

UNIVERSIDAD DE CONCEPCION
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería
Metalúrgica

Profesores patrocinantes
Eduardo Balladares
Igor Wilkomirsky

Obtención de cobre blíster desde metal blanco mediante reducción con coque en presencia de carbonato de sodio como captador de azufre



Ricardo Amalio Soto Fuentes

Informe de Memoria de Título

Para optar al Título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Enero 2018

Agradecimientos

Quiero agradecer a todos quienes me ayudaron a lo largo de todo el periodo académico y a la realización de la presente tesis, a mi padres, Ricardo y Carolina, quienes siempre estuvieron presentes para realizar sin dificultades mis estudios, a mi abuela, tíos y primos, quienes me brindaron incondicionalmente su apoyo.

Agradecer a todo el cuerpo docente del departamento de ingeniería metalúrgica, por sus dedicación y voluntad para mi formación como ingeniero. Agradecer en especial a los profesores Eduardo Balladares, Igor Wilkomirsky y Fernando Parada, quienes me orientaron y brindaron material para realizar el presente trabajo. Agradecer también al personal del laboratorio de pirometalurgia, al maestro Ricardo Roa por su ayuda en los equipos, a Carla Muñoz por su ayuda con los análisis metalográficos y a don Octavio por su ayuda y disposición en enseñarme a realizar los análisis químicos.

También agradecer a mis compañeros de carrera con cuales realizamos varios trabajos y con quienes compartimos conocimientos y tiempos de estudio, a mis amigos quienes siempre se encargaban de recordarme de avanzar en la presente tesis y por su apoyo y buenos momentos para hacer más ameno todo el proceso de estudio para ser ingeniero metalúrgico.

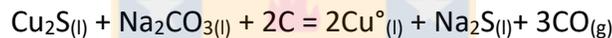
Ricardo Amalio Soto Fuentes

Resumen

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio exploratorio para determinar la factibilidad técnica de obtener cobre metálico desde metal blanco en baño fundido utilizando carbón (coque) como reductor y carbonato de sodio como captador de azufre.

La obtención de cobre por medio de este método, ha sido estudiado para diferentes concentrados sulfurados, en las que utilizaron coque como reductor y óxido de calcio como desulfurizador, en las que se obtuvieron reducciones cercanas al 100% utilizando menor cantidad de energía en comparación a los procesos pirometalúrgicos convencionales, concluyendo que el CaO cumple una apropiada función como desulfurizador.

Al emplear carbonato de sodio se tiene la posibilidad de formar Na_2S que puede recuperarse para su comercialización. La reacción que describe este proceso es:



Para estudiar el efecto del carbonato de sodio, se siguió una metodología similar a los estudios realizados con óxido de calcio. Se hicieron pruebas exploratorias en un horno mufla para determinar las temperaturas de trabajo de las 16 pruebas finales, de las cuales se repitieron las seis mejores a las que se les hicieron análisis químicos, de absorción atómica, gravimétrico y metalográfico para observar las fases formadas y su distribución. Las masas de las seis pruebas finales variaron entre 3 y 4 gramos de mezcla de acuerdo a la estequiometría empleada en cada prueba, siendo los siguientes rangos operacionales y estequiométricos empleados:

- Temperatura: 1210 – 1240°C
- Tiempo: 40 – 90 min
- % Na_2CO_3 (exceso sobre el estequiométrico 0 y 500%)
- % C (exceso sobre el estequiométrico 0 y 500%)
- % SiO_2 (exceso sobre el estequiométrico 0 y 10%)

La reducción de metal blanco con coque y carbonato de calcio como desulfurizador permitió obtener cobre metálico tanto disperso en una matriz de eje parcialmente reducido y escoria o como una fase coalescida claramente diferenciable, con una completa separación de las zonas Eje- Na_2S . la ley de

cobre alcanzada fue de 86,9% y las impurezas presentes en la matriz del cobre son Fe y S, por lo que se pudo determinar en los análisis químicos. Se comprobó que la mayor parte del azufre queda en la escoria como Na_2S .

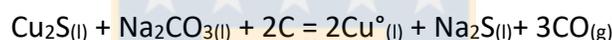


Abstract

The objective of this work is to carry out an exploratory study on the technical feasibility of obtaining metallic copper from molten bath using carbon as a reducer and sodium carbonate as a sulfur trap.

The obtaining of copper by means of this method, has been studied for different sulfur concentrates, in which they used coke as a reducer and calcium oxide as a desulphurizer, in which reductions close to 100% were obtained using a lower amount of energy compared to the conventional pyrometallurgical processes, concluding that the CaO fulfills an appropriate function as a desulphurizer.

By using sodium carbonate, it is possible to form Na₂S, which can be recovered for commercialization. The reaction that describes this process is:



To study the effect of sodium carbonate, a methodology similar to the studies carried out with calcium oxide was followed. Exploratory tests were carried out in a muffle furnace to determine the working temperatures of the final 16 tests, of which the six best ones were repeated, which were subjected to chemical analysis, atomic, gravimetric and metallographic absorption to observe the phases formed and its distribution. The masses of the six final tests varied between 3 and 4 grams of mixture according to the stoichiometry used in each test, with the following operational and stoichiometric ranges being used:

- Temperature: 1210 - 1240°C
- Time: 40 – 90 min
- % Na₂CO₃ (excess over stoichiometric 0 – 500%)
- % C (excess over stoichiometric 0 – 500%)
- % SiO₂ (excess over stoichiometric 0 – 10%)

The reduction of white metal with coke and calcium carbonate as a desulphurizer made it possible to obtain metallic copper both dispersed in a matrix of partially reduced axis and slag or as a clearly differentiated coalesced phase, with a complete separation of the Matte-Na₂S zones. The copper grade reached was 86.9% and the impurities present in the copper matrix are Fe and S, so it could

be determined in the chemical analyzes. It was found that most of the sulfur remains in the slag as Na_2S .



Índice general

Capítulo 1	Introducción	1
Capítulo 2	Aspectos termodinámicos y cinéticos	3
2.1	Antecedentes bibliográficos	3
2.2	Mecanismo de reacción	4
2.3	Reacción de Boudouard	5
2.4	Cinética de reducción	6
2.5	Fundamentos termodinámicos	7
2.5.1	Energía libre de Gibbs	7
2.5.2	Entalpía	8
2.5.3	Actividad	8
2.5.4	Diagramas de fases	8
2.6	Análisis Termodinámico	9
2.6.1	Carbonato como reactivo para captar azufre	12
2.6.2	Sistema FeS-Na ₂ O	13
2.6.3	Sistemas FeS-C-Na ₂ O	14
2.6.4	La actividad del FeS en el metal blanco	15
2.6.5	Tendencia de la estabilidad termodinámica en función de la temperatura	16
2.6.6	Escoria	17
2.6.7	Cobre disuelto en la escoria	19
2.6.8	Equilibrio entre cobre líquido y escoria de soda	20
Capítulo 3	Metodología experimental	21

3.1 Materiales.....	21
3.2 Montaje experimental.....	22
3.3 Diseño experimental.....	23
3.4 Procedimiento experimental.....	25
Capítulo 4 Resultados y discusión.....	27
4.1 Pruebas exploratorias.....	27
4.2 Pruebas finales bajo lupa estereográfica.....	29
4.2.1 Material sulfurado presente en la escoria de las pruebas 11', 14' y 15'.....	30
4.2.2 Prueba 11'.....	31
4.2.3 Prueba 16'.....	32
4.2.4 Coalescencia del cobre.....	33
4.3 Metalografías.....	35
4.3.1 Metalografía de escorias.....	35
4.3.2 Prueba 10'.....	35
4.3.3 Prueba 11'.....	36
4.3.4 Prueba 16'.....	37
4.3.5 Metalografía prueba 12'.....	38
4.4 Balance de masa de la prueba 12'.....	44
Capítulo 5 Conclusión.....	46
Bibliografía.....	48
Anexo A Sulfuro de sodio.....	50

Índice de figuras

Figura 1	Relación entre la formación de CO gaseoso y la temperatura.....	5
Figura 2	Relación entre el tiempo y la fracción reaccionada de la calcopirita.....	6
Figura 3	Efecto de la temperatura en la reducción de calcosina con carbón en presencia de CaO.....	7
Figura 4	Diagrama de fases para el sistema Cu-S.....	9
Figura 5	Diagrama de fases para el sistema binario Cu-S.....	13
Figura 6	Actividades del FeS y el Cu ₂ S a 1300°C.....	15
Figura 7	Tendencia de estabilidad termodinámica para las reacciones principales.....	16
Figura 8	Diagrama ternario del sistema FeO-Fe ₂ O ₃ -SiO ₂	18
Figura 9	Cu disuelto en escoria fayalítica a 1300°C.....	19
Figura 10	Controlador de temperatura Lindberg.....	22
Figura 11	Horno horizontal Lindberg con tubo de reacción de acero inoxidable.....	22
Figura 12	Prueba exploratoria E6.....	28
Figura 13	Crisol con material soluble en los bordes.....	30
Figura 14	Escoria sulfurada, a): escoria higroscópica; b): cristales de Na ₂ S.....	31
Figura 15	Escoria en prueba 14'.....	32
Figura 16	Escoria en prueba 15'.....	32
Figura 17	Cristales de escoria silicatada de la prueba 16'.....	33
Figura 18	Cobre coalescido en la prueba 10'.....	33
Figura 19	Cobre coalescido en la prueba 11'.....	33
Figura 20	Cobre coalescido en la prueba 14'.....	34

Figura 21 Cobre coalescido en la prueba 15'	34
Figura 22 Metalografía de escoria, de la prueba 10'	35
Figura 23 Metalografía de la escoria, de la prueba 11'	36
Figura 24 Metalografía de escoria de la prueba 16' a 20X.....	37
Figura 25 Metalografía de escoria de la prueba 16' a 10X.....	38
Figura 26 Metalografía de escoria de la prueba 12' a 5X.....	39
Figura 27 Metalografía de la matriz de cobre de la prueba 12' con impurezas.....	40
Figura 28 Metalografía de la formación de dendritas en la matriz de cobre prueba 12'	40
Figura 29 Separación del cobre metálico con la escoria a 20X.....	41



Índice de tablas

Tabla 1	Datos termodinámicos de la reacción global (10).....	10
Tabla 2	Datos termodinámicos de la reacción (11).....	11
Tabla 3	Datos termodinámicos de la reacción (12).....	11
Tabla 4	Valores termodinámicos de la reacción (15).....	14
Tabla 5	Valores termodinámicos de la reacción global (16).....	15
Tabla 6	Composición típica de escoria de fundición.....	17
Tabla 7	Análisis químico del metal blanco.....	21
Tabla 8	Detalle de condiciones de pruebas experimentales.....	24
Tabla 9	Detalles de las pruebas exploratorias.....	27
Tabla 10	Detalles de las pruebas finales.....	29
Tabla 11	Resultados de análisis para las escorias de las pruebas 12', 15' y 16'.....	41
Tabla 12	Resultados análisis químico calidad de cobre.....	42
Tabla 13	Cantidad de azufre soluble de las pruebas finales.....	43
Tabla 14	Análisis químico del cobre reducido.....	44
Tabla 15	Análisis químico de la escoria.....	44
Tabla 16	Balance de masa para prueba 12'.....	45

Nomenclatura

$\mu\text{g}/\text{Nm}^3$: Microgramo por metro cúbico normal

R: Constante universal de los gases

k: Constante de equilibrio

T: Temperatura en °K

ΔG : Cambio de energía libre

ΔG° : Cambio de energía estándar

α : Actividad

x: Fracción molar

ΔH° : Cambio de entalpia estándar



Capítulo 1: Introducción

Actualmente en Chile existen siete fundiciones de cobre, cinco son estatales y dos privadas. Cuatro pertenecen a Codelco, que son Chuquibambilla, Potrerillos, Ventanas y Caletónes, una a Enami, la planta Hernán Videla Lira y las dos privadas que son el Complejo metalúrgico Altonorte de Glecore y Chagres, propiedad de Anglo American^[1].

De acuerdo al D.S N° 28/2013 del Ministerio de Secretaría General de la Presidencia de la República, establece el nivel para dióxido de azufre en el aire como norma de calidad primaria, la que establece los siguientes puntos para las emisiones de dióxido de azufre (SO₂)^[2]:

- **Artículo 3.-** La norma primaria de calidad de aire para dióxido de azufre como concentración anual será de 31 ppbv (80 [µg/Nm³]).
- **Artículo 4.-** La norma primaria de calidad de aire para dióxido de azufre como concentración de 24 horas será de 96 ppbv (250 [µg/Nm³]).

