

METALURGIA EXTRATIVA DOS NÃO FERROSOS

PMT 2509

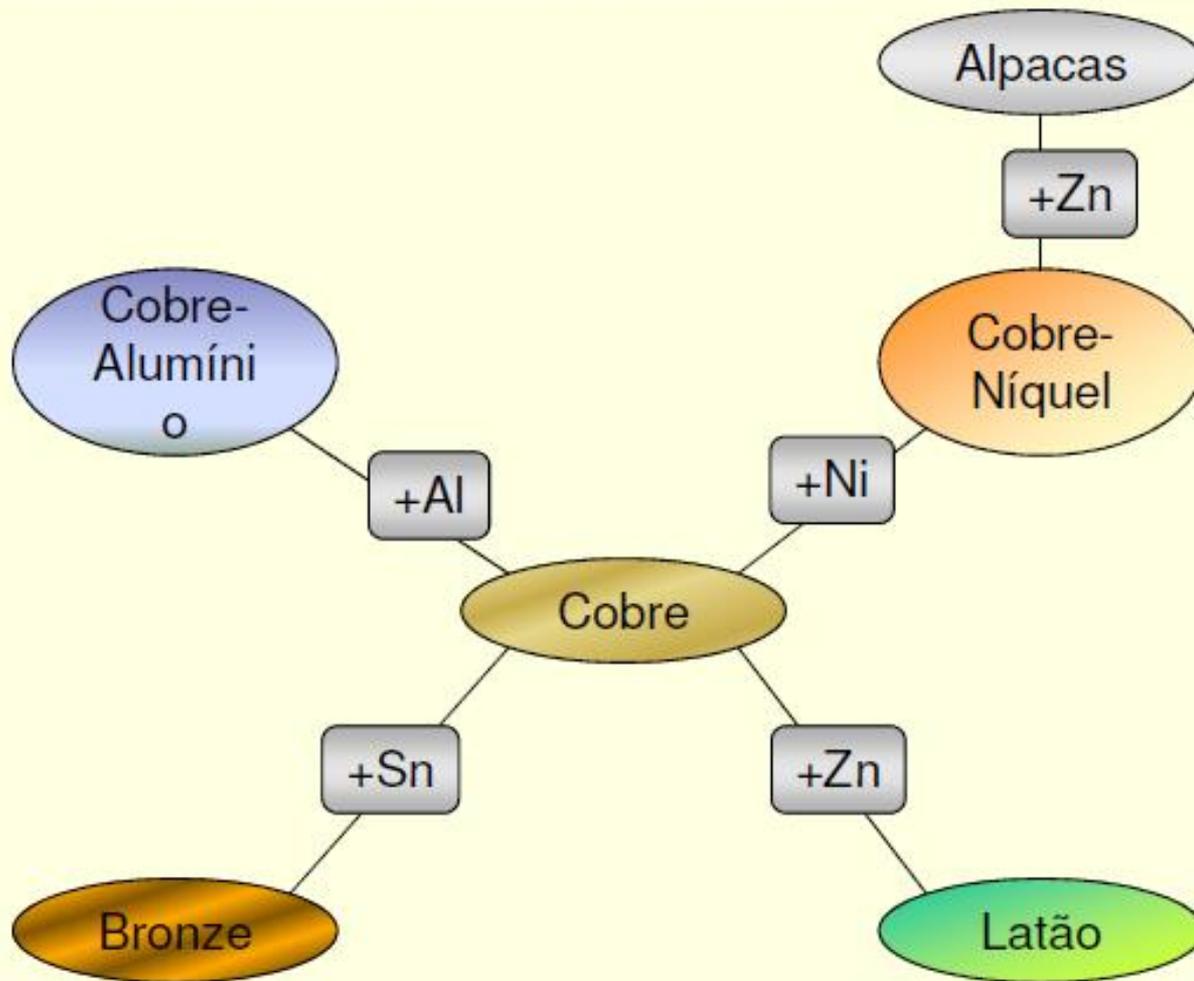
PMT 3409

PRODUÇÃO DE Cu PRIMÁRIO

Minério de Cu

- Calcopirita CuFeS_2
- Calcocita Cu_2S
- Bornita Cu_2FeS_4
- Pirita (FeS_2)
- Pirrotita (Fe_{1-x}S)
- Minérios oxidados: carbonatos, óxidos, sulfatos (20% da produção)
- Concentração de Cu: 0,5% (minas abertas) até 1-2% (minas subterrâneas)
 - Vale – 0,85 a 1%
- Reciclagem: 10-15%

Ligas de Cu



Cobre e suas ligas

Exploited property	% of total use
Electrical conductivity	61
Corrosion resistance	20
Thermal conductivity	11
Mechanical and structural properties	6
Aesthetics	2

Application	% of total use
Building construction	40
Electrical and electronic products	25
Industrial machinery and equipment	14
Transportation equipment	11
Consumer goods	10

Metalurgia Extrativa do Cu

- O tipo de processamento depende do tipo de minério
 - Pirometalúrgico: tipicamente calcopirita e pirita
 - Há dois processos tradicionais
 - Hidrometalúrgico: demais

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

- Processo pirometalúrgico de fusão-redução de concentrados de sulfetos metálicos
- Desenvolvido inicialmente para o Cu mas estendido para o Ni e Pb (só teste)
- Carga: concentrado seco, fluxante (silica), ar, oxigênio, combustível (pouco ou nada)
- Produtos: Matte (Fe, Cu, S) com 45-65%Cu, escória, gases e finos

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

- Destino do matte: fornos de conversão, refino e comercialização
- Destino da escória: (0,5 a 2%Cu): recuperação do Cu e depois descartada
- Destino do SO_2 :
 - Produção de H_2SO_4
 - Produção de SO_2 líquido (comprimido)
 - Redução a S elementar
 - Atmosfera: a principio em lugares remotos com pouca umidade

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

- Outras entradas:
 - Pó do forno flash e do forno de conversão
 - Escória do forno de conversão
- Concentrado:
 - Minério moído, flotado e seco (20-30%Cu, 25-35%Fe e 25-35%S)
 - Minerais: calcopirita(CuFeS_2 - 34,6%Cu, 30,4%Fe), pirita(FeS_2) entre outros menos importantes
 - 50-100 micra

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

- Fluxante: sílica
 - Deve reagir com os óxidos de Fe formados criando uma escoria que pode ser facilmente removida do sistema
 - imiscível no matte
 - pouca solubilidade de Cu
 - fluida
 - 30-35% SiO₂

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

- Areia, rejeito silicatado de minério, quartzo moído, silicatos contendo Au ou Ag para posterior recuperação no eletro-refino
- Oxigênio: 90-98%O₂ a 2 atm sem liquefação
- Poeiras:
 - gera 3-15% da carga
 - 25-30%Cu

Metalurgia Extrativa do Cu

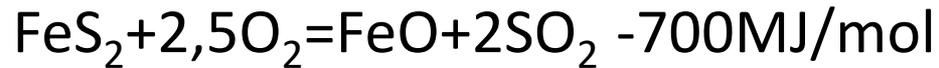
Rota Pirometalúrgica

- Escória do forno de conversão:
 - 3-6%Cu
 - Pode ser fundida em FEA para recuperação do matte
 - Pode ser tratada num circuito de solidificação/flotação para produção de uma escoria com 30-40%Cu retornando ao flash
 - Pode ser carregada diretamente no flash

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

- Reações químicas:



- O balanço térmico é favorável de maneira que quando o ar é enriquecido com O_2 pouco ou nenhum combustível é necessário

Metalurgia Extrativa do Cu

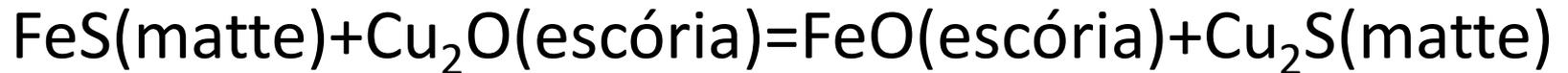
Rota Pirometalúrgica

- Matte:
 - A extensão da oxidação do Fe e do S depende da relação Entrada de O_2 /entrada de concentrado
 - Quanto maior a relação maior e a oxidação
 - Quanto maior a oxidação maior e o grau do matte

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

- O grau é determinado por:
 - Maximizar o uso de energia química
 - Maximizar a captura de SO_2
 - Deixar Fe e S suficiente para o balanço térmico da conversão



- Evitar a formação excessiva de Cu_2O e Fe_3O_4 (alto ponto de fusão)

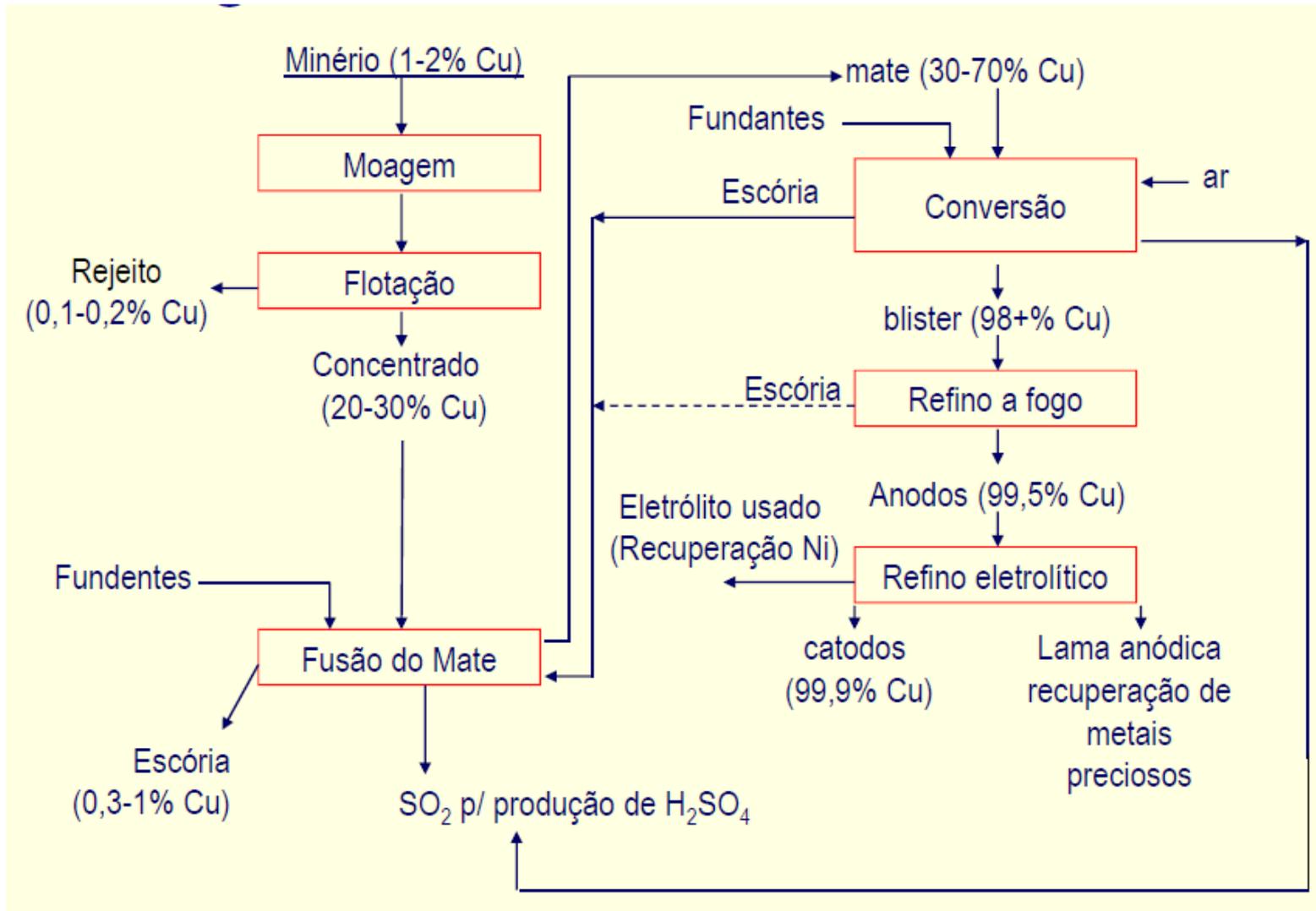
Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

