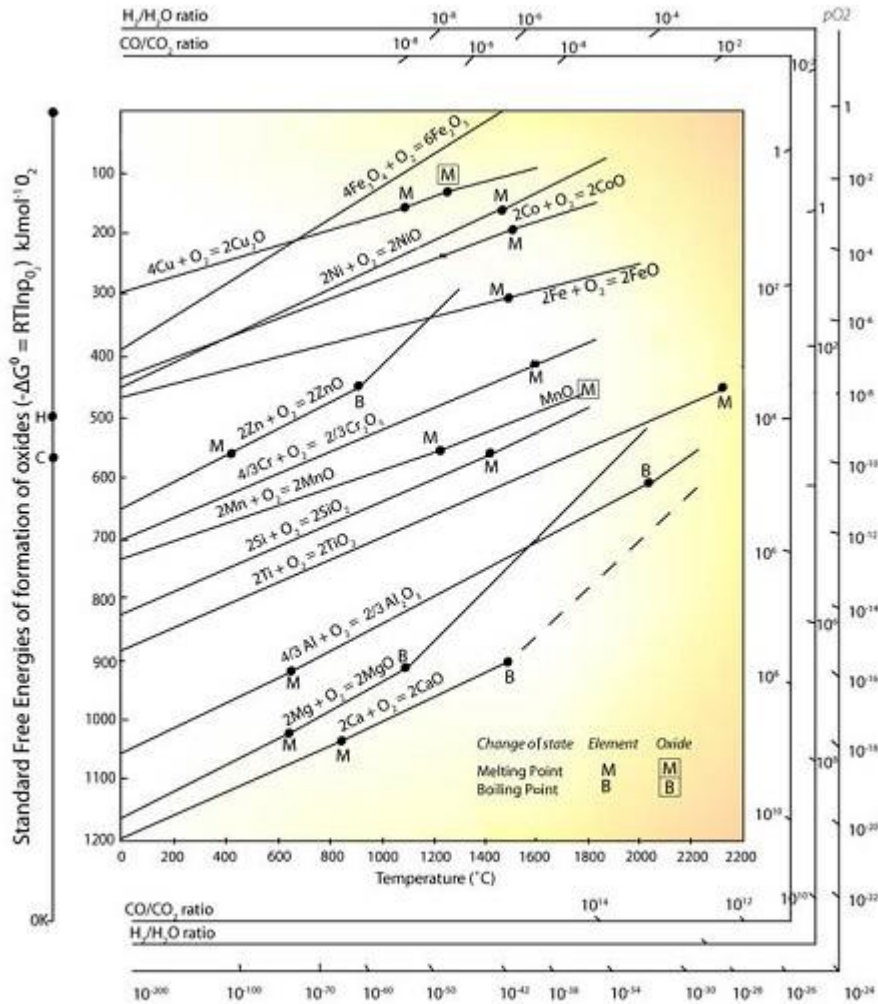


Metalurgia Extrativa do Cobre (fusão à mate)





Observe que diferentemente dos óxidos estudados até aqui, o óxido de cobre é um óxido menos estável e pode ser reduzido utilizando-se de CO, C, H₂ ou um metal mais reativo.



- Localização dos depósitos de Cu.

A produção minério de cobre no mundo é dominada pela região oeste da América do sul. Quase metade da produção mundial é originada dessa região.



Produção mundial de Cu em kt de cobre.

País	Mineração	Smelting	Refino	Eletroobtenção
Chile	4602	1457	1296	1373
USA	1440	1000	1238	557
Indonésia	1012	174	174	-
Austrália	829	393	487	78
Canada	634	604	551	-
Brasil	32	195	185	-

- **Introdução:**

O cobre está presente na crosta terrestre, principalmente, como minerais sulfetados de cobre e ferro.

- » Calcopirita (CuFeS_2)
- » Bornita (Cu_5FeS_4)
- » Calcocita (Cu_2S)

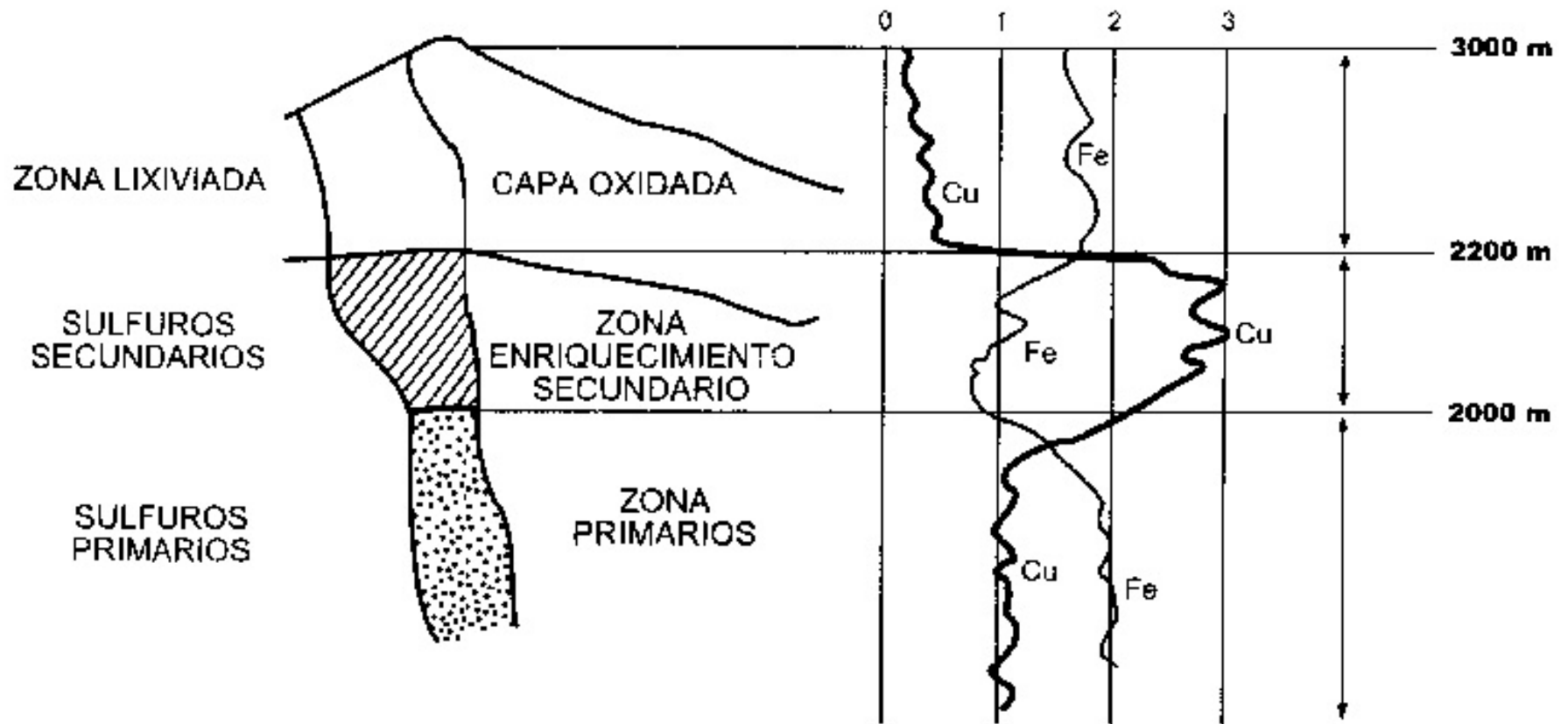
Minérios de cobre possuem teores de 0,5% à 1 ou 2% Cu. Cobre é obtido desses minérios por concentração, smelting e refino.

Cobre também pode ser encontrado em minerais oxidados, carbonatos, óxidos, hidroxí-silicatos e sulfatos. Esses são, normalmente, processados através de rotas hidrometalúrgicas.

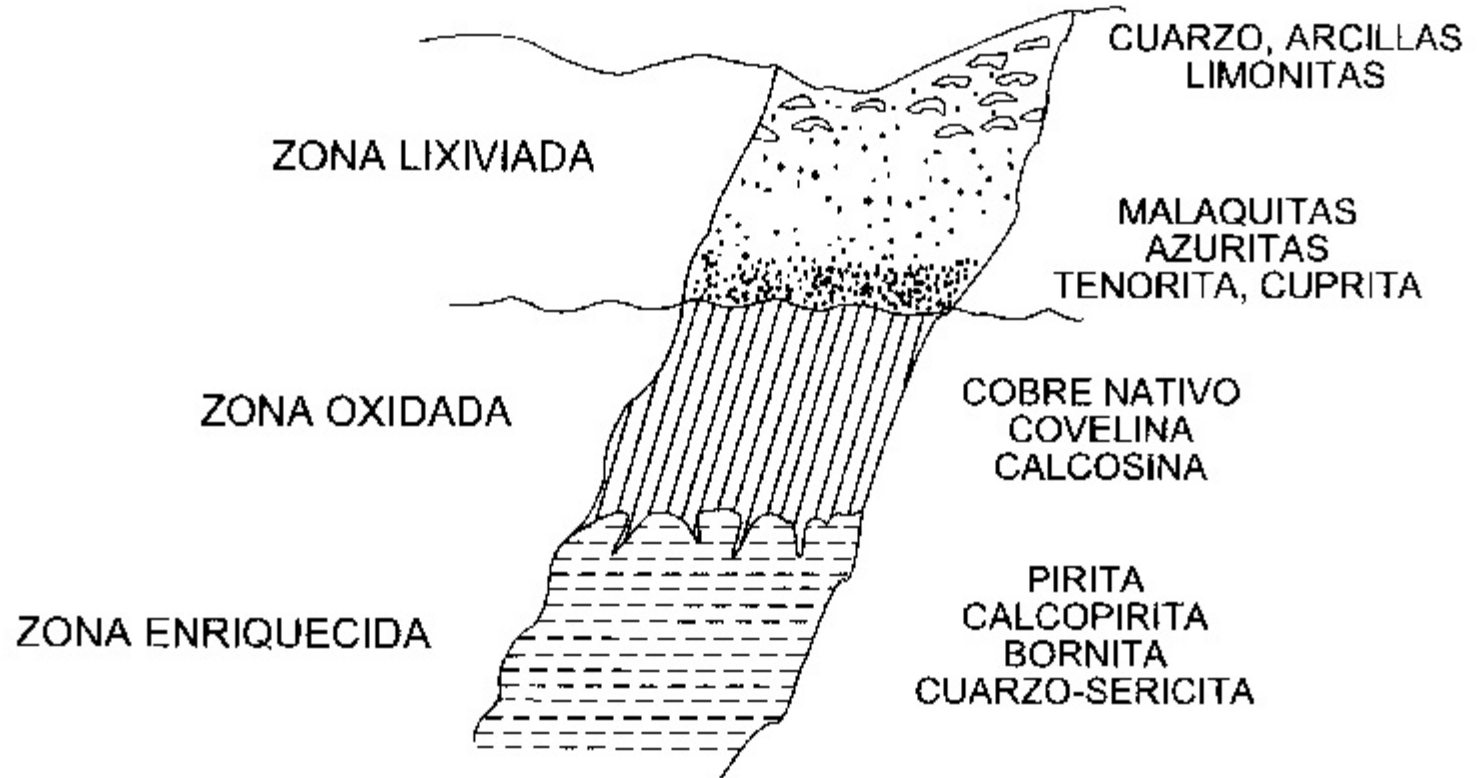
Rotas hidrometalúrgicas também são utilizadas para produzir cobre a partir de calcocita (Cu_2S).