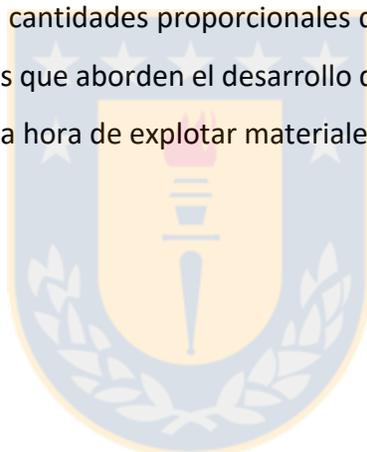
La industria minera en general, ha comenzado a estar bajo constante presión para disminuir el impacto ambiental que generan los procesos productivos. La nueva normativa, promulgada el 2013 por el Diario Oficial, entró en vigencia el año 2016 para las industrias que cuentan con plantas de ácido de doble contacto y este año comienza a aplicarse a aquellas plantas que no contaban con esta tecnología^[3]. La nueva normativa establece que las fundiciones deben reducir sus emisiones de dióxido de azufre, arsénico y material particulado, estableciendo un escenario de captura y fijación que alcance por lo menos el 95%.

Los métodos pirometalúrgicos convencionales para tratar menas de cobre sulfuradas, incluyen una etapa de fusión encargada de formar una fase de sulfuros líquida y una fase de escoria oxidada, seguida de una o más etapas de oxidación^[4]. Durante las operaciones de oxidación es cuando se produce el SO₂ gaseoso, siendo parte del principal problema de contaminación de los hornos que utilizan estas tecnologías. Parte importante de los gases producidos, escapan hacia a la atmósfera por fugas o las chimeneas de los hornos y abatirlos resulta poco rentable, esto principalmente debido al alto costo de inversión y operación que conllevan las plantas de ácidos.

Se han realizado varios estudios para obtener metales desde concentrados sulfurados, con la finalidad de mitigar las emisiones de SO_2 en el marco de desarrollar tecnologías y procesos de producciones más limpias, captando el azufre en la escoria^[5]. Particularmente los estudios se han enfocado en la utilización de carbonato de calcio o cal, para lograr captar el azufre en la forma de sulfuro de calcio (CaS) y carbón para la reducción de los metales como el cobre, cinc y antimonio, como proceso de reducción directa en presencia de un desulfurizador.

El objetivo de la investigación, es estudiar y determinar la factibilidad técnica de obtener cobre blíster desde metal blanco, por medio de la utilización de carbonato de sodio (Na_2CO_3) como desulfurizador y coque como reductor en estado fundido.

Se realizarán 16 pruebas en un horno de crisol vertical, con la finalidad de estudiar el efecto de la temperatura, tiempo y diferentes cantidades proporcionales de carbonato y coque, resultados que encaminen futuras investigaciones que aborden el desarrollo de procesos más sustentables, al igual de eficientes y menores costos a la hora de explotar materiales de interés.



Capítulo 2: Aspectos termodinámicos y cinéticos

2.1 Antecedentes bibliográficos

De los distintos tipos de investigaciones con la finalidad de mejorar los procesos productivos de metales de interés en el marco de las tecnologías limpias, las de captar azufre evitando la formación de SO_2 , presentan una alternativa simple y atractiva. Para obtener un metal se utilizan reactivos encargados de formar productos sulfurados sólidos los que a su vez pueden tener interés económico y fáciles de tratar sin la necesidad de pasar por etapas más complejas de obtención y más costosas por el tratamiento de subproductos gaseosos y la alta utilización de energía que utilizan los procesos pirometalúrgicos convencionales.

Rafael Padilla^[6], estudiando el efecto de las variables de temperatura, tiempo y concentraciones de CaO y C en su investigación sobre la reducción directa de cobre, demostró que estas reacciones ocurren principalmente por intermediarios gaseoso en reacciones del tipo sólido/gas, en que el CO gaseoso es el principal reductor. También determinó que la temperatura es la que tiene el mayor efecto sobre el desarrollo de las reacciones, calculó una energía de activación de 314 (kJ/mol) y obtuvo conversiones del 95% en un tiempo menor a los 20 minutos con temperaturas de sobre los 1000°C .

Estudios realizados en Bolivia sobre la reducción directa de concentrados de zinc, por Karina Campos, Carlos Velasco y Luis Siles en la Universidad Técnica de Oruro, lograron obtener el Zn en estado gaseoso, esto permite la separación de los residuos de hierro con los elementos volátiles^[7]. Por las características del producto concluyeron que la presión de CO debe ser mayor a la de equilibrio por lo cual es mejor usar CaCO_3 en vez de CaO ya que la descomposición del carbonato aporta CO_2 gaseoso, que por medio de la reacción de Boudouard se genera CO como gas reductor.

Autores como son Hua-Ching Hsu, Chun-I Lin y Hsi-Kuei Chen, también plantean que estos métodos de reducción directa se desarrollan por medio de reacciones del tipo sólido/gas y que pueden ocurrir las formaciones de otros sulfuros como el COS gaseoso, debido a la interacción del monóxido de carbono y el azufre gaseoso descrita en la ecuación (1) ^[8].



Estudios para obtener plomo líquido a través de la fundición de concentrados de galena, utilizando carbón como reductor y cal para captar el azufre como sulfuro de calcio en estado sólido^[9], determinaron que a alta temperatura la formación del SO₂ es casi nula, siendo los gases CO/CO₂ predominantes en el sistema y al igual que también es posible mantener el azufre en la escoria de forma sólido como CaS.

2.2 Mecanismo de reacción

Las investigaciones anteriores sobre el tema de reducción directa de diversos metales sulfurados para captar el azufre, sugieren que la reducción ocurre en dos etapas independiente de la complejidad de las reacciones sólido-sólido o sólido-gas, en base a evidencias experimentales^[10]. En la primera etapa ocurre la oxidación del metal sulfurado y la captura del azufre por medio del intercambio atómico que se da en el azufre y el oxígeno. Posteriormente, en la segunda etapa, se obtiene el metal por medio de la reducción con el carbono.

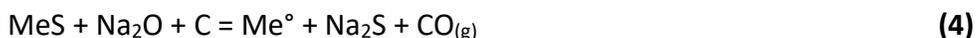
- 1° etapa: Intercambio entre azufre y oxígeno.



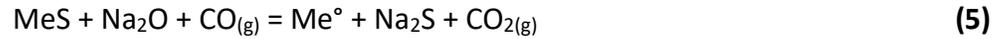
- 2° etapa: Reducción del metal oxidado con carbono.



La suma de las reacciones (2) y (3) da como resultado la ecuación (4), reacción global a alta temperatura para las reducciones directas con carbono en presencia de un desulfurizador.



Para reducciones a baja temperatura predomina la reacción mostrada por la ecuación (5). A bajas temperaturas la reacción se desarrolla por medio de reacciones sólido-gas, con el CO gaseoso como reductor.



2.3 Reacción de Boudouard

Como en cualquier proceso de reducción la reacción de Boudouard, desempeña un papel importante, ya que es la responsable de la gasificación del coque para formar los gases reductores CO y CO₂, reacción que se logra a temperaturas de alrededor de los 600°C. La ecuación (6) muestra la reacción responsable de gasificar el C sólido.



Se puede ver en la Figura 1 como se va favoreciendo la formación del CO gaseoso con el aumento de la temperatura alcanzando la conversión máxima a los 1000°C.

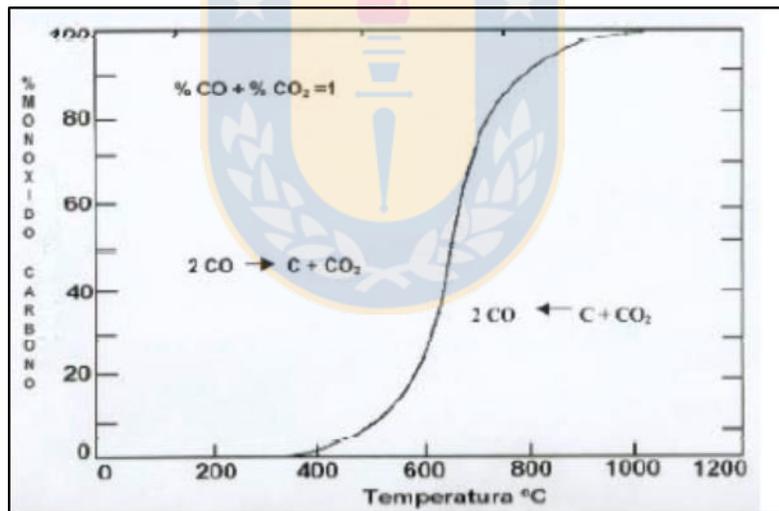


Figura 1. Relación entre la formación de CO gaseoso y la temperatura ^[11].

2.4 Cinética de reducción

Durante las reacciones de mezclas de MeS-CaO, bajo la suposición de que la reacción de reducción ocurre uniformemente dentro de la mezcla, la velocidad global de reducción queda representado por un modelo simplificado controlado por reacción química^[6]. En base a resultados experimentales, la ecuación (7) de primer orden con respecto a la fracción convertida R y k como constante cinética, representa bien la reducción de sulfuros en presencia de desulfurizadores.

$$-\ln(1-R)=k(T)t \quad (7)$$

El modelo cinético de la Figura 2 muestra como la utilización de diferentes cantidades de carbón permiten obtener distintos grados de conversión aplicados a la reducción directa de calcopirita en presencia de cal. También se ve que sobre los 50 minutos la función converge a un grado de máxima conversión.

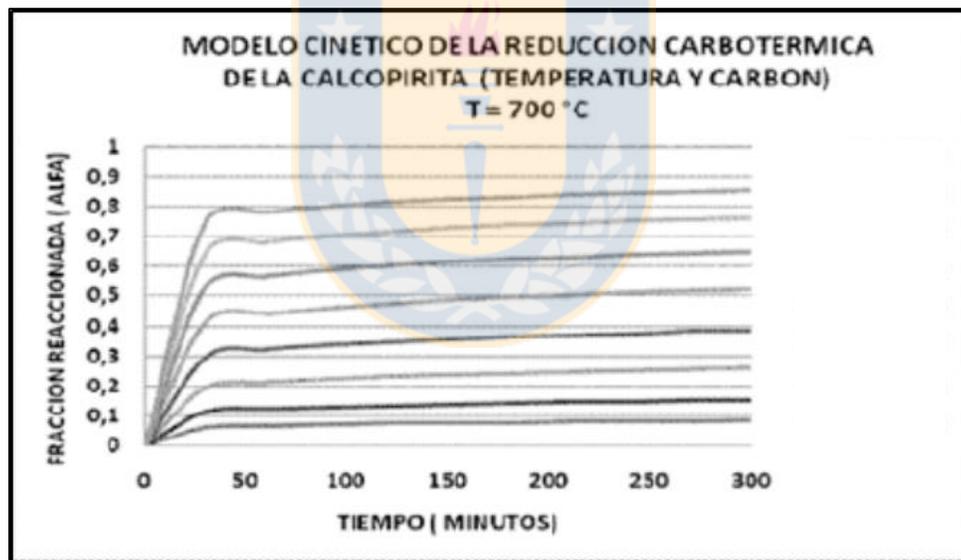


Figura 2. Relación entre el tiempo y la fracción reaccionada de la calcopirita^[6].

En la Figura N° 3 se muestra el efecto de la temperatura en la reducción de calcosina en mezcla según la razón molar $\text{Cu}_2\text{S}:\text{CaO}:\text{C}=1:2:1,6$. Se aprecia a 1050°C la reducción es rápida completándose en menos de 15 minutos.

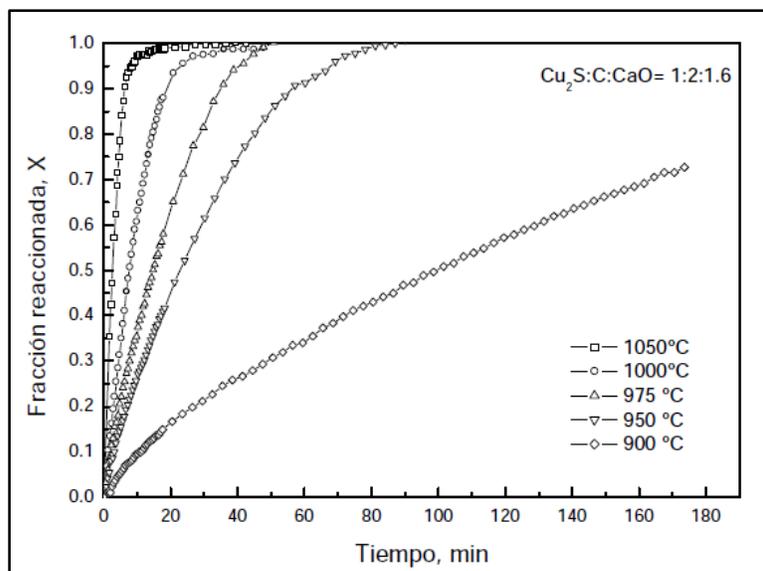


Figura 3. Efecto de la temperatura en la reducción de calcosina con carbón en presencia de CaO ^[6].

2.5 Fundamentos termodinámicos

Para determinar la factibilidad técnica de las reacciones estudiadas es necesario comprender ciertos parámetros termodinámicos como lo son la entalpía, la energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio, ya que de estos valores se puede determinar si es factible que produzcan los fenómenos químicos que se involucran en las reacciones estudiadas.

