# METALURGIA EXTRATIVA DOS NÃO FERROSOS

**PMT 3409** 

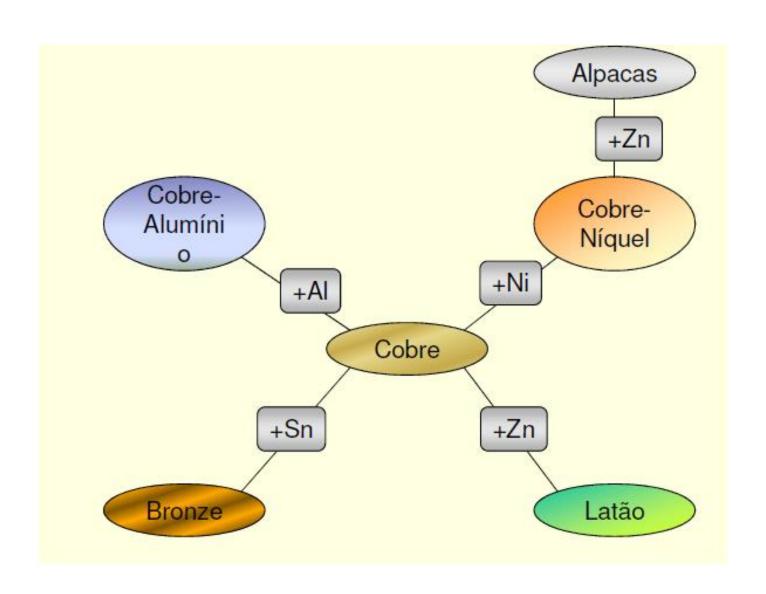
# PRODUÇÃO DE Cu PRIMÁRIO

# 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

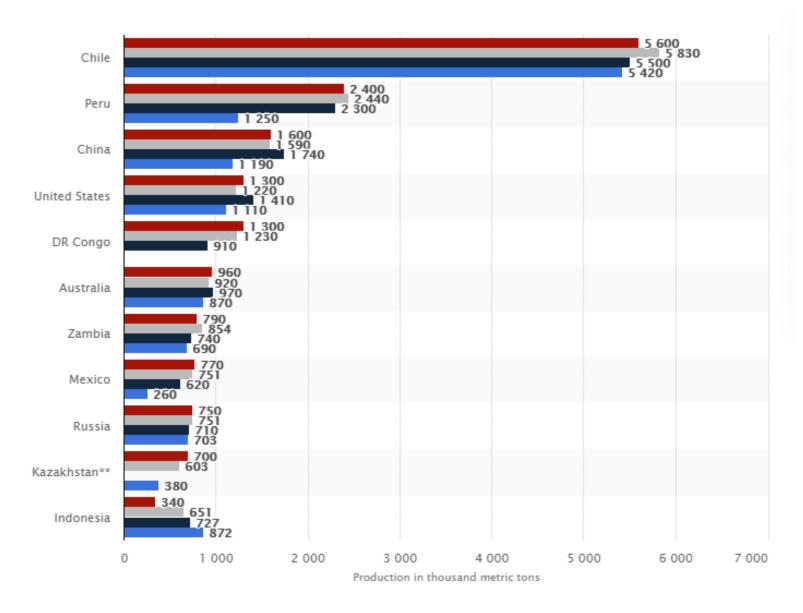
# Ligas de Cu



### Minério de Cu

- Calcopirita CuFeS<sub>2</sub>
- Calcocita Cu<sub>2</sub>S
- Bornita Cu<sub>2</sub>FeS<sub>4</sub>
- Pirita (FeS<sub>2</sub>)
- Pirrotita (Fe<sub>1-x</sub>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% (Salobo, Sossego, Alemão,...)
- Reciclagem: 10-15%