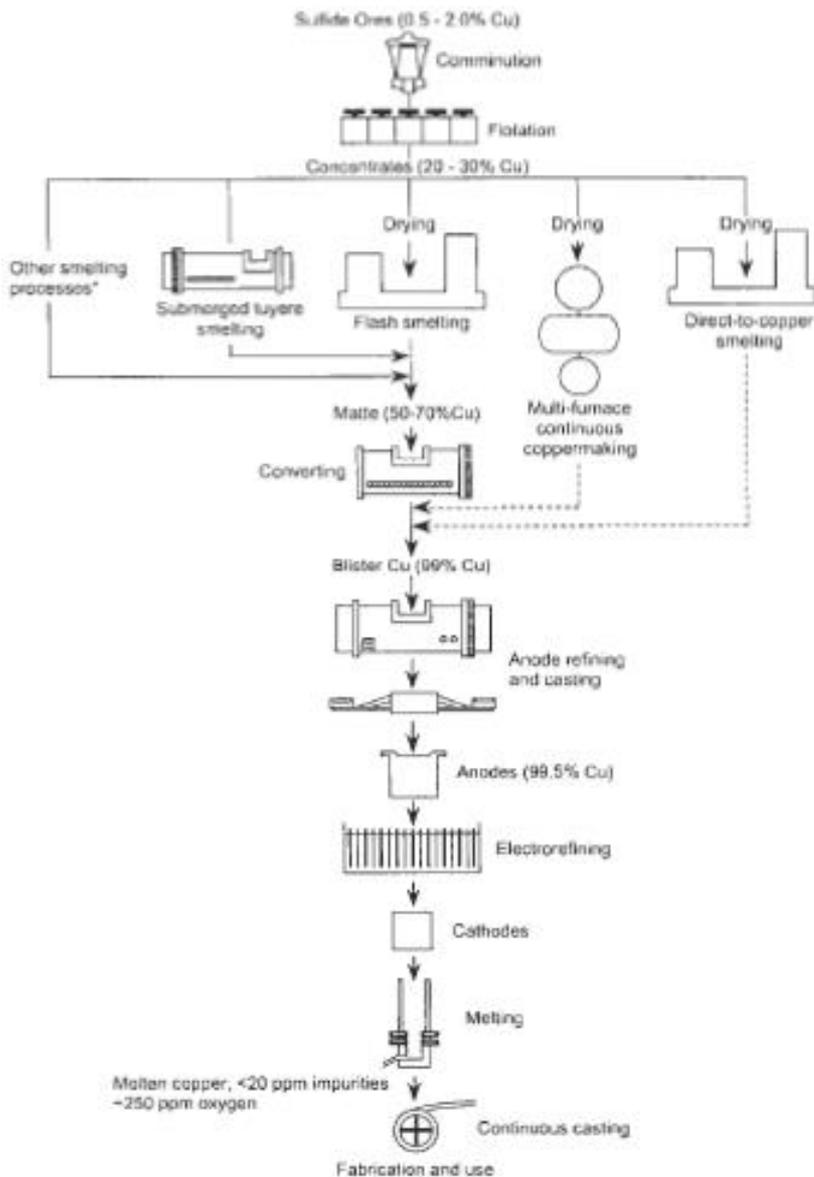
- Impurezas:
 - A maior parte ou vai para a escória ou vai para os fumos
 - Exceção: metais preciosos que são recuperados no eletro-refino
- Há dois tipos básicos de reatores: Outokumpo e INCO
 - Ambos são revestidos com tijolos de MgO ou Cr_2O_3 -MgO

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica



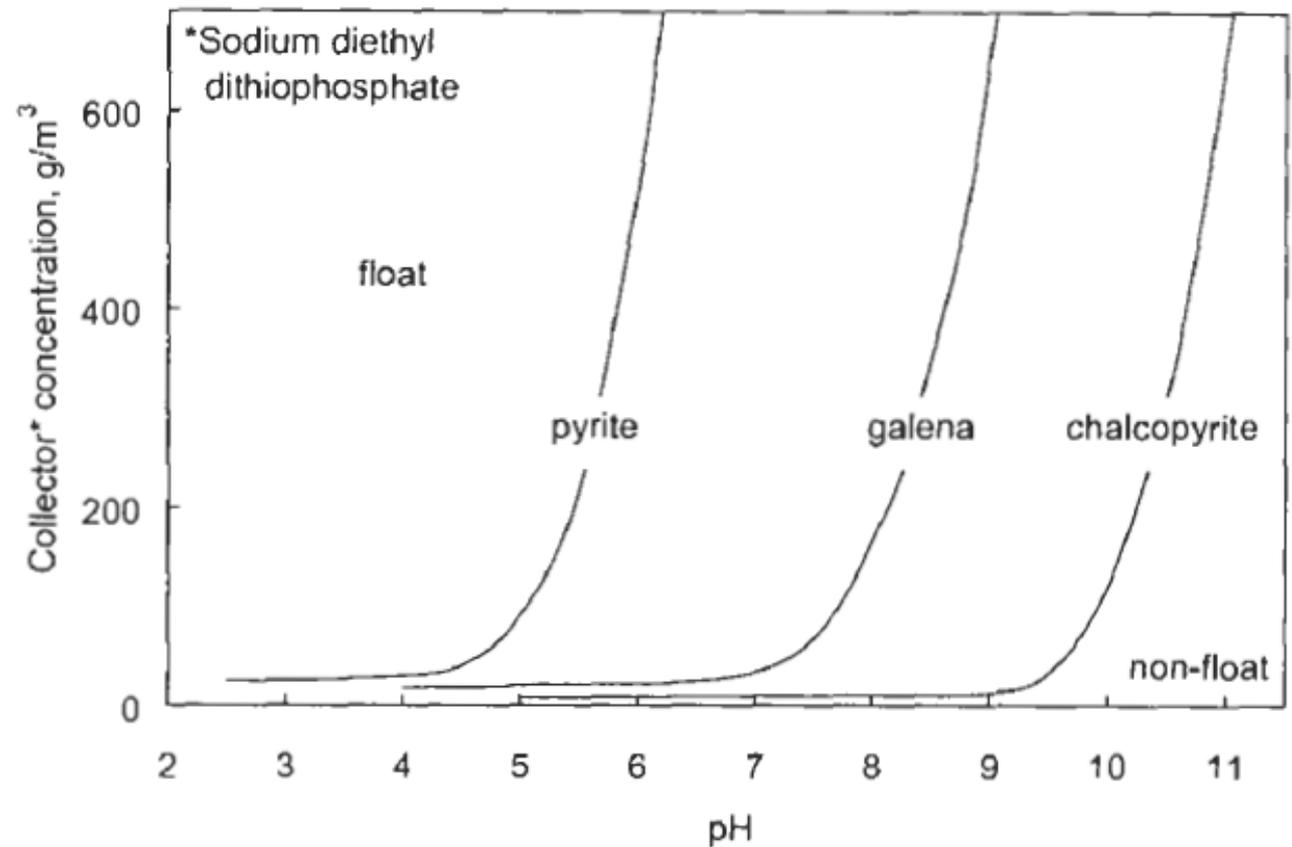
Fluxograma de Produção



Rota Pirometalúrgica

Rota Pirometalúrgica

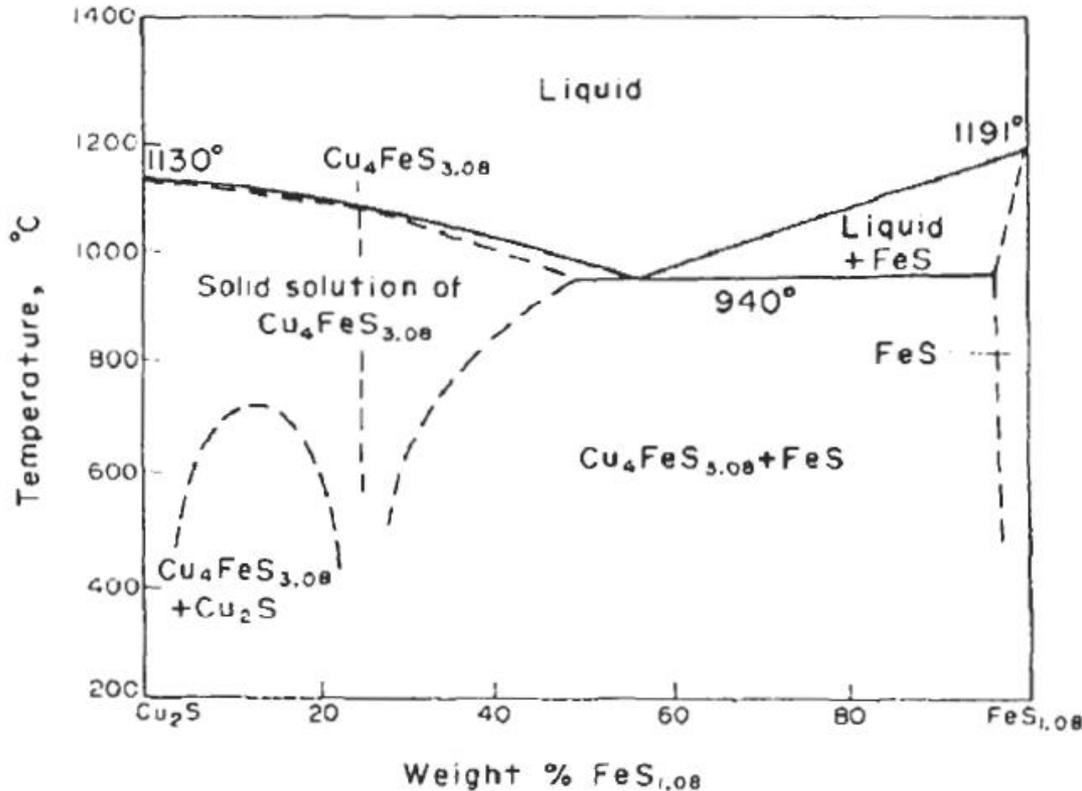
- Flotação



Fusão do Mate

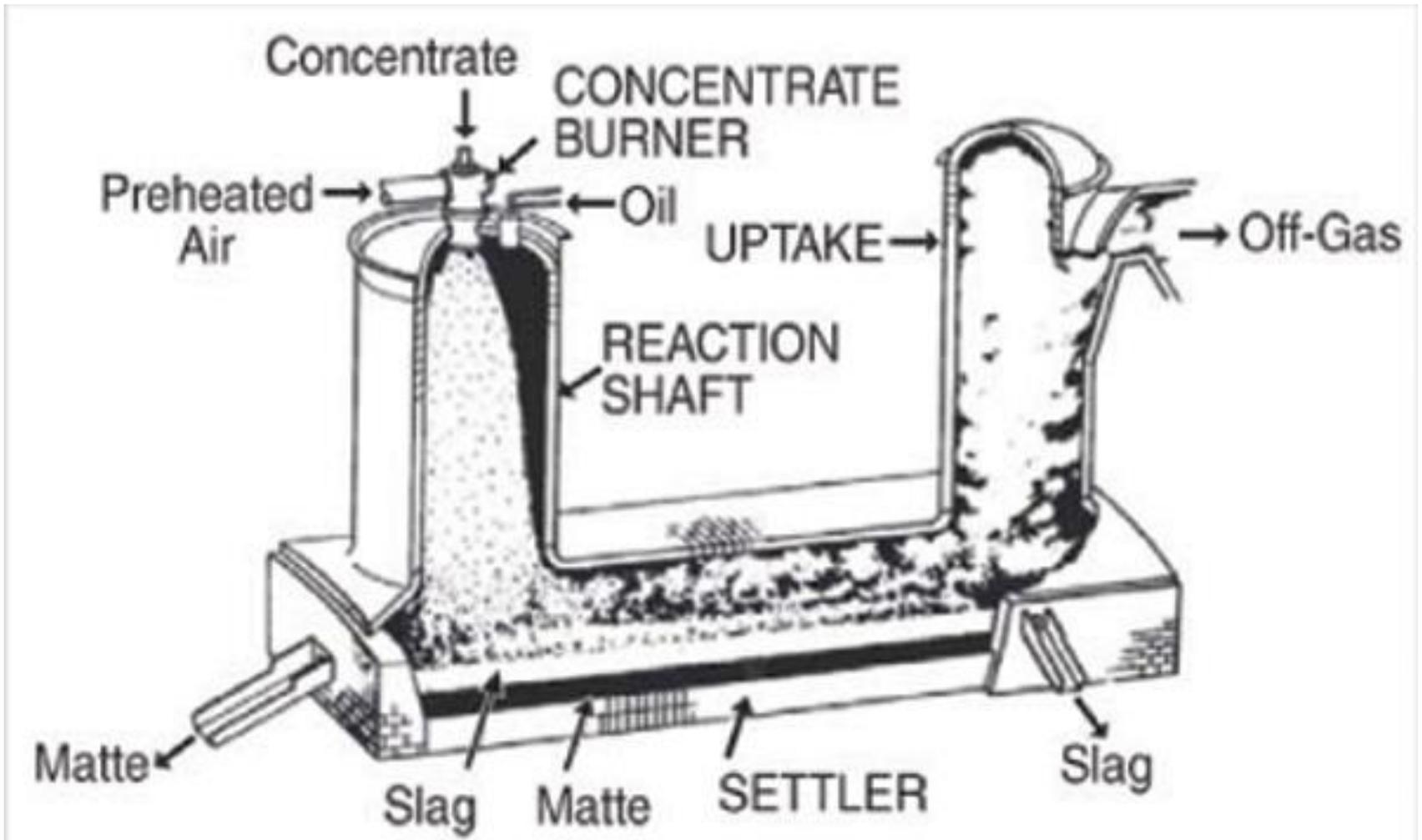
- $2\text{CuFeS}_2 + 13/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S}.0,5\text{FeS} + 3/2\text{FeO} + 5/2\text{SO}_2$
 - Ar enriquecido em O_2
 - 1220°C
 - $\Delta H^\circ = -450 \text{ MJ/kmol CuFeS}_2$
- $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = 2\text{FeO.SiO}_2$
 - Silica adicionada à escória
 - 1250°C
 - $\Delta H^\circ = - 20 \text{ MJ/kmol FeO}$
- $\text{CuFeS}_2 + \text{O}_2 + \text{SiO}_2 = \underset{\text{Matte}}{\text{Cu-Fe-S}} + \underset{\text{Escória}}{\text{FeO.SiO}_2} + \text{SO}_2$