2.5.1 Energía libre de Gibbs: la energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico, una función de estado extensiva con unidades de energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química a presión y temperatura constantes. Se puede relacionar con la constante de equilibrio K según la ecuación (8):

$$\Delta G = -RT \ln(K) \quad (8)$$

Según el valor de ΔG se puede determinar el estado y desarrollo de los sistemas según las siguientes posibilidades:

- El sistema estará en equilibrio si: $\Delta G=0$
- La reacción se producirá de forma espontánea si: $\Delta G<0$
- La reacción no se producirá de forma espontánea si: $\Delta G>0$

2.5.2 Entalpía: La entalpía es una magnitud termodinámica, cuya variación expresa una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema, esto es, la cantidad de energía que un sistema intercambia con su entorno o la cantidad de energía que una reacción aporta o absorbe en el sistema.

- La reacción aportará energía si: $\Delta H<0$
- la reacción necesitará energía para completarse si: $\Delta H>0$

2.5.3 Actividad: El término actividad se emplea en termodinámica para expresar la concentración efectiva de una especie y corresponde a su fracción molar (n) por el coeficiente de actividad (x). Cuando el coeficiente de actividad para soluciones es mayor a uno para todas las especies la afinidad será débil y tenderán a formar diferentes fases inmiscibles. Si el coeficiente de actividad es menor a uno, las especies tienen una mayor afinidad y tienden a formar compuestos intermetálicos o soluciones homogéneas.

$$\alpha = xn \quad (9)$$

Para el equilibrio en los gases, la actividad de un componente gaseoso es el producto de los componentes de la presión parcial y del coeficiente de fugacidad.

2.5.5 Diagramas de fases: Son modelos que muestran las fases que deben existir en condiciones de equilibrio termodinámico. Se define como fase, a una porción del sistema que es homogéneo y físicamente diferenciable.

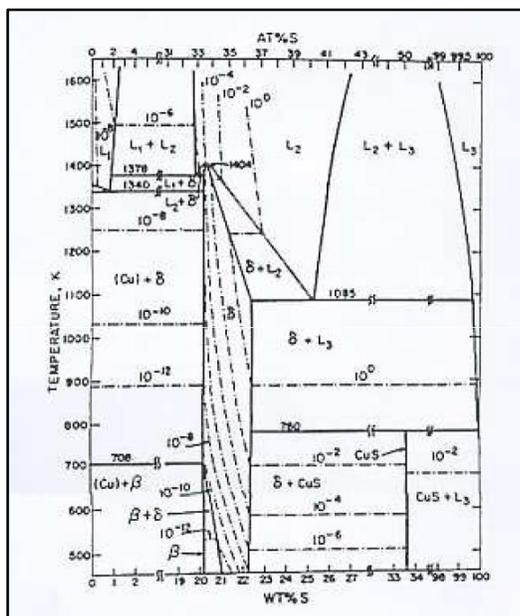
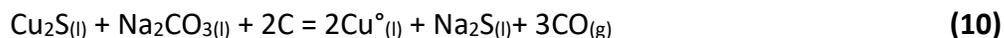


Figura 4. Diagrama de fases para el sistema Cu-S.

2.6 Análisis termodinámico

Para determinar la factibilidad técnica para obtener cobre blíster desde metal blanco, usando carbonato de sodio (Na_2CO_3) como captador de azufre en estado fundido, se considera que la reacción ocurre globalmente según la ecuación.



Utilizando la misma metodología que involucran los estudios de reducción en presencia de cal (CaO), se consideró que esta reacción igualmente se desarrolla en dos etapas. La primera, que permite captar el azufre en la escoria como sulfuro de sodio (Na_2S), por medio del intercambio atómico entre los átomos de azufre del Cu_2S , con los átomos de oxígeno del Na_2O . En el caso no ideal también puede haber intercambio del oxígeno con el azufre de otras especies. En la segunda etapa ocurre la reducción del cobre de la especie Cu_2O , con el carbono proveniente del coque para obtener el cobre metálico sin generar SO_2 gaseoso y gases como CO/CO_2 . Esta metodología para obtener cobre metálico, presenta alternativas más eficientes para mitigar problemas ambientales.

- 1° etapa: intercambio entre azufre y oxígeno.



- 2° etapa: Reducción del metal oxidado con carbono.



Los valores termodinámicos para la reacción (10) que se muestran en la Tabla n°1 indican que la reacción se realiza de forma espontánea y con buena tendencia para formar productos según como muestran los valores de constantes de equilibrio y ΔG° y también el aporte energético del sistema a la reacción.

Tabla 1: Datos termodinámicos de la reacción global (10)^[12]

Temperatura (°C)	ΔG° (kcal)	ΔH° (kcal)	k
1100	-25,83	115,47	12.882
1150	-30,97	114,54	57.544
1200	-36,06	113,57	223.872
1250	-41,13	112,62	794.328
1300	-46,16	111,635	2.570.395

Las siguientes Tablas (2) y (3), muestran los valores termodinámicos para las reacciones (11) y (12) que se desarrollan en cada una de las dos etapas. Se puede apreciar que cada una de las reacciones ocurren favorablemente según indican los valores de delta G, sobre todo en la etapa de la reducción del cobre en que la magnitud de los valores de energía de Gibbs aumentan rápidamente y en lo que respecta a la tendencia de formar productos, las constantes de equilibrio presentan buenos valores.

Tabla 2. Datos termodinámicos de la reacción (11)^[12]

Temperatura (°C)	ΔG° (kcal)	ΔH° (kcal)	k
1100	-1,37	-4,26	1,66
1150	-1,28	-4,27	1,58
1200	-1,17	-4,28	1,48
1250	-1,07	-4,28	1,41
1300	-0,96	-4,28	1,35

Para el caso de la primera la etapa, los valores de ΔG° aumentan con la temperatura a niveles muy cercanos en que la reacción deja de ser favorable, lo que pone serias limitaciones al momento de realizar las conversiones en un sistema fundido.

Tabla 3. Datos termodinámicos de la reacción (12)^[12]

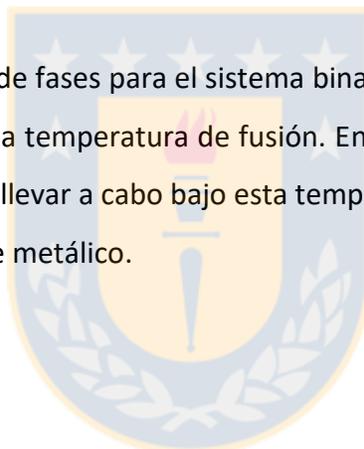
Temperatura (°C)	ΔG° (kcal)	ΔH° (kcal)	k
1100	-40,68	3,13	2.951.209
1150	-42,27	2,86	3.090.295
1200	-43,86	2,58	3.162.278
1250	-45,43	2,31	3.311.311
1300	-46,99	2,04	3.388.441

2.6.1 Carbonato como reactivo para captar azufre.

El Na_2O como reactivo para captar el azufre en la escoria se obtiene de la descomposición térmica del carbonato de sodio según la reacción que se muestra con la ecuación (13). La descomposición a su vez genera dióxido de carbono, que participa en la reducción del óxido de cobre como CO según el rango de temperatura y en la gasificación del coque el cual está estrechamente relacionada por medio de la reacción de Boudouard (ecuación (14)), esperando con esto un aumento en el rendimiento de la reducción del cobre.



La Figura 5 muestra el diagrama de fases para el sistema binario Cu-S. El Cu se puede encontrar en equilibrio junto con el Cu_2S bajo la temperatura de fusión. En lo que respecta para la captación de azufre del metal blanco se puede llevar a cabo bajo esta temperatura en un sistema de reacción del tipo sólido-gas, para formar cobre metálico.



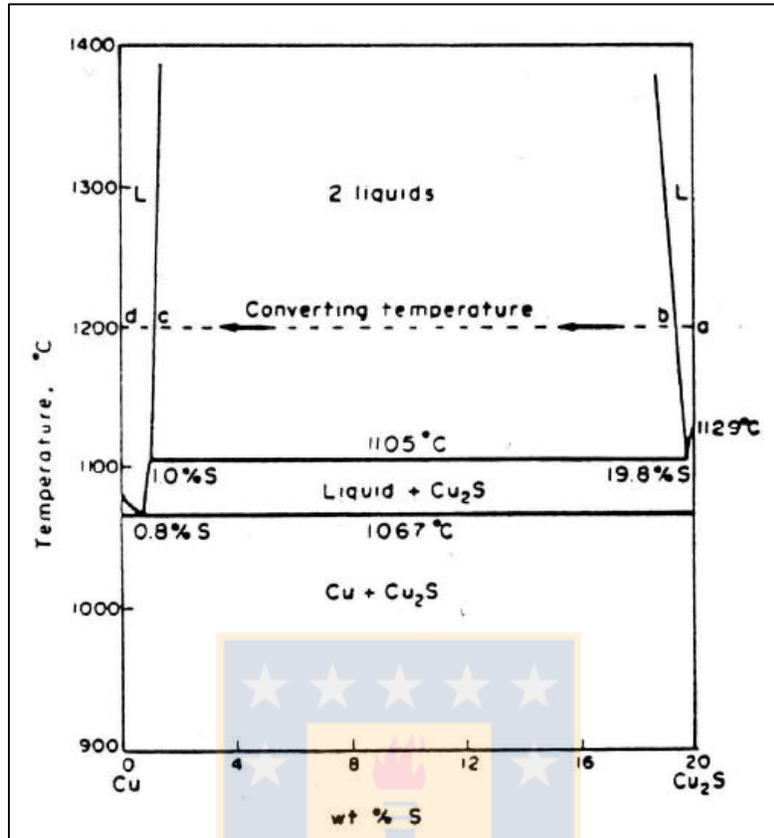


Figura 5. Diagrama de fases para el sistema binario Cu-S.

2.6.2 Sistema FeS-Na₂O

Los valores de energías de Gibbs y constantes de equilibrio, muestran que la reacción descrita por la ecuación (15), ocurre para que se dé el intercambio atómico entre el azufre y el oxígeno. Los valores de ΔG° se mantienen prácticamente constantes favoreciendo la formación del sulfuro de sodio para capturar el S en la escoria.

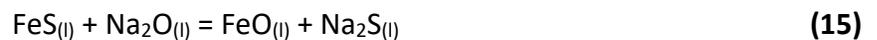


Tabla 4. valores termodinámicos de la reacción (15)^[12]

Temperatura (°C)	ΔG° (kcal)	ΔH° (kcal)	K
1100	-31,18	-41,85	91.201
1150	-30,79	-41,98	52.481
1200	-30,40	-42,10	32.359
1250	-30,00	-42,21	19.952
1300	-29,60	-42,31	12.882

2.6.3 Sistema FeS-C-Na₂O

En presencia de carbono también se puede dar la posibilidad de que ocurre la reducción de la wustita (FeO) produciéndose Fe líquido, disminuyendo la formación de fayalita y también se puede dar la posibilidad que el Fe y el Cu formen algún tipo de aleación. En el caso de no formar fayalita, la sílice reaccionará con el carbonato de sodio o con el óxido de sodio para formar escorias silicatadas de sodio. La ecuación (16) representa la reacción global que se puede dar en este sistema.



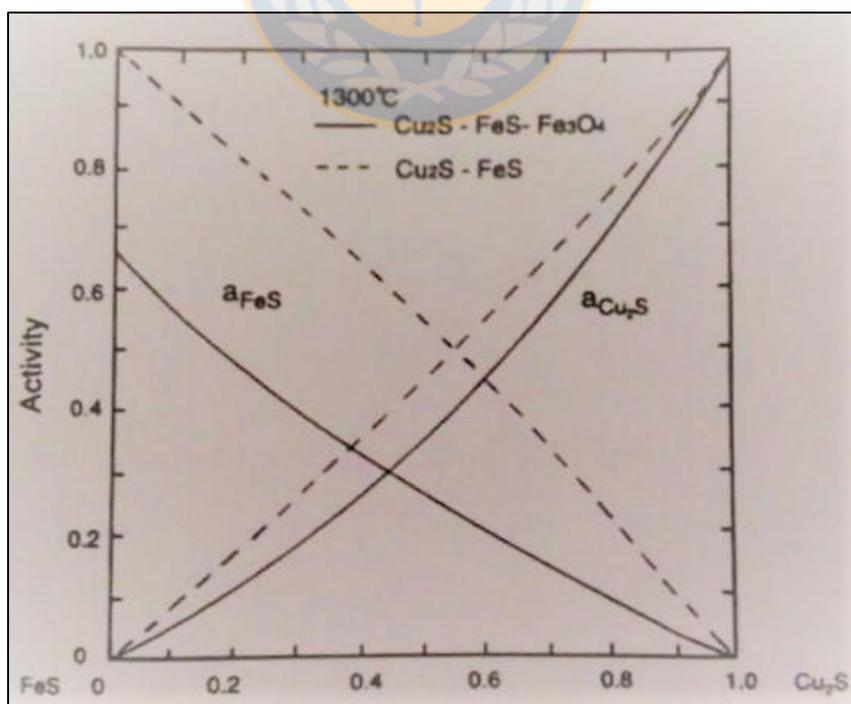
Los valores termodinámicos para la reacción global, muestran que esta opción puede ser mucho más probable, ya que los valores de ΔG° muestran una mejor tendencia a que el equilibrio se desplace hacia la derecha, ya que los valores aumentan con la temperatura y también sumado a que las constantes de equilibrio son más favorables en magnitud.