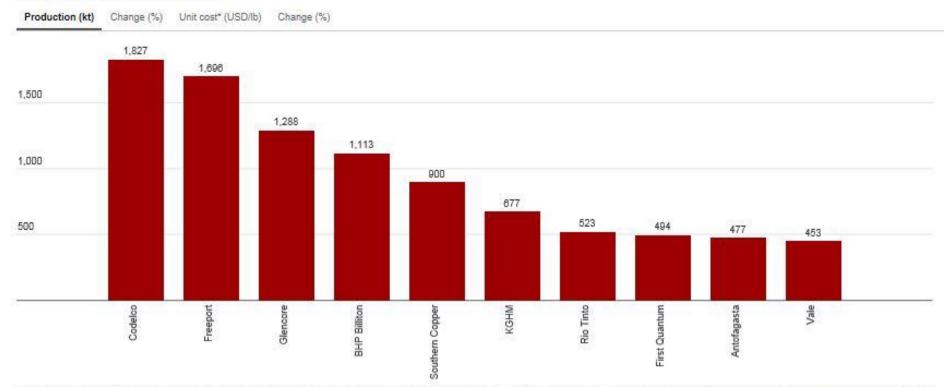


#### **2017**<sup>[2]</sup>

Rank <b></b>	Country/region \$	Production (thousand tons of) \$
	World	19,939
1	Chile	5,503
2	Peru Peru	2,445
3	China	1,656
4	United States	1,260
5	Congo, Democratic Republic of the	1,094
6	Australia Australia	859
7	Zambia	797
8	■ Mexico	742
9	Russia	705
10	Indonesia	622
11	Poland	620
12	<b>I</b> ◆ <b>I</b> Canada	605
13	Kazakhstan	540
14	◆ Brazil	419
15	Mongolia Mongolia	384
16	== Iran	314
17	Spain	204
18	Laos	153

#### Top 10 copper producers

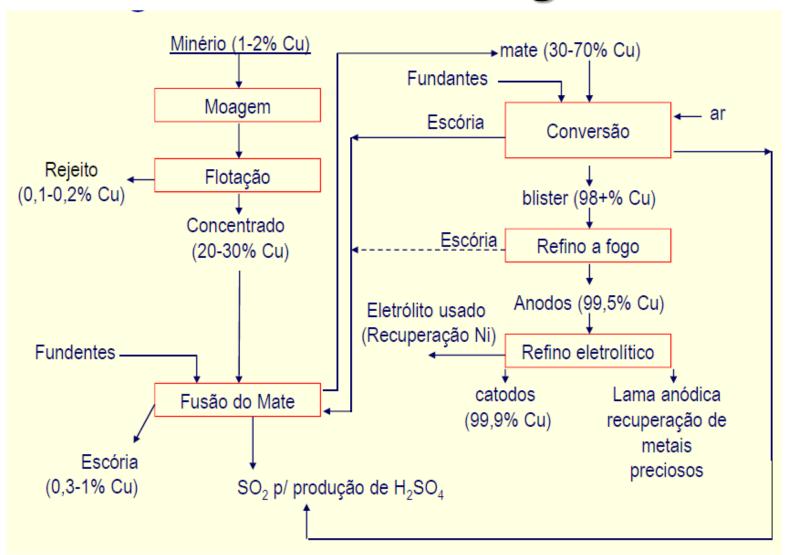
2016 calendar year attributable production (kt)



<sup>\*</sup> Unit copper cash costs are shown not for comparison, but for information purposes only. Including by-products. \*\* BHP Billiton copper cash costs are for the half-year ended December 31, 2016 vs. December 31, 2015.