Fusão do Mate

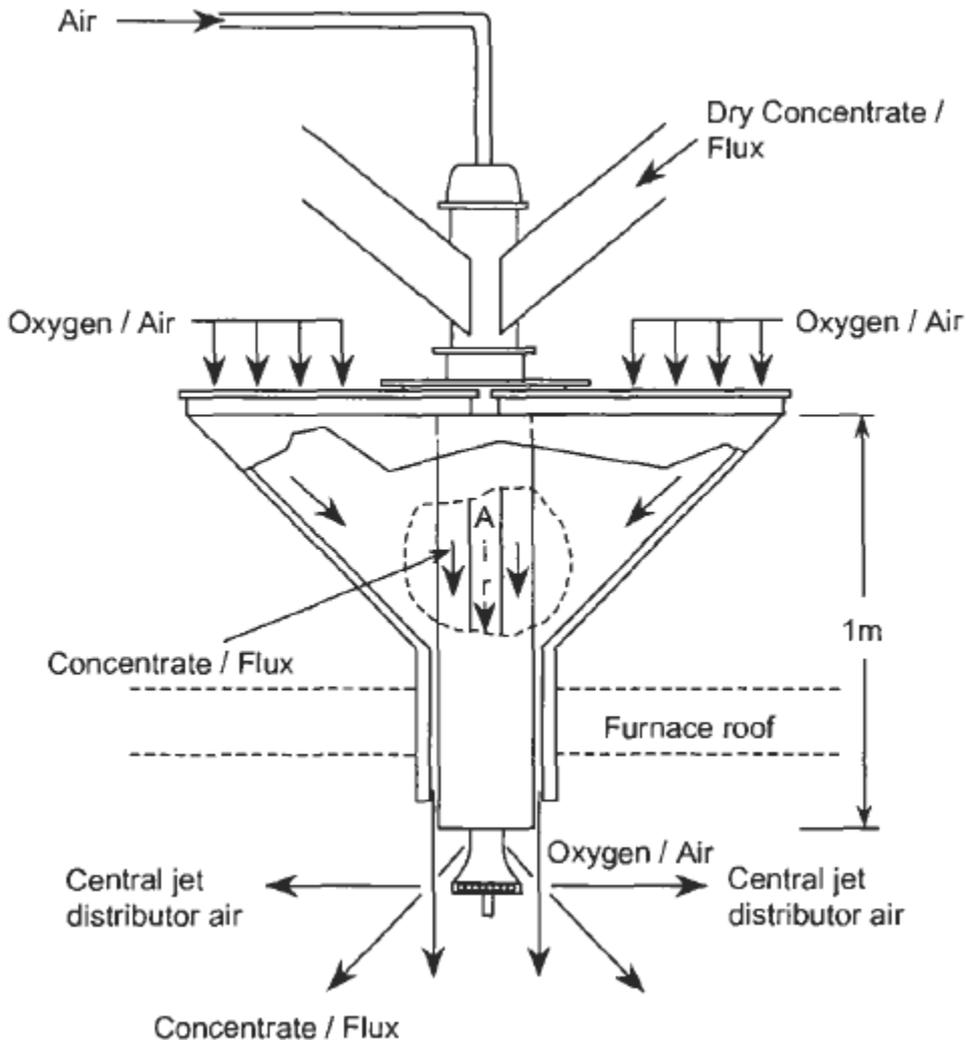


- Imiscibilidade da escória aumenta com o % SiO_2
- %O decresce com o aumento da % Cu_2S
- Liquidus é menor que a maioria das escórias
- A densidade é maior que a da escória
- $T \sim 1250^\circ\text{C}$
- Contato com o O_2 é fundamental: tamanho de partícula e enriquecimento com O_2 (aproveitamento do gás)

Outokumpu Flash Smelting



Outokumpu Flash Smelting

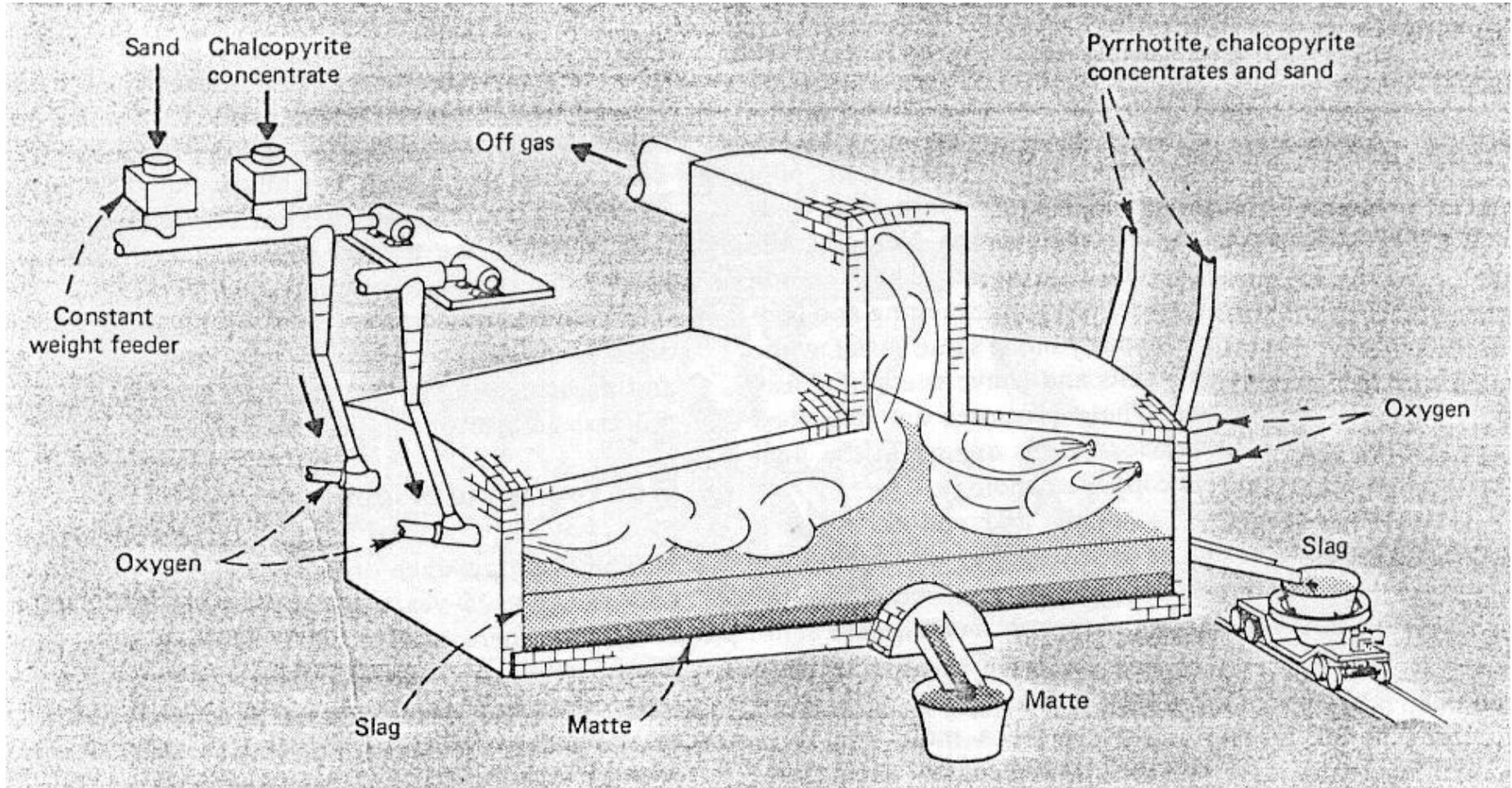


- Comprimento: 18 m
- Largura: 6 m
- Altura: 2 m
- Diâm. da zona de reação : 4.5 m
- Altura da zona de reação: 6 m
- Diâm. da saída de gases: 5m
- Altura da saída de gases: 8 m
- Produção: 1000 t/dia de conc
- %O₂: 50-80%
- T_{ar}: 25-450°C
- Refratário: MgO-Cr₂O₃

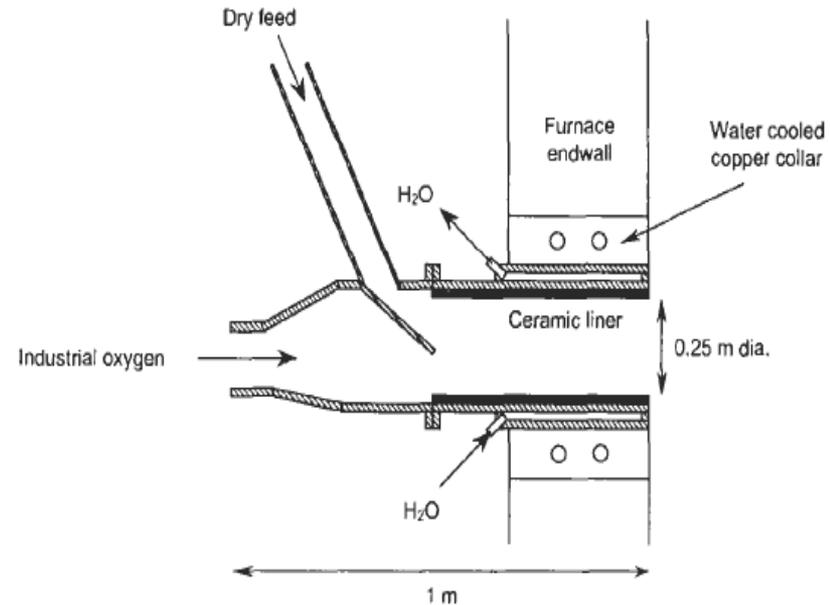
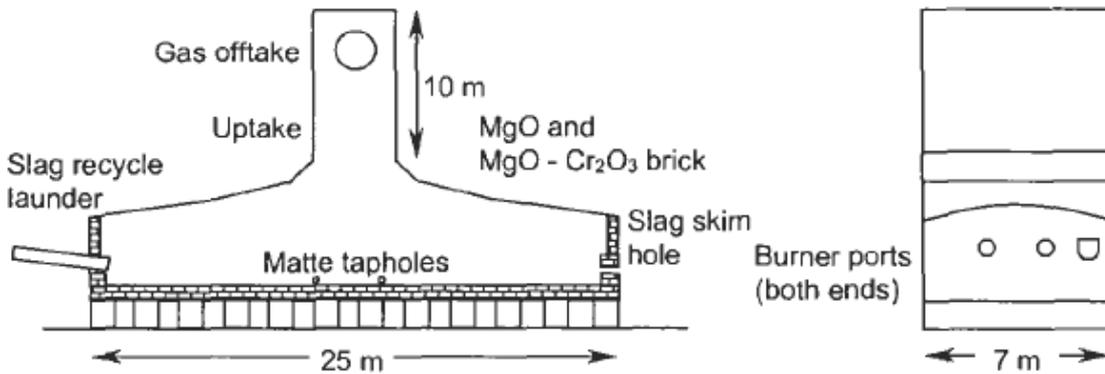
Outokumpu Flash Smelting

- Outokumpo:
 - entrada vertical do concentrado e queima numa grande seção do reator localizada em uma das extremidades
 - uso de ar pré-aquecido ou ar enriquecido pré-aquecido
 - combustão de uma pequena quantidade de combustível fóssil
 - tendência com o enriquecimento em O_2
 - decresce a quantidade de N_2
 - economiza combustível (não precisa aquecer o N_2)
 - fumos mais ricos em SO_2 assim com fixação facilitada
 - volume de fumos menor diminuindo o custo de manipulação

Inco Flash Smelting



Inco Flash Smelting



Inco Flash Smelting

- INCO (1952)
 - entrada horizontal de concentrado em ambos os lados do reator
 - uso de oxigênio a temperatura ambiente
 - sem combustível
 - e mais simples
 - os fumos são ricos em SO_2 (75% em volume), conseqüentemente, mais fácil e o aproveitamento

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

- Concorrentes

- FEA:

- concentrado funde com pouca oxidação
 - funde outros tipos de carga, inclusive concentrado úmido
 - produz uma escória pobre em Cu podendo ser descartada em tratamento
 - tem um grande consumo de energia elétrica (cara)

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

Noranda:

- Carga: concentrado úmido, fluxantes, sucata e finos de carvão. Ar enriquecido e injetado nas ventaneiras
- Já foi usado para produzir Cu blister diretamente mas está sendo usado para produzir matte de ultra alto grau com 73%Cu
- O processo mantém o sistema vigorosamente agitado mantendo todo Fe_3O_4 formado suspenso no líquido
- É possível processar cargas de grande tamanho (10 cm) incluindo sucata
- A campanha do reator é curta (~1 ano)

NORANDA

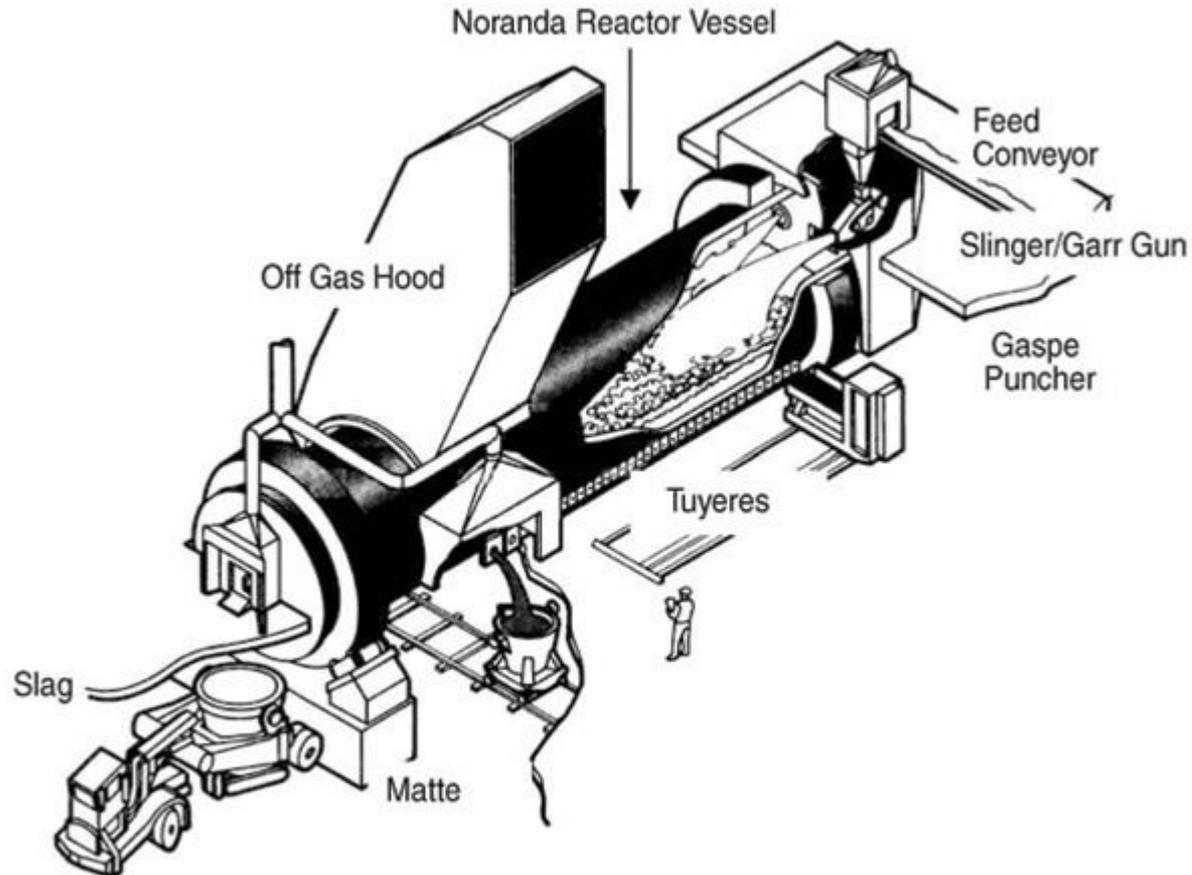


Fig. 1.5. Noranda submerged tuyere smelting furnace. Noranda furnaces are typically 20 to 25 m long and 5 m diameter. They smelt 1500 to 3000 tonnes of concentrate per day. Teniente smelting furnaces are similar.