Tabla 5. Valores termodinámicos de la reacción global (16)^[12].

Temperatura (°C)	ΔG° (kcal)	ΔH° (kcal)	K
1100	-44,40	-2,93	11.749.376
1150	-45,90	-3,162	11.220.184
1200	-47,40	-3,38	10.715.193
1250	-48,90	-3,60	10.471.285
1300	-50,38	-3,80	10.000.000

2.6.4 La actividad del FeS en el metal blanco

Cuando se mezclan el FeS y Cu₂S puros y se mantienen en un estado de fase fundida el comportamiento para ambas especies es muy cercana al ideal. Sin embargo, ejes comerciales contienen impurezas como el oxígeno, el que se asocia con el hierro formando compuestos como la magnetita, provocando que la actividad del FeS sea mucho menor que cuando el sistema binario es puro, no obstante, para el Cu₂S el que permanece cercana a la ideal.

**Figura 6.** Actividades del FeS y el Cu₂S a 1300°C^[13]

2.6.5 Tendencia de la estabilidad termodinámica en función de la temperatura

La Figura 7 muestra las tendencias en las reacciones principales involucradas. Una de las tendencias se refleja con el aumento de los valores de las ΔG° en las reacciones responsables de captar el azufre de la calcosina y la pirrotita, siendo estas cada vez menos espontáneas. Para la reacción (6) esta tendencia no es influyente ya que la pendiente no es tan pronunciada, manteniendo aun la reacción en buenos valores de ΔG° . no obstante, para la reacción (2) que, según su tendencia, esta podría dejar de realizarse de forma favorable en el sentido hacia la formación de producto, lo que toma relevancia siendo esta ecuación la responsable de retener el azufre del Cu_2S la que luego da paso a la reducción del cobre. En vista de lo planteado, no sería recomendable mantener temperaturas muy por encima de la que el sistema se encuentre en estado fundido.

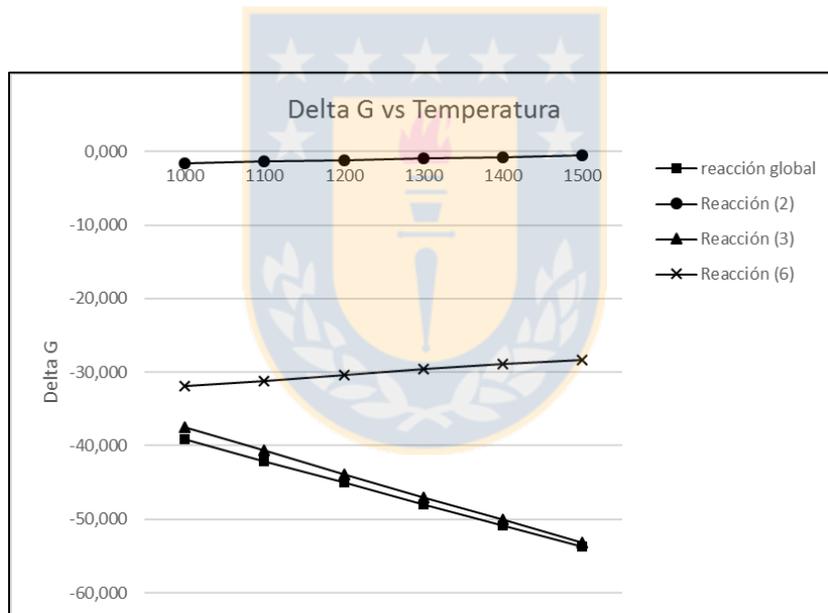


Figura 7. Tendencia de estabilidad termodinámica para las reacciones principales.

Del análisis de los valores termodinámicos para determinar la factibilidad técnica del estudio, se puede esperar que las reacciones involucradas en el proceso se desarrollan espontáneamente dentro del rango de temperatura en que el sistema funde. También se aprecia que gran parte del rendimiento de la obtención de cobre radica en la buena tendencia que tiene la reacción n° 3 que es la responsable de reducir el cobre.

2.6.6 Escoria^[14]

La adición de sílice permite obtener la separación de fases entre el eje y la escoria. El FeO y FeS son miscibles sobre un amplio rango de composición sin la coexistencia de SiO₂. Una composición típica de escoria de fundición se muestra en la Tabla 6.

Tabla 6. Composición típica de escoria de fundición^[14].

Especies	Porcentaje
Fe(como FeO y Fe ₂ O ₃)	Entre 30-40%
Sílice	Entre 35-40%
Alúmina	Hasta 10%
CaO	Hasta 10%

Las propiedades que se requieren de las escorias son:

- Inmiscibilidad con la fase mata.
- Baja solubilidad de Cu₂S.
- Buena fluidez para reducir el arrastre de mata.

La Figura 8 muestra el diagrama ternario para el sistema FeO-Fe₂O₃-SiO₂ se observa el intervalo de composición en donde las escorias de fundición son líquidas y en donde la zona de trabajo de estos procesos se sitúa en la región de la fayalita.

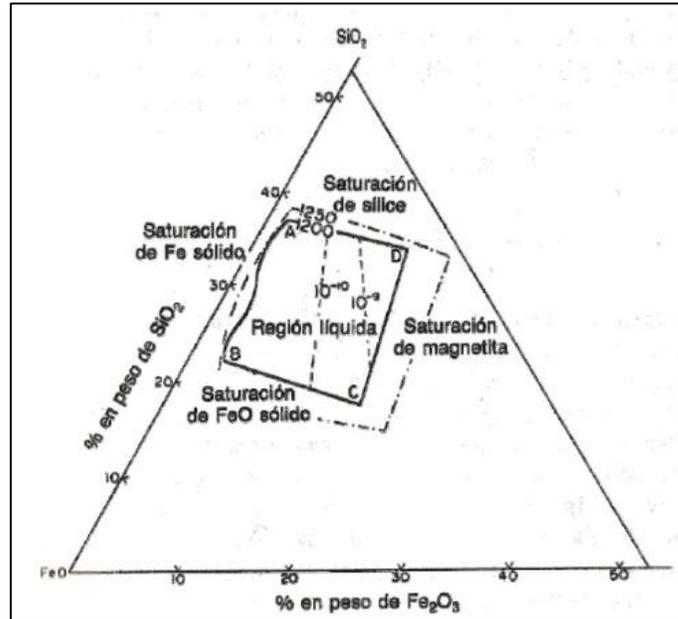


Figura 8. Diagrama ternario del sistema FeO-Fe₂O₃-SiO₂^[14].

la región ABCD señala el intervalo de composición dentro de cual las escorias se funden completamente a los 1250°C. En esta región se identifican cuatro zonas. Las zonas AB y BC corresponden a la saturación del Fe y FeO. La línea AD muestra la cantidad de sílice que se necesita para saturar la escoria. Este factor es importante porque las separaciones óptimas de mata/escoria se obtienen en condiciones cercanas a la saturación de la sílice. Se necesita de 35 a 40% de sílice para saturar el sistema FeO-Fe₂O₃-SiO₂ y de 40 a 42% cuando hay una apreciable cantidad de CaO. Otra característica importante es la línea de saturación de la magnetita sólida, la posición de esta línea indica que será una fase en equilibrio cuando la presión de oxígeno exceda en un 10⁻⁹ atm o 10⁻⁸ atm.

En la práctica, el FeS ejerce un potencial reductor fuerte sobre el sistema y la magnetita tiende a ser reducida por la siguiente reacción.



2.6.7 Cobre disuelto en la escoria^[13]

La cantidad de cobre que se disuelve en la escoria está fuertemente relacionada con la cantidad de sílice que se agrega al sistema y a la ley del eje. A medida que el contenido de SiO_2 aumenta, la cantidad de cobre que se disuelve en la escoria comienza a disminuir a cualquier ley de eje. Estudios determinaron que el óxido de cobre está en mayor cantidad que el sulfuro de cobre a medida que la ley del eje aumenta.

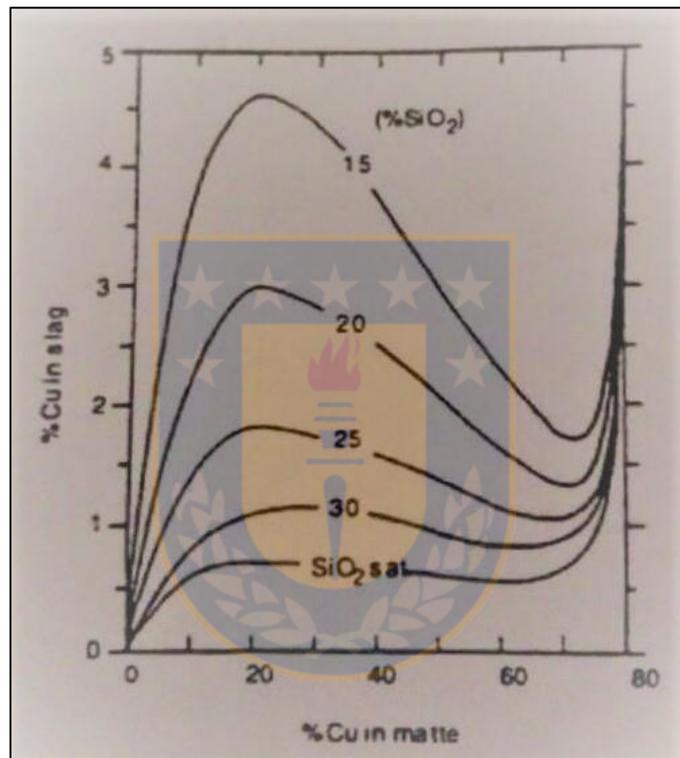


Figura 9. Cu disuelto en escoria fayalítica a 1300°C^[13].

La Figura 9 muestra que el contenido de cobre disuelto tiene un máximo cercano a 20% en ley de cobre a cualquier contenido de escoria. Queda reflejado en el diagrama que la cantidad de cobre en la escoria alcanza un mínimo bajo 1% con la saturación de SiO_2 .

Estudios realizados por R. Ruddle^[15] a temperaturas de 1300 y 1400°C dentro de una atmósfera reductora formada por una mezcla de gas CO-CO_2 , determinaron que el cobre fundido se encuentra en forma oxidada como Cu_2O y que la solubilidad del cobre está relacionada con el grado de oxidación de la escoria reflejada por su contenido de óxidos férricos. Para las escorias en equilibrio

con cobre, se determinó que la solubilidad del óxido de cobre alcanzó apenas valores del 1% en condiciones de saturación o reductoras y para escorias altamente oxidadas los valores fueron de 7 a 9%.

2.6.8 Equilibrio entre cobre líquido y escoria de soda^[16]

Investigaciones realizadas para el sistema $\text{Cu}_2\text{O-SiO}_2-(\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O})$, identificaron dos zonas de miscibilidad; una es entre el Na_2CO_3 y $\text{Cu}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ y la otra entre el silicato de sodio con el Cu_2O . La solubilidad del cobre en la escoria silicatada de sodio aumenta con el aumento de la soda, para el caso del carbonato se observó que la solubilidad es muy baja. La actividad del Cu_2O derivado del potencial de oxígeno, determinó que alcanza un valor mínimo para una relación de escoria de composición $\text{N}(\text{Na}_2\text{O})/\text{N}(\text{SiO}_2)=2$.



Capítulo 3: Metodología experimental

3.1 Materiales

Los materiales y sus características, utilizados en la investigación de obtención de cobre metálico, se describen a continuación:

- Metal blanco: el análisis químico realizado por la compañía CEM GEOATACAMA entregó la siguiente composición química.

Tabla 7. Análisis químico del metal blanco

Muestra	Cu	Fe	S
Metal blanco	71,16	6,24	15,69

- Carbonato de sodio: grado analítico con pureza de 99,99%
- Sílice: cuarzo natural con un 48,60% de Si.
- Crisoles de alúmina.
- Carbón (coque): no se contaba con un análisis de calidad para el coque, a si que se consideró que tiene un 90% de carbón.

3.2 Montaje experimental

Las pruebas se realizaron en un montaje que compuesto por dos equipos y un tubo de alúmina. La Figura (10) muestra el controlador de temperatura Lindberg y la Figura (11) muestra el horno tubular horizontal Lindberg.



Figura 10. Controlador de temperatura Lindberg.



Figura 11. Horno horizontal Lindberg con tubo de reacción de acero inoxidable.

