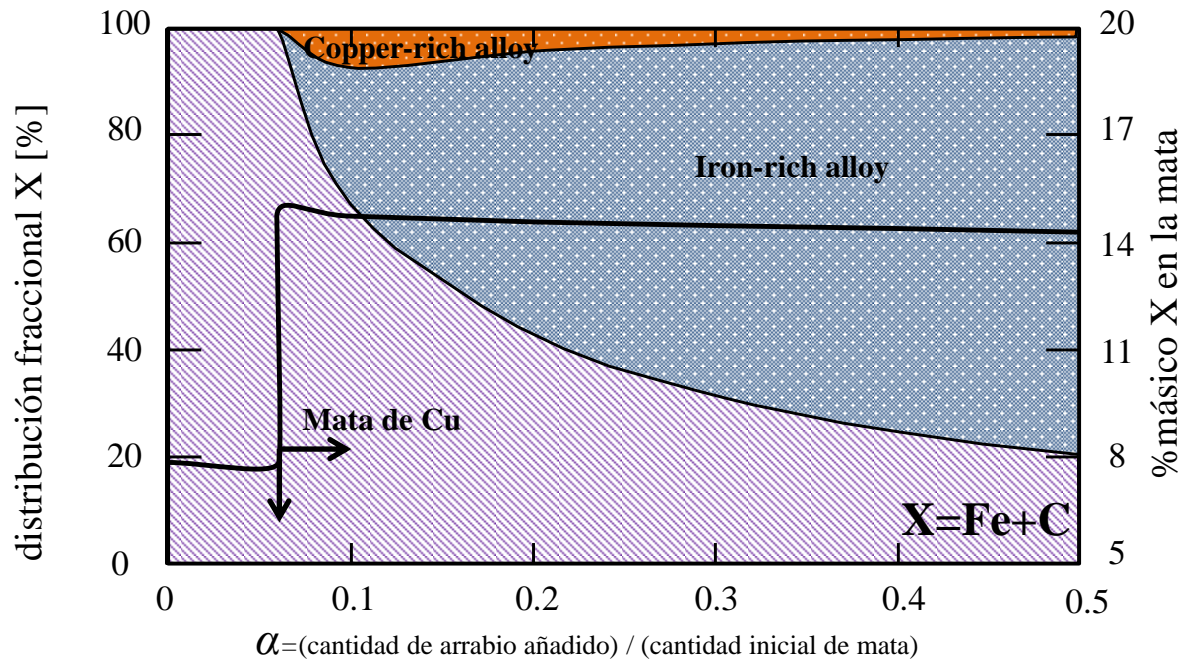


Figura 54 Distribución fraccional de Sb entre las tres fases generadas y su % másico en la fase de mata en función de α

En el caso de la impureza de Sb, la distribución fraccional en las fases no se ve muy afectada por el incremento del valor de α , el efecto que tiene la adición de arrabio sobre las fases de aleación metálica es el mismo que se obtiene para el As pero los valores aumentan en menor magnitud. La distribución fraccional del antimonio disminuye desde 69.9% hasta 53.3% para la fase rica en cobre y aumenta desde 1.4% hasta 10.1% en la fase rica en hierro. Sin embargo, el efecto que tiene el aumento de arrabio en la carga sobre el Sb en la fase de mata es inverso al que se tiene para el As, en donde la distribución fraccional aumenta desde 28.8% hasta 36.7%. En cuanto a la contenido en % másico de Sb en la fase de mata también se aprecia un efecto inverso en función de α , donde se llegan a obtener valores de 0.44 % másico de Sb para $\alpha=0.5$.

Los resultados de este ejercicio sugieren que la recuperación de cobre valioso y la eliminación de impurezas de As y Sb, nocivas para la salud y para la calidad del producto final de cobre, desde una mata de cobre industrial es factible utilizando el proceso propuesto. Es de suma importancia considerar los resultados obtenidos en la Figura 54, ya que en el momento de escoger la cantidad de arrabio a agregar es posible eliminar más As desde la mata inicial pero en desmedro de eliminar una menor cantidad de Sb. Esta decisión se basará en los parámetros técnicos que maneje la fundición de cobre. Además, se debe notar que el volumen de la fase de aleación rica en cobre puede ser controlado hasta llegar a niveles muy bajos y que adicionalmente puede ser nuevamente tratada por un proceso pirometalúrgico o hidrometalúrgico con el fin de extraer las impurezas restantes y recuperar el cobre valioso.

6.4. Análisis microscópico SEM

Las desviaciones, errores asociados a las estimaciones y cálculos, y las diferencias existentes en la distribución de elementos entre las investigaciones anteriores y el presente estudio, pueden ser causados por la existencia de compuestos intermetálicos de arsénico y antimonio. Estos compuestos de AsSb, As₂Sb, o As₂Sb₂, por ejemplo, pueden tender a acumularse en alguna de las fases generadas en equilibrio termodinámico a 1473 K, para corroborar esto se procede a analizar algunas de las muestras utilizando un microscopio de escaneo por electrones, cuya sigla en inglés es SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Se utilizaron dos funciones principales del microscopio SEM:

- La revisión general de la muestra se hizo utilizando el instrumento BSE (*Backscattered electrons*) el que se usa habitualmente para detectar el contraste entre áreas de diferente composición química.
- Un mapeo específico de las diferentes fases caracterizándolas químicamente utilizando la espectroscopia de energía dispersa de rayos X, o como su sigla en inglés EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

Se estudiaron en el microscopio SEM tres muestras diferentes, dos pertenecientes a los experimentos en la Zona II y una a la Zona I.

6.4.1. Muestra Código B-16, *Tie Line IV* nivel de impureza 12%

En la Figura 55 se expone una fotografía tomada con el microscopio SEM, de las fases de mata de cobre y aleación rica en hierro de la muestra Código B-16. Si bien la fotografía no revela una diferencia de contraste evidente entre ambas fases, es posible percatarse de la línea de separación inmisible entre estas dos. Encontrar una configuración adecuada para que el microscopio contraste ambas fases fue muy difícil para el técnico del laboratorio. Esto se debe a que la composición de las fases contienen los mismos elementos y algunos en concentraciones similares.

En cambio en la Figura 56, fue posible lograr un contraste evidente entre ciertas áreas en la fase de mata exclusivamente. Se observan zonas que poseen un color gris claro, rodeadas por una matriz de color gris en un tono más oscuro. Utilizando la función de análisis químico elemental mediante rayos X, se obtuvieron las composiciones de los puntos que se muestran en la Figura 56 marcados por un punto rojo.

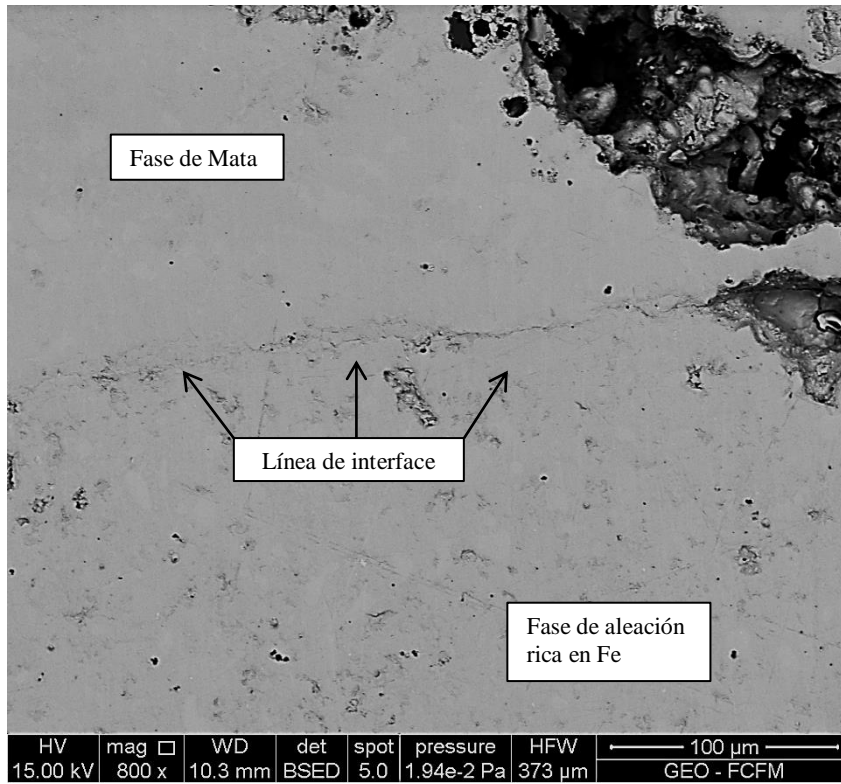


Figura 55 Microscopia SEM (BSE), línea interface muestra Código B-16

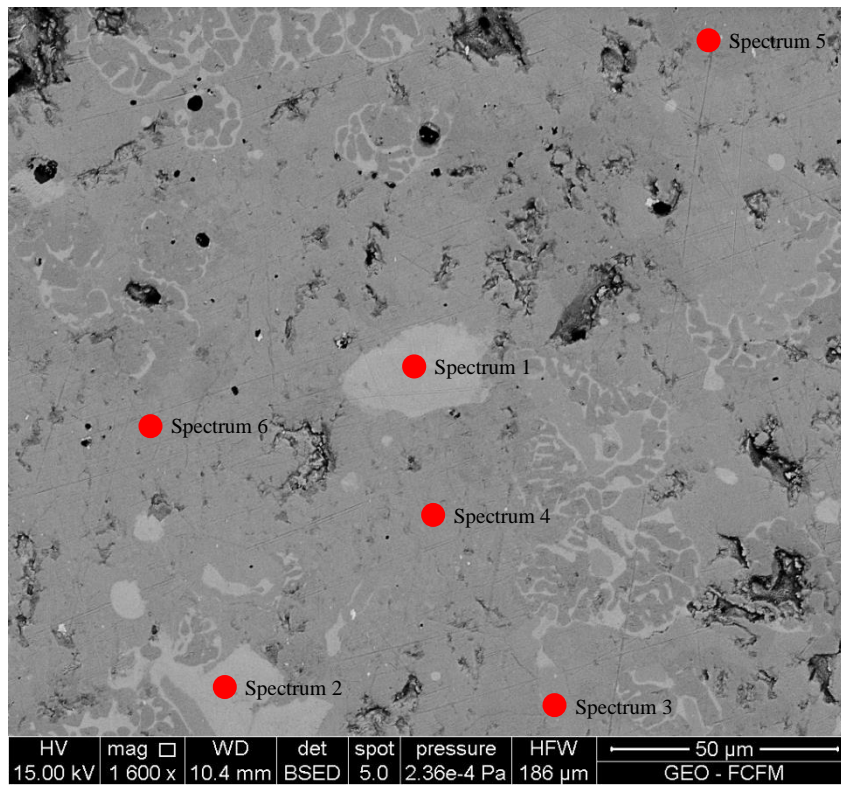


Figura 56 Microscopia SEM (BSE) evidencia de antimonatos de Cu en la fase de mata Código B-16

Los resultados de los seis análisis realizados sobre la mata se muestran en la Tabla 18, los cuales se encuentran normalizados teniendo en cuenta sólo los elementos que el analizador EDX encontró.