P.S. Cobre pode ser obtido a partir de sucatas e ligas de cobre. Esses representam, aproximadamente, 15% da produção mundial de cobre

Geologia dos minérios de cobre



ZONA DE DEPOSITOS DE COBRE



Metalurgia Extrativa do minerais oxidados de cobre

- Rota hidrometalúrgica.
- Representa apenas 15% da produção mundial.
- Os minerais presentes no minério devem ser solúveis.



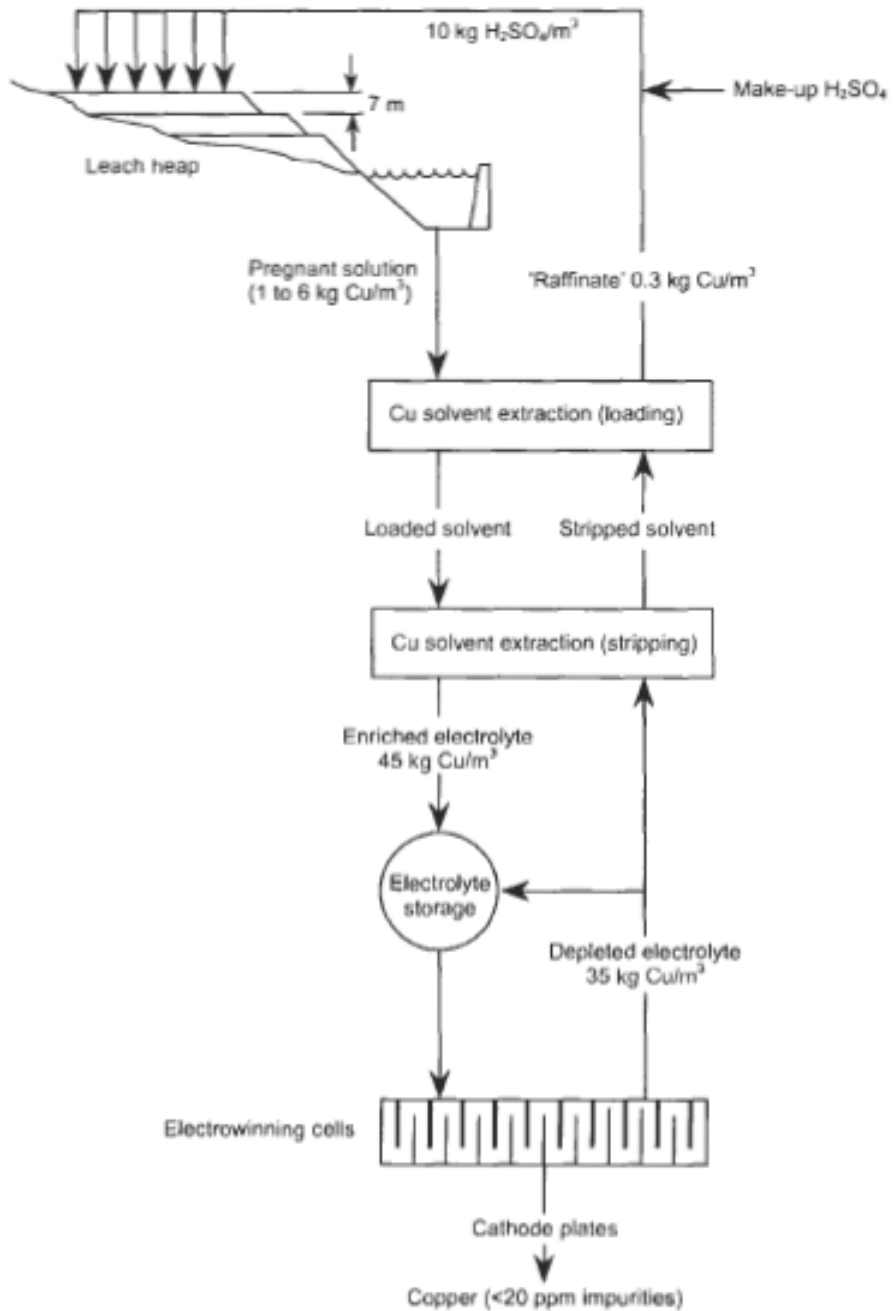
Operações unitárias

- Lixiviação em pilha (HL)
- Extração por solvente (SX)
- Eletroobtenção (EW)



- **Introdução**

- Os minérios destinados para a rota HL-SX-EW possuem teor de cobre lixiviável < 1.5%.
- Esses minérios sempre possuem uma fração de cobre não lixiviável.
- A recuperação de cobre é de $\approx 80\%$.
- Essa operação requer grandes períodos de extração.
- Os minérios destinados para a extração hidrometalúrgica quase nunca são concentrados.



Lixiviação

Extração por solvente

Eletroobtenção

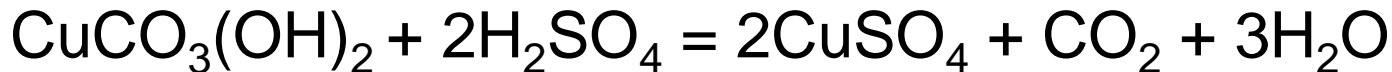
Minerais de cobre encontrados em pilhas de lixiviação. Carbonatos, óxidos, hidróxi-cloretos, hidróxi-silicatos e sulfatos são geralmente denominados óxidos. Esses são solúveis. Calcocita também é bastante solúvel. Covelita e bornita dissolvem mais lentamente e a calcopirita não é solúvel.

Type	Common minerals	
Secondary minerals		
carbonates	azurite	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
	malachite	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
hydroxy-chlorides	atacamite	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$
hydroxy-silicates	chrysocolla	$\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
native copper	metal	Cu^0
oxides	cuprite	Cu_2O
	tenorite	CuO
	antlerite	$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$
sulfates	brochantite	$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
	chalcocite	Cu_2S
supergene sulfides	covellite	CuS
Primary sulfide minerals		
(hypogene sulfides)	chalcopyrite	CuFeS_2
	bornite	Cu_5FeS_4
	pyrite, source of Fe^{++} , Fe^{+++} and H_2SO_4	FeS_2

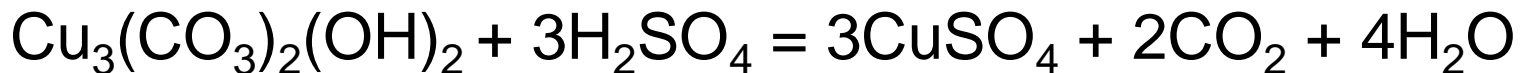
Química da Lixiviação dos Minerais de Cobre

Minerais facilmente lixiviados por H_2SO_4 :

Malaquita:



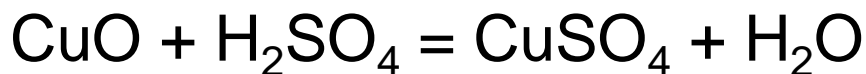
Azurita:



Crisocola:

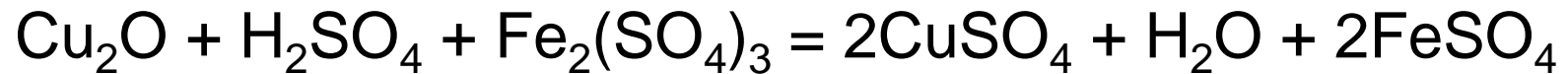


Tenorita:

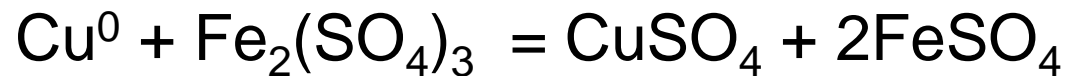


Minerais não sulfetados que necessitam da presença de um oxidante para dissolver

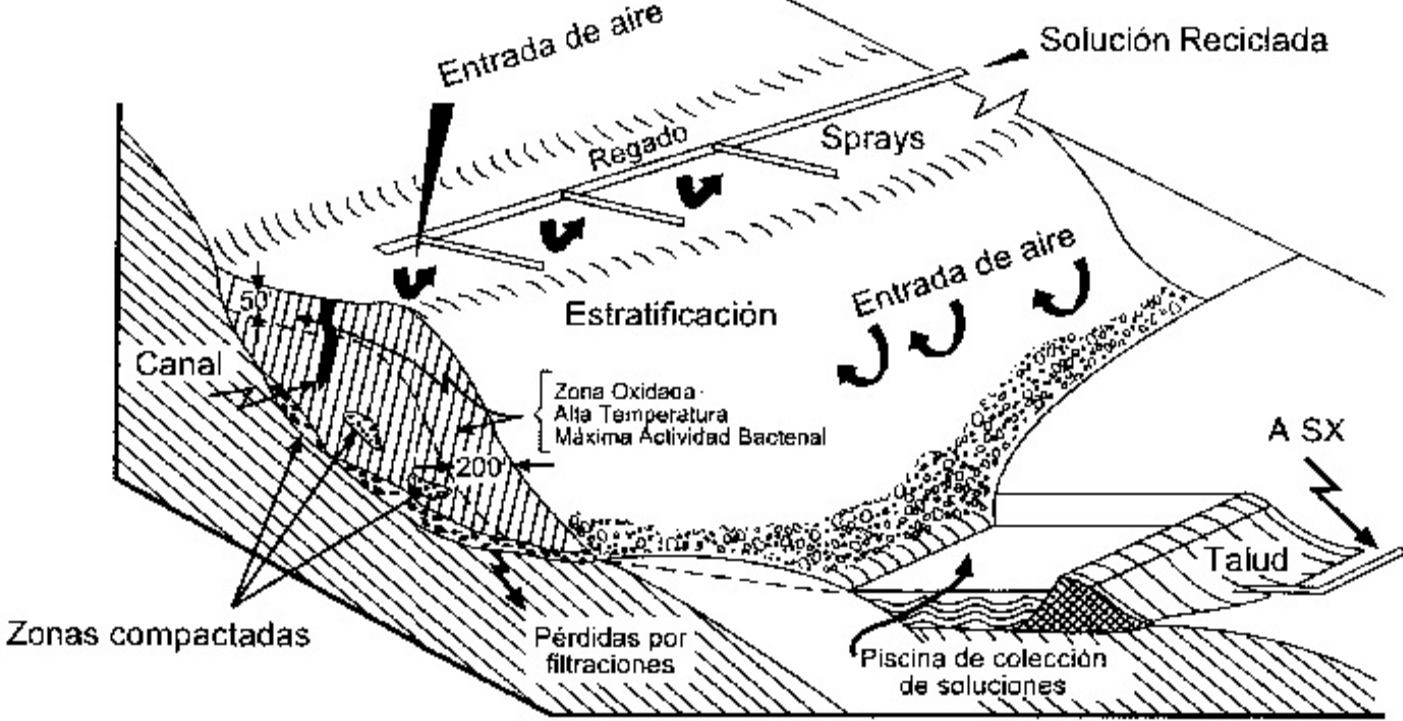
Cuprita:



Cobre nativo:



ESQUEMA LIX BOTADERO







Minério Aglomerado



Transporte do aglomerado para as pilhas



Montagem da pilha





MINI WOBBLER













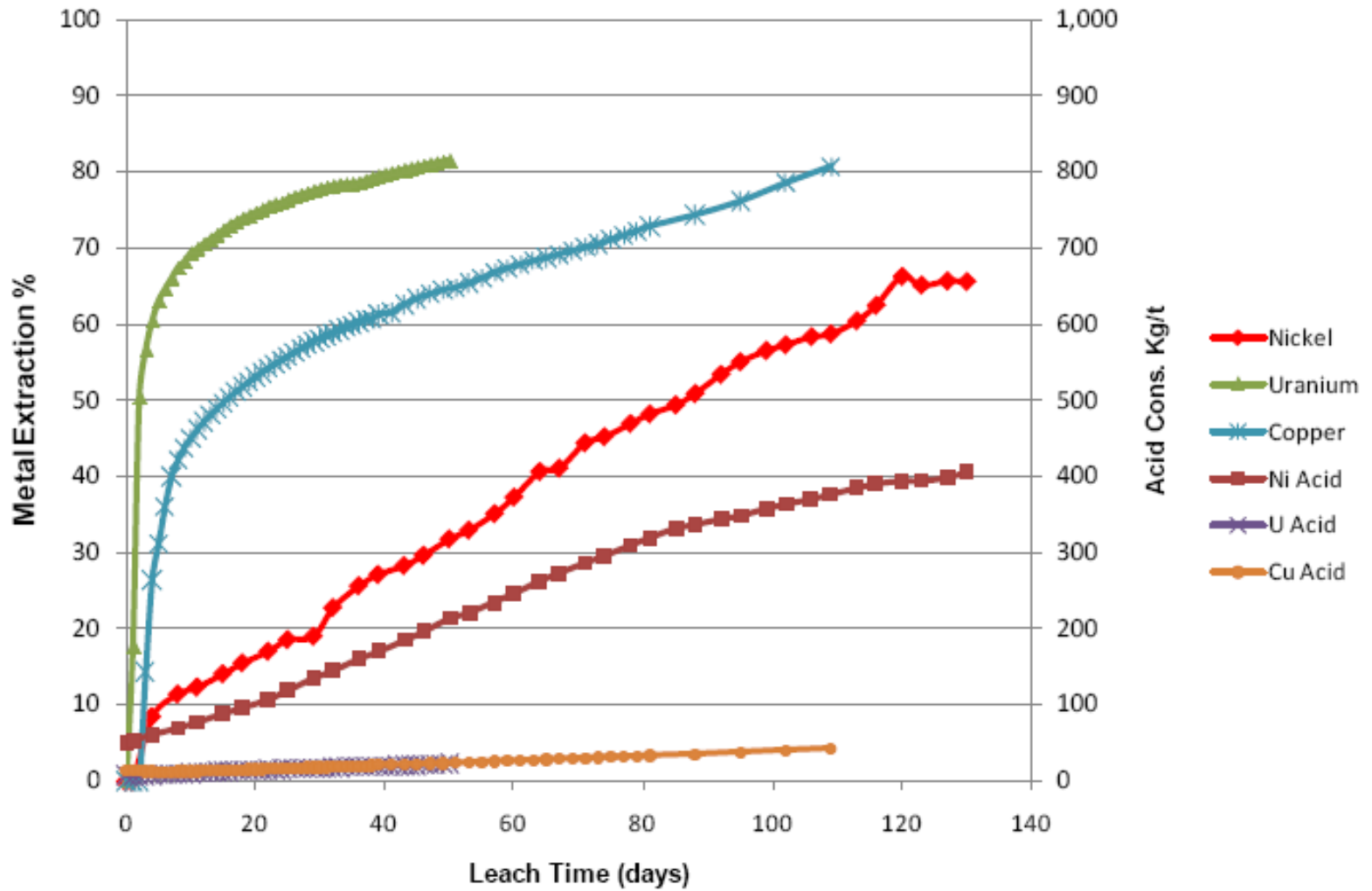








Columns Results for Ni, Cu and U



EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

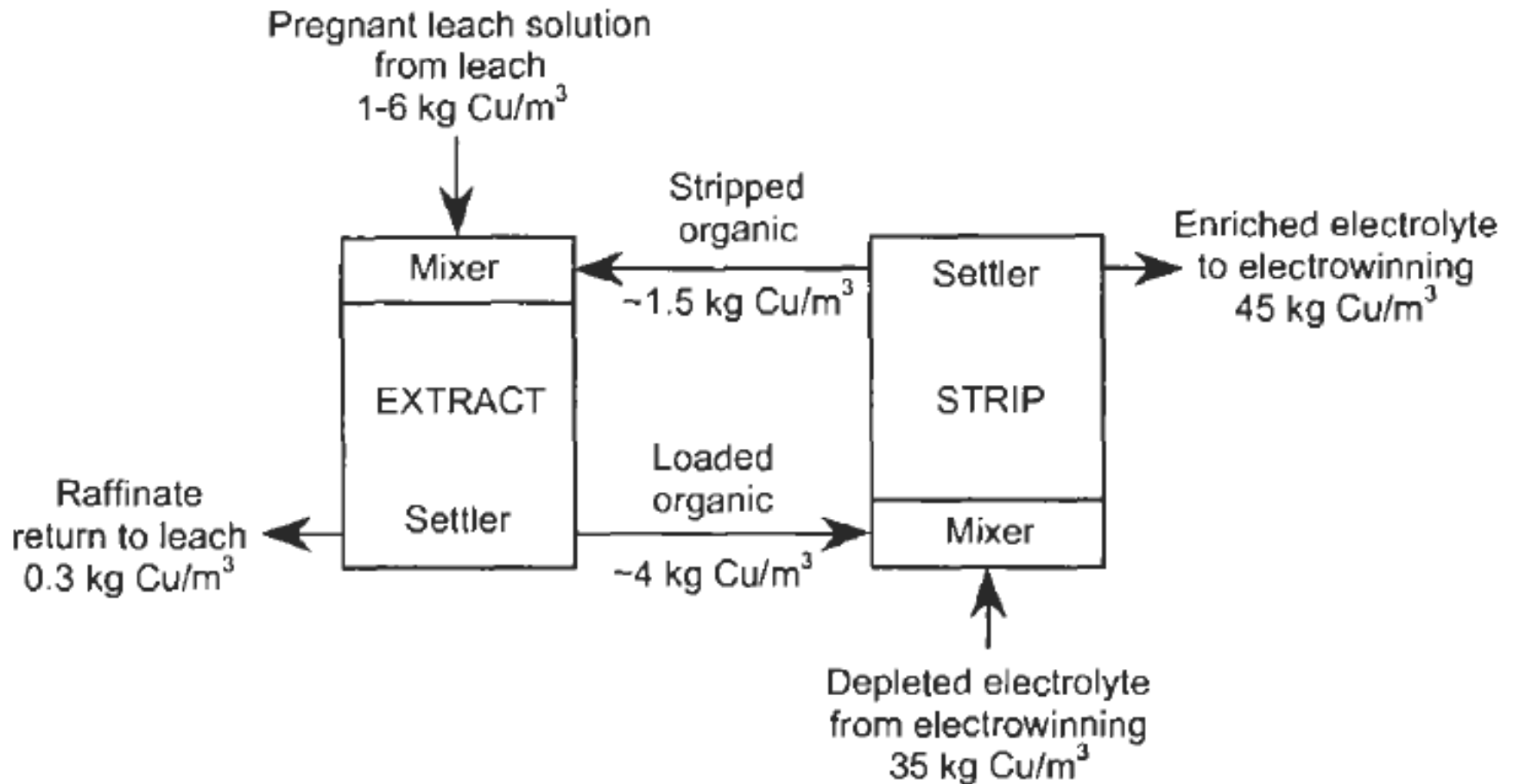
As soluções produzidas por lixiviação são;

- a) Muito diluída em Cu ($1-6\text{kg Cu/m}^3$)
- b) Muito contaminada ($1-10\text{kg Fe/m}^3$)

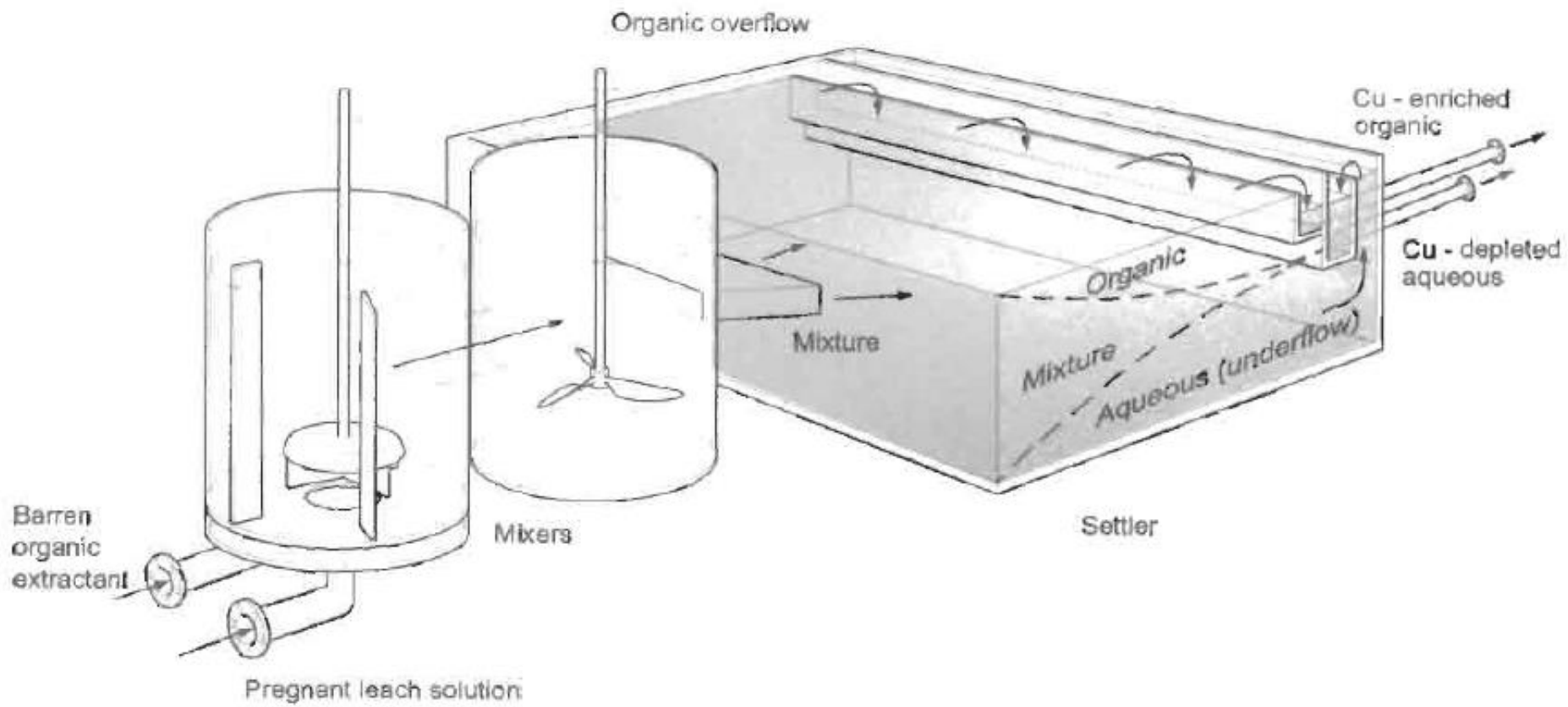
Para a produção de catodos de cobre de alta pureza. A eletroobtenção dessas soluções requer um eletrólito de Cu puro com $>35\text{kg Cu/m}^3$. Essa alta concentração de cobre permite que:

- Permite que íons Cu^{2+} estejam sempre disponíveis para a produção do catodo.
- Produz um catodo de cobre de alta pureza e alta densidade.