Metalurgia Extrativa do Cu

Rota Pirometalúrgica

Mitsubishi

- Carga: concentrado seco, fluxante, ar enriquecido. E soprada no banho
- E um processo contínuo e tem uma eficiente captação dos fumos

mitsubishi

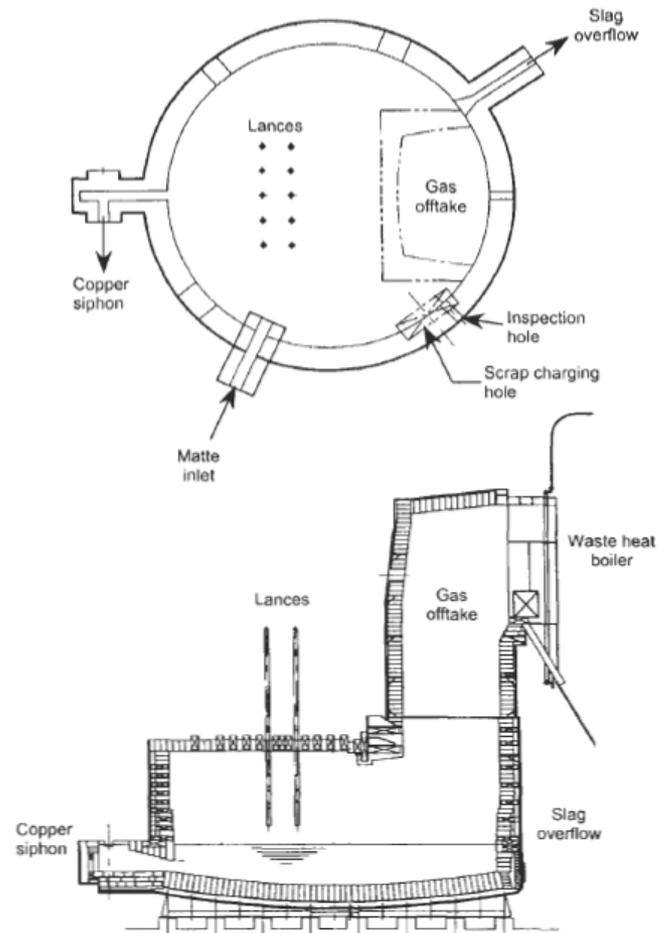


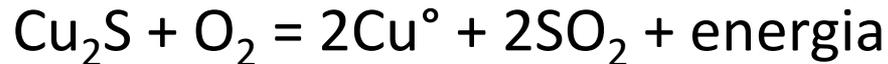
Fig. 10.1. Mitsubishi downward lance continuous converter, 12.5 m diameter. It converts up to 1500 tonnes of matte per day. The 10 rotating vertical lances are notable.

Conversão

1. Eliminação do FeS ou a formação de escória



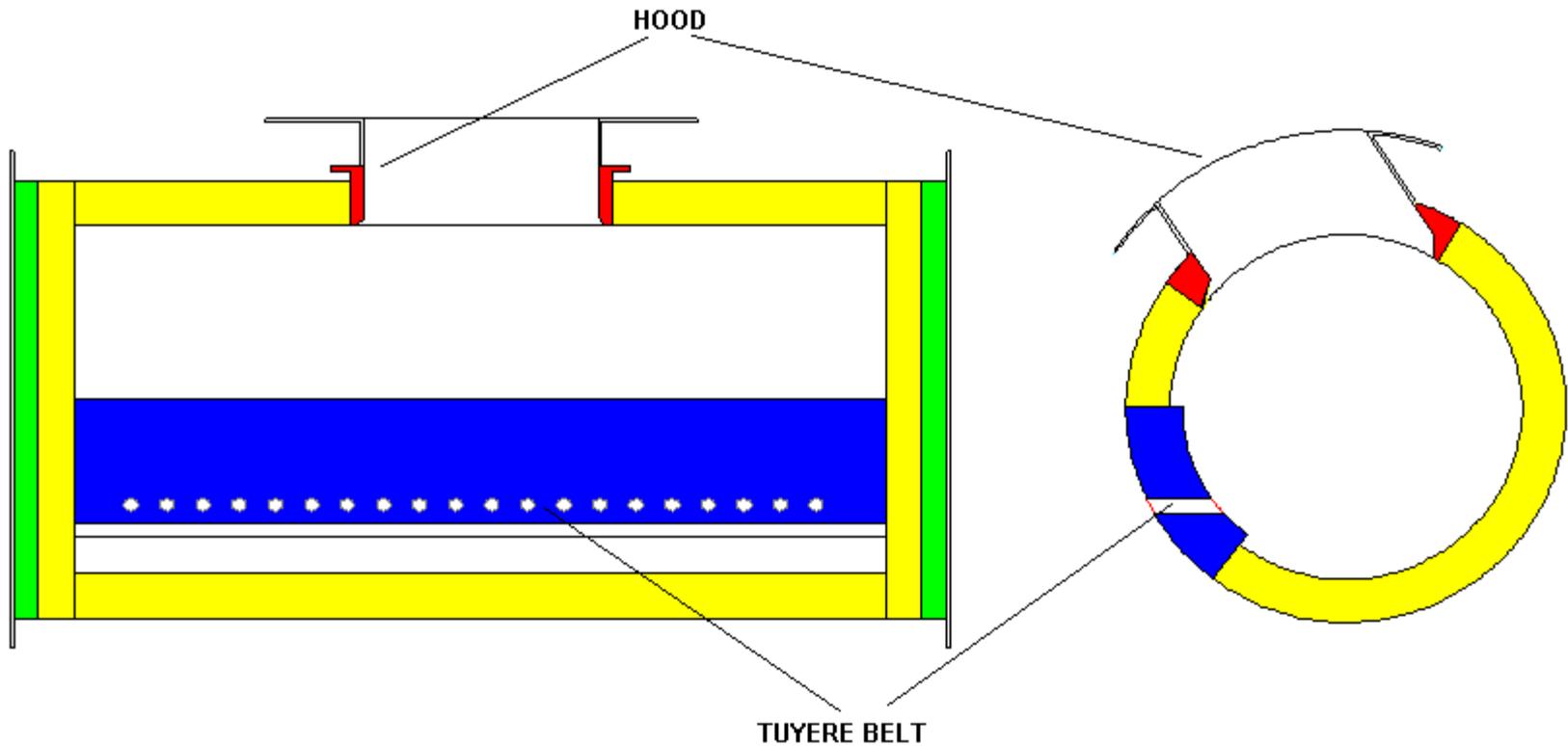
2. Formação do Cu blister



3. Produtos:

- a) Cu blister: refino a fogo ou eletro-refino
- b) Escória de silicato de Fe: enviada à recuperação de Cu e então descartada
- c) Gás rico em SO_2 : resfriado, despoeirado e enviado para a fabricação de H_2SO_4