Tabla 18 Resultados de análisis químico elemental (EDX) en la fase de mata Código B-16

Spectrum N°	Elemento (% másico)					Compuestos posibles
	Cu	S	As	Sb	Fe	
1	55.75	-	0.7	43.55	-	Cu ₅ Sb ₂
2	48.05	-	1.69	40.38	9.88	Cu ₂ Sb-FeAs
3	8.02	-	6.26	3.08	82.64	Fe-Fe ₂ As-CuSb-CuAs
4	58.76	13.42	1.15	1.4	25.28	Cu ₂ S-FeS
5	14.03	19.10	0.35	0.55	65.96	FeS-Fe-Cu ₂ S
6	66.30	-	0.13	-	33.56	Cu-Fe

Los resultados indican que la matriz de la mata en la Figura 56 está compuesta principalmente por una mezcla de Cu₂S-FeS en distintas proporciones, acompañado por antimonatos y arsenatos de cobre o hierro, además se encuentran trazas de cobre y hierro metálico diseminados. Las áreas que tienen un color gris claro resultaron ser zonas de alta concentración de cobre y antimonio, por lo que se puede deducir que en estas áreas se componen principalmente por antimonatos de cobre y trazas de compuestos con arsénico.

Utilizando el mapeo realizado en la fase de mata (ANEXO A) es posible apreciar que desde una magnificación de solamente 100x, los elementos que componen la fase de mata se encuentran totalmente diseminados. El mapeo para la fase de aleación rica en hierro se muestra en el ANEXO B, donde nuevamente se visualiza una naturaleza diseminada de los elementos, encontrándose una leve relación entre el Cu y Sb. Estos mapeos nos indican que compuestos intermetálicos de As y Sb no se formaron en esta prueba, ya que no se ve una tendencia clara a encontrar áreas de concentración de arsénico y antimonio en conjunto.

6.4.2. Muestra Código B-18, Zona II nivel de impureza 6%

La Figura 57 es una fotografía del área de interface entre la aleación rica en hierro y la de cobre en la muestra Código B-18. Es posible apreciar una diferencia importante entre los contrastes de grises que exponen ambas fases, siendo la aleación rica en Fe más oscura que la de Cu. Además se revela que no existe una línea divisional marcada entre las dos fases, sino que gradualmente la fase de hierro comienza a desaparecer mientras que la fase de cobre se hace más presente, con pequeñas inclusiones ricas en Fe.

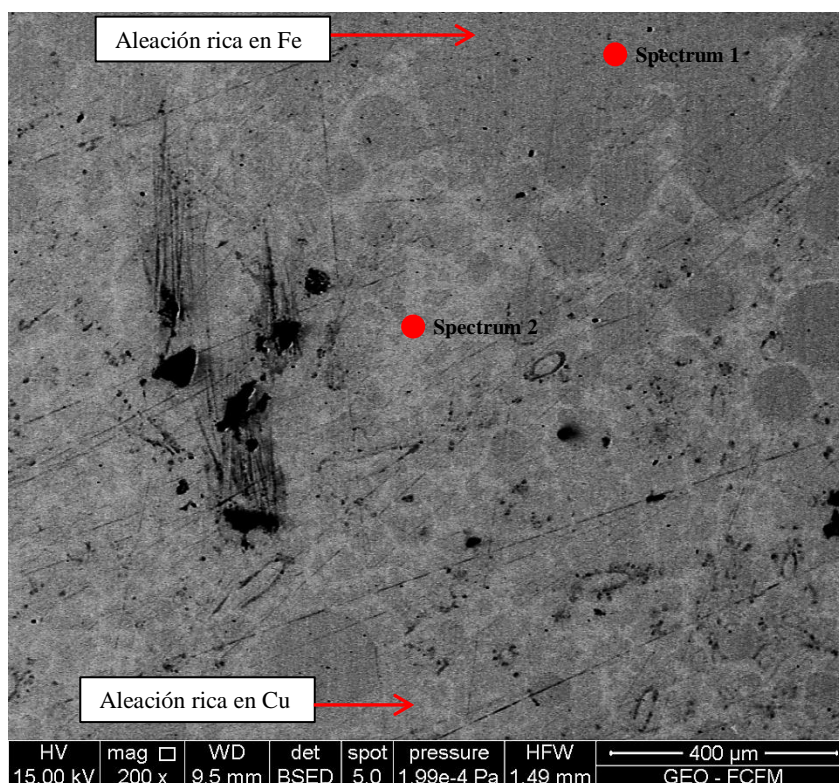


Figura 57 Microscopia SEM (BSE) área de interface entre aleación metálicas Código B-18

Los resultados de los dos análisis realizados, uno sobre la aleación rica en hierro y el otro sobre la de cobre, se encuentran en la Tabla 19.

Tabla 19 Resultados de análisis químico elemental (EDX) en interface entre aleaciones metálicas Código B-18

Spectrum N°	Elemento (% másico)					Compuestos posibles
	Cu	S	As	Sb	Fe	
1	-	-	1.28	-	98.72	Fe-FeAs
2	72.93	-	9.63	15.97	1.47	Cu-Cu ₂ Sb-Cu ₂ As-FeAs

El análisis EDX de los puntos marcados en la figura anterior, confirma que la fase de aleación rica en hierro se encuentra en la parte superior de la fotografía con color gris oscuro, mientras que la fase de aleación rica en cobre tiene un color gris claro. La aleación rica en cobre, en el punto analizado, presenta valores altos de As y Sb, lo que sugiere la presencia de arsenatos y antimonatos de cobre.

El mapeo realizado a las tres fases existentes en esta muestra se encuentran en el ANEXOS C-E, este revela que para todas las fases, los elementos se encuentran totalmente diseminados y de manera homogénea. Esto indica que compuestos intermetálicos de As y Sb tampoco se formaron en esta muestra.

6.4.3. Muestra Código B-20, Zona II nivel de impureza 12%

La Figura 58 muestra la línea de interface entre la mata de cobre y la aleación rica en Fe en la muestra experimental de la Zona II con un nivel de impurezas del 12 % másico en la carga. La fotografía demuestra que en este experimento la separación de fases fue exitosa, siendo esto confirmado por los análisis EDX que se realizaron en dos áreas de la mata y en una de la aleación rica en hierro.

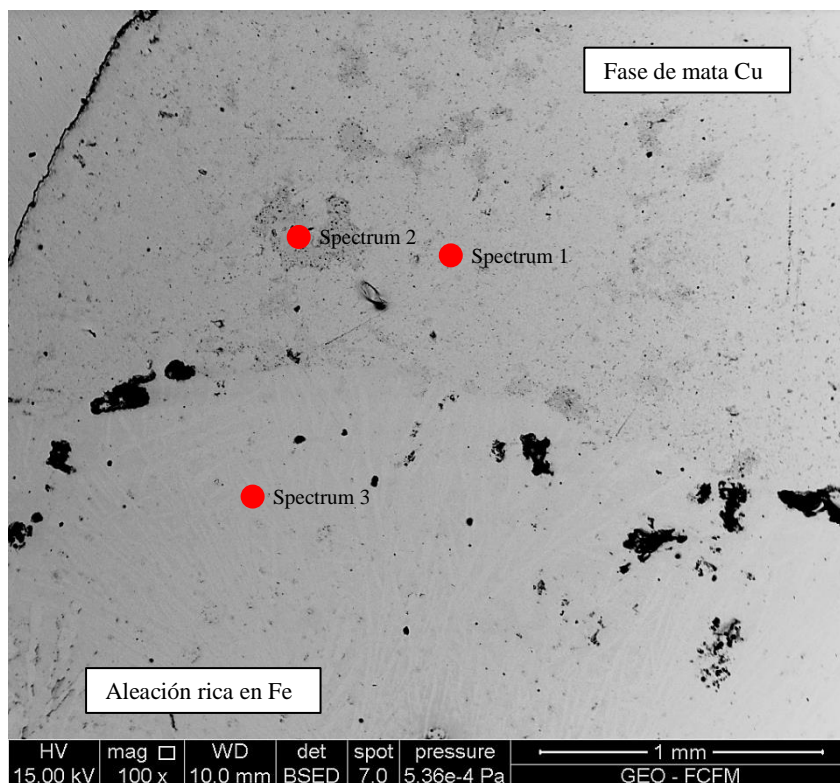


Figura 58 Microscopia SEM (BSE) área de interface mata y aleación rica en hierro Código B-20

Los resultados de los tres análisis realizados se encuentran en la Tabla 20. La fase de mata contiene altos niveles de azufre y la fase de aleación rica en hierro se caracteriza por contener Fe metálico y arsenatos de hierro.

Tabla 20 Resultados de análisis químico elemental (EDX) en la interface de mata y aleación rica en hierro Código B-20

Spectrum N°	Elemento (% másico)					Compuestos posibles
	Cu	S	As	Sb	Fe	
1	39.91	26.49	0.99	0.28	32.33	Cu ₂ S-FeS-CuSb-FeAs
2	51.20	37.64	-	-	11.16	Cu ₂ S-FeS
3	-	-	7.71	-	92.29	Fe-Fe ₂ As

Recorriendo la misma muestra en dirección vertical y hacia abajo, se encuentra la línea de interface entre las fases de aleación de hierro y cobre, como se aprecia en la Figura 59. Una vez más es posible visualizar la separación de ambas fases en la fotografía, el efecto de separación inmiscible de estas fases se observa de mejor manera que el expuesto anteriormente para la muestra Código B-18.