A extração por solvente é uma forma de produzir um eletrólito puro, com alta concentração de Cu^{2+} , a partir dessas solução diluídas em Cu^{2+} .



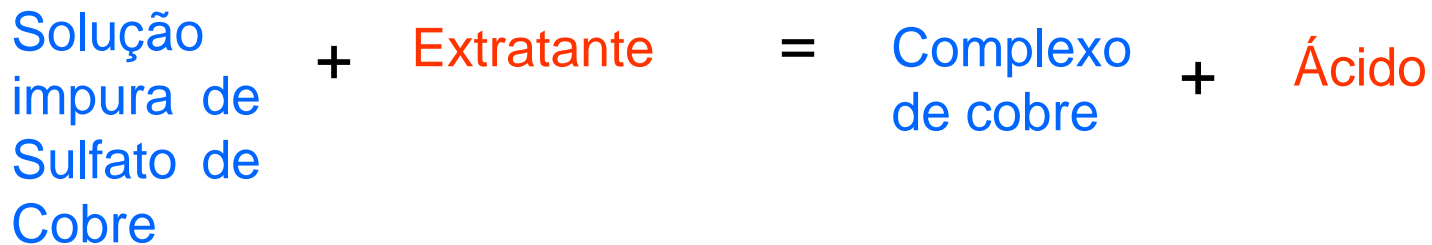
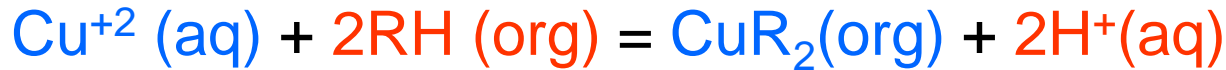
Os extratantes são dissolvidos em querosene (5-20% v/v). A utilização de solução de H_2SO_4 ($170-200 \text{ kg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$) promove a “quebra” do complexo Cu-extratante.



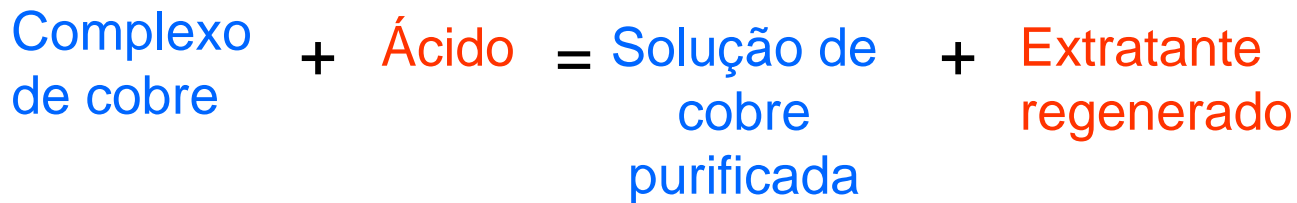
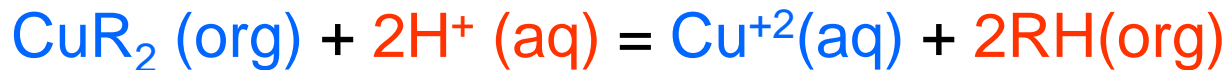
Extração por solvente

Princípios básicos processo químico

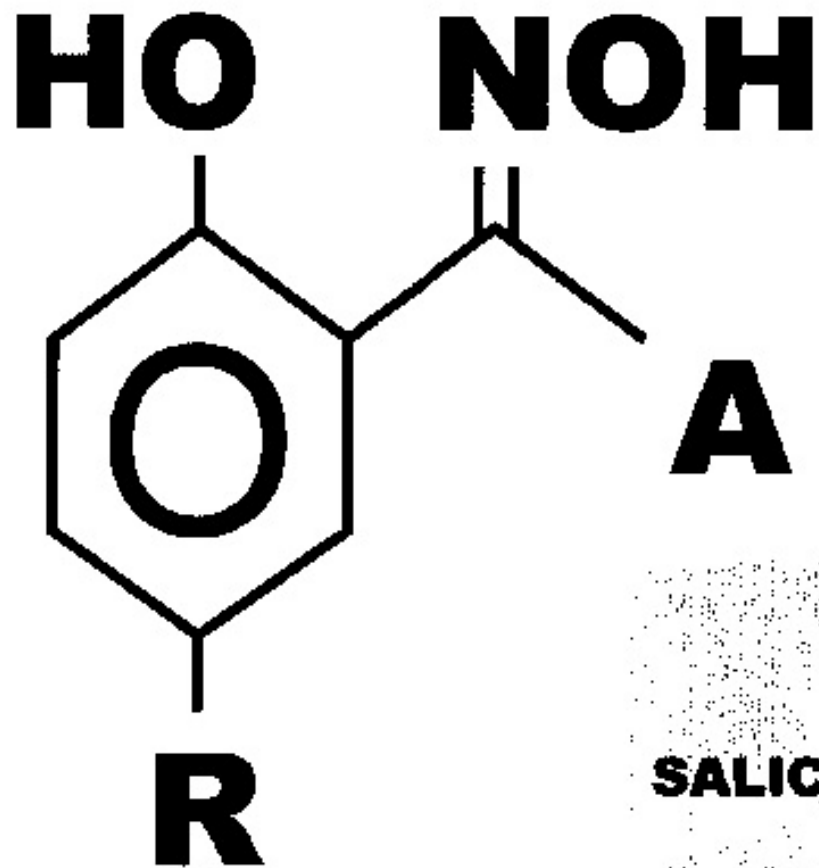
Extração



Re-extração



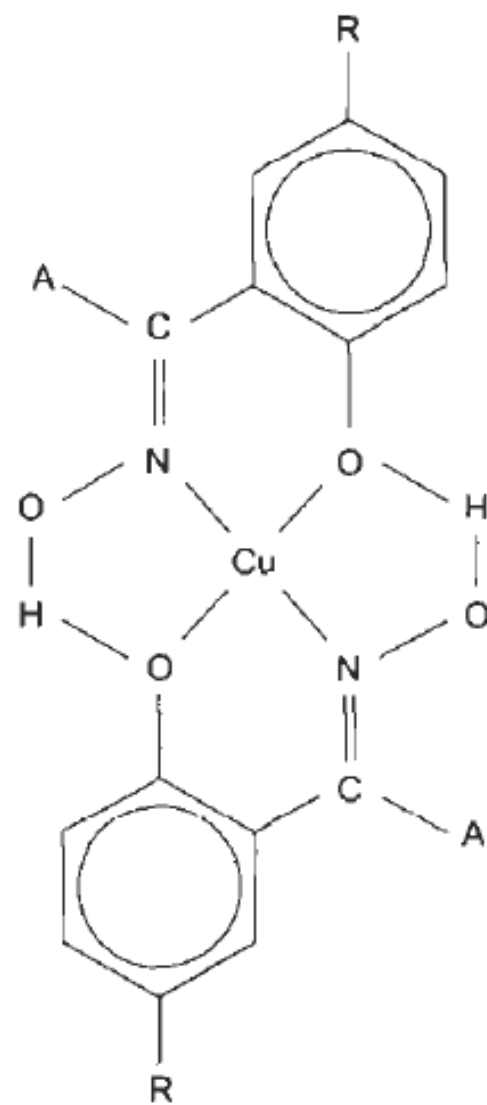
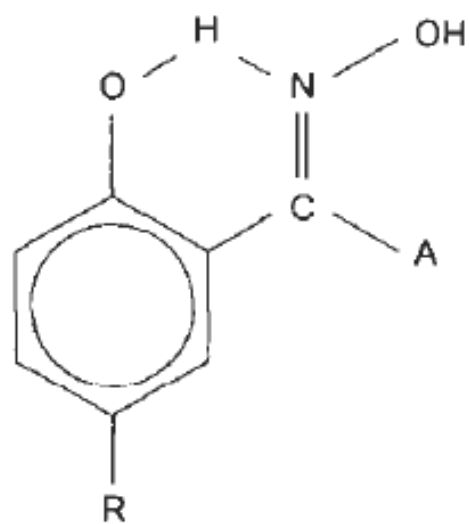
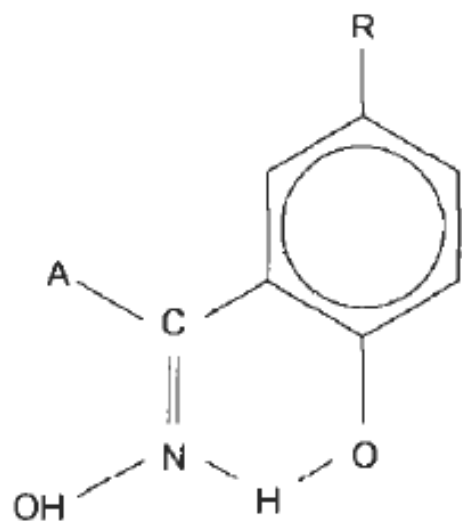
Extratante Orgânico



R = C₉H₁₉
or
C₁₂H₂₅

SALICYLALDOXIMAS A = H

KETOXIMAS A = C₆H₅, CH₃



Composição da solução de alimentação da extração por solvente

- Cobre: varia entre 2 - 10 g/l.
- Ácido: pH entre 1,2 - 2,0 (2,5 - 8,0 g/l).
- Manganês: 0 - 1,5 g/l.
- Alumínio: 2 - 10 g/l.
- Cloro: 0 - 50 g/l
- Ferro total: 1 - 30 g/l.
- Magnésio: 2 - 12 g/l.
- Sódio: 5-15 g/l.
- Potássio: 0,1 - 0,5 g/l.
- Silício: 0,1 - 0,5 g/l.
- Sulfatos: 40 - 200 g/l.
- Sólidos: 5 - 40 ppm.