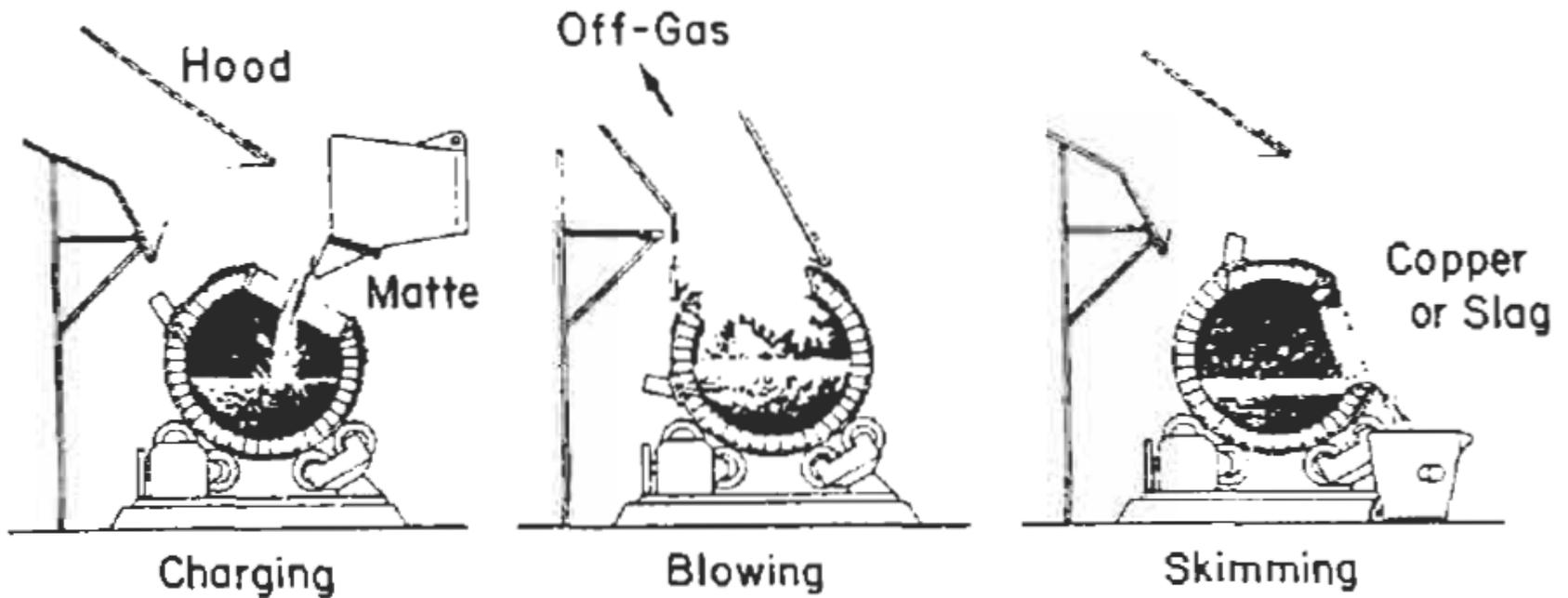
Conversor Pierce-Smith



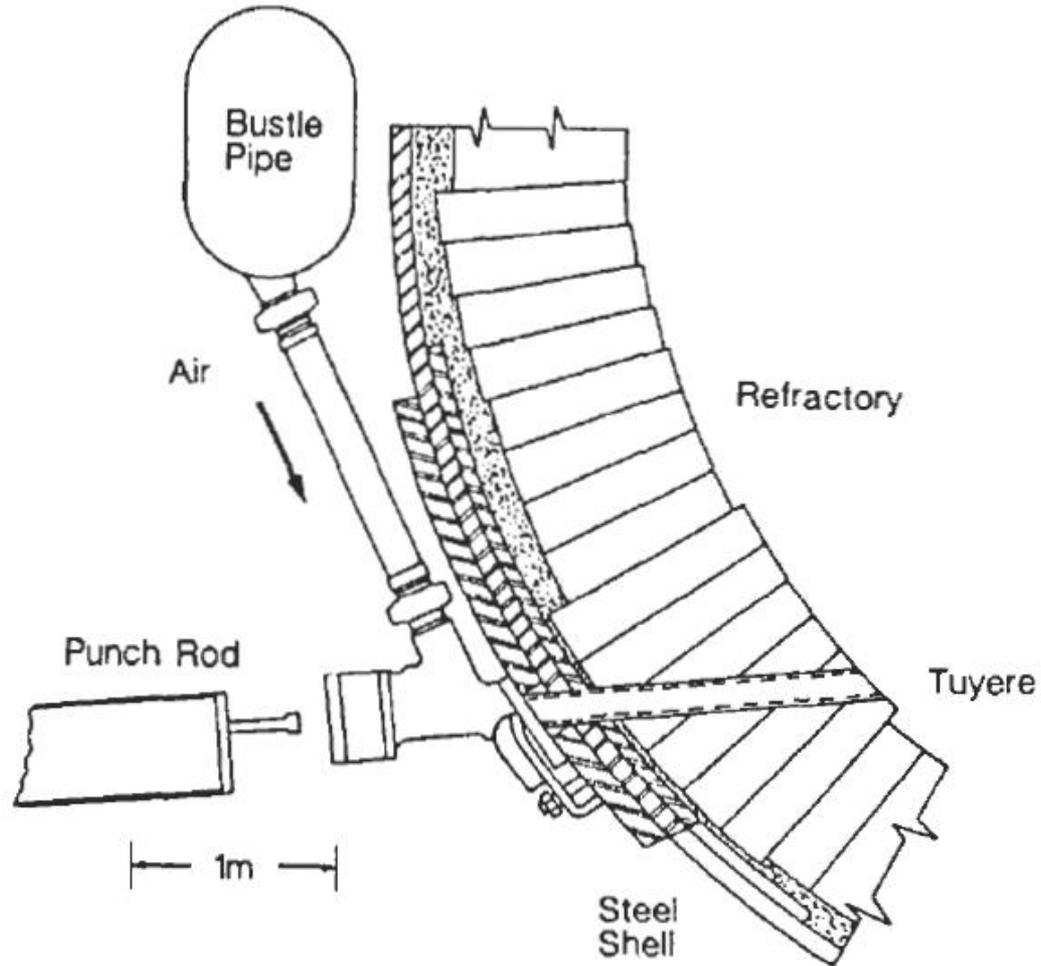
Conversor Pierce-Smith



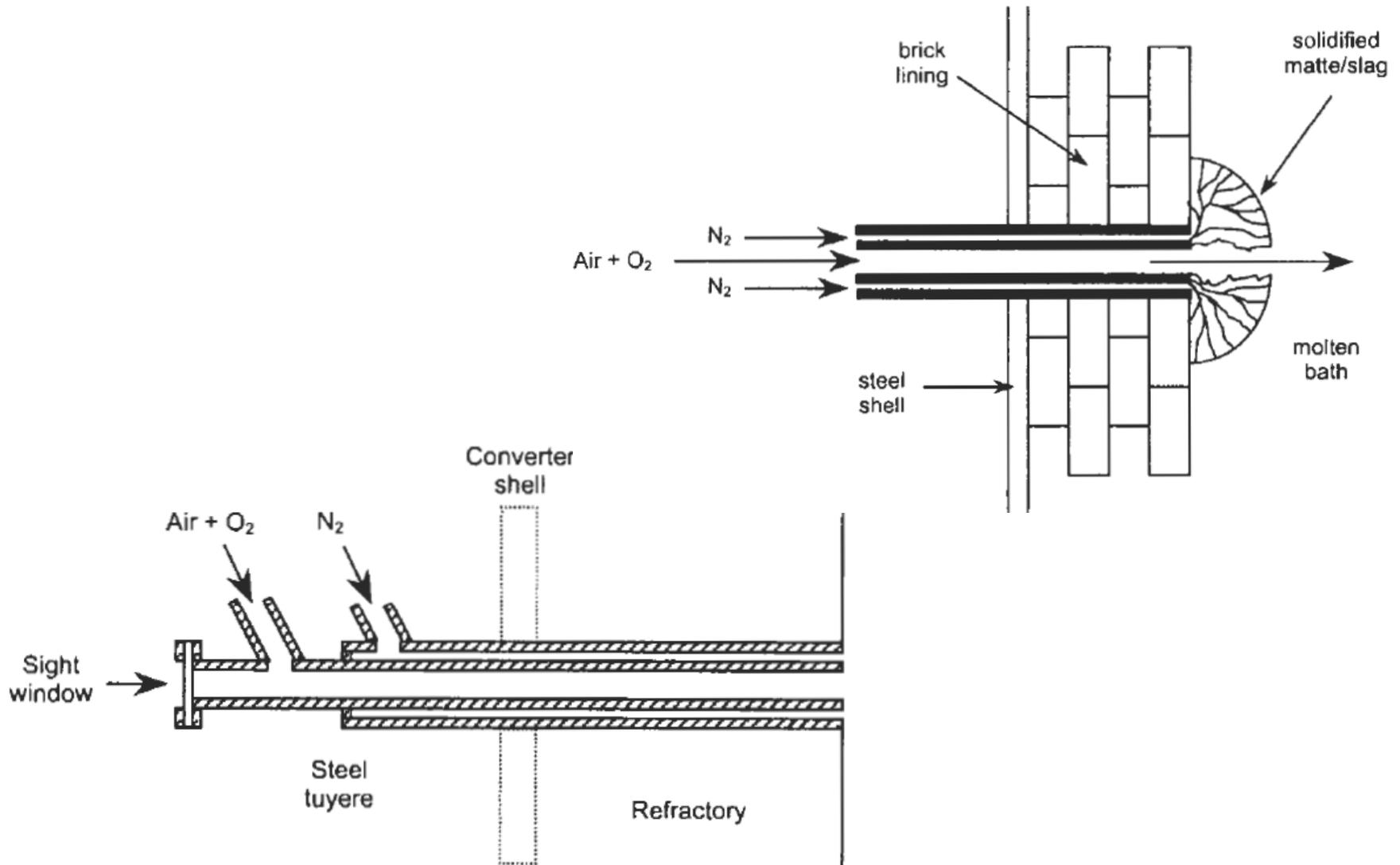
Conversor Pierce-Smith



Converter Pierce-Smith



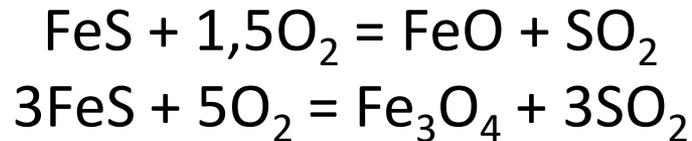
Converter Pierce-Smith



Conversor Pierce-Smith

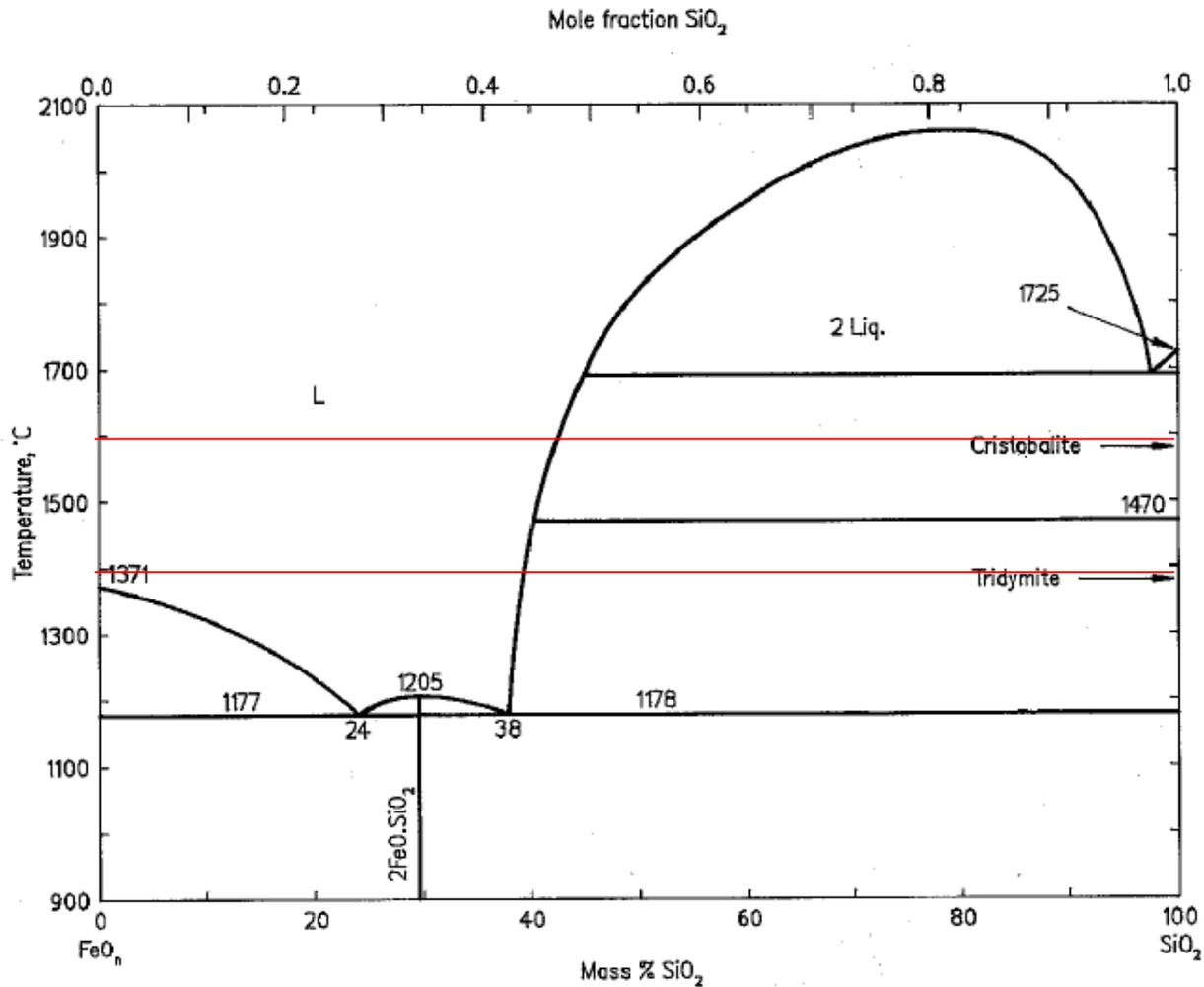
Etapas da conversão:

1. Formação da escória



- Sílica é adicionada para formar uma escória líquida
- Esta etapa termina quando o teor de Fe é menor que 1%
- Abaixo de 1% Fe e 19,5%S: formação de Cu metálico
- O principal produto é um Cu_2S impuro a $\sim 1200^\circ\text{C}$ (metal branco)

Conversor Pierce-Smith

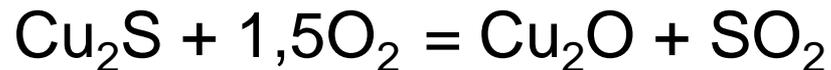
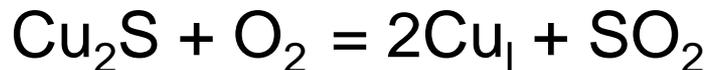


Conversor Pierce-Smith

Etapas da conversão:

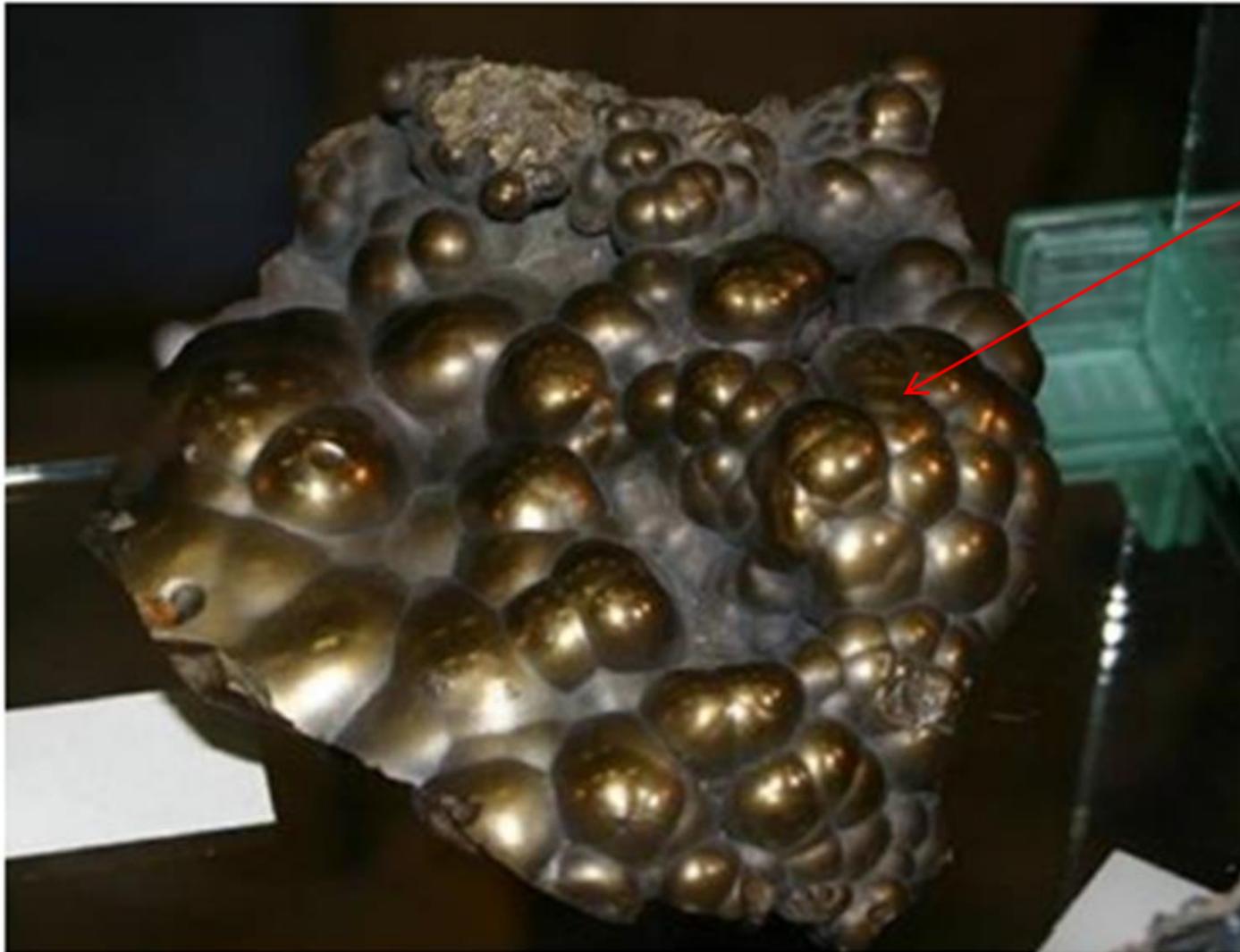
2. Formação do Cobre

- O S do Cu_2S é oxidado a SO_2
- O Cu não é oxidado até ficar quase sem S
- O Cu blister formado tem baixo S e O (0.001-0.03% S, 0.1-0.8% O)