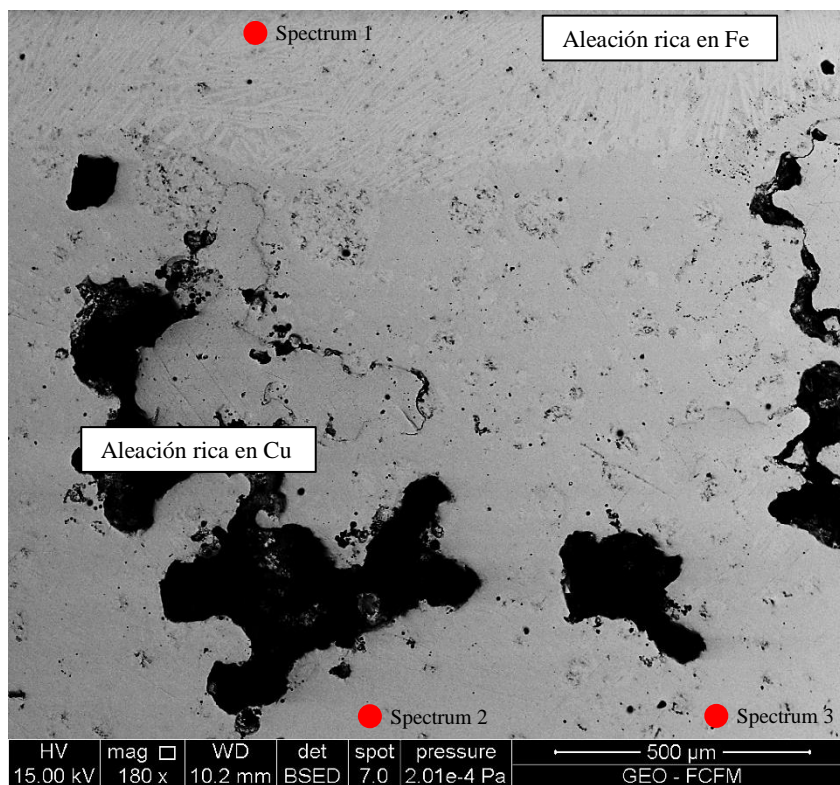


Figura 59 Microscopia SEM (BSE) área de interface entre aleaciones metálicas Código B-20

Los resultados de los tres análisis realizados, uno en la fase de aleación rica en Fe y dos en la rica en Cu, se encuentran en la Tabla 21. En este caso puntual, el análisis 1 muestra niveles altos tanto de Fe como Cu, en conjunto con niveles bajos de As y Sb para la aleación rica en hierro. La aleación rica en cobre, según el análisis EDX, se compone principalmente de Cu metálico junto con elevados niveles de As y Sb, lo que propone la presencia de arsenatos y antimonatos de cobre.

Tabla 21 Resultados de análisis químico elemental (EDX) en la interface entre aleaciones metálicas Código B-20

Spectrum N°	Elemento (% másico)					Compuestos posibles
	Cu	S	As	Sb	Fe	
1	44.61	-	2.87	4.70	47.81	Cu ₂ Sb-Cu ₃ Sb-Fe ₂ As
2	70.47	-	15.17	7.56	-	Cu-Cu ₃ As-Cu ₃ Sb-Cu ₂ Sb
3	68.77	-	15.04	12.13	4.06	Cu-Cu ₃ As-Cu ₃ Sb-FeAs

Por último, se realizó un estudio más preciso de la fase de aleación rica en hierro, debido a la diferencia en los resultados del análisis EDX entre los puntos analizados en las Figura 58 y Figura 59. Con un aumento mucho mayor, de 800x, es posible notar claramente la presencia de partículas alargadas tipo bastones, las cuales tienen un contraste bastante distinto a lo que sería la matriz de esta fase de aleación.

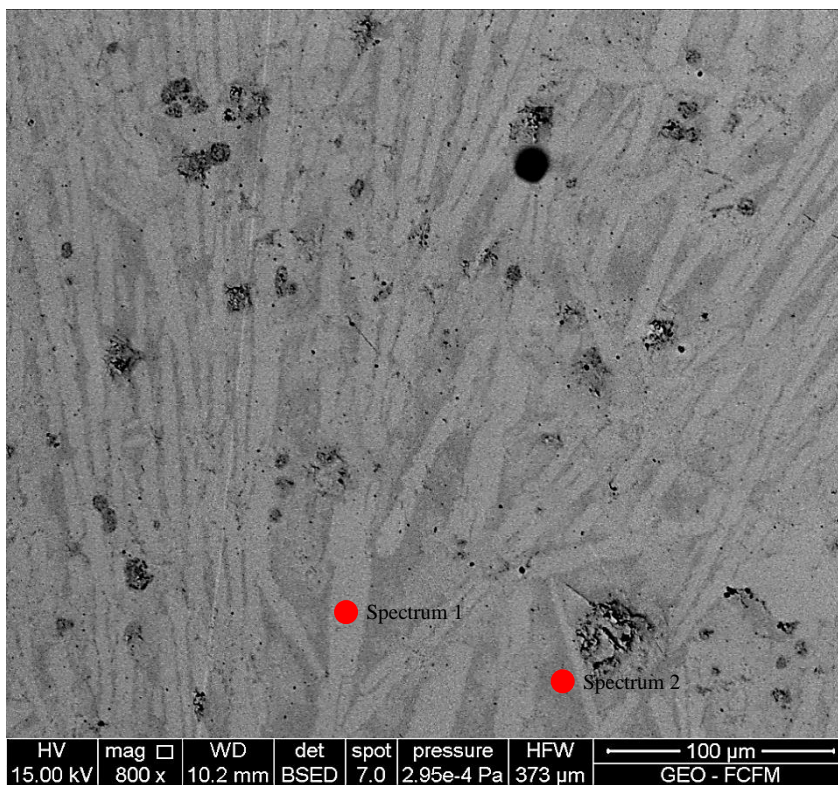


Figura 60 Microscopia SEM (BSE) fase de aleación rica en hierro Código B-20

Se realizaron dos análisis EDX, uno sobre las partículas alargadas y otro sobre la matriz, como se aprecia en la Figura 60. Los resultados se exponen en la Tabla 22.

Tabla 22 Resultados de análisis químico elemental (EDX) la aleación rica en hierro Código B-20

Spectrum N°	Elemento (% másico)					Compuestos posibles
	Cu	S	As	Sb	Fe	
1	67.40	-	-	-	32.60	Cu-Fe
2	55.89	-	38.19	-	5.92	Cu ₅ As ₂ -Cu ₃ As-FeAs

Los resultados indican que las partículas alargadas y de color gris claro, se componen principalmente de Cu y Fe metálico sin la presencia de impurezas. Llama la atención el nivel alto de cobre sobre el punto analizado dado que nos encontramos analizando la fase rica en hierro. Este alto contenido de Cu se puede deber a la poca precisión del análisis tipo EDX, además el área analizada se encontraba más próxima a la

fase rica en cobre que a la fase de mata. El análisis sobre la matriz indica que este punto se compone principalmente de cobre con arsénico, lo que concuerda con resultados del análisis ICP, ya que esta muestra experimental resultó contener alrededor de 17 % másico de Cu y 9 % másico de As

El mapeo realizado a las tres fases existentes en esta muestra se encuentran en los ANEXOS F-H, se aprecia que para las fases de mata y aleación rica en hierro, los elementos se encuentran bastante diseminados y de manera homogénea, exceptuando el caso del Cu en la fase de aleación rica en hierro en donde este elemento presenta concentraciones circulares en ciertas áreas de la fase. El mapeo de la aleación rica en cobre muestra una afinidad marcada entre el Cu y Sb, ya que en las zonas donde existe una mayor concentración de Cu también se aprecia una mayor concentración de Sb. En cambio el As se encuentra diseminado por toda el área y no se aprecia una afinidad definida hacia algún elemento. Finalmente, con los análisis realizados sobre esta muestra no fue posible confirmar la presencia de compuestos intermetálicos de As y Sb.

CAPITULO 7: Conclusiones

Como un estudio fundamental para el tratamiento de una mata de cobre rica en impurezas, producida en procesos como la fusión y reciclaje del cobre, se propuso utilizar la separación de fases del *speiss* base Cu-Fe-S en equilibrio con carbón sólido. En este proceso se investigaron las relaciones de fase en la brecha de miscibilidad del sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K, junto con las distribuciones y coeficientes de actividad de las principales impurezas de As y Sb entre las fases líquidas generadas. A partir de los resultados experimentales obtenidos se concluye lo siguiente:

- Los presentes resultados sugieren que la posibilidad de limpiar una mata de cobre con altos contenidos de impurezas de As y Sb utilizando un proceso intermedio para recuperar cobre en las fases de mata y aleación rica en cobre, como también la eliminación de hierro, arsénico y una aceptable cantidad de antimonio hacia la fase rica en hierro, es ciertamente factible.
- Este novedoso proceso tecnológico se deberá sin duda considerar como una opción viable para la solución al problema de contaminación de As y Sb en los productos intermedios en una fundición de cobre, como las matas de cobre. Además es factible aplicar el mismo concepto de limpieza para materiales como concentrados sulfurados complejos de cobre conteniendo carbón bituminoso, polvos de fundición de cobre, chatarras de cobre y *speiss* bases de Cu.
- El proceso pirometalúrgico propuesto en esta investigación deja como resultado una mata de cobre relativamente libre de impurezas pero además genera dos fases de aleación metálica. Es importante considerar que la fase de aleación rica en cobre puede ser posteriormente tratada mediante un proceso hidro o pirometalúrgico y la fase de aleación rica en hierro puede ser descartada con un desecho inofensivo y ambientalmente estable o también considerar recuperar el Cu contenido en ella (8 % másico Cu).
- Es factible que esta nueva tecnología propuesta sea capaz de generar valor agregado al negocio de tratamiento pirometalúrgico de concentrados complejos de cobre sobre todo en el escenario actual de Chile, donde los hornos eléctricos, específicamente los de limpieza de escoria, no están siendo utilizados por su alto costo y gasto en energía eléctrica versus valor que agregan al proceso.