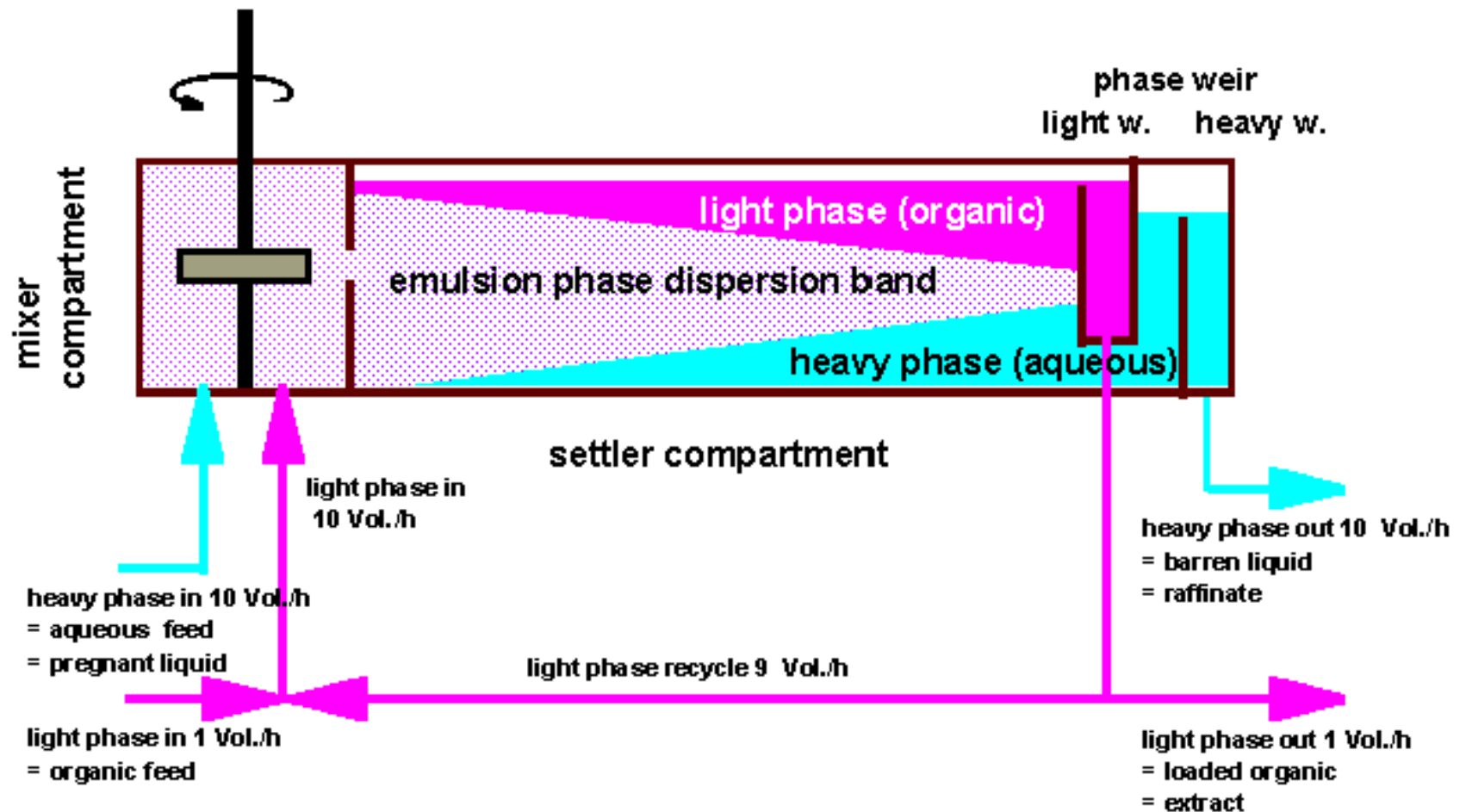
Propriedades do extratante

- Boa cinética de extração.
- Alta seletividade.
- Alta capacidade de carga a um determinado pH.
- Não pode ser solúvel em solução aquosa.
- Baixa toxicidade, estabilidade.
- Boa estabilidade térmica.
- Não deve ser inflamável.
- Baixa viscosidade.
- Baixo custo.

Propriedades do diluente

- Boa solubilidade no extratante.
- Baixa solubilidade em H_2O .
- Misturar-se bem com o extratante para promover a diminuição da viscosidade e, assim, facilitar o contáto entre as fases e a separação no decantador.
- Estabilidade química.
- Não inflamável.
- atóxico.
- Baixo custo.

Conventional Mixer-Settler Contactor













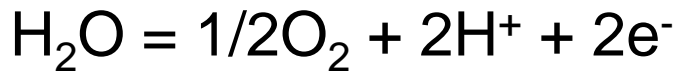
Eletrólise do cobre (EW)

Reação Catódica:



$$E^0 = +0,34 \text{ V}$$

Reação anódica:



$$E^0 = -1,23 \text{ V}$$

Reação global (EW):



Potencial da célula:

Pela reação: $0,34\text{V} - 1,23\text{V} = -0,89 \text{ V}$

Sobrepotencial = $-0,9 \text{ a } -1,5 \text{ V}$

Total = $-1,8 \text{ a } -2,4 \text{ V}$

Parâmetros básicos operacionais

- **Eletrólito:**

- $[\text{Cu}^{2+}]$ no eletrólito na entrada : 45 - 55 g/l
- Acidez: 210 -230 g/l
- Ferro total: 0,5 - 2,5 g/l
- Manganês: 0 - 50 ppm
- Cloro: 0 - 50 ppm
- Nitratos: 0 -20 ppm
- Cobalto: 80 - 160 ppm

- **Temperatura do eletrólito:** 40 - 50°C

- **Fluxo por célula:** 1,5 - 3,0 l/min.*m² area de depósito.

- **Densidade de corrente:** 230 - 350 A/m².

- **Catodos :** aço inoxidável.

- **Anodos:** barra de suspensão de cobre revestida com uma liga de chumbo com 6% de antimônio.















SERIAL NO.
COX-30622

Kern & Meyer
P&H

11 TONS
RATED CAPACITY



Serial No.
CEK-20627

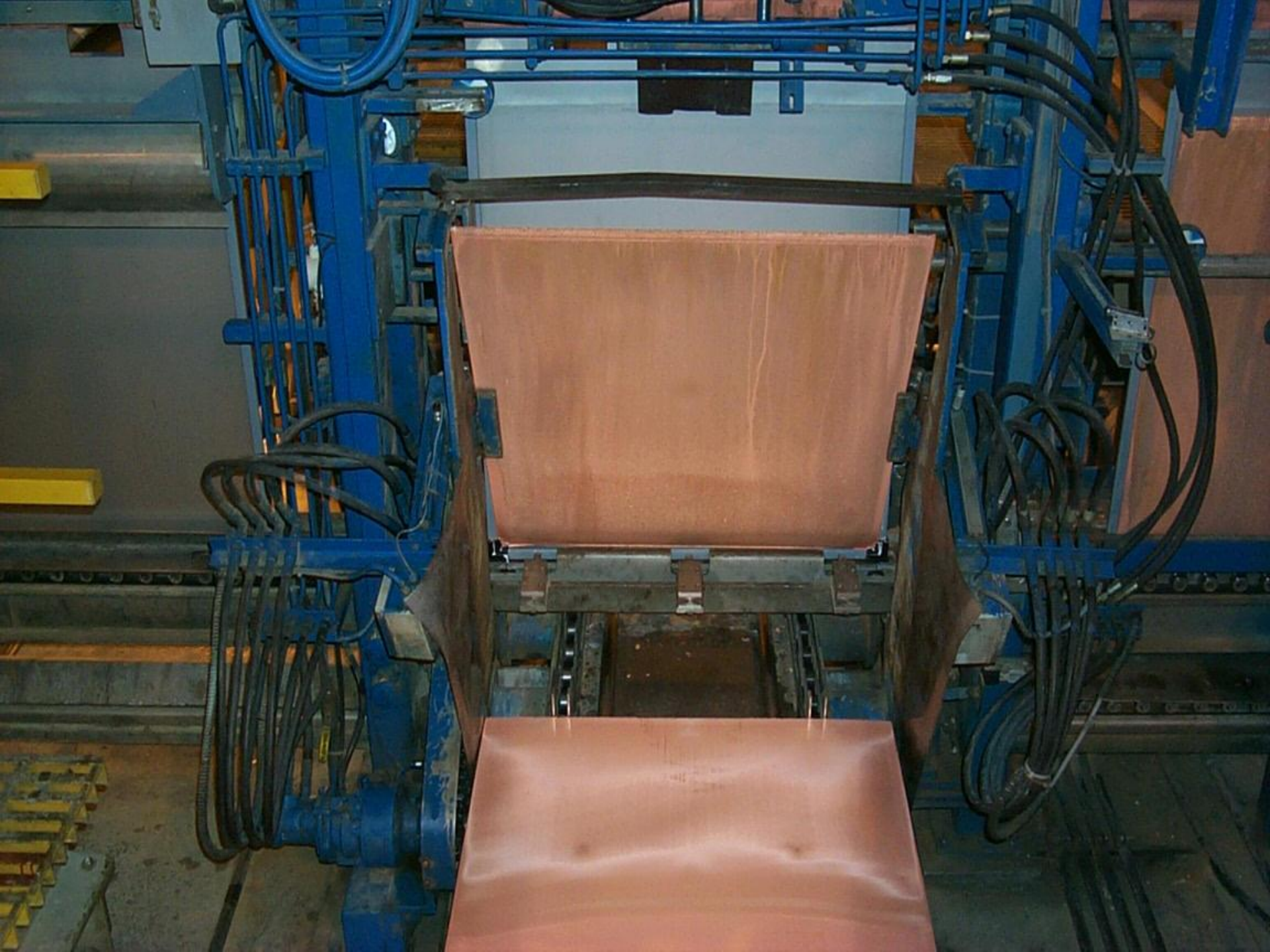
Manufacturer
PBH

11 TONS
RATED CAPACITY



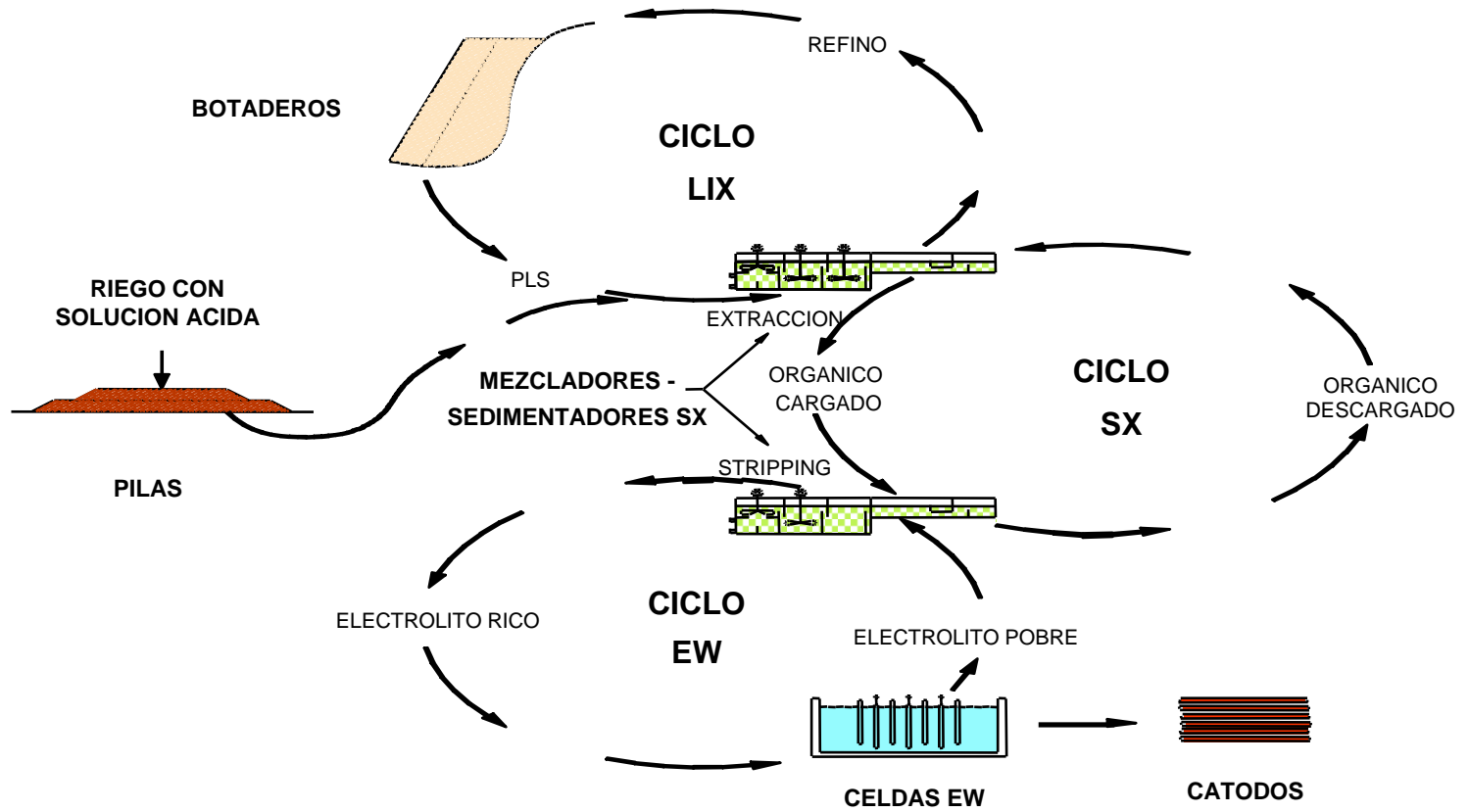








Fluxograma do Processo



Metalurgia Extrativa de minerais Sulfetados de cobre

- Rota pirometalúrgica.
- Representa 80% da produção mundial.