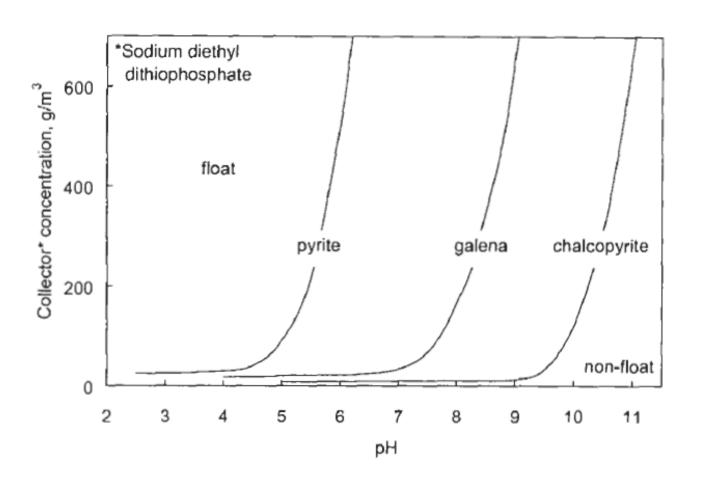
### Metalurgia Extrativa do Cu

- O tipo de processamento dependo do tipo de minério. Há dois processos tradicionais
  - Pirometalúrgico: tipicamente utiliza calcopirita e pirita
  - Hidrometalúrgico: os demais



### Rota Pirometalúrgica

Flotação



Processo pirometalúrgico de fusão-redução de concentrados de sulfetos metálicos

- Desenvolvido incialmente 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

- 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<sub>2</sub>:
  - Produção de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - Produção de SO<sub>2</sub> líquido (comprimido)
  - Redução a S elementar
  - Atmosfera: a princípio em lugares remotos com pouca umidade

- 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<sub>2</sub> 34,6%Cu, 30,4%Fe),
     pirita(FeS<sub>2</sub>) entre outros menos importantes
  - 50-100 micra

- Fluxante: sílica
  - Deve reagir com os óxidos de Fe formados criando uma escória que pode ser facilmente removida do sistema
  - imiscível no matte
  - pouca solubilidade de Cu
  - fluída
  - 30-35% SiO<sub>2</sub>

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

- 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

Reações químicas:

```
\label{eq:cufeS2} \begin{split} \text{CuFeS}_2 + 13/8\text{O}_2 &= 0,5\text{Cu}_2\text{S} + 0,25\text{FeS} + 0,75\text{FeO} + 1,25\text{SO}_2 \\ & 450\text{MJ/mol} \\ \text{FeS}_2 + 2,5\text{O}_2 &= \text{FeO} + 2\text{SO}_2 \\ &- 700\text{MJ/mol} \\ \text{FeO} + 0,5\text{SiO}_2 &= 0,5(2\text{FeO}.\text{SiO}_2) \\ &- 20\text{MJ/mol} \end{split}
```

 O balanço térmico e favorável de maneira que quando o ar e enriquecido com O<sub>2</sub> pouco ou nenhum combustível e necessário

#### Matte:

- A extensão da oxidação do Fe e do S depende da relação Entrada de O<sub>2</sub>/entrada de concentrado
- Quanto maior a relação maior e a oxidação
- Quanto maior a oxidação maior e o grau do matte

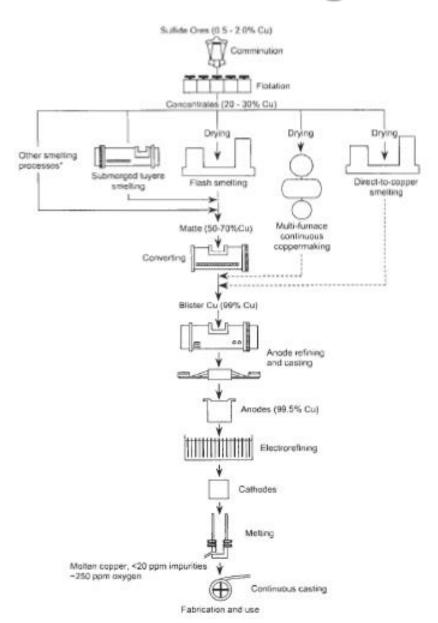
- O grau é determinado por:
  - Maximizar o uso de energia química
  - Maximizar a captura de SO<sub>2</sub>
  - Deixar Fe e S suficiente para o balanço térmico da conversão

