

ESTUDIO FÍSICOQUÍMICO DE LAS TRANSFORMACIONES DE LA FERRITA CÚPRICA EN UN SISTEMA CONCENTRADO/EJE/ESCORIA DURANTE LA FUSIÓN DE COBRE.

Y. H. Fan, R. Parra & I. Wilkomirsky

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería, Universidad de Concepción
Tel.: 56 – 41 – 204241 - Fax: 56 – 41 – 243418 -
e-mail: rparra@udec.cl.

RESUMEN

Un nuevo proceso en desarrollo en la Universidad de Concepción para el tratamiento de Eje o Metal Blanco alternativo a la conversión en CPS requiere para una de sus etapas analizar el comportamiento de la ferrita cúprica durante la fusión de concentrados de cobre, tanto en su interacción con el concentrado como la disolución/reacción en un baño de matte/escoria. Se analizan los resultados obtenidos en pruebas experimentales para la combustión de concentrado/fundente/ferrita y el comportamiento de ésta en un baño matte/escoria. En ambos casos se demuestra que el cobre presente en la ferrita se transfiere al eje o metal blanco.

INTRODUCCIÓN

Una nueva alternativa^[1] para el tratamiento de matte o metal blanco está en desarrollo en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción. Este nuevo proceso tiene como objetivo solucionar los problemas ambientales asociados a la operación de los convertidores Peirce-Smith reemplazando esta tecnología y produciendo a su vez cobre electrolítico. El proceso consiste en una tostación a muerte del matte o metal blanco previamente granallado entre 780°C y 820°C en un reactor de lecho fluidizado. En este reactor se elimina virtualmente todo el azufre a la forma de SO₂, en una sola etapa, generando en forma continua un efluente de composición estable que es tratado en una planta de producción de ácido sulfúrico. La calcina generada en el reactor de lecho fluidizado está formada principalmente por CuO y ferrita cúprica (CuO*Fe₂O₃). Esta calcina se lixivia para recuperar el cobre de forma tradicional mediante EW. El residuo sólido de la lixiviación, después de una etapa de separación sólido/líquido, es cianurado para recuperar los metales

nobles. Este residuo, compuesto principalmente por ferrita cúprica^[2,3], es recirculado a la etapa de fusión para recuperar el cobre que representa un 26.6%p. de la ferrita. En la Figura 1 se muestra un flow-sheet de este nuevo proceso.

La posibilidad de asegurar la recuperación del cobre contenido en la ferrita formada es de vital importancia para asegurar la viabilidad técnico-económica de este nuevo proceso. En esta perspectiva se realizó el estudio experimental que se presenta en este trabajo. Se abordó el análisis considerando las posibles interacciones que puede tener la ferrita con el concentrado en la etapa de combustión flash en un primer montaje experimental. Las condiciones de disolución/reacción en un sistema matte/escoria se realizaron en un segundo montaje experimental.

ESTUDIO EXPERIMENTAL FERRITA/CONCENTRADO/FUNDENTE

El estudio experimental se realizó en un horno vertical que simula el "shaft" de un horno de fusión Flash y que ha sido utilizado en otros estudios de este tipo^[4] en el Departamento de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción. Se alimentó concentrado y sílice en condiciones equivalentes a las de la operación de un Flash (en particular se utilizaron parámetros de operación y concentrado que corresponden a los del Horno Flash Outokumpu en operación en la Fundición Chagres de la Compañía Minera Disputada de las Condes, filial de Exxon Coals and Minerals) agregando un 5% de ferrita. El equipo para realizar estas pruebas se muestra en la Figura 2. Este consta de un tubo con una lanza refrigerada para alimentar el concentrado, la sílice y las ferritas. La partículas reaccionadas se recuperan en un recipiente con agua para detener las transformaciones y poder realizar los análisis correspondientes.