Operações unitárias

- Fusão a mate
- Conversão
- Refino ao fogo
- Eletrorefino

Calcopirita – (CuFeS₂)

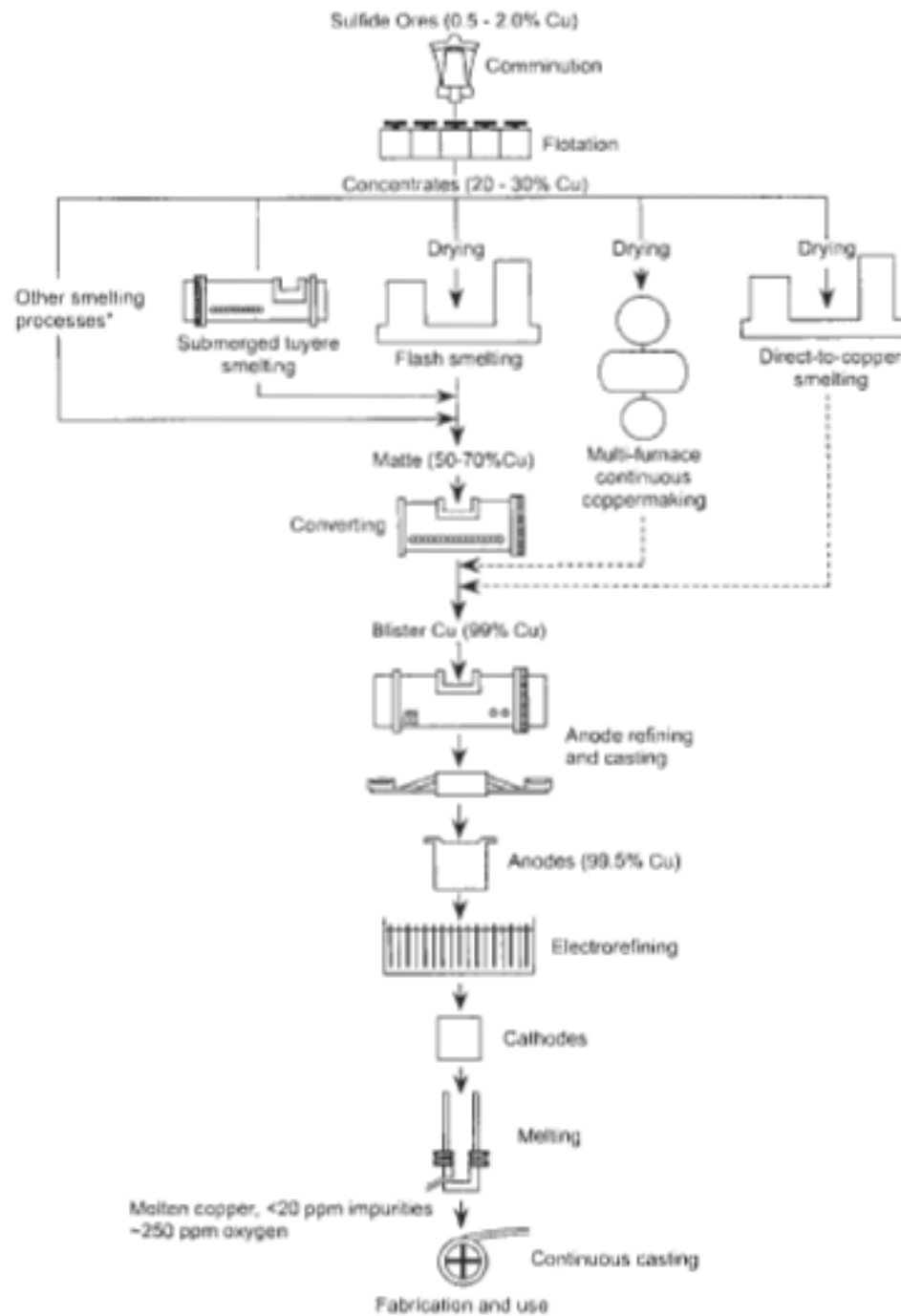


- Extração de cobre de minérios sulfetados de Fe-Cu (CuFeS_2).

Aproximadamente 80% da produção mundial de cobre é feita através desses minérios. Devido a grande insolubilidade desses minérios, eles são processados, em sua maioria, através de rotas pirometalúrgicas.

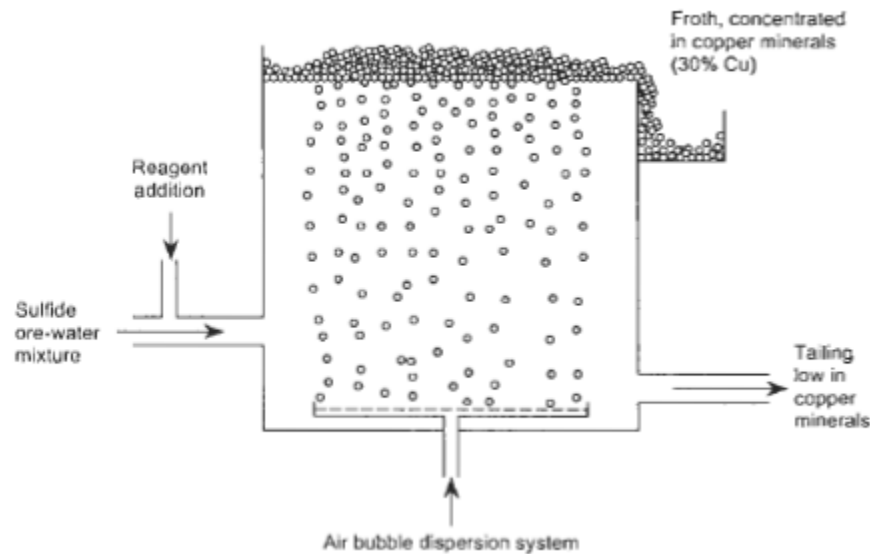
A extração segue as seguintes etapas:

1. Separação das partículas minerais (Cu-Fe-S) por flotação.
2. Fusão da mate do concentrado para produção da mate de Cu.
3. Conversão da mate impura para Cu fundido.
4. Refino, eletrolítico e/ou ao fogo do cobre impuro.



- **Concentração por flotação:**

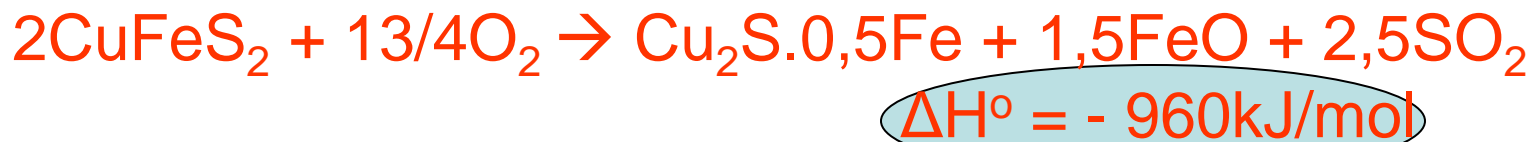
Os baixos teores de Cu no minério (0,5 -2%) tornam proibitiva a adição direta dos mesmo na etapa de fusão a mate. Por isso, o isolamento dos minerais sulfetados por métodos físicos torna-se necessário.



P.S. A flotação consiste em tornar os minerais de Cu menos hidrofílicos que a ganga. O mineral flotado contém, aproximadamente, 30% de Cu.

- Fusão à mate:

O objetivo da etapa de fusão é oxidar (1200°C) o S e Fe para produzir uma fase sulfetada (mate) rica em Cu.



Reações exotérmicas

Os produtos da etapa de smelting são:

- » mate (45-75% de Cu).
- » escória livre de Cu.
- » gás rico em SO_2 .

Um objetivo importante da fusão à mate é a produção de uma escória com o menor teor de Cu possível. Para isso:

- adiciona-se SiO_2 no forno para promover uma insolubilidade entre a mate e a escória.
- mantém-se o forno quente para que a escória fique fluída;

- **Escória:**

A escória é uma solução de óxidos fundida. A estrutura da escória é descrita dividindo os seus óxidos em três grupos:

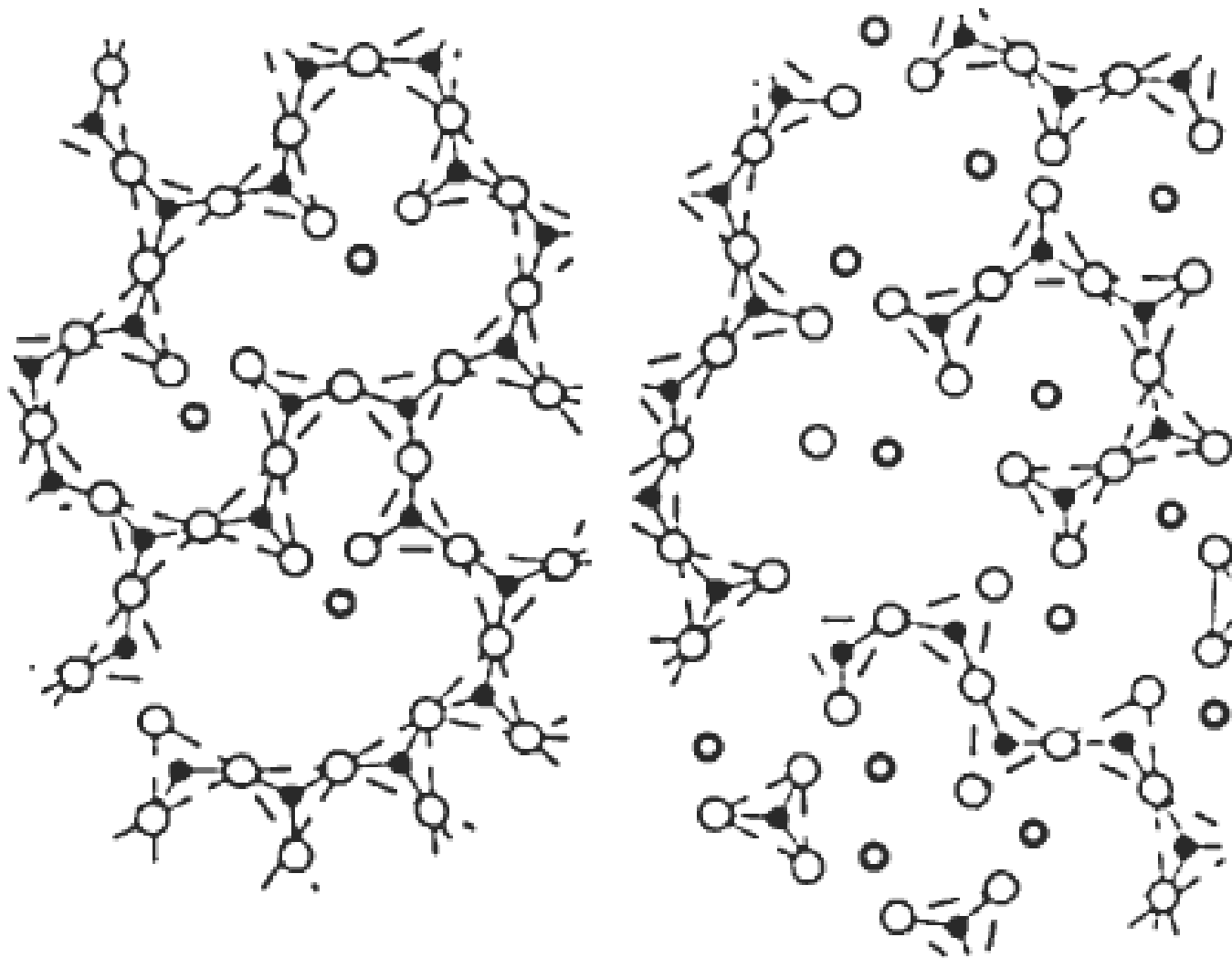
- **óxidos ácidos (SiO_2 e Al_2O_3)** (formam polímeros quando fundem)

*Escórias ácidas possuem baixa solubilidade para outros óxidos ácidos (ex. As_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3).