#### FeS(matte)+Cu<sub>2</sub>O(escória)=FeO(escória)+Cu<sub>2</sub>S(matte)

Evitar a formação excessiva de Cu<sub>2</sub>O e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (alto ponto de fusão)

- 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MgO

### Fluxograma de Produção

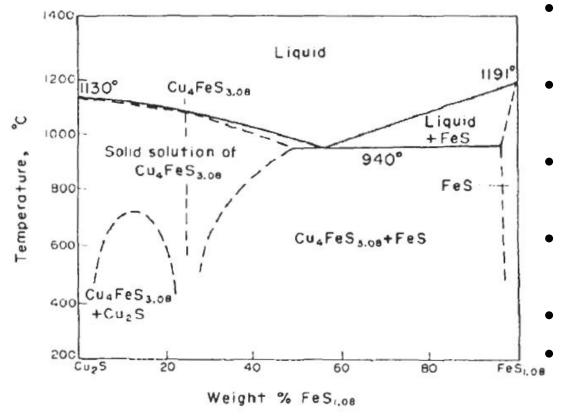


#### Rota Pirometalúrgica

### Fusão do Mate

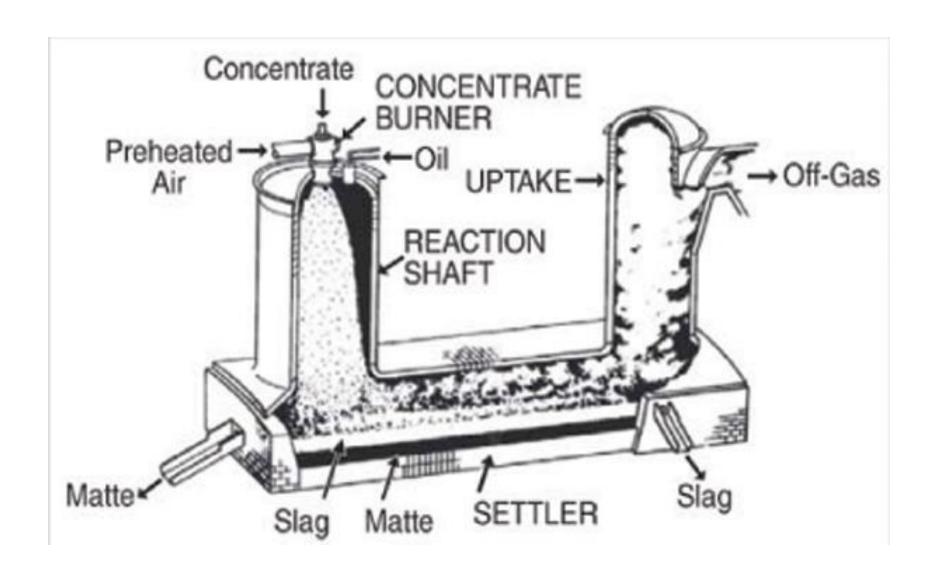
- $2\text{CuFeS}_2 + 13/2\text{O}_2 = \text{Cu}_2\text{S}.0,5\text{FeS} + 3/2\text{FeO} + 5/2\text{SO}_2$ 
  - Ar enriquecido em O<sub>2</sub>
  - 1220°C
  - $-\Delta H^{\circ} = -450 \text{ MJ/kmol CuFeS}_{2}$
- $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 = 2\text{FeO}.\text{SiO}_2$ 
  - Silica adicionada à escória
  - 1250°C
  - $-\Delta H^{\circ} = -20 \text{ MJ/kmol FeO}$
- $CuFeS_2 + O_2 + SiO_2 = Cu-Fe-S + FeO.SiO_2 + SO_2$ Matte Escória