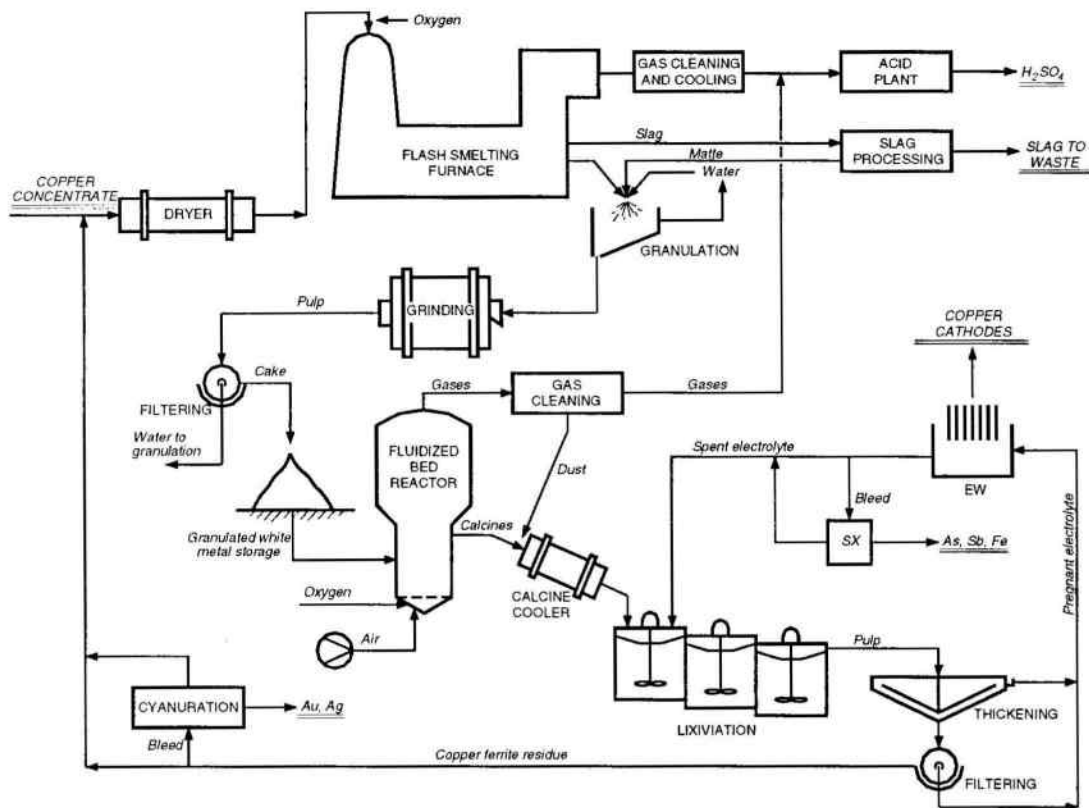


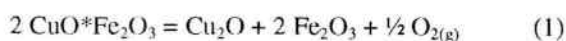
Figura 1.: Flowsheet para el proceso de Fusión–Tostación–EW como alternativa a la Fusión–Conversión–Refinación clásica.

El conocimiento de las reacciones de combustión flash ha sido establecido mediante estudios bastante acuciosos^{15,6,71}. Se ha determinado con precisión que las cinéticas son extremadamente rápidas y la evolución térmica de las partículas se ha modelado en su etapa de calentamiento, ignición y fusión. A partir de estos antecedentes las pruebas se programaron manteniendo el horno a 750°C y comenzando la alimentación de la carga y el oxígeno. Las temperaturas que alcanzaron las partículas si bien no se midieron, fueron las que corresponden a la fusión flash pues las partículas reaccionadas que se recolectaron a la salida del tubo estaban fundidas.

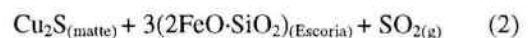
Bajo estas consideraciones la ferrita puede tener tres posibles comportamientos en el shaft.

a) Caída libre sin transformación. Llega al baño eje/escoria a la forma $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$

b) Descomposición:



c) Reacción con alguna gota de matte formada



Los resultados obtenidos para diferentes tamaños de partículas y concentraciones de oxígenos se muestran en la Figura 3.