- **óxidos básicos (CaO e MgO)** (diminuem o p.f e a viscosidade da escória)

- **óxidos neutros (FeO e Cu_2O)** (diminuem o p.f e a viscosidade da escória)

P.S. Os óxidos presentes na escória irão influenciar na viscosidade e p.f. da mesma.

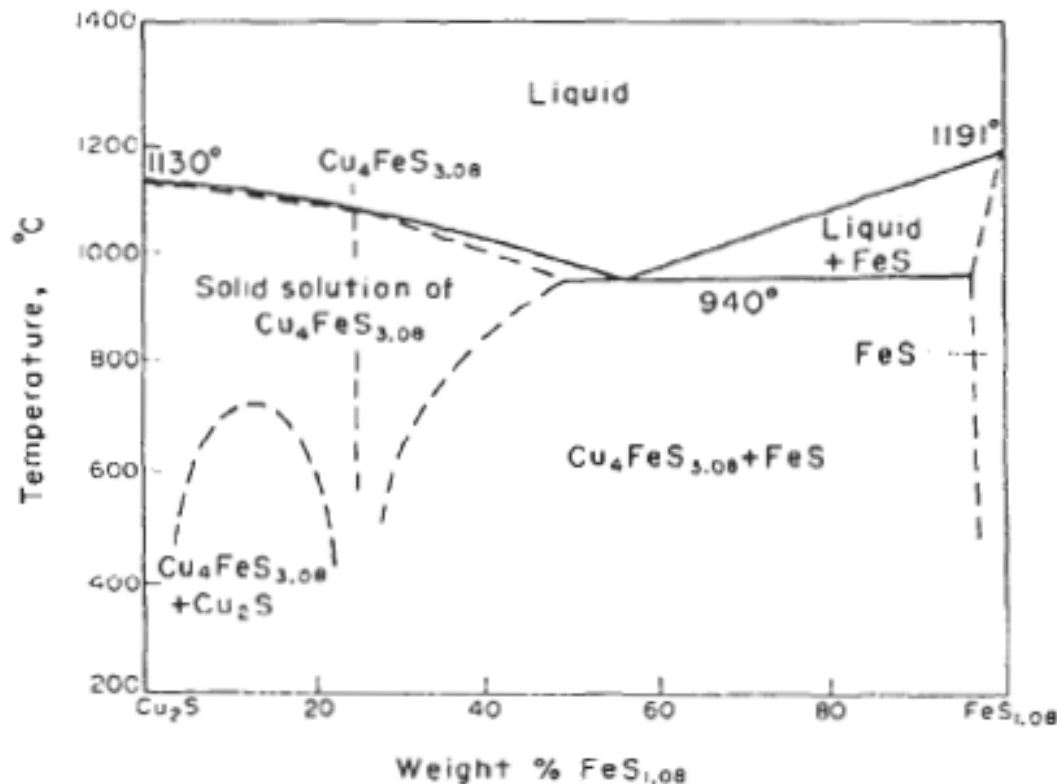


Até um certo limite, a adição de óxidos ácidos diminui a viscosidade e o ponto de fusão da escória.

Fig. 4.2. Impact of basic oxides on the structure of silica polyions in molten slags. Adding basic oxides like CaO and MgO breaks up the polyions, reducing the melting point and viscosity of the slag ● = Si; ○ = O; ● = Ca²⁺ or Mg²⁺.

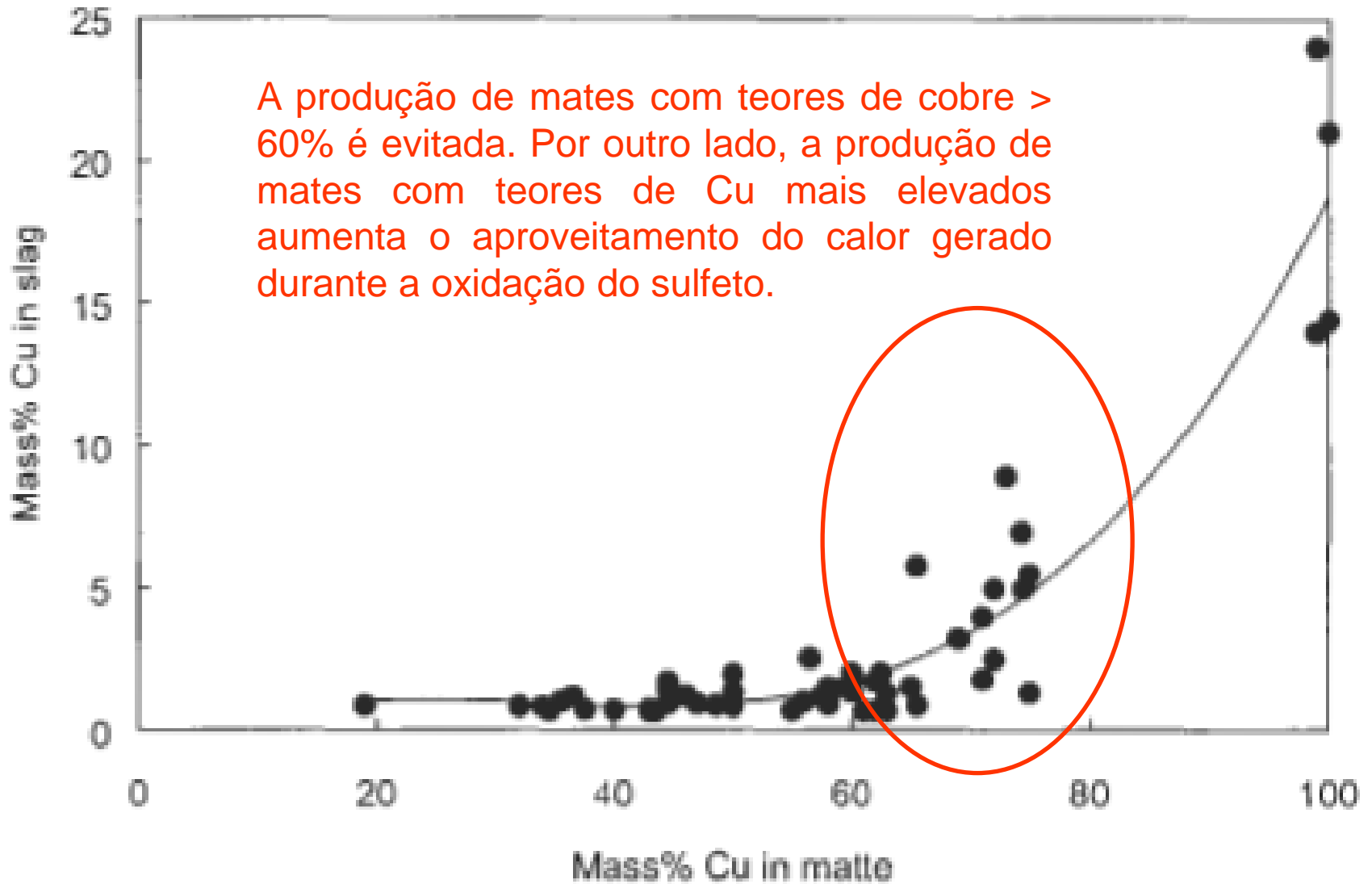
- Mate

Diferentemente da escória que possui uma estrutura polimérica, a mate é melhor representada como um sal fundido. Essa possui densidade maior que a escória e é depositada na base da forno.



O p.f das mates é menor que o p.f. das escórias ($< 1200^{\circ}\text{C}$).

- Características típicas de uma mate de Cu.
 - Ponto de fusão $< 1200^{\circ}\text{C}$.
 - Imiscibilidade mate/escória aumenta de acordo com o aumento do teor de SiO_2 .
 - A densidade da mate varia linearmente de 3,9(FeS) a 5,2(Cu_2S).
 - Industrialmente, a mate contém $\approx 1\%$ de O_2 .
 - SiO_2 pode estar presente na mate e a solubilidade da mesma diminui drasticamente com o aumento no teor de Cu_2S .



Smelter & process	Concentrate					Flux			Matte				Slag						Dust					
	Cu	Fe	S	SiO ₂	other	SiO ₂	Al ₂ O ₃	other	Cu	Fe	S	O	Cu	SiO ₂	total Fe	Fe ₂ O ₄	S	Al ₂ O ₃	other	Cu	Fe	S	SiO ₂	other
Caraiiba Outokumpu flash	32	23	28	9	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1 MgO 1	98		2	62	12	22		1.8	31	42	16	0.5		MgO 2	29			7	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1
Norddeutsche Outokumpu flash	33	24	31	5	Al ₂ O ₃ <2 CaO 1 Zn 1	85-95	5	CaO 2	65	12	22	1	1.5	32	39	5	0.6	4	CaO 3 MgO 1	26	15	12	3	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1
Toyo, Outokumpu flash	32	25	30	6		73	10	Fe ₂ O ₃ 4	63	10	22		1.3	33	37	13	0.6	5	CaO 1 MgO 2	20	15	9	7	
Chino Inco flash	29	25	32	7	Al ₂ O ₃ 1	90	4	Fe 2 Cu 2	59	16	23	Fe ₂ O ₄ 4	0.8	34	43	4	1	3		30	17	12	7	CaO 2
Caletones Teniente	32	25	30	6	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1 other 4	95	2	3	74	4	20	other 1	6 to 8	27	38	16	2.7	4	CaO 1 other 3	34	6	11	4	Al ₂ O ₃ 1
Port Kembla Noranda	31	28	31	5	Al ₂ O ₃ 1 CaO 1 MgO 1	96			72	6	20		2	30	46	15	0.8	2	CaO 3	34	23	23	7	Al ₂ O ₃ 2
Sterlitc, India Isasmelt	30	28	31	9	CaO 2	85	1	4	63	13			0.7	29	44	3	0.7	4.9	CaO 3	33	32		10	
Olympic Dam OK flash direct- to-copper	41 to 56	16 to 23	25 to 30	3	Al ₂ O ₃ 1	95	1	Fe ₂ O ₃ 2	99	0.8	0.4		20 to 24	15 to 20	30 to 40		0.1	3	CaO 0.1	36	14		3	SO ₂ 30
Gresik Mitsubishi	32	25	31	9	Al ₂ O ₃ 2 CaO 0.5	90	3	1	68	8	22		0.7	33	39	2	0.5	5	CaO 6	63	9	19	1	
Onsan Mitsubishi	32	23	29	8	Al ₂ O ₃ 2 CaO 0.4	82	4	Fe 5	69	8	22		0.9	34	38	3	0.4	5	CaO 5	17	5	9	1	0.3
Onahama Reverberatory	33	23	28	7	Al ₂ O ₃ 2 CaO 1 MgO 0.4	88	4	Fe 1.3 CaO 0.7	44	26	26		0.7	32	37	3	1	5	CaO 4	13	13	5	24	CaO 3