### Fusão do Mate

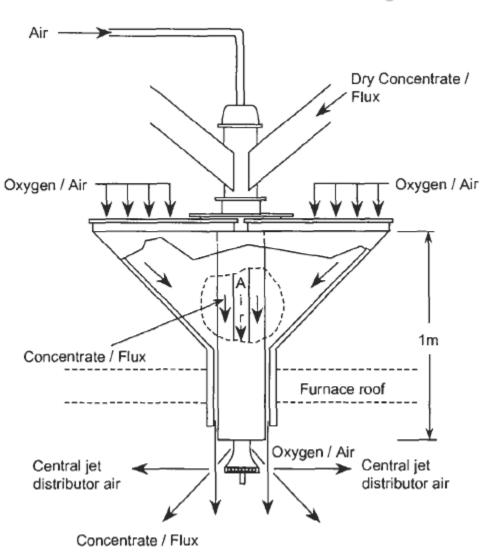


- Imiscibilidade da escória aumenta com o %SiO<sub>2</sub>
- %O decresce com o aumento da %Cu<sub>2</sub>S
- Liquidus é menor que a maioria das escórias
- A densidade é maior que a da escória
- T=~1250°C
  - Contato com o O<sub>2</sub> é fundamental: tamanho de partícula e enriquecimento com O<sub>2</sub> (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

• %O<sub>2</sub>: 50-80%

• T<sub>ar</sub>: 25-450°C

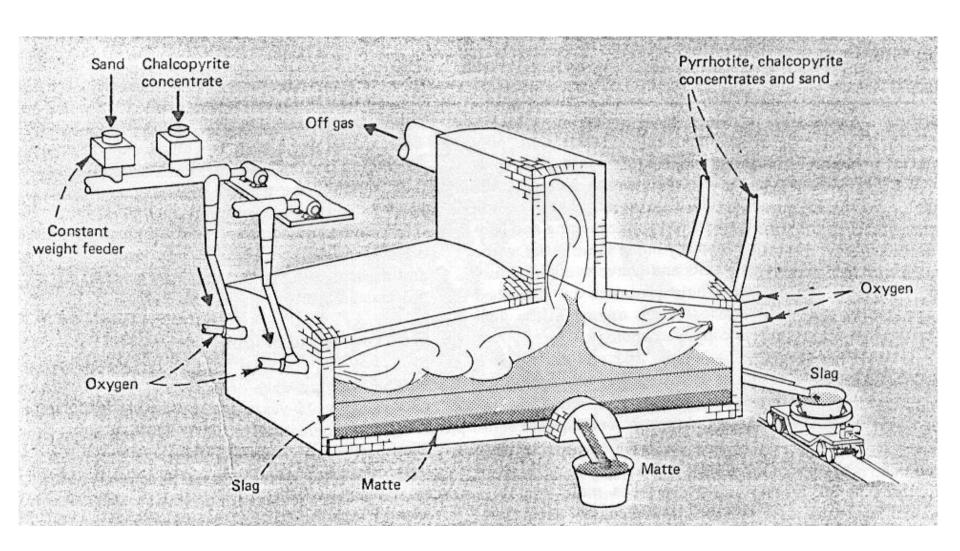
Refratário: MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### **Outokumpu Flash Smelting**

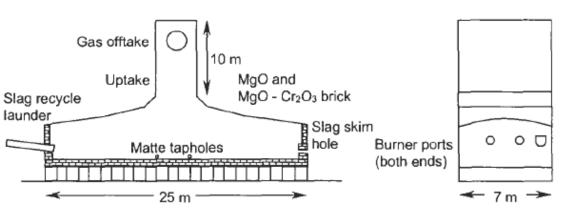
#### Outokumpo:

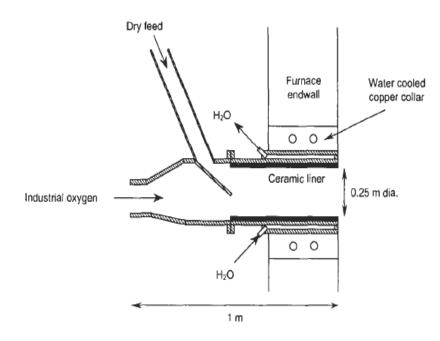
- entrada vertical do concentrado e queima numa grande seção do reator localizada em uma das extremidades
- uso de ar pré-aquecido ou ar enriquecido préaquecido
- combustão de uma pequena quantidade de combustível fóssil
- tendência com o enriquecimento em O<sub>2</sub>
  - decresce a quantidade de N<sub>2</sub>
  - economiza combustível (não precisa aquecer o N<sub>2</sub>)
  - fumos mais ricos em SO<sub>2</sub> 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
  - é mais simples
  - os fumos são ricos em SO<sub>2</sub> (75% em volume),
     consequentemente, mais fácil e o aproveitamento

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)

#### 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 mantem o sistema vigorosamente agitado mantendo todo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> formado suspenso no líquido
- E possível processar cargas de grande tamanho (10 cm) incluindo sucata
- A campanha do reator é curta (~1 ano)

### **NORANDA**

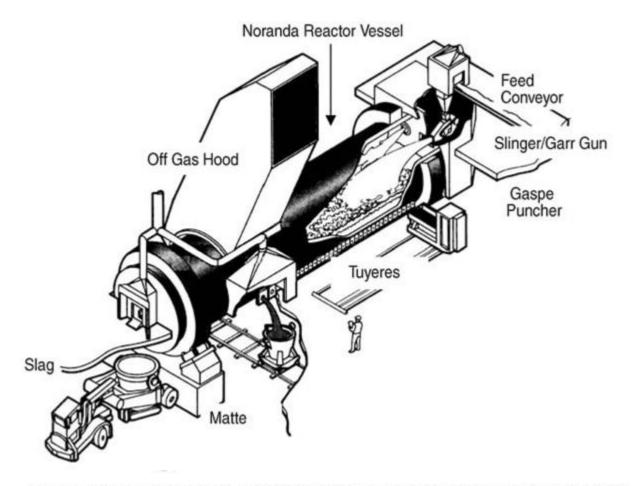


Fig. 1.5. Noranda submerged tuyere smelting furnace. Noranda furnaces are typically 20 to 25 m long and 5 m diameter. They smelt 1500 to 3000 tonnes of concentrate per day. Teniente smelting furnaces are similar.

#### Mitsubishi

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

### **MITSUBISHI**

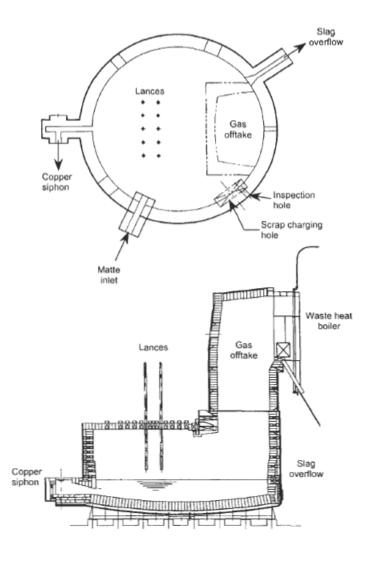
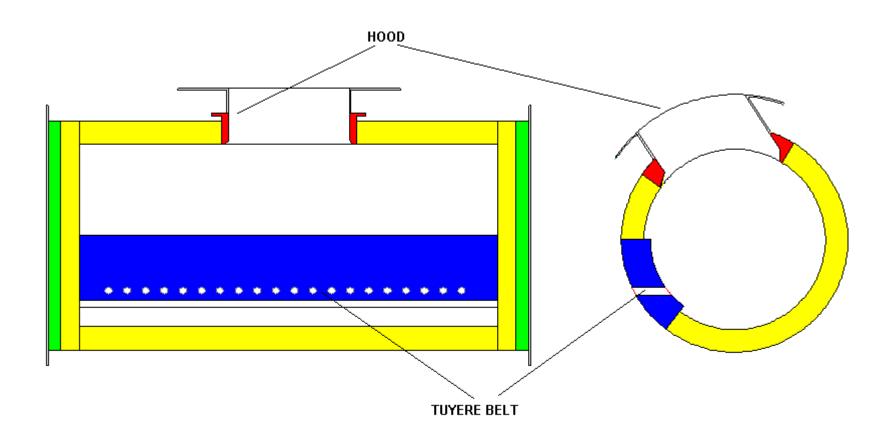