Se aprecia de la Figura 3 que la adición de ferrita a la carga alimentada a la etapa de fusión tiene un efecto positivo en la remoción de azufre. Esto está de acuerdo con las reacciones (1) y (2) pues en ambas hay un aporte de oxígeno al sistema, ya sea para la formación de FeO o SO_2 . La reacción (2) representa también la interacción de la ferrita en el “settler” de un horno flash o la reacción en otro reactor de baño fundido como el caso de un Convertidor Teniente. Este escenario es también esperado en el caso de evaluar la posibilidad de la inyección de la ferrita en forma directa al baño.

ESTUDIO EXPERIMENTAL FERRITA/EJE/ESCORIA.

Así como el concentrado utilizado en la pruebas de combustión, el matte utilizado proviene de la Fundición Chagres de la Compañía Minera Disputada de las Condes. La escoria proviene del Horno Flash Outokumpu de la Fundición Chuquicamata de CODELCO Chile. Los análisis químicos se muestran en la tabla 1. El fundente contiene 98% de SiO₂. Las experiencias se realizaron en un horno de crisol bajo atmósfera inerte en crisoles de alúmina. Se prepararon las cargas del orden de 100g. en los crisoles y se introdujeron al horno a 800°C, para ser fundidas por un progresivo aumento de la temperatura del horno. El montaje experimental se muestra en la Figura 4.

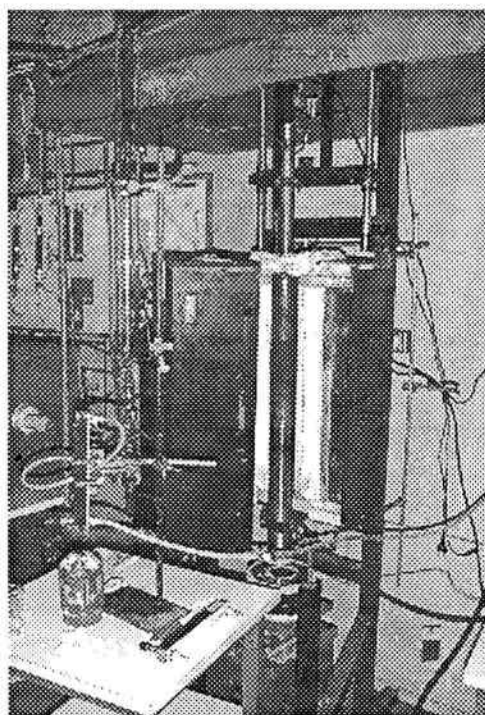


Figura N° 2.: Montaje experimental para el estudio de la Combustión Flash de concentrados sulfurados de cobre y ferrita cúprica.

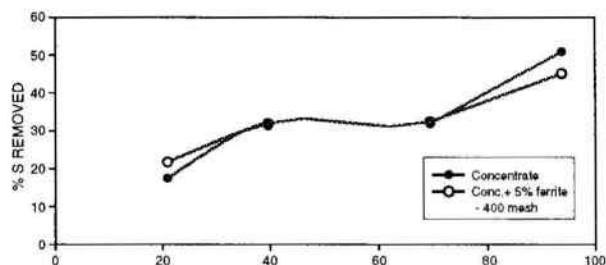
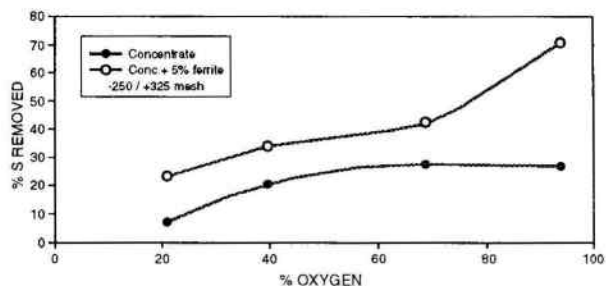


Figura N° 3. Resultados experimentales para la remoción de azufre en la combustión flash de concentrado de cobre con 5% de ferrita cúprica (concentrado de cobre con 32%Cu).