- Una brecha de miscibilidad compuesta por fases líquidas de aleación rica en hierro y de mata de cobre, se extiende sobre el rango composicional delimitado por los puntos a, b, c y d en Figura 32, a dicha región se le denomina Zona I. Los posibles grados de matas producidos en esta zona se encuentran entre 0 y menos de 63% másico de cobre.
- Una brecha de miscibilidad compuesta por fases líquidas de aleación rica en cobre, aleación rica en hierro y mata de cobre, se extiende sobre el rango composicional delimitado por los puntos c, d y e en Figura 32, a dicha región se le denomina Zona II. Los posibles grados de matas producidas en esta zona son aproximadamente constante con valor de 63% másico de cobre.
- Para ambas zonas, el carbón se distribuye casi por completo hacia la fase de aleación rica en hierro, mientras que el azufre se distribuye preferencialmente hacia las fases de mata. La distribución de ambos elementos, a sus respectivas fases, decrecen sostenidamente cuando las impurezas de arsénico y antimonio son agregadas al sistema.
- El arsénico tiene una fuerte afinidad hacia las fases de aleación metálica en ambas zonas de equilibrio. Para la región donde coexisten dos fases líquidas inmiscibles, el arsénico se distribuye preferencialmente hacia la fase rica en hierro. La magnitud de este efecto es menor cuando no se presenta cobre en el sistema, pero se incrementa a medida que el grado de la mata de cobre aumenta en el sistema.
- El antimonio presenta una fuerte afinidad por la fase de aleación de cobre y es distribuido casi en su totalidad hacia esta fase en la Zona II de equilibrio, mientras que para la Zona I, donde coexisten solo dos fases líquidas inmiscibles, el antimonio se distribuye de manera casi uniforme hacia las fases de aleación rica en hierro y de mata. A mayores grados de mata, la distribución de antimonio aumenta ligeramente hacia la fase rica en hierro.
- Al pasar de la región de equilibrio de la Zona I a la de la Zona II, se genera un cambio importante en el comportamiento de las impurezas de As y Sb. Los cálculos de coeficientes de actividad en la mata para el As indican que existe una disminución en la magnitud de dichos valores en comparación con los grados de mata de 36 y 48 % másico Cu, lo que indica que la afinidad química del As hacia la fase de mata disminuye un poco. Para el caso del antimonio se invierte la tendencia del coeficiente de actividad de Sb, pasando a aumentar sus valores en función de N_{Sb} , lo que ocasiona una gran disminución en la afinidad química del Sb hacia la fase de mata. Estos

cambios se generan a partir de la materialización de una tercera fase en equilibrio, la fase de aleación rica en cobre, la cual presenta una gran afinidad química para ambas impurezas.

- En el equilibrio termodinámico de la Zona II el efecto que se produce al agregar, ya sea As al sistema Cu-Fe-S-As-C o de igual forma que agregar Sb al sistema Cu-Fe-S-As-C, hace que se distribuya levemente más arsénico hacia la fase de mata. Al realizar un ejercicio de balance de masa con los modelos por separado ⁽³⁶⁾ y con el modelo de este trabajo para una mata con 0.5 % másico de As y Sb cada uno, el contenido de As en la mata luego del equilibrio es en este trabajo 0.17, mientras que modelo simple es 0.12.
- Se proponen los siguientes modelos termodinámicos, basados en los parámetros de interacción de primer orden, para los coeficientes de actividad de arsénico y antimonio en la fase de aleación rica en hierro del sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K.

$$\ln[\gamma_{As}] = -6 + 13N_{As} + 7.3N_{Cu} + 9.7N_C + 23.3N_S + 38.1N_{Sb}$$

$$\ln[\gamma_{Sb}] = -1.4 + 3N_{Sb} + 23.1N_{Cu} + 18.3N_C - 348.6N_S + 99.8N_{As}$$

- Se comprueba a través de un análisis microscópico SEM BSE y análisis químico EDX que es muy improbable la generación de compuestos intermetálicos entre el As y Sb, y que los compuestos más probables son arsenatos y antimonatos de Cu y Fe, donde es relevante destacar que el estado de oxidación del As y Sb es de -3. Se confirma a nivel microscópico que la técnica de separación de fases por diferencias de densidad es exitosa, existiendo límites de separación de fases claramente marcados

CAPITULO 8: Recomendaciones para investigaciones futuras

Con el objetivo de posicionar esta tecnología a escala industrial, es necesario obtener datos más precisos y robustos para complementar la información y resultados expuestos en este trabajo y en anteriores. Para la realización de investigaciones futuras se proponen las siguientes recomendaciones:

- Pruebas experimentales a escala de laboratorio utilizando matas industriales con altos contenidos de arsénico y antimonio, para así corroborar los modelos matemáticos y los resultados obtenidos en este trabajo.
 - Se propone utilizar mata de cobre provenientes de distintos procesos: Convertidor Teniente, Horno de limpieza de Escorias, Matas de Cu dopadas con impurezas.
 - Considerar distintos niveles de arrabio ($\alpha=0.1-0.5$)
- Pruebas experimentales a escala de laboratorio del sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K junto con elementos preciosos, para determinar la distribución de Ag, Au, Pt.
- Realizar pruebas de estabilidad química en la fase aleación rica en hierro la cual puede llegar a ser descarta como un desecho, esta prueba se conoce como TCLP (*Toxicity characteristic leaching procedure*) por sus siglas en inglés, elaborada y publicada por EPA (*Environmental Protection Agency*).
- Estudio de recuperación de cobre y metales preciosos para la fase resultante de aleación rica en cobre con altos contenidos de impurezas de As y Sb. Considerar además un estudio de recuperación de cobre sobre la fase de aleación rica en hierro, ya que esta llega a poseer contenidos de cobre cercanos a los de una escoria de Convertidor Teniente (8 % másico Cu), lo cual podría llegar a ser económicamente atractivo.
- Considerar el estudio del comportamiento y distribución de impurezas de As y Sb en presencia de las tres fases ya estudiadas del sistema Cu-Fe-S-As-Sb-C más una fase de escoria, la cual puede provenir del Convertidor Teniente (escoria fayalítica). Considerar los mismos parámetros termodinámicos de temperatura y ambiente reductor.

- Estudiar la viabilidad del proceso propuesto de tratamiento/limpieza de una mata de cobre rica en impurezas de As y Sb a una escala industrial¹:
 - Comportamiento fluido dinámico (densidades y viscosidades) de las fases condensadas líquidas generadas en el equilibrio.
 - Tipo de horno requerido para un proceso de ambiente altamente reductor a 1473 K, considerando como prioridad el sangrado de la fase de mata de cobre para así continuar con el proceso pirometalúrgico.
 - Pruebas a escala de laboratorio para determinar densidad y viscosidad de las fases fundidas en equilibrio a 1473 K.
 - Evaluación económica y optimización de las variables que influyen en el proceso, como por ejemplo la cantidad de arrabio a agregar en la carga.

- Dado que el estudio de los coeficientes de actividad y parámetros de interacción del arsénico y el antimonio fue más bien cualitativo, es pertinente considerar realizar pruebas experimentales a escala de laboratorio para calcular directamente las actividades de As y Sb en el sistema Cu-Fe-S-As-Sb saturado con carbón a 1473 K. Esto se puede realizar utilizando la metodología de espectroscopia de masa por celda doble de Knudsen.

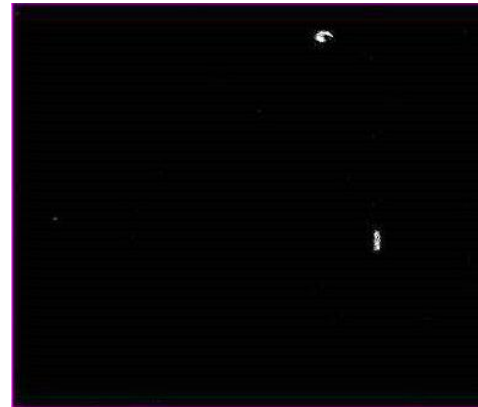
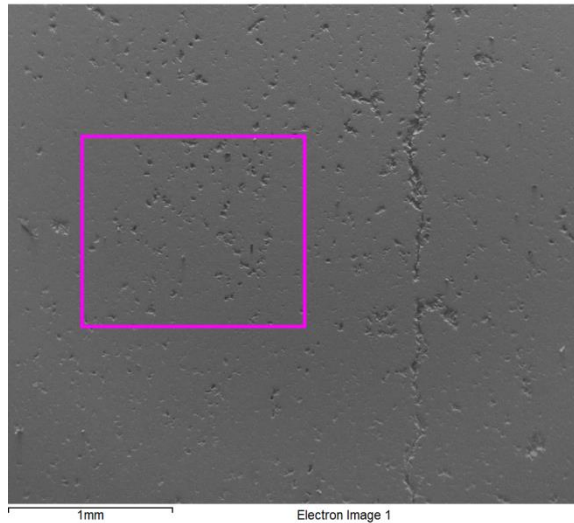
¹ Este estudio preliminar fue realizado por el autor como parte de un proyecto para el ramo de magister MI75B-Fenomenos de Transporte para Procesos Metalúrgicos, el cual se titula “Comportamiento fluido dinámico de las fases generadas en el tratamiento de limpieza de una Mata de Cu rica en impurezas”. Dicho trabajo se encuentra disponible en https://www.u-cursos.cl/ingenieria/2014/1/MI75B/1/material_alumnos/ para alumnos de la Universidad de Chile.