Fig. 10.1. Mitsubishi downward lance continuous converter, 12.5 m diameter. It converts up to 1500 tonnes of matte per day. The 10 rotating vertical lances are notable.

# Conversão Conversor Pierce-Smith



### Conversão

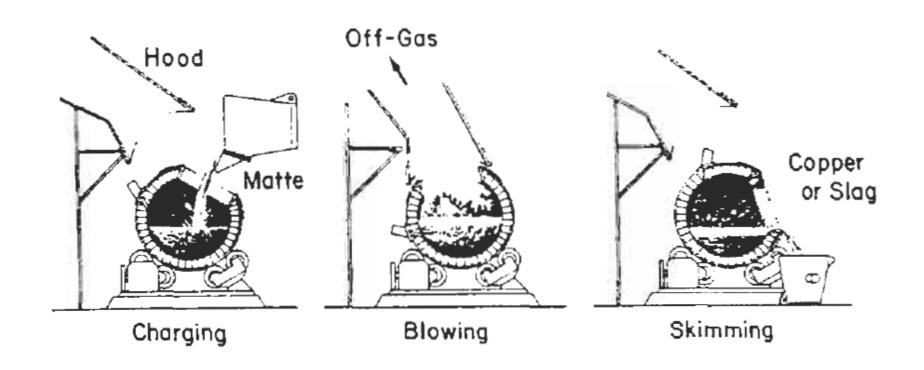
#### **ETAPAS**

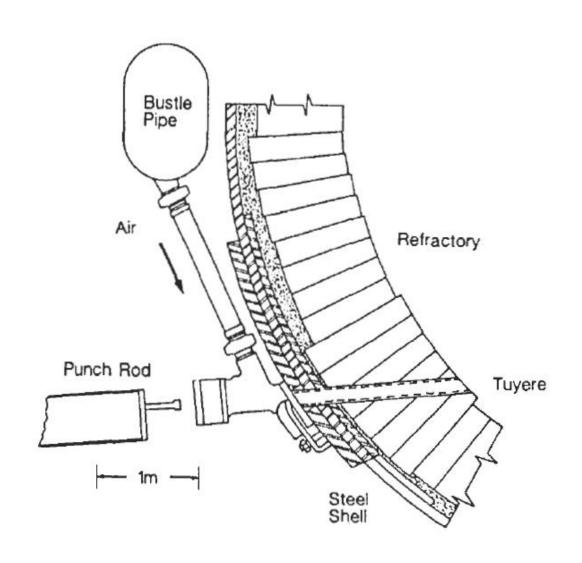
- Eliminação do FeS ou a formação de escória
   2FeS + 3O<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> = 2FeO.SiO<sub>2</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+ 2SO<sub>2</sub> + energia
- 2. Formação do Cu blister