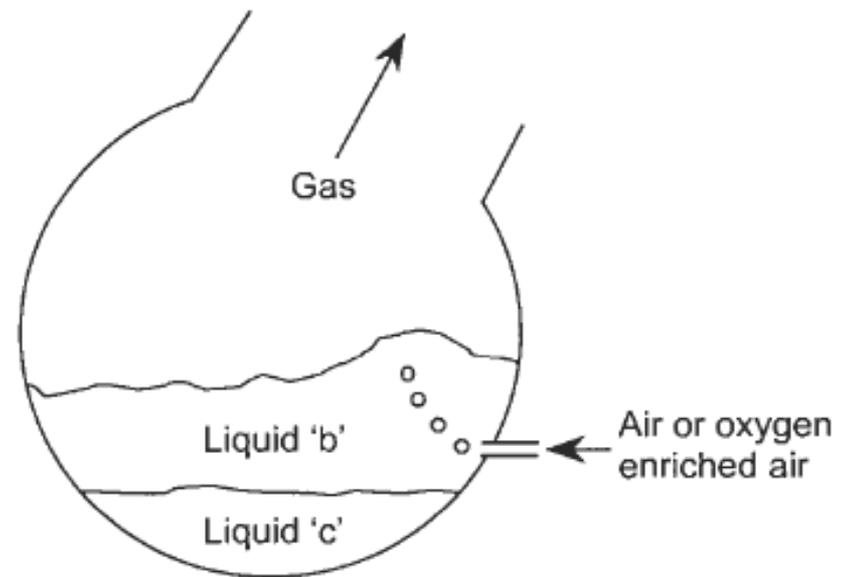
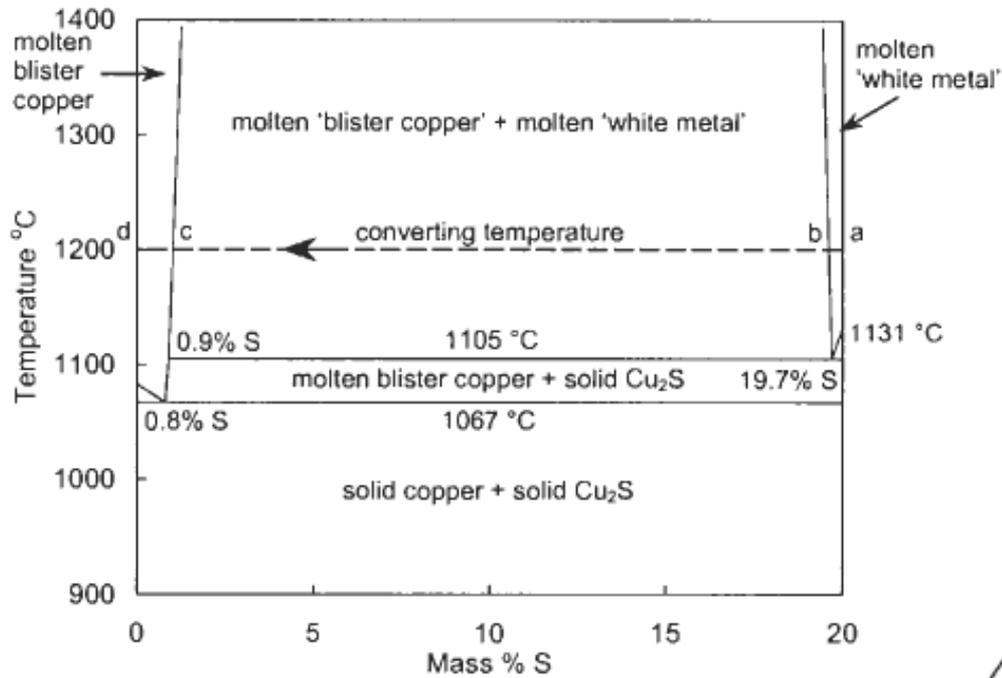
- Durante a solidificação o S e o O formariam bolhas de SO_2 pela diminuição da solubilidade de ambos

Conversão



Bolhas de SO_2

Conversão



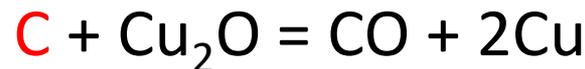
Recuperação de Cu das escórias

- A rota pirometalúrgica gera duas escórias: na fusão do matte e na conversão
- Em ambas elas são contaminadas com Cu (2% e 4%, respectivamente): necessita ser minimizadas ou recuperadas
- Estado do Cu nas escórias:
 - Gotas de matte
 - Dissolvidas (Cu^{2+})

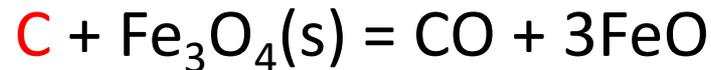
Recuperação de Cu das escórias

- Para a recuperação utiliza-se um forno elétrico a arco para:
 - Permitir a decantação das gotas de matte
 - Transformar o Cu dissolvido em Cu_2S ou Cu

- Reações:

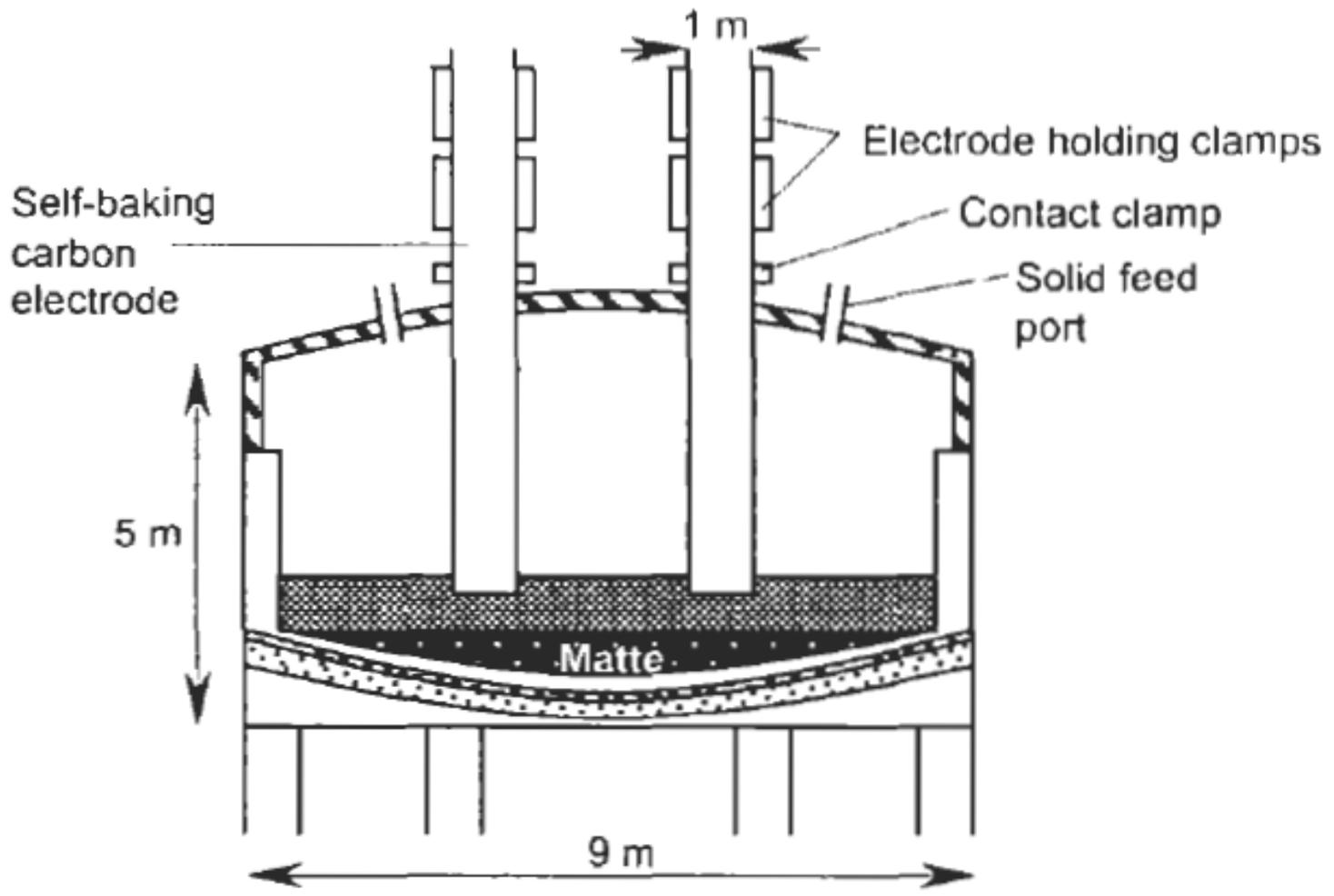


e



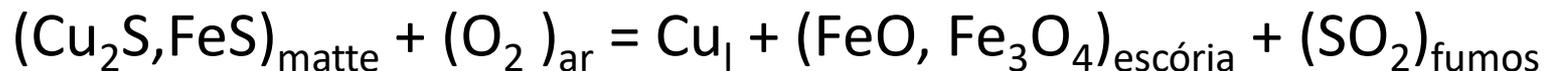
- A última serve para diminuir a viscosidade da escória e facilitar a decantação

Recuperação de Cu das escórias



Conversão Flash

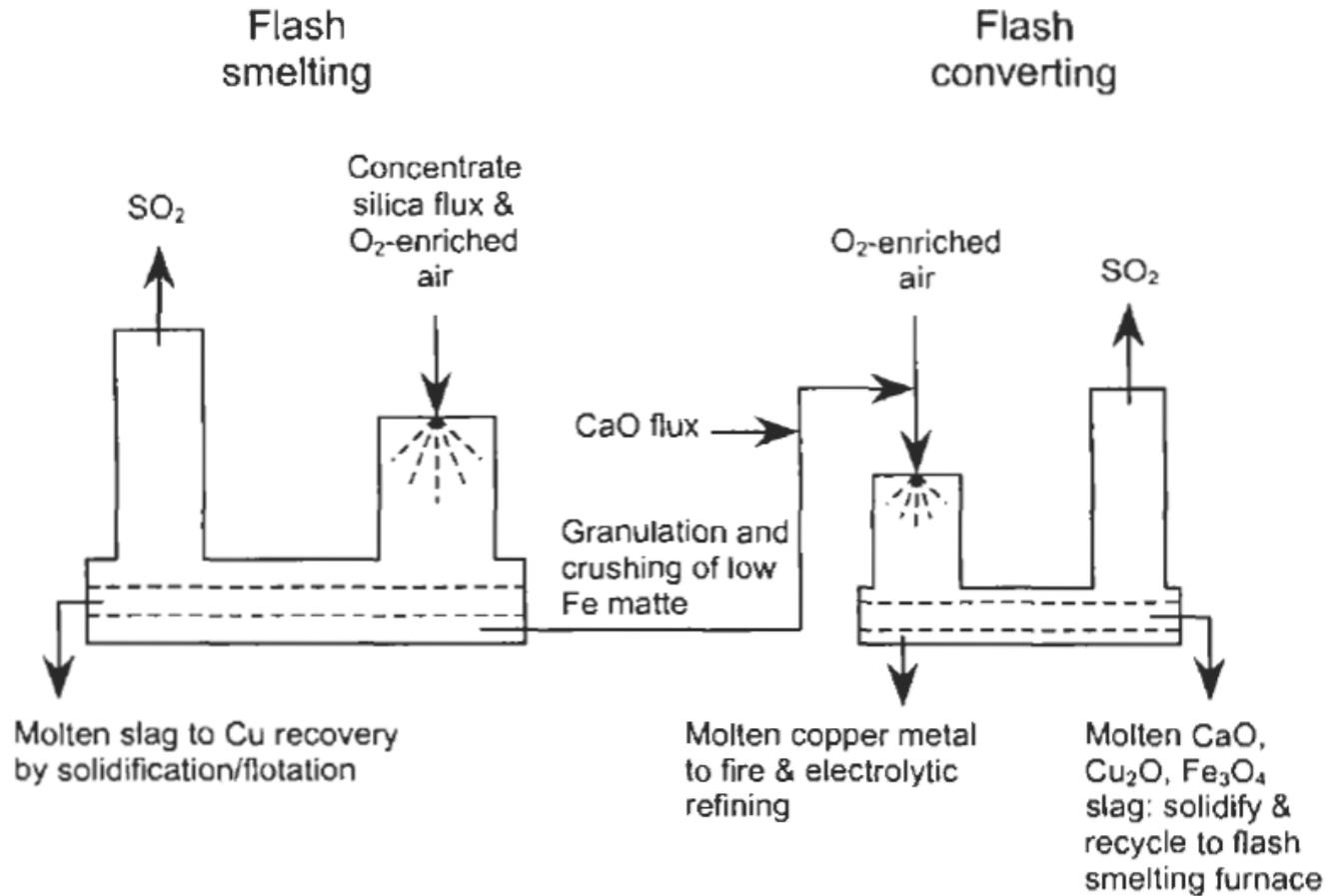
- Desenvolvida para minimizar os problemas ambientais do conversor Pierce-Smith
- Etapas:
 - Solidificação de matte (com alto grau) pela granulação com água
 - Moagem a seco do matte para 100-150 μm
 - Secagem do matte moído
 - Fusão-redução do matte moído a Cu líquido