Tabla 1. Análisis químico de los materiales utilizados.

Especie	Cu%	Cu _(ox.) %	Fe%	S%	SiO ₂
Ferrita Cúprica	26.46	-	44.14	-	-
Matte	61.08	2.15	14.45	22.39	0.25
Escoria	1.57	0.28	43.56	0.41	31.88

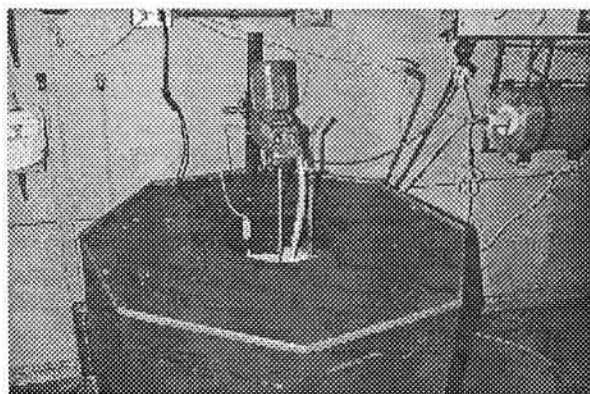


Figura N° 4.: Horno de Crisol para las pruebas de disolución / reacción de ferrita en un sistema matte/escoria

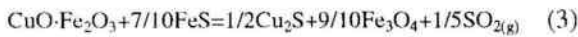
Tres tipos de experiencias se realizaron en esta instalación:

- (a) Tests cualitativos de evolución al equilibrio para obtener información básica de la disolución, distribución y separación de fases.

- (b) Pruebas batch para estudiar la distribución de las especies en función del tiempo, y las razones escoria/matte y ferrita/matte/escoria
- (c) Estudio cinético para estudiar la velocidad de reacción.

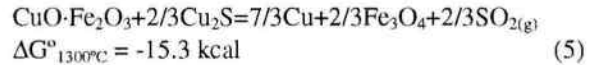
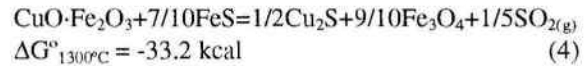
RESULTADOS

Los tests cualitativos (a) se realizaron a 1300°C durante 2 horas. Los resultados se muestran en la Tabla 2. Se pudo apreciar que la fusión en conjunto de matte y escoria (ES-1) separa el sistema en dos fases bien definidas. La fusión de ferrita y matte (CE-1) no forma escoria, sin embargo un film oscuro se forma entre el matte y el crisol, fase que aparece incluso más arriba del nivel del baño en el crisol. Mediante análisis con microsonda se estableció que esta fase es magnetita, con lo cual su aparición se debe a la reacción:

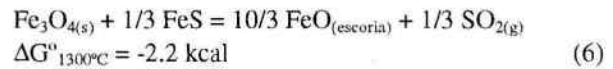


En el caso de adición de SiO_2 al baño matte/ferrita (CE-2s) el resultado es la clara separación de tres fases: escoria, matte y cobre. Este resultado indica que el SiO_2 favorece la formación de una escoria fayalítica, lo que fue confirmado en los análisis de

microsonda. Una secuencia posible de las reacciones que se producen en este sistema las reacciones (4) a (6):



Si el potencial de oxígeno es suficientemente bajo o el contenido de S en el matte es alto la magnetita puede ser reducida a wustita, la que forma fayalita en presencia de SiO_2 .