CAPITULO 9: Bibliografía

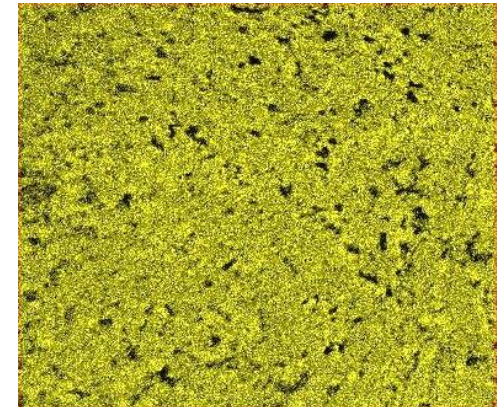
1. **Voisin, Leandro y Itagaki, Kimio.** Phase Relations, Activities and Minor Element Distribution in Cu-Fe-S and Cu-Fe-S-As System Saturated with Carbon at 1473K. *Materials Transactions B.* 2006, Vol. 47, págs. 2963–2971.
2. **Voisin, Leandro, Okura , H. T. y Itagaki, Kimio.** Phase Relations, Activities and Precious Metal Distribution in the Cu-Fe-S-Sb System Saturated with Carbon at 1200°C. *Materials Transactions.* 2008, Vols. 46, No.6, págs. 1311–1319.
3. **H.N.Cahn.** *Encyclopedia of Materials Science in Engineering.*, Oxford : Pergamon Press, 1993. Vol. Supplement Vol.3.
4. *Physico–Chemistry and Kinetics Mechanisms of Partial Roasting Of High – Arsenic Copper Concentrates.* **Wilkomirsky, I., y otros, y otros.** [ed.] R. Bassa, y otros, y otros. Santiago, Chile : The Chilean Institute of Mining Engineers, (IIMCH)., 2013. Copper 2013. Vol. III, págs. 539-552.
5. **A. K. Biswas and W. G. Davenport.** *Extractive Metallurgy of Copper.* 3rd. Oxford : Pergamos Press, 1994.
6. **Nairn, M.** Graphite crucible furnace technology as a basis of highest quality copper redraw rod. 2001.
7. **Itagaki, K., Hino, M. y Yazawa, A.** Phase relations and activity of arsenic in liquid Cu-Fe-S-As at 1473 K. *Erzmetall.* 1983, Vol. 36, págs. 59-64.
8. **Nagamori, M., Mackey, P. J. y Tarassoff, P.** The distribution of As, Sb, Bi, Se and Te between molten copper and white metal. *Metallurgical Transactions B.* 1975, Vol. 6B, págs. 197-198.
9. **Fuwa, T. y Otani, M.** Non ferrous Extractive Metallurgy. *The Japan Institute of metals.* 1980.
10. **Alvear, G. R., Hunt, S. P. y Zhang, B.** Copper Isasmelt, Dealing with impurities. *ADVANCED PROCESSING OF METALS AND MATERIALS.* 2006, Vol. 8.
11. **Font, J., y otros, y otros.** Fractional distribution of arsenic in the Teniente Continuous Converting Process. *Arsenic Metallurgy.* 2005, págs. 195-208.
12. **Harris, C.** Bath smelting in the Noranda process reactor and the El Teniente process converter compared. *Copper 1999.* 1999, Vol. 5 Smelting Operations and Advances, págs. 305-318.
13. **Voisin, L. y Itagaki, K.** Activities of liquid Fe-As and Fe-Sb alloys saturated with carbon. *Rare Metals.* October de 2006, Vol. 25, 5, págs. 488-491.

14. *TECK'S CESL COPPER PROCESS: A COMMERCIAL READY CONCENTRATE LEACH ALTERNATIVE*. **Mayhew, Keith, y otros, y otros**. [ed.] G. Ugarte. Santiago, Chile : The Chilean Institute of Mining Engineers, (IIMCH), 2013. Copper 2013. Vol. Hydrometallurgy, págs. 297-311.
15. *Treating High Arsenic Copper Concentrates Through Pyrometallurgical Processing*. **Patrick, Taylor R.** Vancouver : Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2014. COM 2014 - The Conference of Metallurgists. pág. Paper No.: 8582. ISBN: 978-1-926872-24-7.
16. **Asano, N. y Wada, M.** Distribution of Arsenic, Antimony and Bismuth bewtween liquid Copper and cuprous Sulfide. *Suiyokai-shi*. 1968, Vol. 16, págs. 385-388.
17. **Hino, M. y Toguri, J.** Arsenic activities in molten copper and copper sulfide melts. *Metallurgical Transactions B*. December de 1986, Vol. 17B, 4, págs. 755-761.
18. **Hino, M. y Toguri, J. M.** Antimony activities in copper mattes. *Metallurgical Transactions B*. March de 1987, Vol. 18, 1, págs. 189-194.
19. **Mendoza, Dexter G., Hino, M. y Itagaki, K.** Phase relations and activity of arsenic in Cu-Fe-S-As system at 1473 K. *Materials Transactions*. 2001, Vol. 42, 11, págs. 2427-2433.
20. **Mendoza, Dexter G., Hino, Mitsuhsisa y Itagaki, Kimio.** Phase Relations and Activity of Antimony in Cu-Fe-S-Sb System at 1473K. *Materials Transactions B*. 2002, Vol. 43, 5, págs. 1166-1172.
21. **Mendoza, Dexter G., Hino, M. y Itagaki, K.** Distribution equilibria between Cu-Fe-As ternary speiss and slag phases. *Shigen-to-Sozai*. 2002, Vol. 118, págs. 197-201.
22. **Lee, Y. H. y Itagaki, K.** Distribution equilibria of various slag systems with Cu-Fe-Sb ternary speiss. *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*. 1986, Vol. 102, 1183, págs. 591-595.
23. **Okamoto, H.** The C-Fe (Carbon-Iron) System. *Journal of Phase Equilibria*. 1992, Vol. 13, 5, págs. 543-564.
24. **Yamaguchi, K. y Takeda, Y.** Copper Enrichment of Scrap by Phase Separation in Liquid Fe-Cu-C system. *Metall. Rev. MMIJ*. 15, 1999, págs. 26-37.
25. **Amara, S. E., y otros, y otros.** Stable and Metastable Equilibria in the Binary Fe-Cu and Ternary Fe-Cu-C System. *Z. Metallkd.* 1999, Vol. 90, págs. 116-123.
26. **Marukawa, K., Tanaka, T. y Hara, S.** Recycle of Iron-Copper Mixture Scrap by using Immiscibility. *Eng. Mater.* 2000, Vol. 48, 3, págs. 62-65.
27. **Parameswaran, K., Metz, K. y Morris, A.** Phase equilibria for iron-rich Fe-Cu-C alloys: 1500 to 950°C. *Metallurgical Transactions A*. December de 1979, Vol. 10, 12, págs. 1929-1939.

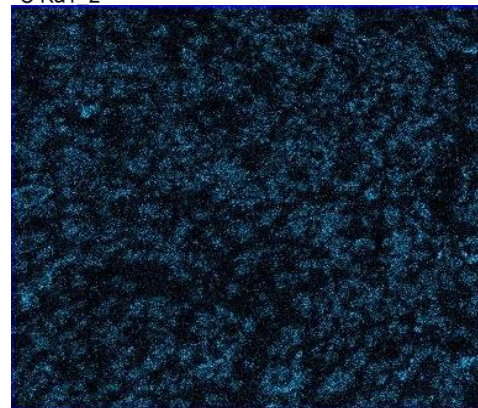
28. **Voisin, Leandro, Henao, M. y Itagaki, Kimio.** Phase Relations and Distribution of Some Minor Element Distribution in Cu-Fe-As System Saturated with Carbon at 1473K. *Materials Transactions JIM*. 2004, Vol. 45, págs. 2851-2856.
29. **Voisin, Leandro, Henao, M. y Itagaki, Kimio.** Phase Relations and Distribution of Some Minor Element Distribution in Cu-Fe-Sb System Saturated with Carbon at 1473K. *Materials Transactions JIM*. 2005, págs. 74–79.
30. **SHANDONG LUYANG SHARE CO., LTD.** Technical Data Sheet Lightweight Mullite Brick: LYJM26-B. [pdf]. <http://www.luyangwool.com>.
31. **Wang, X., y otros, y otros.** Studies on the superconductivity for the “111” type iron arsenide superconductor. *Front. Phys. China*. 2009, Vol. 4, 4, págs. 464-468.
32. **Wang, X., y otros, y otros.** The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Communications*. 2008, Vol. 148, págs. 538-540.
33. **Wagner, C.** Thermodynamic of alloys. *Addison Wesley*. 1952, págs. 51-53.
34. **Schlesinger, M., y otros, y otros.** *Extractive Metallurgy of Copper*. 5th. s.l. : Elsevier Ltd., 2011.
35. **Zakeri, A., Hino, M. y Itagaki, K.** Silver activity in matte and copper two phase region of Cu-Fe-S system. *Shigen-to-Sozai*. 2000, Vol. 116, págs. 37-43.
36. **Kellog, H. H.** Vaporization chemistry in extractive metallurgy. *Trans. Metall. Soc.* 1966, Vol. 236, págs. 602-615.
37. *Arsenic and antimony elimination from iron base complex materials by using pig iron.* **L. Voisin, T. Okura and K. Itagaki.** Bangkok, Thailand : Minerals, Metals & Materials Society (TMS), December 2008. 3rd International Conference on Processing Materials for Properties 2008. pp. 371-376.
38. **Okamoto, H.** The As-Fe (Arsenic-Iron) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1991, Vol. 12, 4, pág. 458.