Conversão Flash

- Vantagens:
 - Elimina sistemas de transferências (panelas, pontes rolantes, etc..)
 - Elimina a emissão de SO_2 em cada etapa de transferência
 - SO_2 mais puro
 - Independe da etapa anterior pois o matte sólido pode ser acumulado
- Desvantagens
 - Custo de granulação e moagem
 - Custo de secagem do matte moído
 - Custo de fusão do matte sólido

Conversão Flash

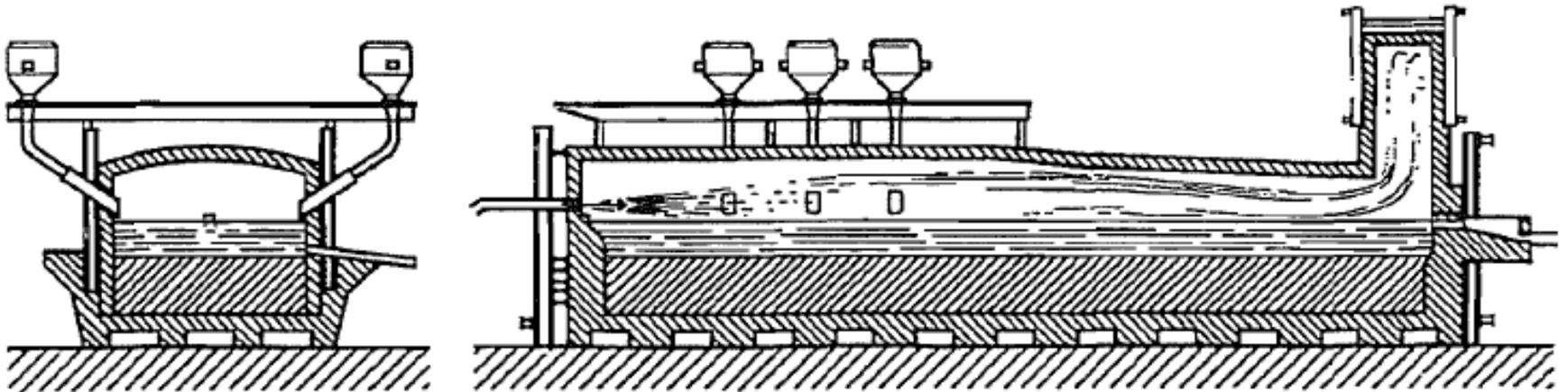


Refino a fogo

- Objetivos
 - Remover impurezas por refino por escória e volatilização mantendo os metais preciosos inteiramente dissolvidos na fase metálica
 - Reduzir o %S para menos de 0,002% por oxidação
 - Reduzir o %O para menos de 0,1% com hidrocarboneto
- Reatores
 - Forno revérbero
 - Forno rotativo (Pierce-Smith)

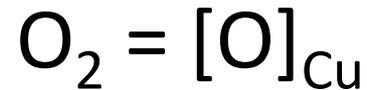
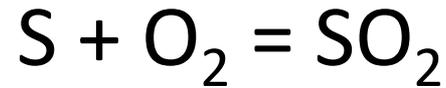
Refino a fogo

Forno Revérbero



Refino a fogo

- Reações químicas



- Gases: gás natural, GLP, óleo,...
- Tempo de refino: para 250 t de blister (0,01%S) 2-3 h de injeção de ar + 2 h de hidrocarbonetos

Refino a fogo

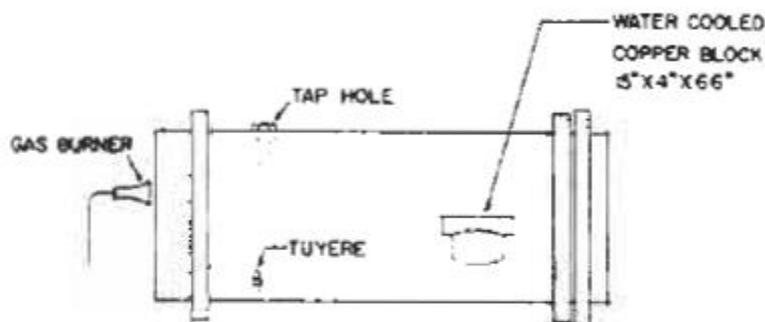
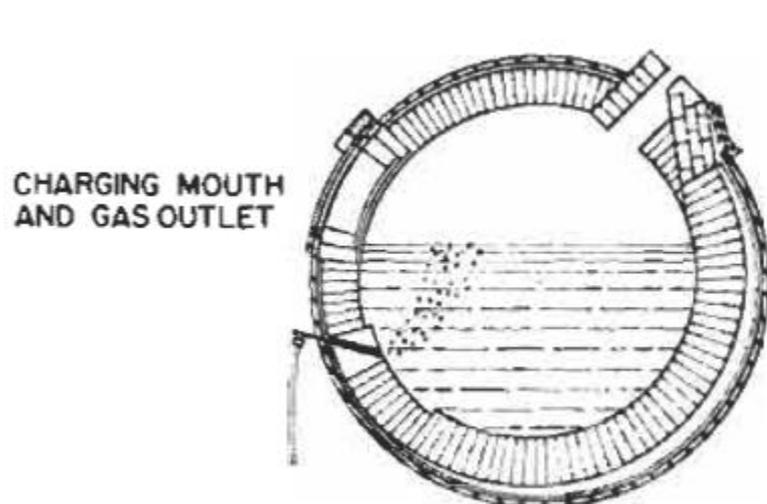


Figure 3. Plan view of 13' X 30' anode furnace.

Stage of process	mass% S	mass% O
Blister copper*	0.01- 0.03 (Lehner <i>et al.</i> , 1994)	0.1 – 0.8 (Lehner <i>et al.</i> , 1994)
After oxidation	0.002 – 0.005	0.6 – 1 (Reygadas <i>et al.</i> , 1987)
After reduction (‘poling’)	0.002 – 0.005	0.05 – 0.2 (Lehner <i>et al.</i> , 1994)
Cast anodes	0.002 – 0.005 (Davenport <i>et al.</i> , 1999)	0.1 – 0.2 (Davenport <i>et al.</i> , 1999)

Refino a fogo

- Sequência de refino
 - Vazamento do Cu blister até enchimento do reator (200-300 t)
 - Sopro com ar para remoção do S ($<0,002\%$)
 - Desoxidação com hidrocarboneto líquido ou gasoso ou “vara verde”
- Limite de desoxidação ($\sim 0,1\%$)
 - Células de oxigênio
 - Bloco de teste

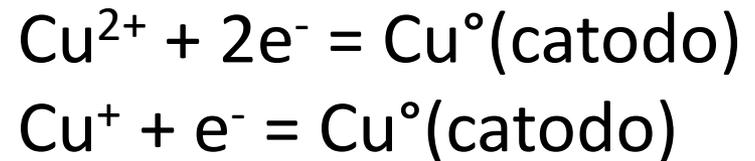
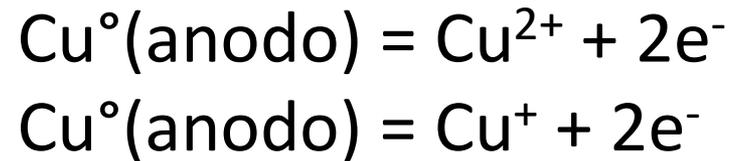
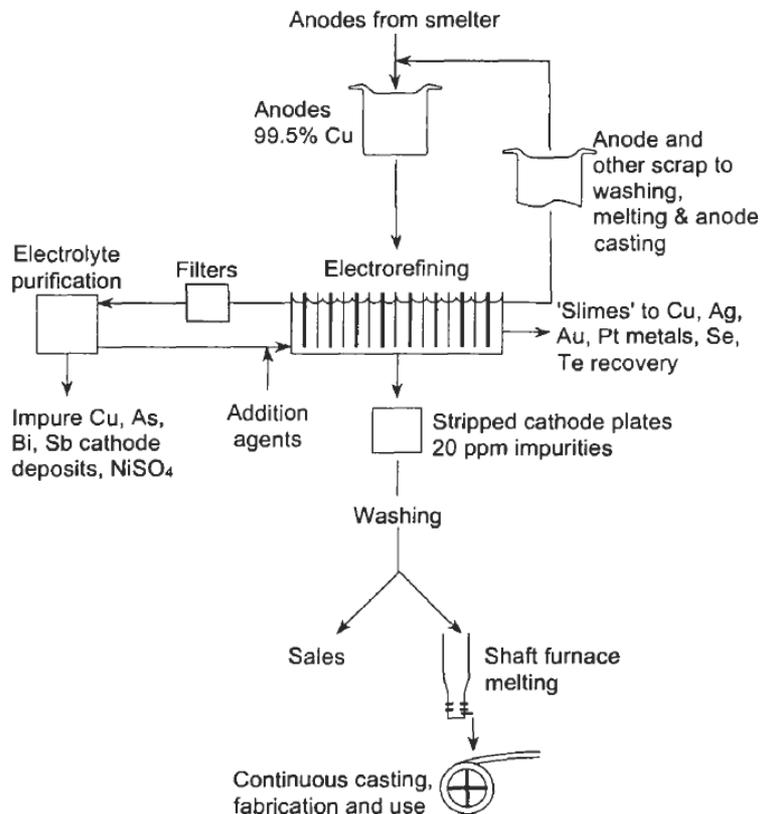
Refino a fogo

- É então vazado em placas planas que serão utilizadas no refino eletrolítico (80%)
- Dimensões típicas:
 - comprimento: 0,9-1.1 m
 - Largura: 0,9-1,0 m
 - Espessura: 3,5-5,0 cm
 - Peso: 300-400 kg.



Refino eletrolítico

- Solução $\text{Cu}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
- O nível de impurezas do Cu eletrolítico chega a cerca de 20 ppm



Refino eletrolítico

- Parâmetros fundamentais:
 - Voltagem da célula: 0,25-0,3V
 - Resistência ôhmica do eletrólito: composição, temperatura, distâncias dos eletrodos
 - Taxa de circulação do eletrólito (minimizar polarização)
 - Perda de voltagem
 - Passivação do anodo
 - Densidade de corrente: 180-280 A/m²
 - Tempo: ~21 dias

Refino eletrolítico

- Eletrólito:

- 35-45 g/L Cu (Cu_2SO_4)
- 150-220 g/L H_2SO_4
- 55-65°C

- Lama:

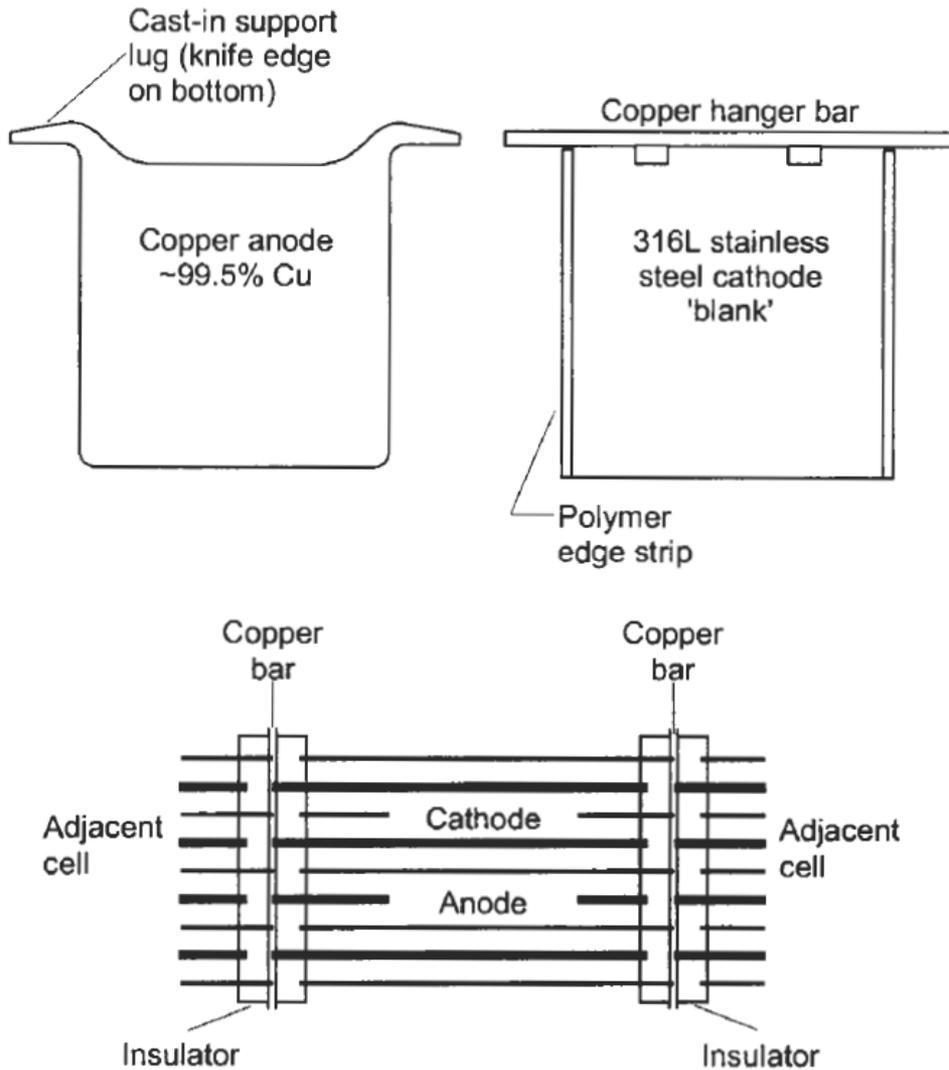
- Substâncias insolúveis (<1%)
- Normalmente são ricas em metais preciosos (Ag, Au e Pt)

copper		20–50
nickel		0.5–2
lead		5–10
arsenic		0.5–5
antimony	%	0.5–5
bismuth		0.5–2
selenium		5–20
tellurium		1–4
silver		≤ 25
gold		≤ 4