Comparando los resultados de los test CES-2, CES-4 y CES-5 con ES-1 que se toma como referencia (sin adición de ferrita) se aprecia un importante cambio en la composición del matte que muestra claramente que a 1300°C el cobre de la ferrita se transfiere a la fase sulfurada y la escoria se enriquece en hierro, de esta manera la adición de ferrita al baño incrementa el grado del matte.

Las pruebas batches (b) consideraron la evaluación de las siguientes variables:

Tabla 2: Resultados cualitativos para el estudio de la interacción de la ferrita en un baño matte/escoria.

Test N°	Distribución Especies	Matte					Escoria				
		Fe	Cu	Cu _{ox}	S	SiO ₂	Fe	Cu	Cu _{ox}	S	SiO ₂
ES-1	Matte : escoria = 7 : 3	12.21	60.79	3.55	21.35	1.48	47.43	4.10	0.53	1.62	27.64
CE-1	Ferrita : matte = 3 : 10	9.99	70.89	3.03	18.80	1.84					
CE-2s	Ferrita:matte:SiO ₂ = 8:5:1	-	69.28	1.92	18.20	-	46.93	12.82	1.53	1.02	11.92
CES-2	Ferrita:matte:escoria = 3:10:3	6.70	71.83	0.85	19.59	-	50.41	3.54	0.79	1.22	18.45
CES-4	Ferrita:matte:escoria = 2:10:4	7.90	67.85	2.98	20.15	2.27	45.69	2.63	0.72	1.09	20.45
CES-5	Ferrita : matte : escoria: SiO ₂ = 3 : 9 : 3 : 1	4.98	69.14	2.55	19.47	3.43	40.01	1.71	0.51	0.41	27.81

i) Efecto del SiO₂.

Se adicionó ferrita en un baño de razón matte/escoria constante variando el contenido de SiO_2 para valores de 0%p, 12.5%p y 25%p. La adición de ferrita representó 0%p, 8.3%p, 16.7%p, 25%p. y 33%p. La temperatura fue de 1300°C y el tiempo total de reacción fue de 1 hora. En cada una de estas pruebas se obtuvo una muy buena separación de fases, excepto para las de 0% de ferrita y 25% de SiO_2 debido al alto punto de fusión de la mezcla. Los contenidos finales de cobre en el matte y escoria se muestran en las figuras 5 y 6.

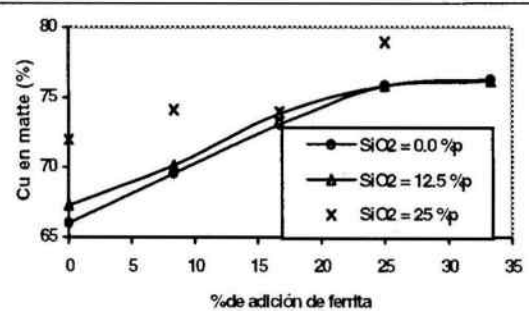


Figura 5.: Contenido de cobre el matte como función de la adición de ferrita para diferentes contenidos de

SiO₂ (contenido de escoria en el baño: 30%, T=1300°C y t=1hr.)

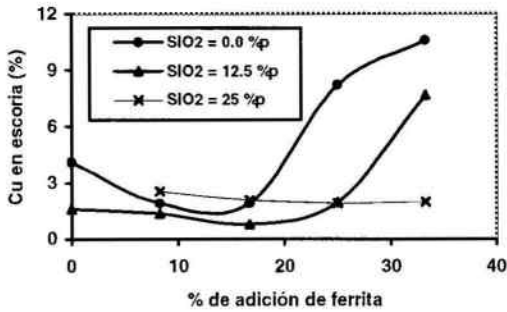


Figura 6.: Contenido de cobre en la escoria como función de la adición de ferrita para diferentes contenidos de SiO₂ (contenido de escoria en el baño: 30%, T=1300°C y t=1hr.)