3.3 Diseño experimental

Como en las experiencias hay varios factores de interés, se utilizó el diseño experimental factorial. En el experimento factorial, se analizaron todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores en cada réplica del experimento, para estudiar el efecto conjunto de estos sobre una respuesta. Un experimento 2^k proporciona el menor número de ensayos con los cuales se pueden estudiar k factores en un diseño factorial completo. Existen varios casos especiales del diseño factorial, pero el más importante de todos ocurre cuando se tienen k factores, cada uno de ellos a dos niveles (2^2 es la factorial más pequeña)^[20]. Debido a que sólo hay dos niveles para cada factor, asumimos que la respuesta es aproximadamente lineal en el rango de los niveles elegidos de los factores. El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta que produce un cambio en el nivel del factor.

Para la obtención de cobre blíster en medio fundido con captación de azufre como sulfuro de sodio no se han realizados estudios que sirvan como pauta para determinar las variables a manipular, ya sean de temperatura, tiempo y proporción de reactivos. Sin embargo, se han realizados investigaciones similares en que la única diferencia radica en el empleo de CaO en vez de Na_2CO_3 , estos estudios se han realizados en rangos de temperaturas de 900-1200°C y 1300-1500°C^[20] en que los resultados muestran la formación exitosa de cobre y la captación de azufre como compuestos estables dentro de la escoria. Basado en estos estudios se pudo realizar pruebas exploratorias en las cuales se determinaron proporciones de reactivos y rangos de temperaturas en que se pudo obtener y apreciar la coalecencia del cobre reducido y la formación de una escoria sulfurada.

A continuación, se identifican las variables que se consideraron en las pruebas, tanto preliminares como experimentales y sus respectivos rangos:

- Temperatura: 1210-1240°C
- Tiempo: 40-90 min.
- % Na_2CO_3 : exceso estequiométrico de 0-500%
- %C: exceso estequiométrico de 0-500%

Para el caso del factor sílice, no se consideró estudiar la influencia que tiene sobre la producción de cobre y solo se consideró agregar un 10% de exceso sobre la cantidad de hierro presente en el metal blanco.

Para el diseño factorial 2^k , se tienen un total de 4 factores que dan un total de 16 pruebas preliminares. Las características para cada prueba se detallan en Tabla 8.

Tabla 8. Detalle de condiciones de pruebas experimentales.

Prueba N°	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Exceso porcentual de Na₂O	Exceso porcentual de C	Exceso porcentual de sílice
1	40	1210	0	0	10
2	40	1210	0	500	10
3	40	1210	500	0	10
4	40	1210	500	500	10
5	90	1210	0	0	10
6	90	1210	0	500	10
7	90	1210	500	0	10
8	90	1210	500	500	10
9	40	1240	0	0	10
10	40	1240	0	500	10
11	40	1240	500	0	10
12	40	1240	500	500	10
13	90	1240	0	0	10
14	90	1240	0	500	10
15	90	1240	500	0	10
16	90	1240	500	500	10

Las respuestas esperadas producidas por los cambios de nivel de cada factor son:

- Porcentaje de reducción de cobre
- Distribución de fases
- Morfología del cobre formado
- Estructura física de la fase formada

Con la información entregada por el diseño experimental planteado es posible obtener una interpretación apropiada del proceso, lo que permitirá mayor confiabilidad al momento de determinar el rango de operación más eficiente para obtener cobre blíster.

3.4 Procedimiento experimental

Para la preparación de cada muestra se siguió el siguiente procedimiento que consistió en:

- Calcular las cantidades de material para cada crisol de forma proporcional según la estequiometría de las reacciones químicas, de esta manera se puede obtener cantidades de mezclas que no causaran rebalse en los crisoles.
- En un mortero de acero se chanca y muele el metal blanco y el coque, hasta reducir el tamaño de las partículas para que los reactivos reaccionen de forma más íntima.
- Pesar y registrar la masa de los crisoles para después calcular la masa final de producto.
- Se pesaron y registraron las cantidades de metal blanco, coque, carbonato de sodio y sílice antes de llenar los crisoles previamente rotulados.
- Mezclar de forma homogénea los reactivos en los crisoles y compactar.
- El controlador del horno Lindberg es ajustado a la temperatura de reacción a operar. Una vez alcanzado la temperatura deseada, entre 45 a 60 min, es necesario esperar hasta que la temperatura se haya homogeneizado al interior del tubo de reacción.
- Los crisoles cargados fueron puestos de a cuatro sobre una placa de cerámico para prevenir que el tubo de reacción sea alcanzado por material fundido en caso de que ocurra rebalse en alguna prueba. Los crisoles se dejan durante el tiempo correspondiente.

- Una vez enfriados los crisoles, se cortan longitudinalmente en dos mitades, una para análisis químico y la otra para análisis metalográfico. Para el análisis químico se separan la fase escoria de la fase de material semi-reaccionado.

Preparación para análisis por adsorción atómica (para Cu, Fe y S):

- Se tuvo que hacer una viruta del cobre metálico formado, para dejarla durante dos días en digestión con ácido nítrico, al igual que el material no reaccionado en vasos de precipitados. Luego se dejaron los vasos de precipitados en una hot-plate hasta que no haya presencia de gas color rojo.
- Luego se añade 10 ml de ácido clorhídrico y se deja en la hot-plate hasta que se evapore toda la fase líquida agitando periódicamente.
- Se agregan 5 ml de ácido clorhídrico y 10 ml de agua destilada caliente a los vasos.
- Filtrar las soluciones en caliente utilizando filtro Whatman N°2. El material sólido se calcina.
- Las soluciones filtradas se aforan con agua destilada para análisis de adsorción atómica.

Análisis gravimétrico para SO_4^{2-} :

- Se lixivian los crisoles de forma agitada a 360 rpm en 150 ml de agua destilada a una temperatura de 60°C. De la solución obtenida se extraen 50 ml por muestra.
- Se toman 20 ml de muestra y se agregan 20 ml de agua destilada y 5 ml de amoníaco en un vaso precipitado. Los vasos de precipitados se dejan en la hot-plate hasta que hiervan.
- Filtrar en caliente utilizando filtro Whatman N°2 y lavar hasta los 300 ml. El precipitado en el filtro se desecha.
- Se agregan 3-4 gotas de colorante a los 300 ml de solución, para luego añadir ácido clorhídrico hasta que se vea un tinte rosado, después agregar 10 ml de exceso de ácido clorhídrico y dejar los vasos en la hot-plate.
- Se retiran los vasos para agregar 15 ml de cloruro de bario al 10% en agitación con una varilla de vidrio.
- Se dejan los vasos en la hot-plate hasta que hiervan, retirando los vasos y dejándolos reposar hasta que sedimente el sólido en suspensión.
- Filtrar las soluciones a través de un filtro Whatman N°2, para posteriormente calcinar los filtros.

Capítulo 4: Resultados y discusión

4.1 Pruebas exploratorias

Las pruebas preliminares que se realizaron para determinar las condiciones óptimas de trabajo, muestran que para las dos temperaturas de trabajo se logra obtener cobre.

En tanto para las cantidades de reactivos, se logró apreciar que para la que no cuenta con exceso de carbón y carbonato de sodio se logran formar pequeñas gotas de cobre metálico para las cuales no se logra una coalescencia de todas ellas y quedan dispersa en una matriz de metal blanco claramente diferente al resto de las demás pruebas. La no coalescencia del cobre puede deberse a que la cantidad de carbonato de sodio no fue suficiente como para que también actuara eficazmente como fundente.

La Tabla 9 detalla las condiciones de las pruebas exploratorias que se realizaron en un horno mufla con masas de muestras de alrededor de 50 gramos.

Tabla 9. Detalles de las pruebas exploratorias.

Prueba N°	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Metal blanco (g)	Exceso Na ₂ CO ₃ %	Exceso C %	%SiO ₂	Masa total (g)
E1	60	1300	24,83	0	0	10	50,01
E2	60	1300	25,84	0	500	10	50,01
E3	60	1300	22,52	0	500	10	49,86
E4	60	1300	22,52	0	500	10	50,02
E5	40	1240	14,08	500	0	10	49,07
E6	40	1240	14,92	500	500	10	53,00

En estas pruebas realizadas que contaban con un volumen de masa significativo por las cantidades de reactivos, pudieron formar tres fases claramente diferenciables, una fase de escoria sulfurada, una de material sin reaccionar formada principalmente por coque y la fase de cobre metálico que logró coalescer en el fondo del crisol.

En este caso el efecto de la temperatura no pudo ser caracterizado detalladamente y solo se pudo identificar que eran temperaturas adecuadas para que las reacciones que permiten la obtención de cobre se dieran de forma satisfactorias independientes del tiempo y las cantidades de reactivos, lo que permitió poder bajar el rango de temperatura y compensarlo con tiempos más altos de reacción para lograr resultados similares en un horno tubular Lindberg con crisoles de menor tamaño.



Figura 12. Prueba exploratoria E6.

La escoria que se forma en la superficie, se deduce que es una escoria sulfurada de sodio por sus características soluble e higroscópica y color rojizo. Lo que en primera instancia se logra determinar que la captación del azufre en la escoria se logra formando un compuesto como el Na_2S , según las características planteadas.

4.2 Pruebas finales bajo lupa estereográfica

Posteriormente de las 16 pruebas finales, se seleccionaron las 6 mejores que fueron repetidas bajo las mismas condiciones planteadas en el punto anterior

Las 6 pruebas que fueron repetidas se detallan en Tabla 10.

Tabla 10. Detalles de las pruebas finales.

Prueba N°	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Metal blanco (g)	Na₂CO₃ (g)	C (g)	SiO₂ (g)	Masa total (g)
10'	40	1240	1,88	1,11	0,56	0,05	3,60
11'	40	1240	1,05	2,49	0,08	0,03	3,65
12'	40	1240	1,14	2,55	0,32	0,03	4,04
14'	90	1240	2,00	1,18	0,60	0,06	3,84
15'	90	1240	0,99	2,36	0,08	0,03	3,46
16'	90	1240	0,85	1,89	0,24	0,02	3,00

En los crisoles de estas pruebas, al ser de menor tamaño, no se produjo la separación de fases como ocurrió en las pruebas exploratorias, si no que los compuestos sulfurados se depositaron alrededor del crisol y dispersos junto al material no reaccionado generando una sola escoria semi-homogénea.

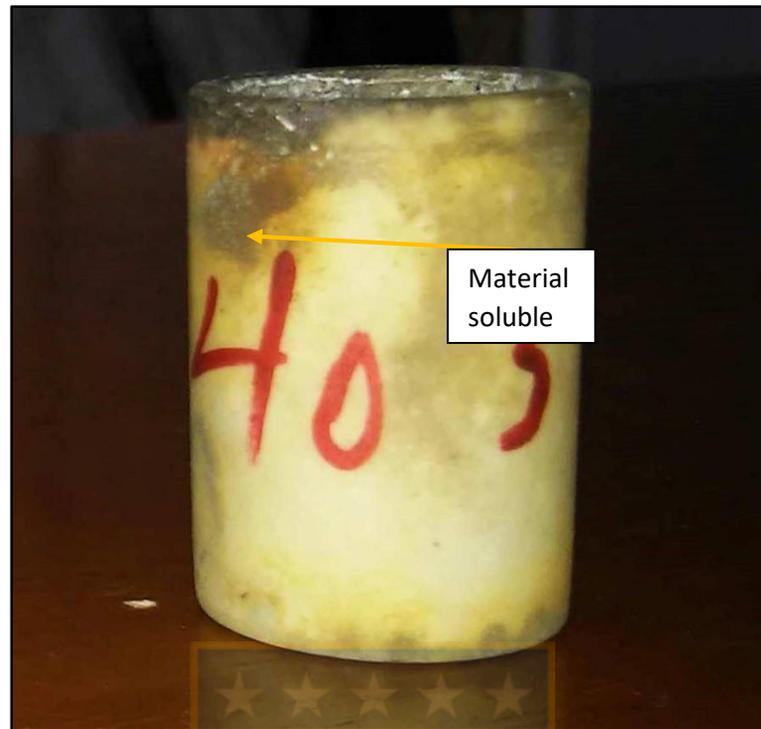


Figura 13. Crisol con material soluble en los bordes.

4.2.1 Material sulfurado presente en la escoria de las pruebas 11', 14' y 15'

Las pruebas vistas bajo la lupa estereográfica, se pudo ver que se logró captar azufre en la escoria como material sulfurado. El material sulfurado se depositó en la escoria, diseminado como pequeños cristales vidriosos soluble e higroscópicos que fácilmente reaccionan con la humedad del ambiente, indicios que efectivamente se está en presencia de un sulfuro de sodio tipo Na_2S , que en su mayoría se deposita en la parte superior de la escoria.