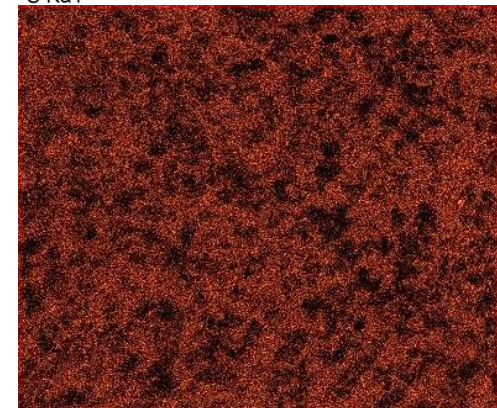
C Ka1 2



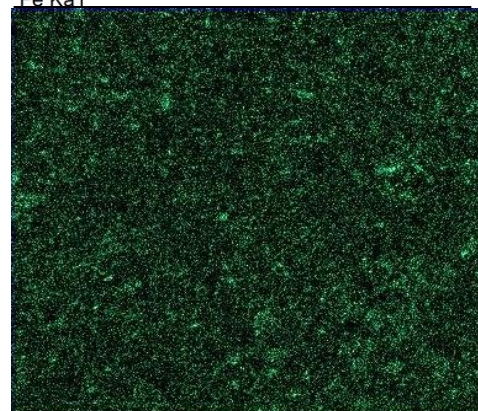
S Ka1



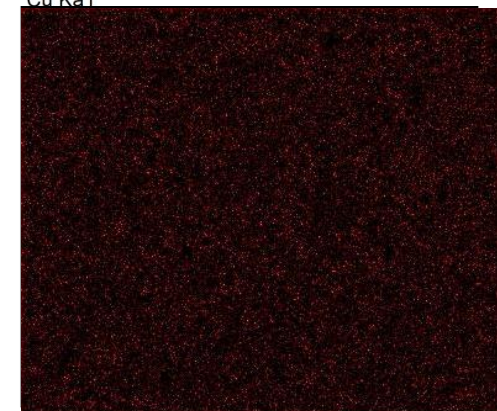
Fe Ka1



Cu Ka1



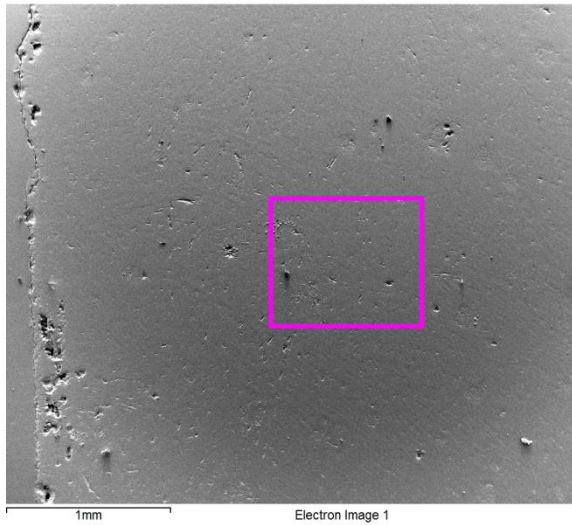
Sb La1



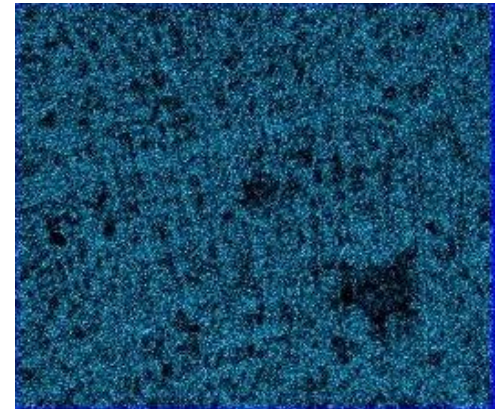
As Ka1

Comment:

ANEXO B : Mapeo fase de aleación rica en hierro. Muestra Tie Line IV Nivel As/Sb 12%, Código B-16



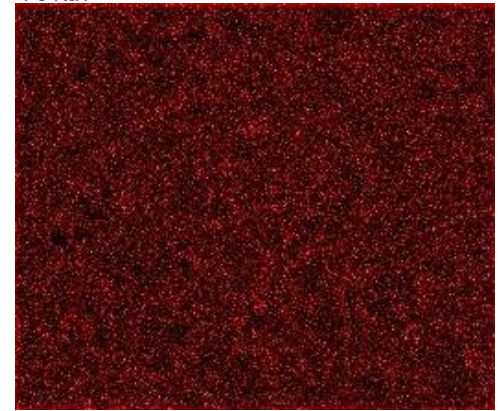
C Ka1 2



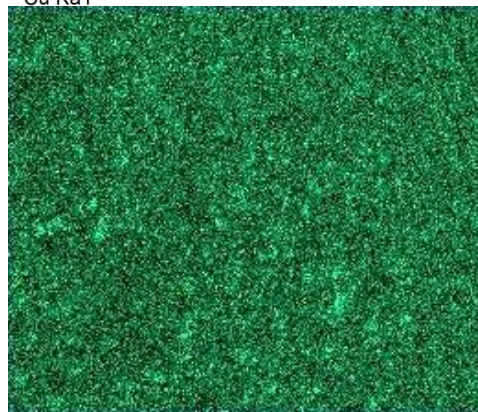
Fe Ka1



Cu Ka1



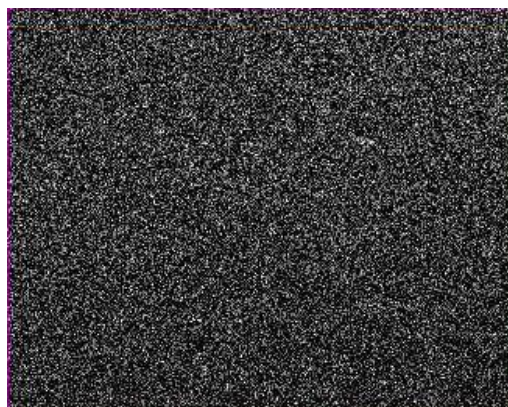
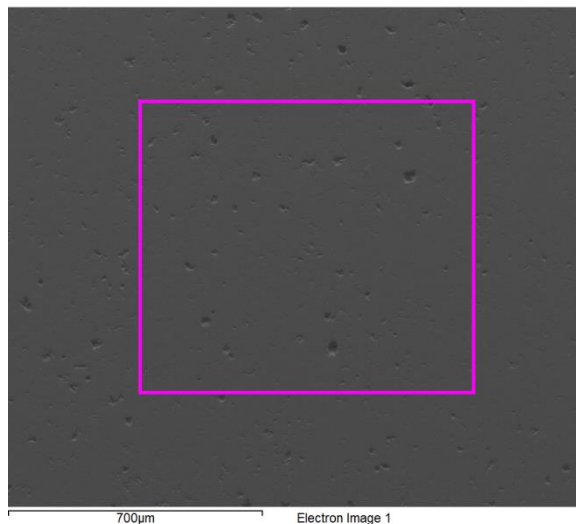
As Ka1



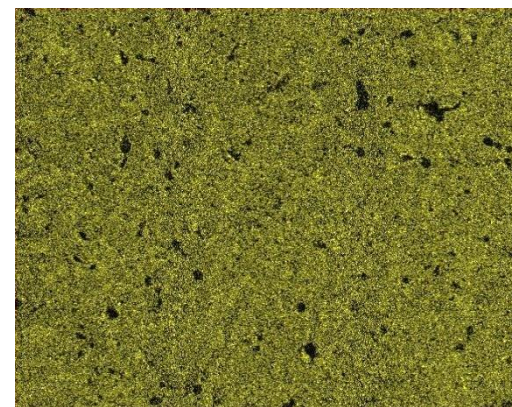
Sb La1

Comment:

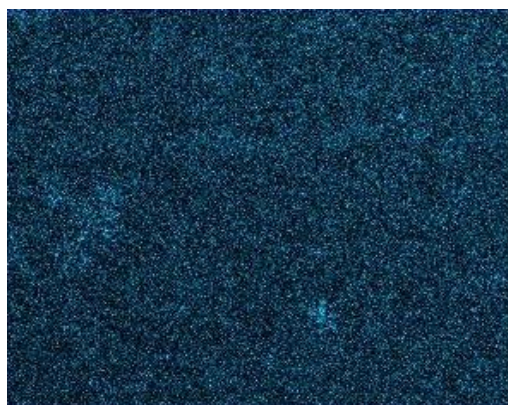




C Ka1_2



S Ka1



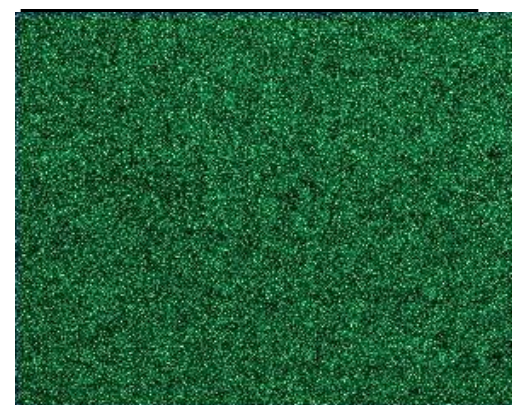
Fe Ka1



Cu Ka1



As Ka1



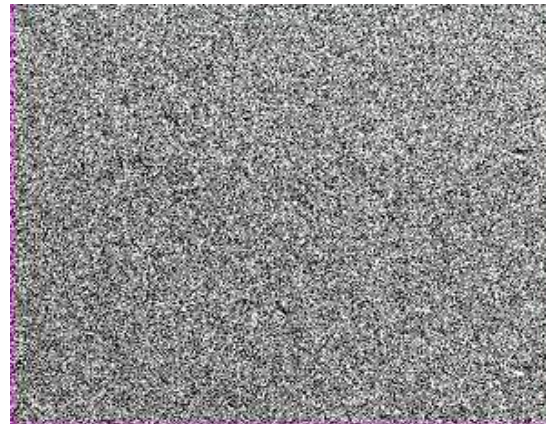
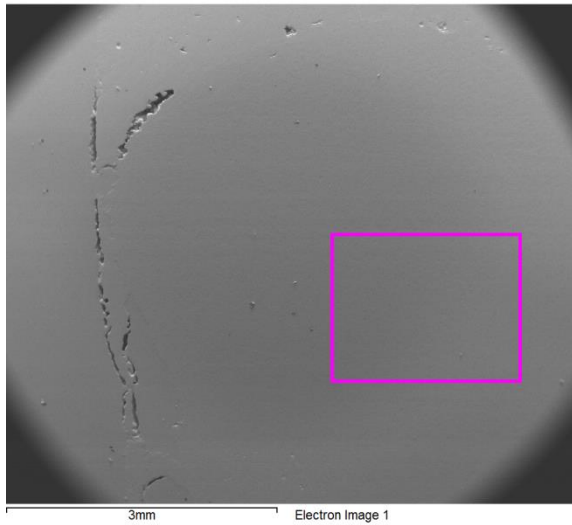
Sb La1