Los resultados muestran que el grado del matte aumenta al aumentar la cantidad de ferrita agregada al baño. No se aprecia una mayor influencia del contenido de SiO₂ en el grado del matte al final de la prueba pero sí se aprecia un importante efecto en el contenido de cobre en la escoria. En ausencia de SiO₂, o con un contenido de 12.5%, el cobre en la escoria aumenta al aumentar la adición de ferrita. Este fenómeno está relacionado con un aumento de la producción de magnetita debido a la disolución de la ferrita en el matte de acuerdo a la reacción (4).

ii) Efecto de la razón matte/escoria

Se estudió el efecto de la razón matte/escoria a 1300°C durante 1 hora de reacción. El contenido de SiO₂ se mantuvo constante en 12%p. del total de la carga. La razón escoria/(escoria+matte) se fijó en 0.2, 0.25, 0.3, 0.35 y 0.4. La cantidad de ferrita agregada fue de 16.7% y 33.3%. El contenido de cobre en el matte aumenta levemente al aumentar la cantidad de escoria en el baño (Figura 7.)

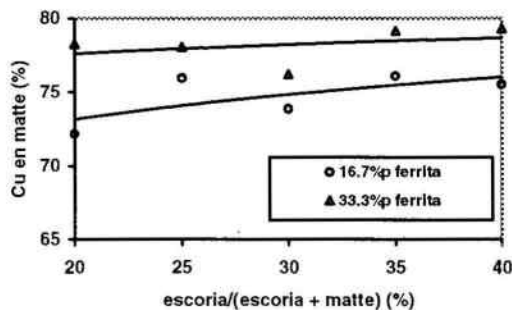


Figura 7.: Contenido de cobre en el matte en función de la razón escoria/(escoria+matte).

iii) Tiempo de reacción

Se estudió la cinética de disolución/reacción de la ferrita a 1300°C manteniendo constante la razón escoria/(escoria+matte) en 0.3 y el contenido de SiO₂ en 12.5 %p. La evolución de la composición de las fases se siguió entre 0.5 a 4 horas para dos condiciones de adición de ferrita: 16.7%p y 33%p. Los resultados se muestran en la Figura 8. Se aprecia que el tiempo de reacción no tiene influencia para tiempos superiores a 30 min. De esta manera se define por lo tanto la necesidad de realizar un estudio cinético para tiempos menores.

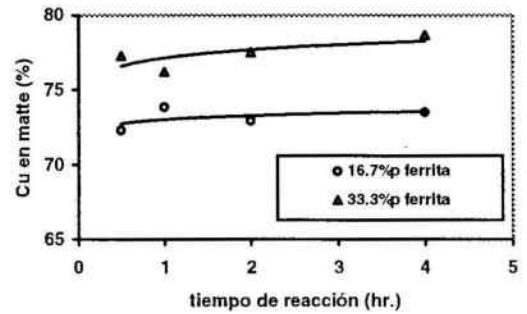


Figura 8.: Contenido de cobre en el matte en función del tiempo para diferentes adiciones de ferrita (razón escoria/(escoria+matte) = 0.3, %p SiO₂ = 12.5 %p., T=1300°C).

El estudio cinético (c) se realizó según el siguiente procedimiento: Se fundió una carga de matte y escoria con una razón escoria/(escoria+matte) de 0.3, 12.5%p de SiO₂ a 1300°C en atmósfera neutra. Al alcanzar la temperatura de operación se tomó una muestra utilizando un alambre de acero inoxidable que se introdujo al baño. Se adicionó la ferrita correspondiente a una carga de 16.7%p. en la superficie del baño. Se tomaron muestras de escoria cada 3 a 5 min. sin agitar el baño. La cuantificación del cobre en la escoria representa la disolución del cobre de la ferrita en el baño. Los resultados se muestran en la Figura 9.

Los resultados indican que la disolución/reacción de la ferrita es extremadamente rápida. El contenido de cobre aumenta al inicio de la reacción seguido de una rápida disminución que representa la transferencia desde la escoria hacia el matte según un esquema de reacciones representadas por las reacciones (3) y (4).