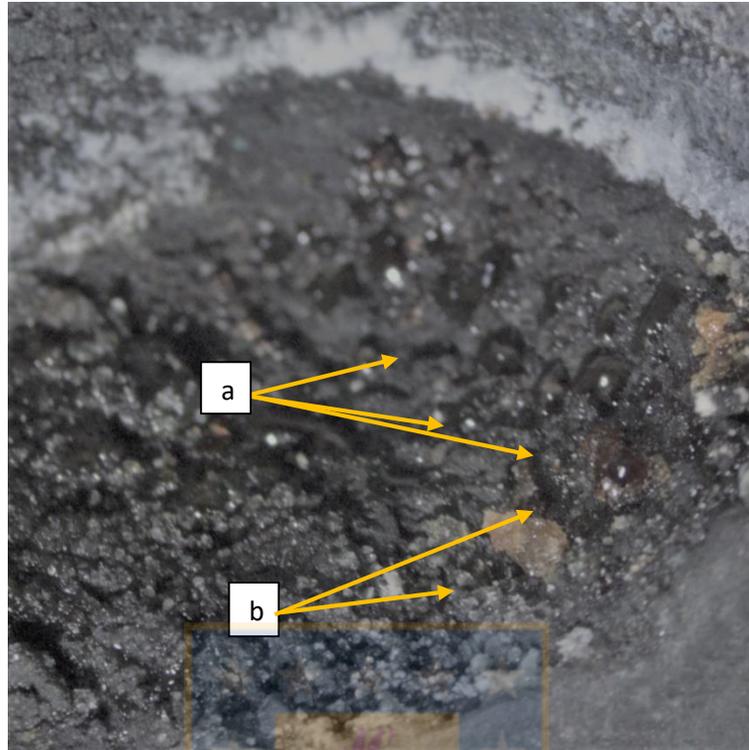


Figura 14. Escoria sulfurada, **a)**: escoria higroscópica; **b)**: cristales de Na_2S

4.2.2 Prueba 11'.

Para la prueba 11' su composición estequiométrica como $\text{Cu}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{C}$ es de 1:1:4, para la prueba 14' es 1:1:4 y para la prueba 15' es de 1:4:1. La formación del material sulfurado radica en la cantidad de carbonato de sodio que se utilizó como medio desulfurizador, lo que para efectos de cantidades tanto como el uso de una cantidad estequiométrica y un exceso del 500%, la formación del Na_2S se da en proporciones similares y calidad similar del sulfuro, ya que en las 3 pruebas analizadas bajo lupa estereográfica presentan características casi idénticas en solubilidad, coloración, características higroscópicas y tanto en la forma en cómo se depositaron en la escoria.

En las Figuras 15 y 16 se puede ver en detallado lo descrito anteriormente. Las imágenes fueron sometidas a un cambio de filtro para poder diferencia con mejor claridad el material sulfurado señalado en contraste al resto de la escoria



Figura 15. Escoria en prueba 14'.



Figura 16. Escoria en prueba 15'

4.2.3 Prueba 16'

La prueba 16' contaba con una composición estequiométrica de 1:4:4, en este caso particular el exceso de carbonato de sodio y coque no fue óptimo, ya que la escoria formada no presentaba cantidades apreciables de material sulfurado. Se observó que gran parte del carbonato quedó depositado como pequeñas agujas sobre material no reaccionado que en gran parte corresponde a coque.

El gran exceso de carbonato pudo producir que reaccionara con la sílice, produciendo preferentemente una escoria silicatada de sodio, lo que pudo evitar una óptima formación de sulfuros de sodio.



Figura 17. Cristales de escoria silicatada de la prueba 16'.

4.2.4 Coalescencia del cobre

La formación de cobre fue igual para todas las pruebas que fueron repetidas. La coalescencia de cobre se dio de buena forma, ya que en el fondo de los crisoles se depositó como un botón metálico perfectamente formado sin impurezas de material no reaccionado esparcido en la matriz metálica.

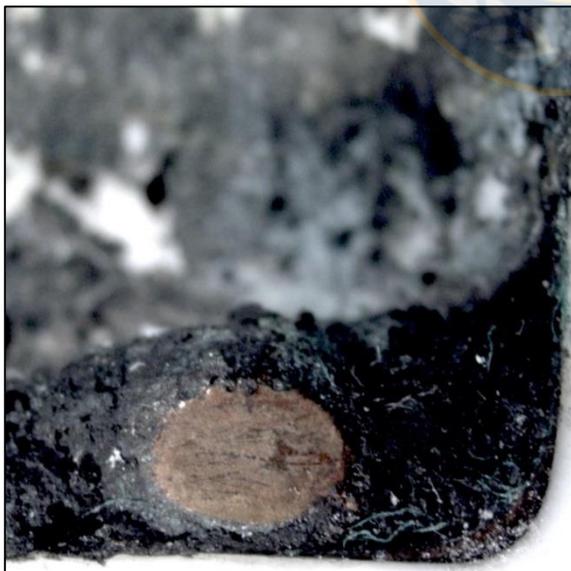


Figura 18. Cobre coalescido en la prueba 10'.



Figura 19. Cobre coalescido en la prueba 11'

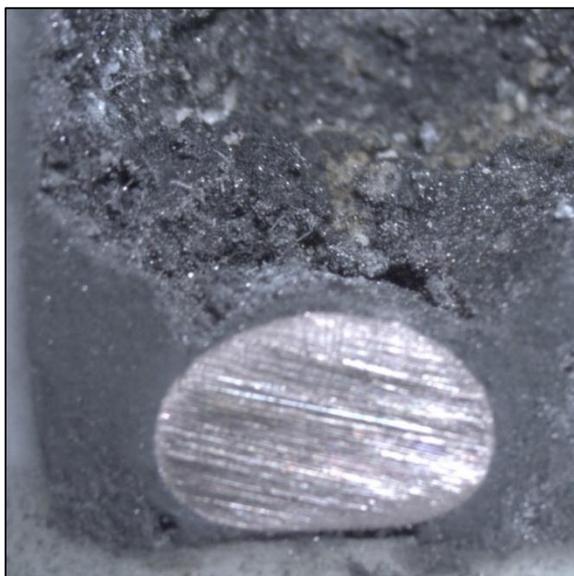


Figura 20. Cobre coalescido en la prueba 14'.



Figura 21. Cobre coalescido en la prueba 15'.

En las imágenes se puede ver como los botones de cobre metálico se forman sin que haya una aparente mezcla con la escoria ni con el material que no reaccionó.

Para efecto de llevar este método de obtención de cobre a una escala mayor, la separación de fases y el depósito del cobre se dan de muy buena forma ya que gran parte de la fase metálica coalesce sin que haya miscibilidad con las demás fases escoria y material no reaccionado.

4.3 Metalografías

4.3.1 Metalografía de escorias

Parte del metal blanco que no se redujo, quedó disperso como pequeñas partículas en la matriz de escoria, cuya composición aparente está compuesta por el metal blanco no reaccionado y en mayor cantidad por coque.

4.3.2 Prueba 10'

Esta prueba contaba con exceso de coque, en la imagen metalográfica se puede ver que la matriz es prácticamente de coque. El metal blanco que no reacciona, queda disperso en pequeñas partículas sin que haya una coalescencia de las mismas.

Por la falta de carbonato de sodio para completar la reacción, no se pudo identificar cobre reducido disperso en la matriz ni tampoco como metal blanco semi-reaccionado y solo queda disperso metal blanco por toda la escoria con una dispersión similar a como se puede ver en la Figura 22 muestra la metalografía de la escoria de la prueba 10'.

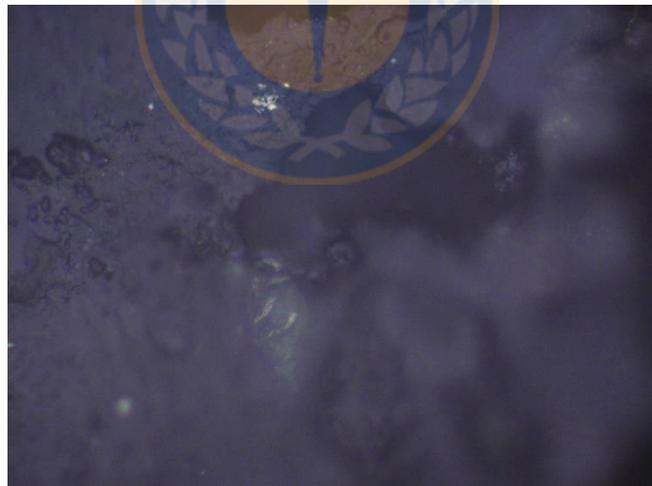


Figura 22. Metalografía de escoria, de la prueba 10'.

Todas las pruebas vistas bajo el microscopio presentan el mismo patrón en su estructura.

4.3.3 Prueba 11'

La prueba n° 11' contaba con exceso de carbonato de sodio y sin exceso de coque, solo en cantidad estequiométrica, en esta ocasión la matriz de escoria tiene una morfología diferente a la prueba n°10'. La forma difiere de la prueba anterior, en que la matriz es como una malla y no tan lisa, esto puede ser por la mayor cantidad de carbonato.

En la Figura 23 de la escoria se puede ver que hay pequeñas partículas de metal blanco no reaccionado. También se encontró que había algunas partículas que tuvieron una reacción incipiente, generando partículas como una mezcla de cobre y metal blanco que no alcanzó la reacción completa.

No hubo coalescencia de las partículas semi-reaccionadas ni tampoco de las no reaccionadas, en esta prueba, al igual que el resto, solo hubo coalescencia del cobre reducido.

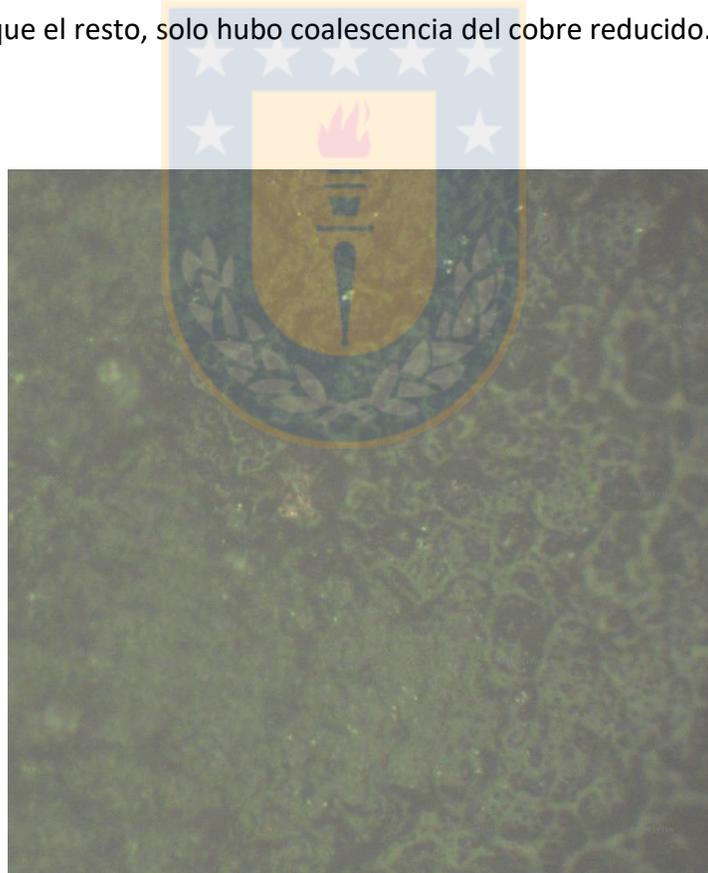


Figura 23. Metalografía de la escoria, de la prueba 11'.

4.3.4 Prueba 16'

La prueba n°16' se realizó bajo un exceso de carbonato de sodio y coque, en esta prueba también se encontré partículas de metal blanco con una reacción incipiente, pero de mayor tamaño que la prueba n°11' y algunas de menor tamaño.

Las partículas de metal blanco y material semi-reaccionado, al igual que en todas las pruebas, se encuentran dispersa por toda la matriz de escoria. En particular para esta prueba, la dispersión de las partículas más finas es mayor, las que quedan dispersar en forma casi homogénea, junto con algunas partículas un poco más grande.

El exceso de ambos reactivos, pudo provocar que las reacciones no se dieran en forma tan eficiente, ya que el exceso de coque puede producir una baja en la cinética de reacción y el exceso de carbonato de sodio pudo tender a reaccionar de forma preferente con la sílice. Sumadas estas condiciones provocó lo que se puede ver en las Figuras 24 y 25 muestran una cantidad significativa de material sulfurado no alcanzo a completar la reacción y que algunas partículas solo se hayan reducido parcialmente, produciendo un cobre de dudosa calidad. En gran parte, por el color rojizo, se presume que el cobre semi-reducido sea de una naturaleza de óxido.