Comment: Mata



ANEXO D: Mapeo fase de aleación rica en hierro. Muestra Zona II Nivel As/Sb 6%, Código B-18

7/4/2014 10:46:36 AM

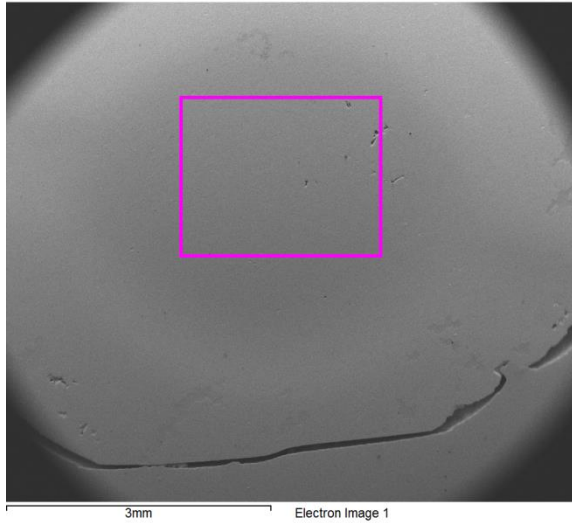


Comment: Fe rich



ANEXO E: Mapeo fase de aleación rica en cobre. Muestra Zona II Nivel As/Sb 6%, Código B-18

7/4/2014 11:31:07 AM



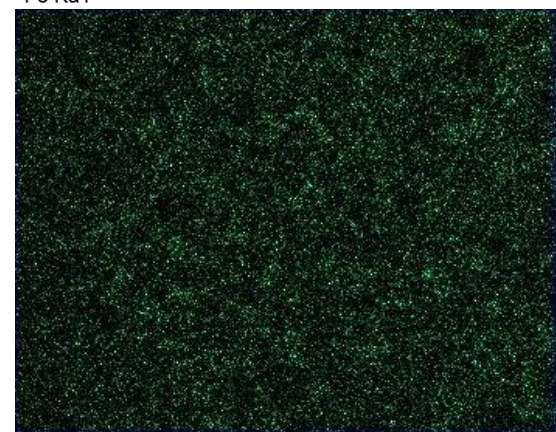
C Ka1_2



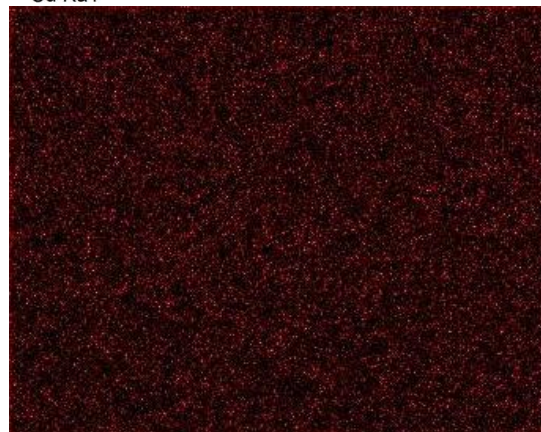
Fe Ka1



Cu Ka1



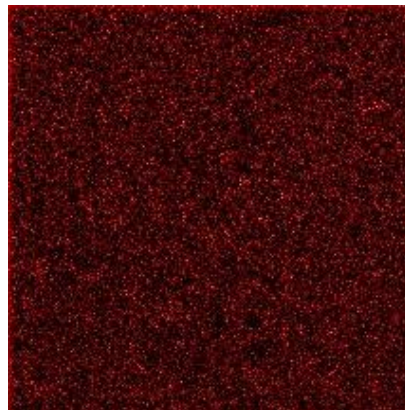
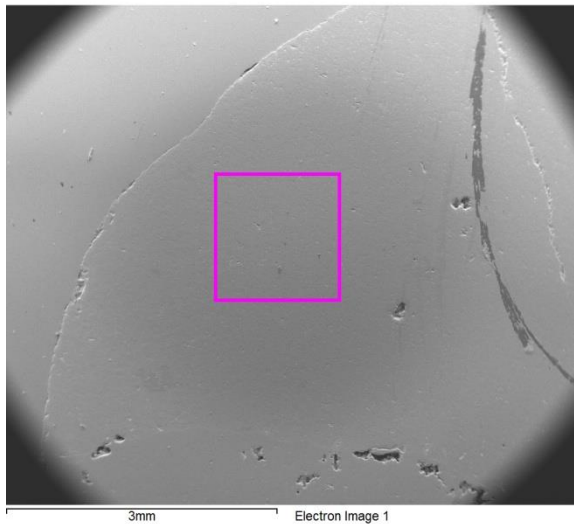
Sb La1



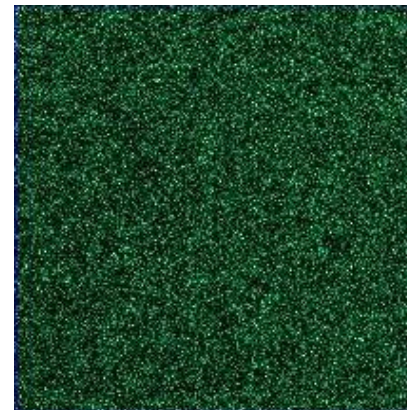
As Ka1

Comment: Cu-rich

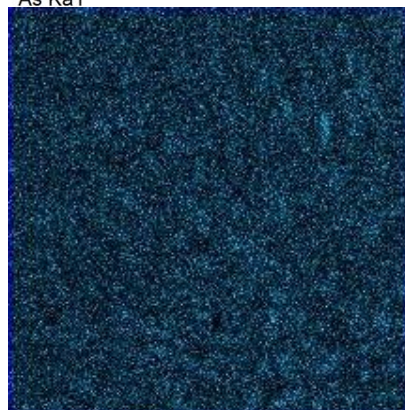




As Ka1



Sb La1



Fe Ka1



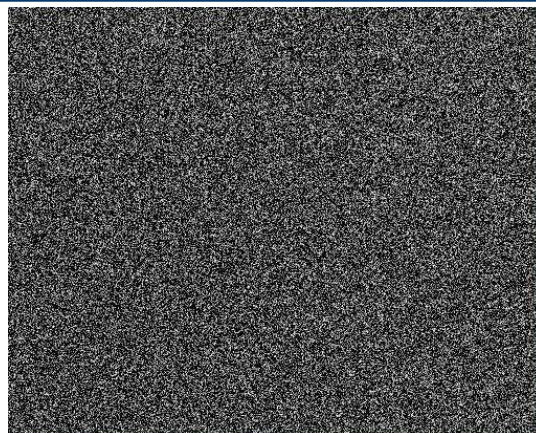
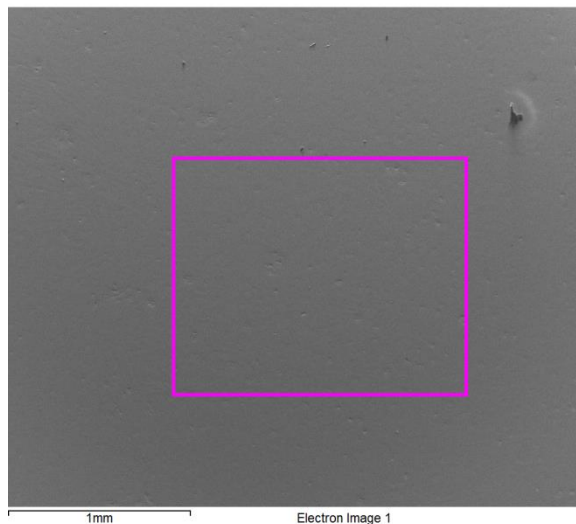
Cu Ka1



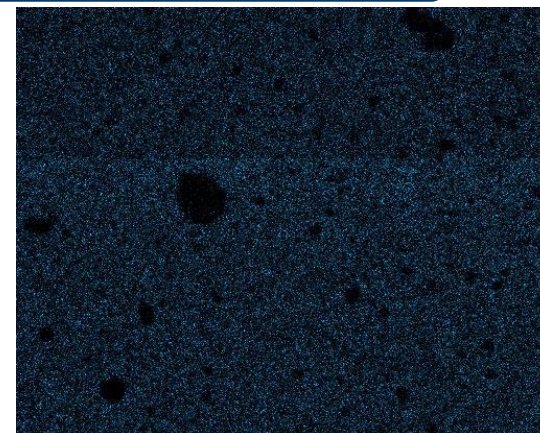
C Ka1_2

Comment:

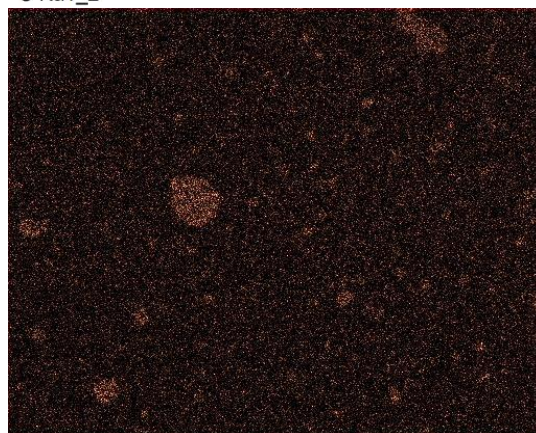




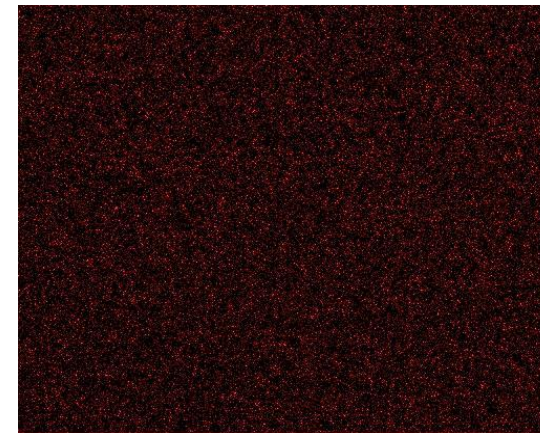
C Ka1_2



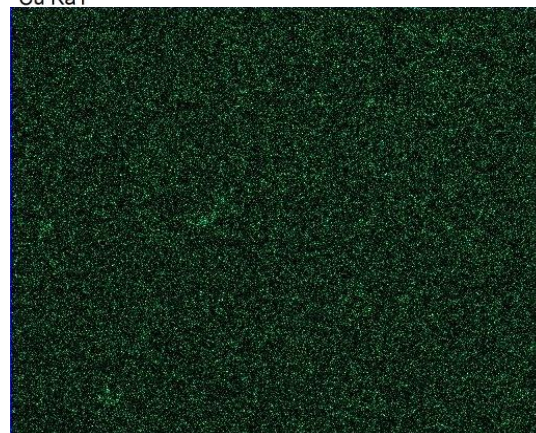
Fe Ka1



Cu Ka1



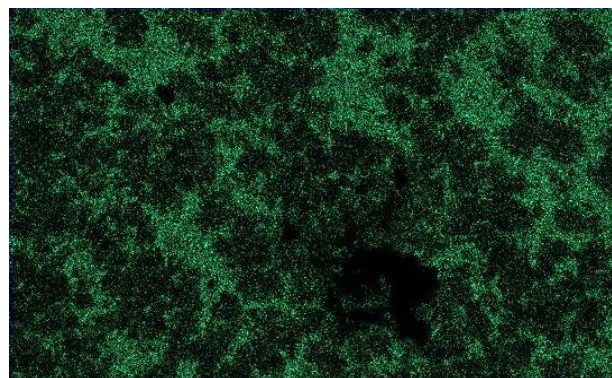
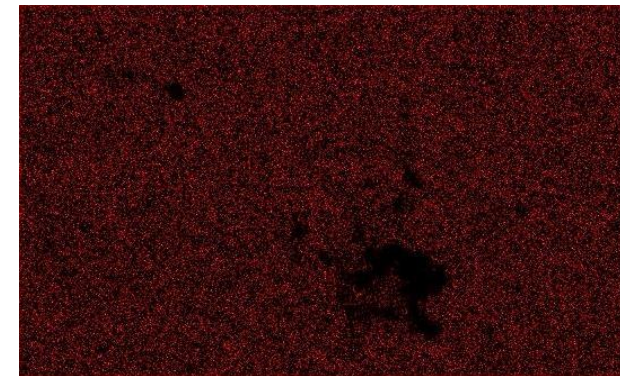
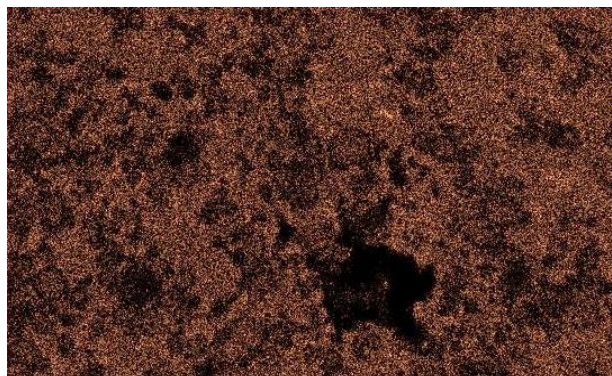
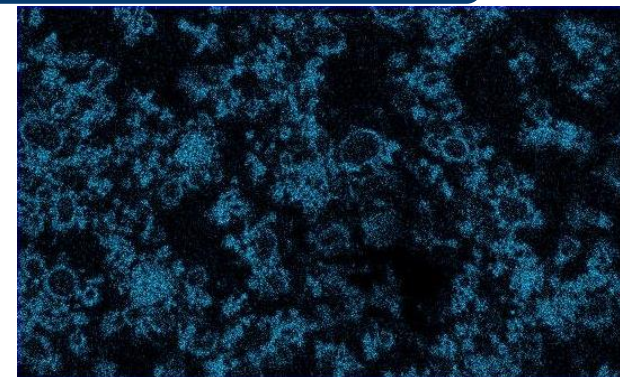
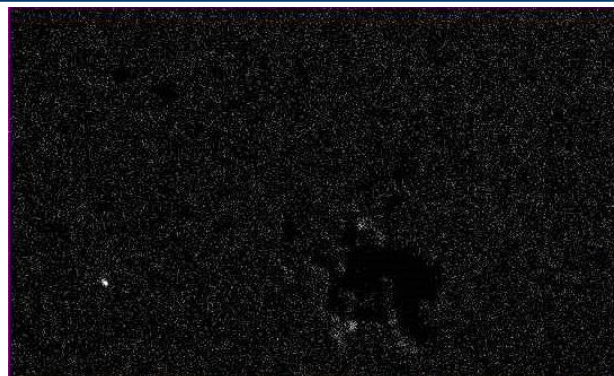
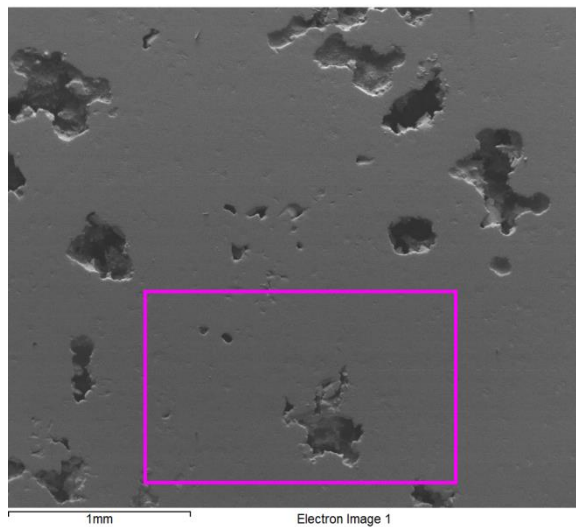
As Ka1



Sb La1

Comment:





Comment:



Phase Relations, Precious Elements Distribution, and Activities in the Cu-Fe-Pb-As System Saturated with Carbon at 1473 K (1200 °C)

LEANDRO VOISIN, GONZALO DAMM, and TAKAHIKO OKURA

In order to develop a new pyrometallurgical process for the elimination of detrimental arsenic and the recovery of precious elements, such as, silver, gold, and platinum from arsenic-rich copper-lead scraps, the phase relations in the Cu-Fe-Pb-As system saturated with carbon and the distribution of precious elements between the condensed phases generated during the equilibrium at high temperature were investigated. The investigation was carried out by performing a series of laboratory scale experiments using an electrical furnace at 1473 K (1200 °C), followed by the quenching of molten samples taken on the final stage. The samples obtained from the experiments were analyzed using electron probe X-ray micro analysis, inductively couple plasma, and carbon infrared spectrometry techniques. The results were discussed on the basis of the activity coefficient of arsenic, interaction parameters of minor components, and distribution parameters for precious metals in the three equilibrated alloy phases of lead-rich, copper-rich, and iron-rich that coexists in the corresponding miscibility gap. The present results suggest that the recovery of valuable silver and gold into the copper-rich alloy and lead-rich alloy phases and the elimination of arsenic and iron into the iron-rich alloy phase might be feasible.

DOI: 10.1007/s11663-014-0246-1

©The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International 2014

NOVEL TREATMENT OF COMPLEX IMPURITY-RICH COPPER MATTE BY USING IRON CARBURIZATION AT 1473K

G. Damm and L.Voisin

AMTC-DIMin, University of Chile

Advanced Mining Technology Center-Department of Mining Engineering

Av. Tupper 2007-2069, Santiago Chile 837-0451

lvoisin@ing.uchile.cl

ABSTRACT

In order to develop a new pyrometallurgical process for eliminating detrimental arsenic and antimony from the impurity-rich matte produced from copper concentrate, and for treating the occasionally generated speiss in nonferrous smelting processes, the phase relations in the Fe-Cu-S-As-Sb system saturated with carbon at 1473 K were investigated. The distribution of elements between the condensed phases at the miscibility gap, where three equilibrated phases of iron-rich alloy, copper-rich alloy, and matte coexist, were also studied. The investigation was carried out by performing a series of laboratory scale experiments in an electrical furnace at 1473 K, followed by a quenching method on the final stage. The samples obtained from the experiments were analyzed by using Inductively Couple Plasma (ICP), Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) and Carbon Infrared Spectrometry (CIS) techniques.

The results were compared with previous investigations for the Fe-Cu-S-As-C and Fe-Cu-S-Sb-C systems and discussed on the basis of the molar fraction distribution for both arsenic and antimony in the matte phase at five different matte grades. It is expected that by using this phase separation technique it might be feasible both, the cleaning of a complex copper matte and the elimination of arsenic and iron together with an acceptable amount of antimony into the iron-rich alloy phase, which can be discarded as a harmless and smaller deposit.

KEYWORDS

Phase relations, speiss, impurity rich matte, iron-rich alloy, copper-rich alloy, iron carburization

**PHASE RELATIONS AND MINOR ELEMENT DISTRIBUTION IN
Cu-Fe-Pb-As SYSTEM SATURATED WITH CARBON AT 1473 K**

G. Damm and L.Voisin

AMTC-DIMin, University of Chile

Advanced Mining Technology Center-Department of Mining Engineering

Av. Tupper 2007-2069, Santiago Chile 837-0451

lvoisin@ing.uchile.cl

ABSTRACT

In order to develop a new pyrometallurgical process for the elimination of detrimental arsenic and the recovery of precious elements such as silver, gold and platinum from arsenic-rich copper-lead scraps, the phase relations in the Cu-Fe-Pb-As system saturated with carbon and the distribution of minor elements between the condensed phases generated during the equilibrium at high temperature were studied. The investigation was carried out by performing a series of laboratory scale experiments into an electrical furnace at 1473 K followed by a quenching method on the final stage. The samples obtained from the experiments were analyzed by using electron probe micro analysis (EPMA), Inductively Couple Plasma (ICP) and Carbon Infrared Spectrometry (CIS) techniques. The results were discussed on the basis of the distribution parameters for precious metals in the miscibility gap where the three equilibrated alloy phases of lead-rich, copper-rich and iron-rich coexist. The present results suggest that the recovery of valuable silver and gold into the copper-rich alloy and lead-rich alloy phases and the elimination of arsenic and iron into the iron-rich alloy phase for a harmless and smaller discarded might be feasible.