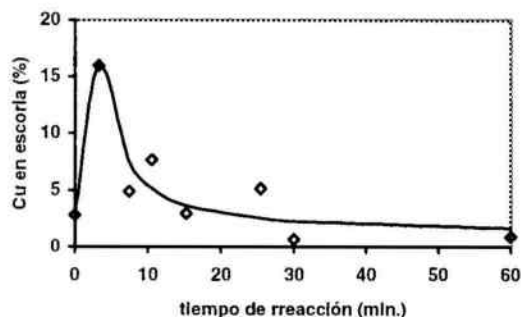


Figura 9.: Evolución en el tiempo del contenido de cobre en la escoria para una adición de 16.7%p. de ferrita (escoria/(escoria+matte)=0.3, %pSiO₂ = 12.5 wt-%, T = 1300°C, t=1 hr).

CONCLUSIONES

La combustión flash del concentrado en presencia de ferrita cúprica presenta una mayor eliminación de azufre, debido al aporte de oxígeno que entrega la descomposición de la ferrita. De esta manera las condiciones térmicas de la recirculación de la ferrita a una unidad de fusión flash no presentaran un requerimiento específico de energía debido a la oxidación del azufre a SO₂.

La ferrita cúprica se disuelve fácilmente en un baño Eje/Escoria a 1300°C. La transferencia al matte se hace a través de la escoria sin una retención mayor de cobre en la fase oxidada. La composición de la escoria es importante para la minimización de las pérdidas de cobre en la escoria. Debido al aporte de oxígeno que proviene de la ferrita se favorece la formación de magnetita, con el consiguiente aumento de cobre en la escoria. La adición de SiO₂ permite la minimización de este fenómeno debido a la formación de fayalita.

El tratamiento del residuo de la etapa de lixiviación del nuevo proceso de Fusión-Tostación-EW puede sin ningún problema ser recirculado a la etapa de fusión, ya sea esta de característica tipo Fusión Flash o Fusión en baño.

REFERENCIAS

- [1] Wilkomisky I. F Parada & R. Parra "Treatment of Matte and White Metal to produce Cathodic Copper as an Alternative to Conversion in Copper Smelters", *Proceedings de la V International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry*. Universidad de Concepción, Mayo 2000
- [2] Rosenqvist T., "Phase Equilibria in the Pyrometallurgy of Sulfide Ores", *Metall. Trans. B*, Vol.9B, Sep. 1978, pp337-351.
- [3] Rosenqvist T. & Hofseth A., "Phase Relations and Thermodynamics of the Copper - Iron - Sulphur - Oxygen System at 700 - 1100°C", *Scand. J. Metallurgy* 9, N°3, 1980, pp129-138.
- [4] E. Patiño, A. Otero & I. Wilkomirsky., "Ignition Temperature and Reaction Mechanism of Molybdenite Oxidation under Flash Conditions" *Anales 5th Southern Hemisphere Meeting on Mineral Technology*. Buenos Aires, 1997
- [5] Hahn, Y.B. and Sohn, H.Y., Mathematical modeling of sulfide flash smelting process: Part I. Model development and verification with laboratory and pilot plant measurements for chalcopyrite concentrate smelting., *Met. trans. B*, 1990, 21B, 945-958.
- [6] Hahn, Y.B. and Sohn, H.Y., Mathematical modeling of sulfide flash smelting process: Part II. Quantitative analysis of radiative heat transfer, *Met. trans. B*, 1990, 21B, 959-966.
- [7] H.Y.Sohn and P.C. Chaubal, The ignition and combustion of sulfide mineral particles under Flash Smelting conditions, *The Paul Queneau International Symposium in Extractive Metallurgy of Copper, Nickel and Cobalt*, Vol. I: Fundamental Aspects, pp. 537-565, 1993.