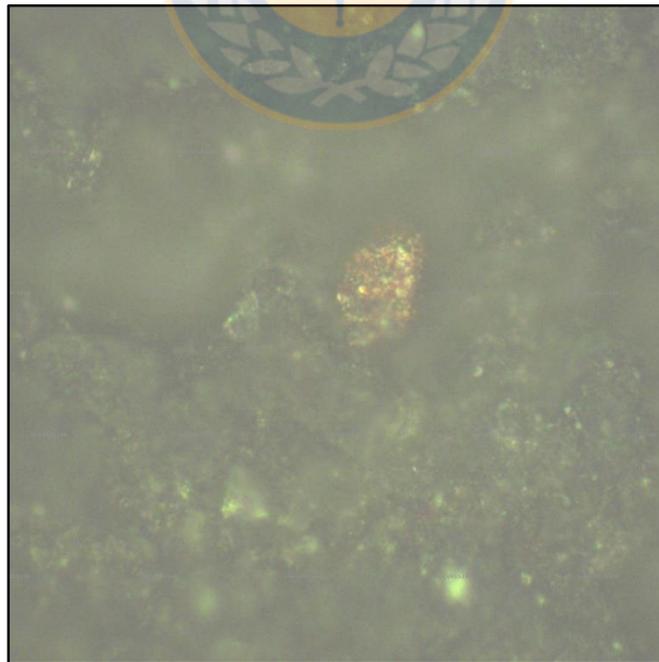


Figura 24. Metalografía de escoria de la prueba 16' a 20X.

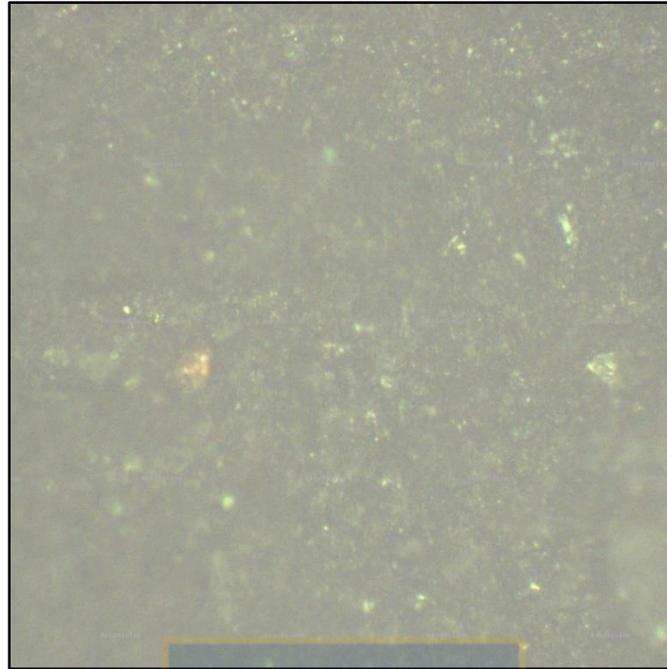


Figura 25. Metalografía de escoria de la prueba 16' a 10X.

4.3.5 Metalografía Prueba 12'

La prueba n° 12' se realizó con exceso de coque y bicarbonato de sodio. Al igual que en las pruebas anteriores, la escoria presenta las mismas características. Pequeñas partículas de metal blanco se encuentran diseminadas en la matriz. En la Figura 26 se logran ver con claridad las pequeñas partículas de metal blanco diseminadas en la matriz de escoria.

Para este caso la escoria es más frágil, en comparación a las pruebas con solo exceso de carbonato de sodio, esto se debe a la mayor cantidad de coque.

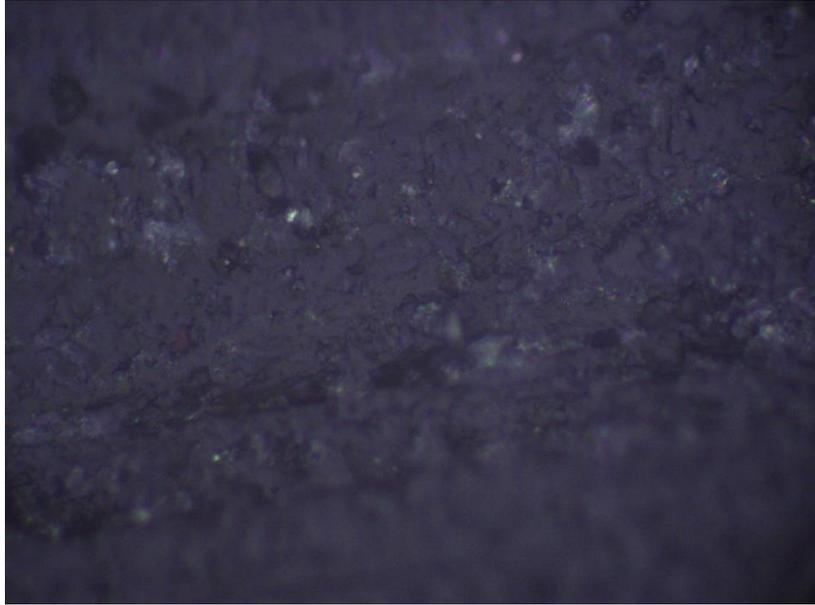


Figura 26. Metalografía de escoria de la prueba 12' a 5X.

Del cobre obtenido en la prueba 12', se pueden ver en la Figura 27 las impurezas como metal blanco no reaccionado, lo más probable que ese material que no reaccionó haya sido arrastrado por la coalescencia del cobre. La metalografía, también muestra varias zonas de un material gris más oscuro que puede ser óxido de cobre que no se redujo o algún compuesto de hierro ya que el análisis para determinar la pureza de cobre arroja un 1,07% de hierro.

Dentro de la matriz de cobre, en la metalografía de la Figura 28, se puede ver dendritas de cobre de menor calidad. También se ve que la matriz no presenta una un material de calidad homogénea, si no que presentan zonas de distinta calidad esparcido de manera amorfa salvo algunas zonas dendríticas.

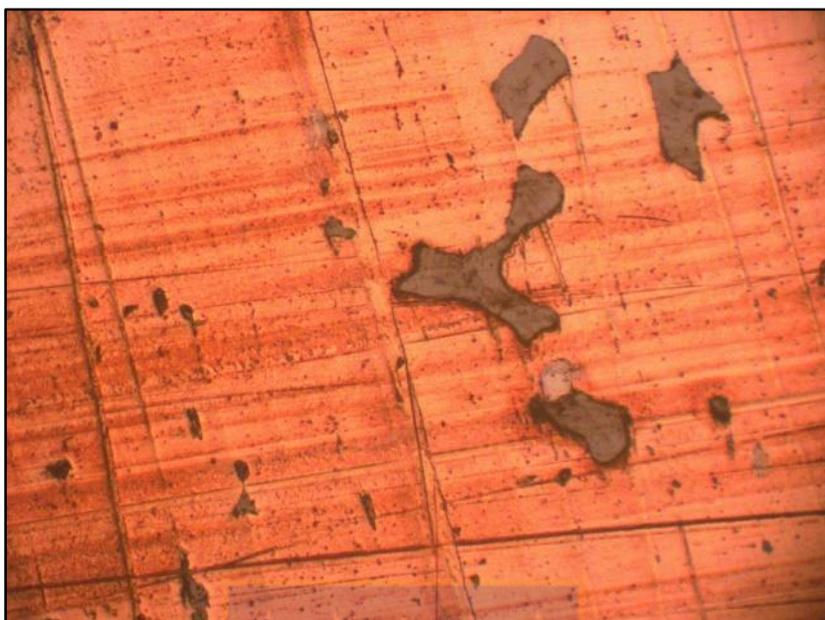


Figura 27. Metalografía de la matriz de cobre de la prueba 12' con impurezas.

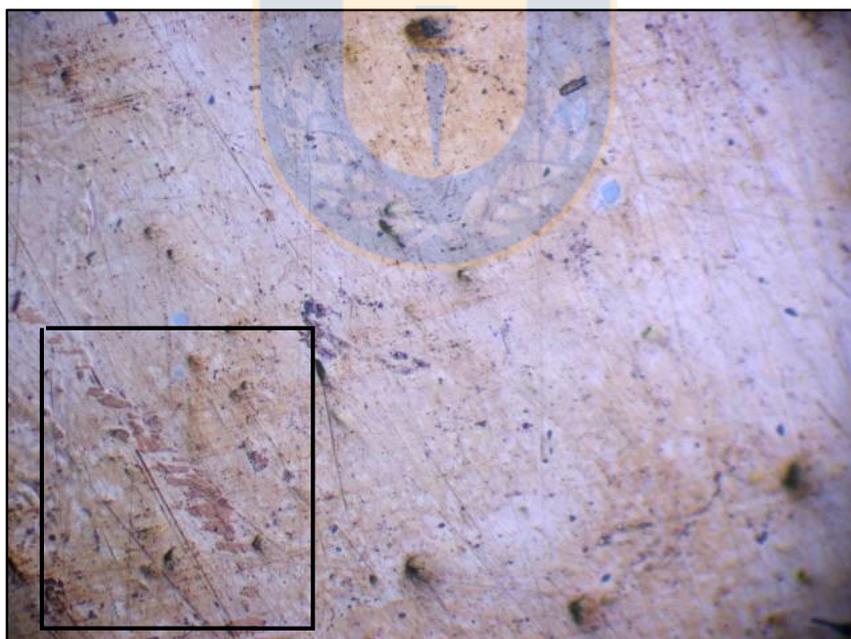


Figura 28. Metalografía de la formación de dendritas en la matriz de cobre prueba 12'.

En la Figura 29 de una de las metalografías de la prueba 12', se puede ver con claridad la separación que se da entre la fase metálica y la fase escoria. Se da una interfaz continua sin que se produzca algún tipo de mezcla entre la escoria, principalmente compuesta por carbón, con el cobre reducido, esto permite evitar que el coque utilizado para reducir el cobre contamine el metal obtenido y que solo en la interfaz ocurra solo un intercambio entre el metal de interés desde la escoria, también la mayor parte del metal blanco no entra a la fase cobre metálico sin antes reaccionar para luego finalmente haya coalescencia del cobre.

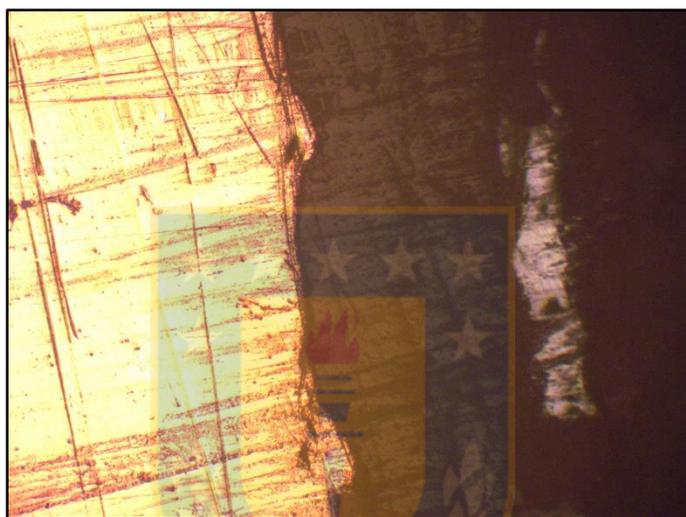


Figura 29. Separación del cobre metálico con la escoria a 20X.

Los análisis químicos que se realizaron a las pruebas, por adsorción atómica para las escorias y cobre metálico y gravimétrico para las soluciones, arrojaron los resultados que se muestran en las Tablas 11, 12 y 13.

Tabla 11. Resultados de análisis para las escorias de las pruebas 12', 15' y 16'.

Prueba	%Cu	%Fe	%S
12'	13,40	4,33	8,42
15'	21,20	4,50	11,00
16'	22,60	6,98	11,70

De las pruebas 15' y 16', se ve que las escorias tienen valores similares para el porcentaje de cobre y azufre, para el caso del hierro la cantidad porcentual es diferente, siendo menor el de la prueba 16'. La diferencia de hierro presente en la escoria, puede estar relacionado por la cantidad de coque utilizado en cada prueba, la prueba 15' no contaba con exceso de coque a diferencia de la prueba 16' que tenía un exceso del 500%. Para este caso la variable tiempo no puede definir alguna observación concreta, ya que ambas pruebas se realizaron en el mismo periodo de 90 minutos.

Para el caso del azufre, las tres pruebas contaban con un exceso de bicarbonato de sodio del 500% para captar azufre. La prueba 12' fue la que presentó menor porcentaje en comparación con las pruebas 15' y 16', para estas dos pruebas el porcentaje de azufre fue prácticamente idéntico. La captación de azufre se puede dar independiente de que también haya un exceso de coque, ya que la menor cantidad de azufre de la prueba 12' con respecto a la 15' y 16', se puede deber a la diferencia de tiempo (40 para la primera y 90 para las dos últimas), que permite mayor conversión a más tiempo de reacción.

La cantidad de cobre que queda en la escoria, están lejos de ser valores atractivos ya que están por muy encima de los valores habituales, alrededor del 10%, que se pueden obtener en los procesos convencionales. Cantidades menores de carbonato de sodio y coque, deberían mejorar estos resultados.

Tabla 12. Resultados análisis química calidad de cobre.