Refino eletrolítico

- Processamento da lama:
 - Lixiviação oxidante do Cu com H_2SO_4 diluído
 - Recuperação do Se (maior parte da produção mundial) e Te por processos hidro ou pirometalúrgicos
 - Remoção de impurezas e produção de liga de Ag (doré)
 - Separação dos metais preciosos por eletrolise (Ag e Au) e precipitação fracionada (grupo Pt)

Refino eletrolítico



Refino eletrolítico



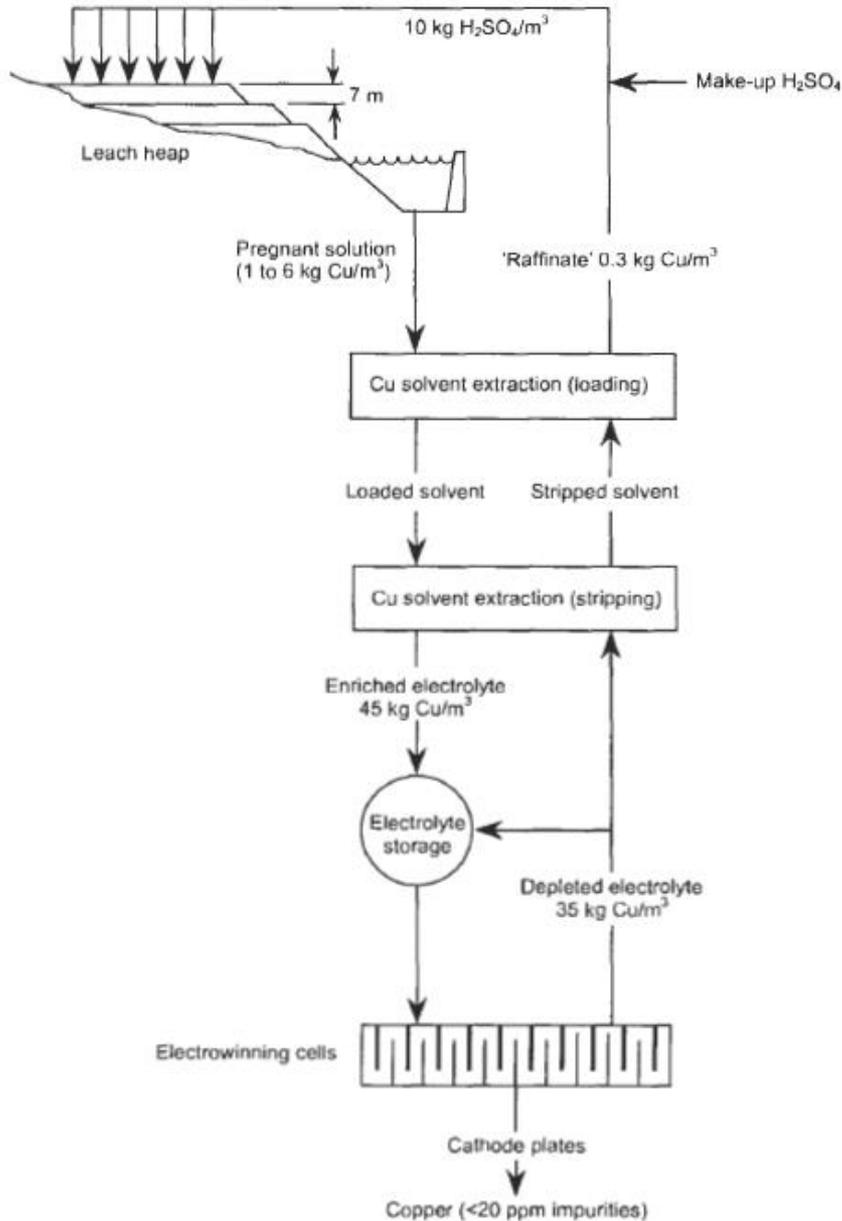
Refino eletrolítico

Element	Anodes (range of %)	Cathodes (range of %)
Cu	98.4 – 99.8	99.99
O	0.1 – 0.25	not determined
Ag	0.01 – 0.60	0.0004 – 0.0016
S	0.001 – 0.008	0.0002 – 0.001
Sb	trace – 0.3	trace – 0.001
Pb	0.001 – 0.35	trace – 0.0005
Ni	0.003 – 0.6	trace – 0.0003
Fe	0.001 – 0.03	trace – 0.0003
As	trace – 0.25	trace – 0.0001
Se	0.001 – 0.12	trace – 0.0001
Te	0.001 – 0.05	trace – 0.0001
Bi	trace – 0.05	trace – 0.0001
Au	trace – 0.02	trace

Electrowinning

- Eletro-redução
 - Minérios de Cu oxidados: carbonatos, hidroxí-silicatos, sulfatos,...
 - Calcocita: Cu_2S
- Minério é lixiviado (em pilha ou tanque) com uma solução de H_2SO_4
 - $\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cu}^{++} + \text{SO}_4^{--} + \text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cu}_2\text{S} + 5/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Cu}^{++} + 2\text{SO}_4^{--} + \text{H}_2\text{O}$
- A lixiviação do Cu_2S é auxiliada por um catalizador (bactéria):
thiobacillus ferrooxidans, leptosprillum ferrooxidans e thiobacillus thiooxidans
- Concentração: 10^{12} bactérias/t minério
- pH = 2 (1,5–6) e T= 30°C (5-45°C)
- A solução é então concentrada por extração por solvente

Fluxograma de Produção



Rota Hidrometalúrgica

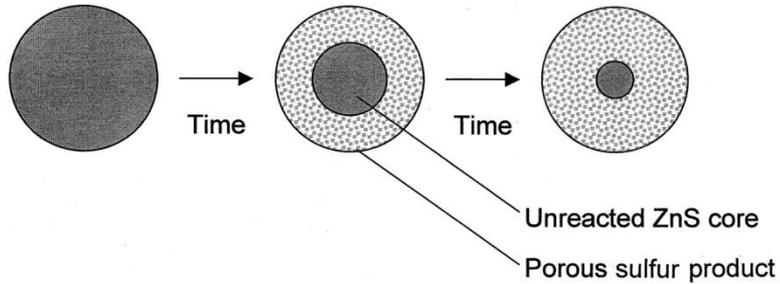
Fluxograma de Produção

Rota Hidrometalúrgica



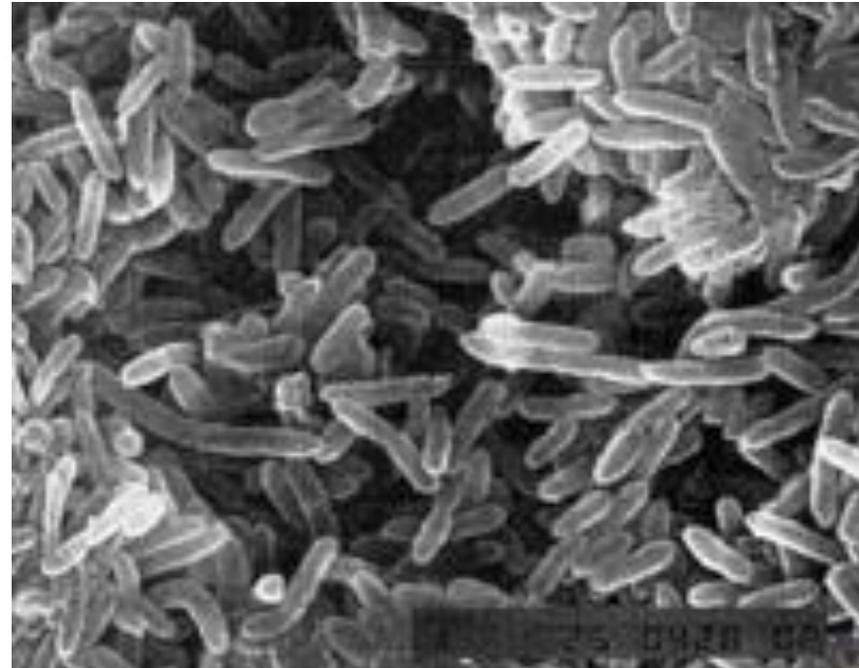
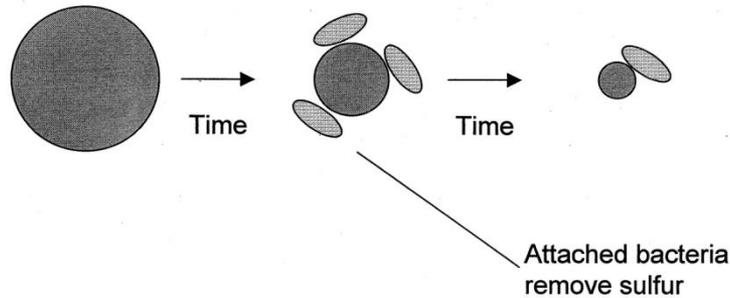
Electrowinning

A
CHEMICAL
LEACHING

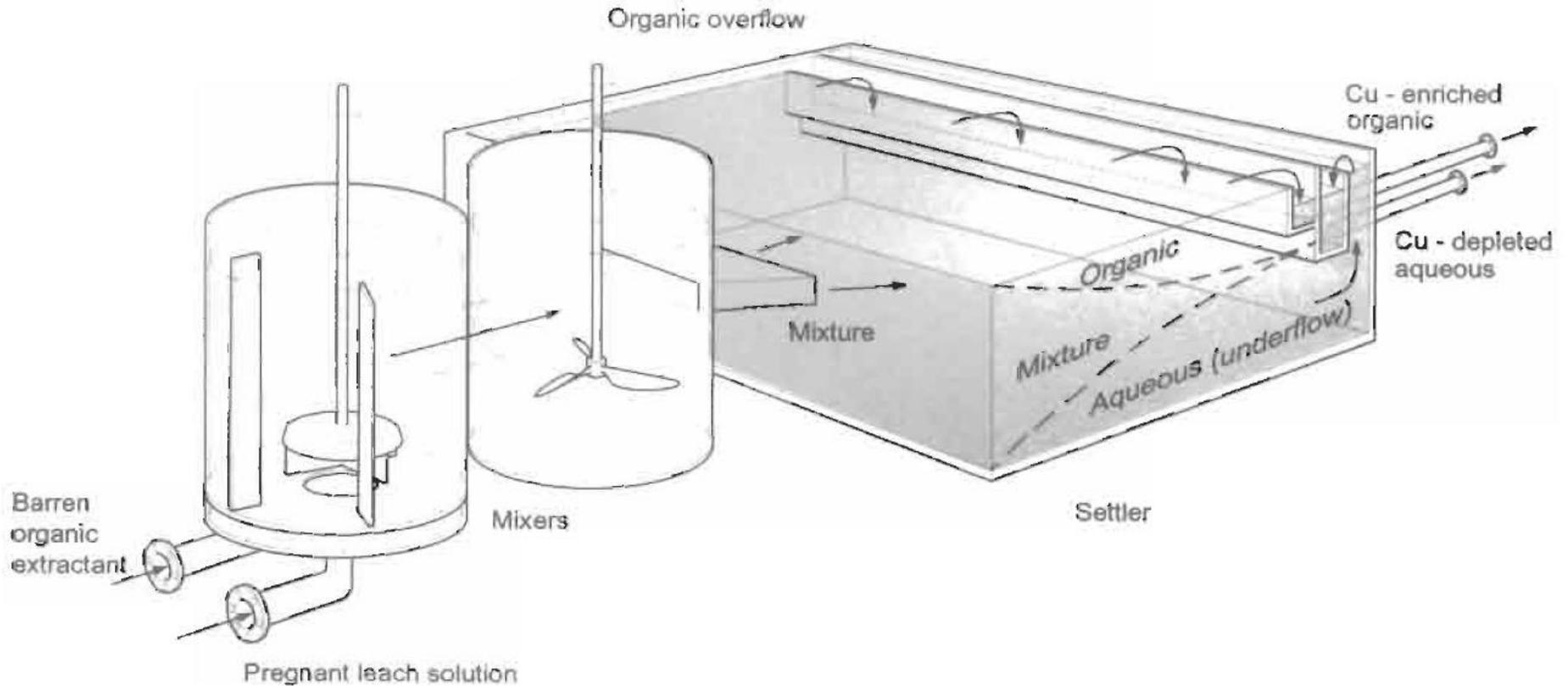


Acelera o processo em 1
milhão de vezes

B
BACTERIAL
LEACHING



Electrowinning



- Anodos: liga Pb-1,5%Sn-0,1%Ca - inertes
- Catodos: aço inox

Electrowinning

- Células: concreto+polímero; 6,5 m x 1,2 m x 1,5 m
- Anodos: liga laminada Pb-Sn-Ca; 1,1 m x 0,9 m x 0,006 m
- Catodos: aço inox; 1,2 m x 1,0 m x 0,003 m
- Densidade de corrente: 280-340 A/m²
- Taxa de deposição: 0,25-0,5 kg Cu/h/catodo
- Eletrólito: ~44 kg Cu²⁺ e 170 kg H₂SO₄ por m³
 - Na saída: <5 kg Cu²⁺ por m³