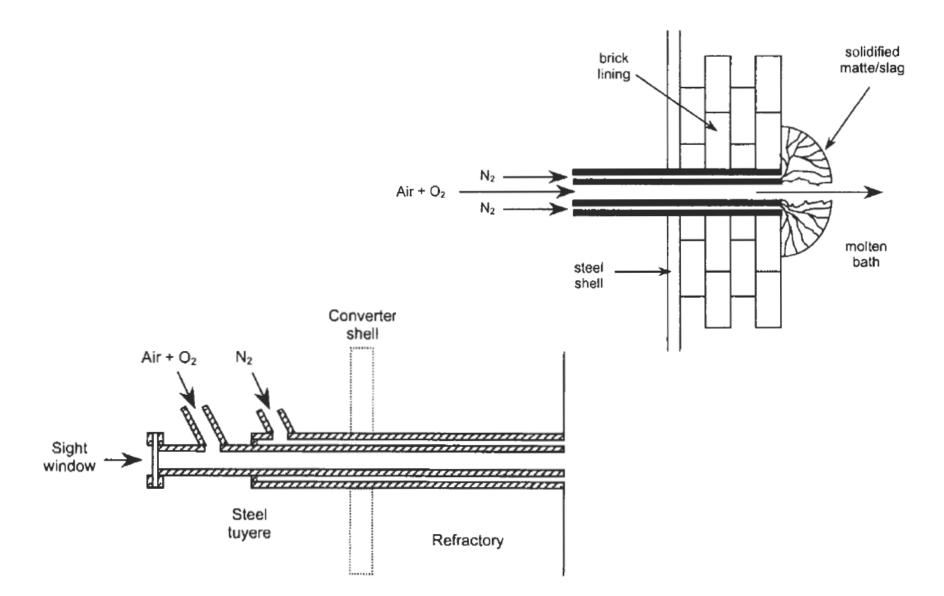
$$Cu_2S + O_2 = 2Cu^\circ + 2SO_2 + energia$$

- 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 SO₂: resfriado, despoeirado e enviado para a fabricação de H₂SO₄







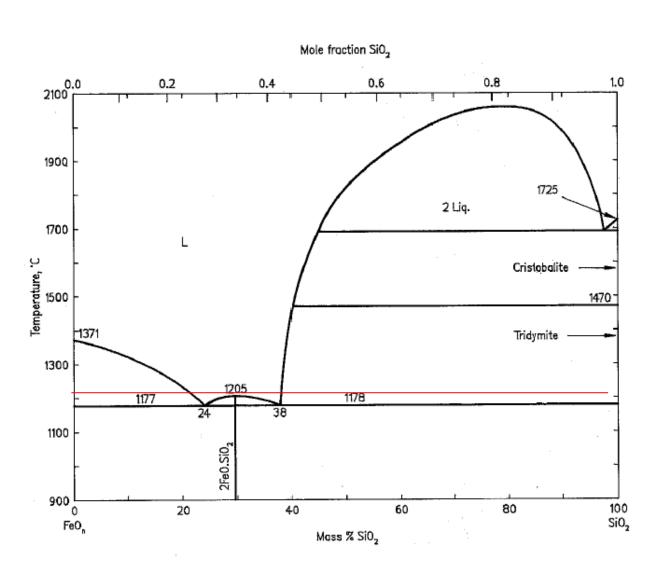


Etapas da conversão:

1. Formação da escória

FeS + 
$$1,5O_2$$
 = FeO +  $SO_2$   
3FeS +  $5O_2$  =  $Fe_3O_4$  +  $3SO_2$ 

- 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<sub>2</sub>S impuro a ~1200°C (metal branco)



#### Etapas da conversão:

- 2. Formação do Cobre
  - O S do Cu<sub>2</sub>S é oxidado a SO<sub>2</sub>
  - 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)

$$Cu_2S + O_2 = 2Cu_1 + SO_2$$
  
 $Cu_2S + 1,5O_2 = Cu_2O + SO_2$   
 $Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu_1 + SO_2$ 

 Durante a solidificação o S e o O formariam bolhas de SO<sub>2</sub> pela diminuição da solubilidade de ambos

### Conversão



Bolhas de SO<sub>2</sub>

#### Conversão