Prueba	%Cu	%Fe	%S
E5	86,9	1,07	0,08
E6	86,9	0,17	0,03

El análisis para la calidad del cobre obtenido se realizó mediante adsorción atómica, las pruebas contaban con un exceso del 500% de carbonato de sodio para ambas y un 500% de exceso de coque para la prueba E6, muestra que las cantidades porcentuales de hierro y azufre fueron bajas. También en la prueba E6 se refleja que el exceso de coque efectivamente ayuda a separar el hierro del cobre, siendo más bajo el contenido de hierro en el cobre de la prueba E6 en comparación a la prueba E5 que no contaba con exceso de coque.

Independiente de las combinaciones de excesos, se infiere que la ley de cobre alcanzada no será mayor del 90%, esto puede cambiar con diferentes combinaciones de excesos y cantidades de carbonato de sodio y coque, al igual que el tiempo y temperatura para mejorar la recuperación y calidad del cobre.

Tabla 13. Cantidad de azufre soluble de las pruebas finales.

Prueba	10'	11'	12'	14'	15'	16'
g/l	1,60	0,60	0,85	0,74	2,24	0,82

En la Tabla 13 se muestra las concentraciones de sulfuro soluble, las pruebas 10' y 15' generaron mucho más material soluble que el resto de las pruebas. La prueba 10' se realizó con exceso de coque de un 500% por un tiempo de 40 minutos y la prueba 15' se realizó con un exceso del 500% de bicarbonato de sodio y 90 minutos de reacción. Se obtuvo una mayor captación de azufre soluble cuando hay un reactivo en exceso.

Claramente la captación de azufre se ve favorecida cuando se utiliza una mayor cantidad de carbonato de sodio sobre el estequimétrico. El tiempo solo influye en lograr que se alcance un mayor o menor grado de conversión por parte de las especies sulfuradas.

4.4 Balance de masa de la prueba 12'

La prueba 12', cuenta con todos los valores necesarios para realizar un balance de masa. Para realizar el balance de masa se consideraron las siguientes suposiciones:

- El carbonato de sodio se descompone completamente según la reacción:

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2/\text{CO}_{(g)}$$
- Todo el hierro en el metal blanco se encuentra como FeS.
- El porcentaje de carbono en el coque se asumió de un 90%.
- El resto del azufre considerado en la especie FeO, forma Cu₂S y el cobre restante se encuentra como Cu₂O.
- El Cu₂O reacciona, distribuyéndose en el resto del fundido, ya sea en la escoria o como material no reaccionado del metal blanco.
- No hay pérdida de masa.

De los análisis químicos realizados, se obtuvieron los siguientes datos:

Cobre reducido:

Tabla 14. Análisis químico del cobre reducido.

% Cu	% Fe	% S
86,9	0,17	0,03

Escoria:

Tabla 15. Análisis químico de la escoria.

% Cu	% Fe	% S
13,4	4,33	8,42

Para el azufre soluble de la prueba 12', el análisis gravimétrico entrego un valor de 0,85 g/L.

A continuación, se detallan las masas y cantidades por elementos al inicio de la reacción y en los productos finales.

- Masa de mezcla: 4,04 g
- Masa de cobre obtenido: 0,356 g
- Masa de escoria: 3,684 g

Tabla 16. Balance de masa para prueba 12'.

Inicio		Escoria		Cobre obtenido	
Cu	0,812 g	Cu	0,494 g	Cu	0,309 g
S	0,179 g	S	0,164 g	S	$1,07 \cdot 10^{-4}$ g
Fe	0,071 g	Fe	0,059 g	Fe	$6,05 \cdot 10^{-4}$ g
C	0,288 g	C	---		
Cuarzo	0,03 g	Cuarzo	0,03 g		

Del balance de masa realizado, se estima que la recuperación de cobre para este proceso en condiciones similares a las de la prueba 12' será de alrededor del 38%.

No se pudo determinar la cantidad de carbón final en la escoria y en el metal obtenido. Y en la práctica tampoco se pudo medir la cantidad de azufre que se liberó como $\text{SO}_{2(g)}$.

Capítulo 5: Conclusión

La producción de cobre metálico a partir de metal blanco por medio del uso de carbón y carbonato de sodio como captador de azufre, es factible desde el punto de vista de la termodinámica y cinética. Por lo tanto, esta técnica de reducción tiene un potencial de uso para la producción de cobre a partir de sulfuros, mitigando la emisión de gases sulfurados como el SO_2 .

Los mejores resultados en cuanto a la separación de fases y la formación de escoria sulfurada se dieron en las pruebas exploratorias, ya que se realizaron en un horno mufla y en crisoles de mayor tamaño lo que permitió trabajar con una mayor cantidad de masa de reactivos, mejorando considerablemente la distribución de fases en comparación con las pruebas finales, las que se realizaron en crisoles de menor tamaño en un horno tubular. Para investigaciones futuras, se recomienda utilizar un horno mufla para obtener muestras que permitan metalografías y datos de composición química más representativos y una visión más clara de lo que se puede esperar escala piloto o industrial.

Fue posible captar el azufre utilizando carbonato de sodio, pero no fue posible cuantificar con precisión el grado de captación, ya que se trabajó con cantidades pequeñas de masas y también considerando la pérdida de masa en la etapa en que se cortaron los crisoles. Quedo en evidencia que se logró la captación de azufre como sulfuro de sodio al momento de realizar la disolución, ya que el sulfuro es altamente soluble en agua. Esto se pudo apreciar por el olor característico del azufre, el cual también es idéntico al reactivo de flotación NaSH que se obtiene a partir del Na_2S .

Es apropiado utilizar carbón y carbonato de sodio como reactivo para producir cobre metálico, ya que se logra retener el azufre en la escoria y además actúa como fundente, esto queda en evidencia por la buena morfología del cobre metálico que coalesce en el fondo de los crisoles. Sin embargo, no se recomienda utilizar de exceso de carbonato de sodio y coque, ya que dificultan la captación de azufre como un compuesto sulfurado comercialmente atractivo. Para estudios futuros, se recomienda estudiar con detalle los excesos de carbonato y coque para lograr un mejor rendimiento en la recuperación y calidad del metal, al igual que se sugiere realizar un estudio cinético para determinar tiempo y temperatura para hacer más eficiente la utilización de energía y poder desarrollar un proceso aún más sustentable.

Para efecto de la temperatura, se concluye que no es necesario trabajar más allá de los 1240°C ya que a temperaturas más altas, según el estudio termodinámico, se dificulta el avance de las reacciones. El cobre se logra obtener a los 1210 y 1240°C.

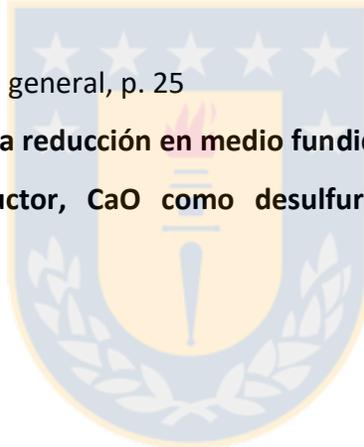
Finalmente, se concluye para este estudio exploratorio que es factible obtener cobre metálico con carbonato de sodio como desulfurizador y coque como reductor. Para futuras investigaciones se recomienda trabajar con temperaturas que estén dentro del rango de los 1210-1240°C y con tiempos mayores a los 30 minutos para obtener una conversión completa.



Bibliografía

1. **Gran minería chilena y desarrollo sustentable: acciones y reflexiones.** Consejo minero de Chile, 2002.
2. www.conama.cl. **Norma de calidad primaria de aire para SO₂.** *Comisión Nacional del Medio Ambiente.*
3. G. Muñoz. **La gestión ambiental en Codelco-Chile y el desarrollo tecnológico, II seminario internacional tecnologías limpias para la industria del cobre.** Universidad de Concepción, abril 1995.
4. A.R Udupa, J.J. Moore and K.A. Smith. **Lime-Enhanced reduction of sulfide concentrates: Athermodynamic discussion.** *Metallurgical Transactions B*, vol. 17B, n° 1, p. 185-196, Mar. 1986.
5. A. Biswas y W. Davenport. **Extractive Metallurgy of Copper 2nd edition.** *International series on materials science and technology.* Pergamon Press 1980.
6. R. Padilla and M.C. Ruiz. **Kinetics of the lime enhanced reduction of Cu₂S with carbon.** *Canadian Metallurgical Quarterly.* Vol.40, n° 2, p. 169-178, 2001.
7. Karina campos Saravia, Carlos Velasco Hurtado y Luis Demetrio Siles Teran. **Obtención de zinc por reducción carbotérmica alcalina.** *XI Congreso Nacional de Metalurgia y Ciencias de Materiales.* Universidad Técnica de Oruro, mayo 2012.
8. Hua-Ching Hsu, Chun-I Lin y Hsi-Kuei Chen. **Zinc recovery from spent ZnO catalyst by carbon in the presence of calcium carbonate.** *Metallurgical and Materials Transactions.* Vol 35B, pp. 55-63, 2004.
9. M. Moinpour and Y.K. Rao. **Direct Reduction of copper sulphide with carbon in the presence of lime.** *Canadian Metallurgical Quartely.* Vol. 24, n°1, p. 69-81, 1985.
10. A. Jha, P. Grieveson and J.H.E. Jeffes. **An investigation on the carbothermic reduction of copper sulfide minerals: Kinetic and thermodynamic considerations.** *Scandinavian Journal of Metallurgy.* Vol. 18, n°1, p. 31-45, 1989.
11. www.bioenergylist.org. **Boudouard Reaction spreadsheet.**
12. A. Roine. **HSC Chemistry 6.** *Outokumpu Research Oy, v. 6.00.*

13. M. Goto y M. Hayashi. **The Mitsubishi Continuous Process: A description and comparison between comercial practice and metallurgical theory.** *Mitsubishi material corporation.* Agosto 1998.
14. C. Diaz. **The Metallurgy of Copper: The Thermodynamic Propierties of Copper-Metal Systems.** *INCRA Monograph Series III.* The International Copper Research Association, Inc, 1974.
15. R. W. Ruddle, B. Taylor and A. P. Batres. **The Solubility of Copper in Fayalite Slags at 1300°C.** *Institution Mining and Metallurgy.* 75: C1-12, 1966.
16. Yoichi Takeda, Gabriel Riveros, Yong-Jin Park and Akira Yazawa. **Equilibria between liquid copper and soda slag.** *Transaction of the Japan Institute of Metals.* Vol. 27, n° 8, pp. 608-615, 1986.
17. F. Tognoni. **Cultivo en invernader.** *Ediciones Mundi-Presa.* Madrid 1975, p. 246.
18. P. Francisco. **Indicaciones prácticas para fertirrigación en cultivo protegido.** La Habana, p. 25, 2005
19. **Quimicas Meristem.** Catálogo general, p. 25
20. Juan Garcés. **Factibilidad de la reducción en medio fundido de Metal Blacon a Cobre Metálico utilizando Coke como reductor, CaO como desulfurizador y SiO₂ como escorificador.** Concepción, Octubre 2003



Anexo A Sulfuro de sodio

El sulfuro de sodio es el compuesto químico con la fórmula Na_2S , o más comúnmente $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ hidrato. Ambos son sales solubles en agua incoloros que dan soluciones fuertemente alcalinas. Cuando se expone al aire húmedo, Na_2S y sus hidratos emiten sulfuro de hidrógeno, que huele a huevos podridos^[17].

Los sulfuros son combinaciones de compuestos que se encuentran formados por azufre, con un estado de oxidación -2, junto a otro elemento químico o también, junto a un radical. Hay compuestos del azufre, de tipo covalente, que también se consideran sulfuros como es el caso del sulfuro de hidrógeno, siendo éste, uno de los compuestos más importantes de éste tipo. Gran parte de los sulfuros son de carácter tóxico para el ser humano, ya sea a través de la inhalación o ingestión, sobre todo en el caso de que el ion metálico que se combine sea tóxico^[18].

Propiedades físicas^[19]:

- Cristales blancos giroscópicos
- Olor característico.
- Punto de fusión: 920 – 950 °C
- Densidad : 1.86 g/cm³
- Temperatura de auto inflamación: > 480°C

Se utiliza en la industria de pulpa y papel en el proceso kraft. Se utiliza en el tratamiento de aguas como un agente eliminador de oxígeno y también como un precipitante de metales, en la industria fotográfica para proteger soluciones de revelado de la oxidación, en la industria textil como un blanqueador, como un desulfurizador y como un agente de decoloración y en el comercio de cuero para el sulfitisación de extractos curtientes. Se utiliza en la fabricación de productos químicos como un agente de sulfonación y sulfometilación. Se utiliza en la producción de productos químicos de caucho, tintes de azufre y otros compuestos químicos.

Se utiliza en otras aplicaciones, incluyendo la flotación de minerales, la recuperación de petróleo, conservante de alimentos, haciendo los tintes, y detergente. Sulfuro de sodio es un ingrediente activo en algunos más de los productos de alivio de las uñas encarnadas de venta libre.