Para evitar a perda de cobre na escória trabalha-se com mate mais pobre 76

- **Cosiderações Gerais:**

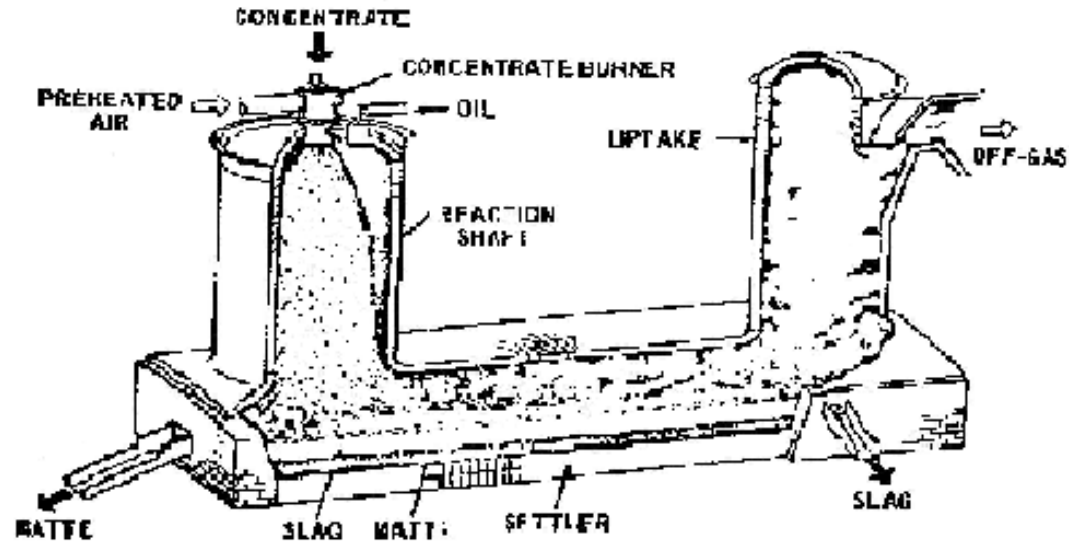
Em linhas gerais pode-se dizer que todos os processos smelting possuem a seguinte sequência de processamento:

1. **Contato da partícula de concentrado e da carga com o O_2** (Nessa etapa o sulfeto é oxidado. As reações são exotérmicas e o calor gerado é utilizado para aquecer e fundir os produtos).
2. **Sedimentação da mate no leito do forno** (É necessário que o produto fique algum tempo no leito do forno para que a mate possa atravessar a escória, é importante também que a seguinte reação ocorra $FeS + Cu_2O = FeO + Cu_2S$).
3. **Retirada periódica dos produtos de dentro do forno** (A alimentação e a saída de gases é contínua. No entanto a retirada da mate e da escória é feita em batelada).

Estimated distribution of impurities during flash furnace production of 55% Cu matte (Steinhauser *et al.*, 1984). Volatilized material is usually condensed and returned to the furnace, so all impurities eventually leave the furnace in either matte or slag. Other industrial impurity distributions are shown in subsequent chapters.

	Matte	Slag	Volatilized*
Copper	99	1	0
Alkali/alkaline-earth elements, Aluminum, titanium	0	100	0
Ag, Au, Pt-group elements	99	1	0
Antimony	30	30	40
Arsenic	10	10	80
Bismuth	15	5	80
Cobalt	40	55	5
Lead	20	10	70
Nickel	50	45	5
Selenium	75	5	20
Zinc	15	45	40

* Not including solid dust from the furnace.



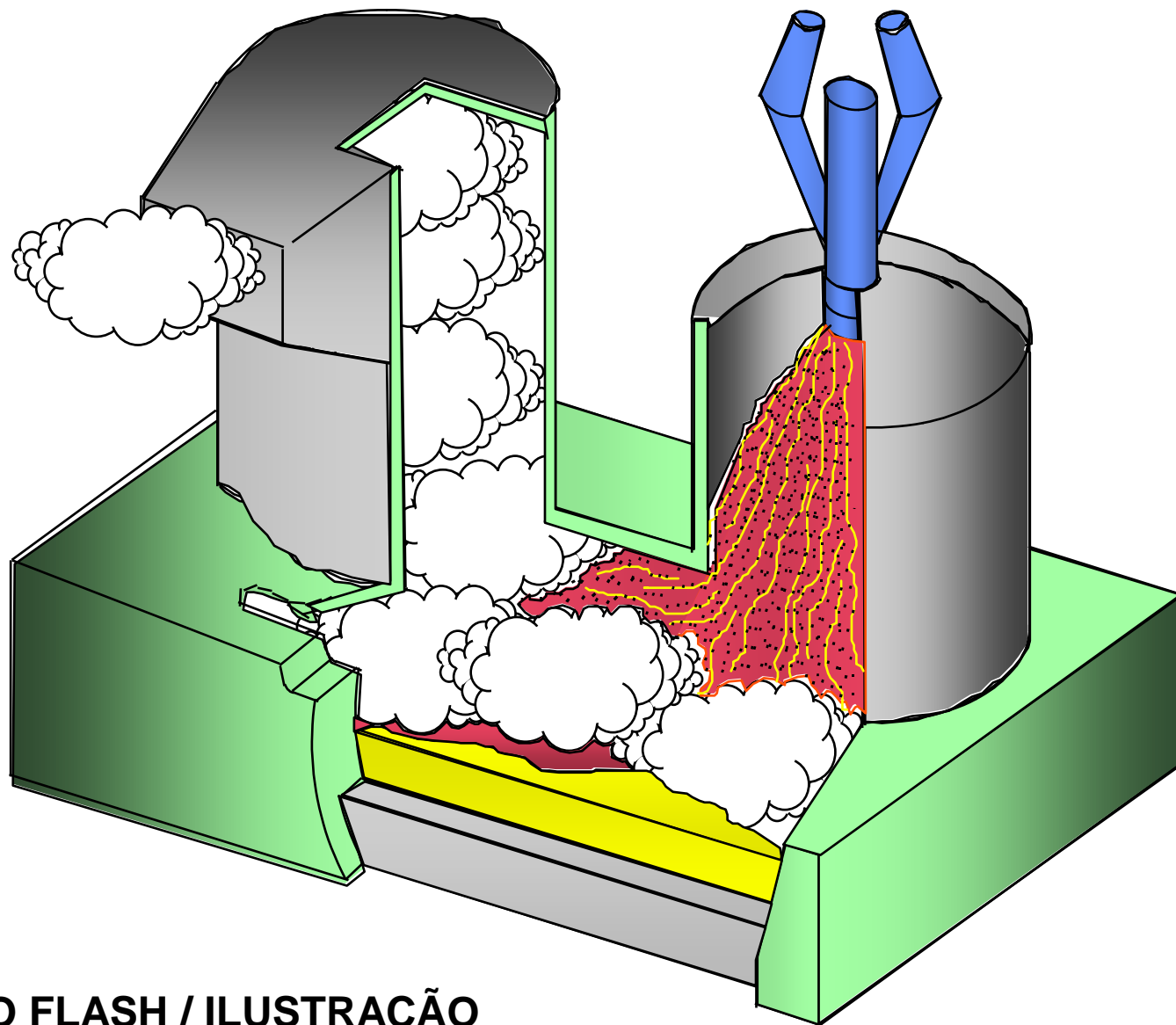
Os produtos são:

Mate ($\approx 65\% \text{Cu}$)

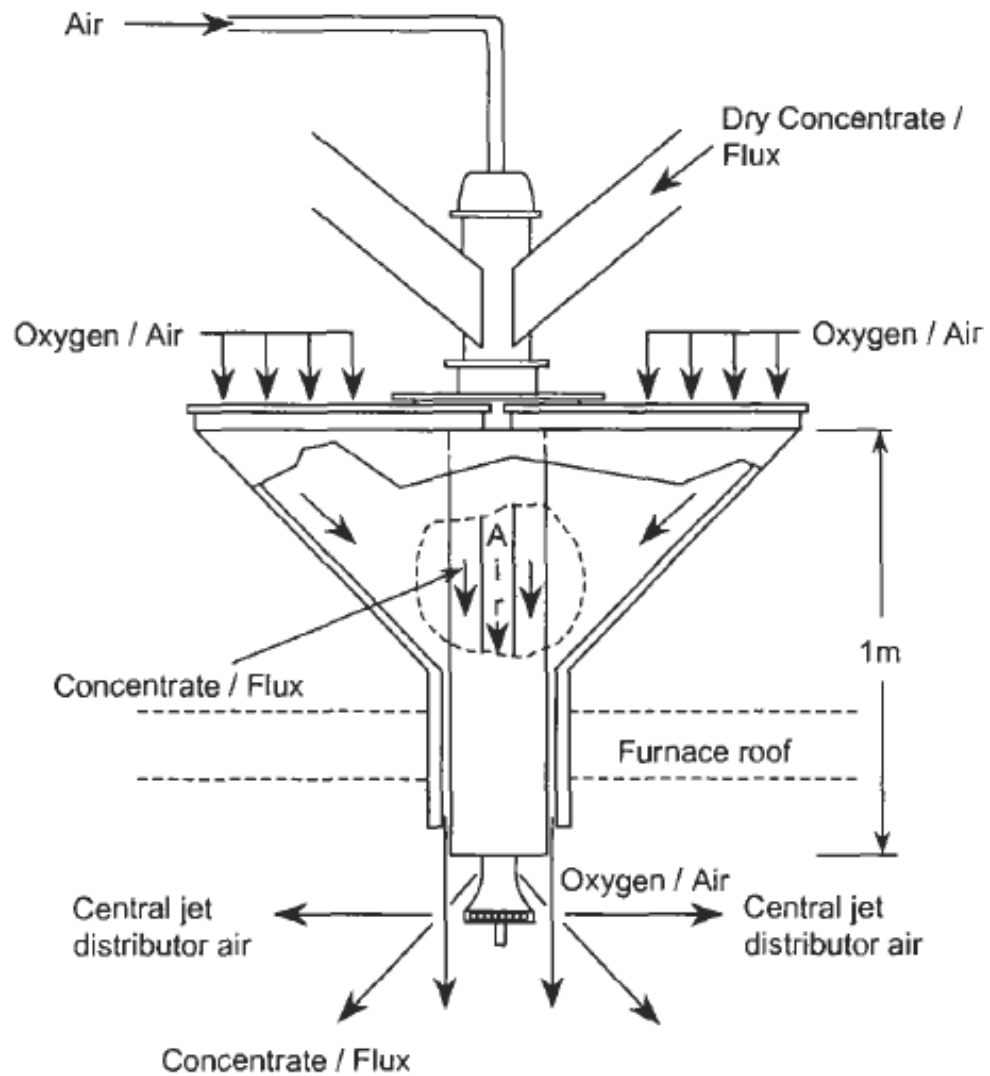
Escória (1 – 2% de Cu)

Gases de saída (30-70% v/v de SO_2)

Existem, aproximadamente, 30 fornos Outokumpu para o processo smelting de Cu em operação no mundo.



FORNO FLASH / ILUSTRAÇÃO



Forno Flash em montagem



Forno Flash em operação

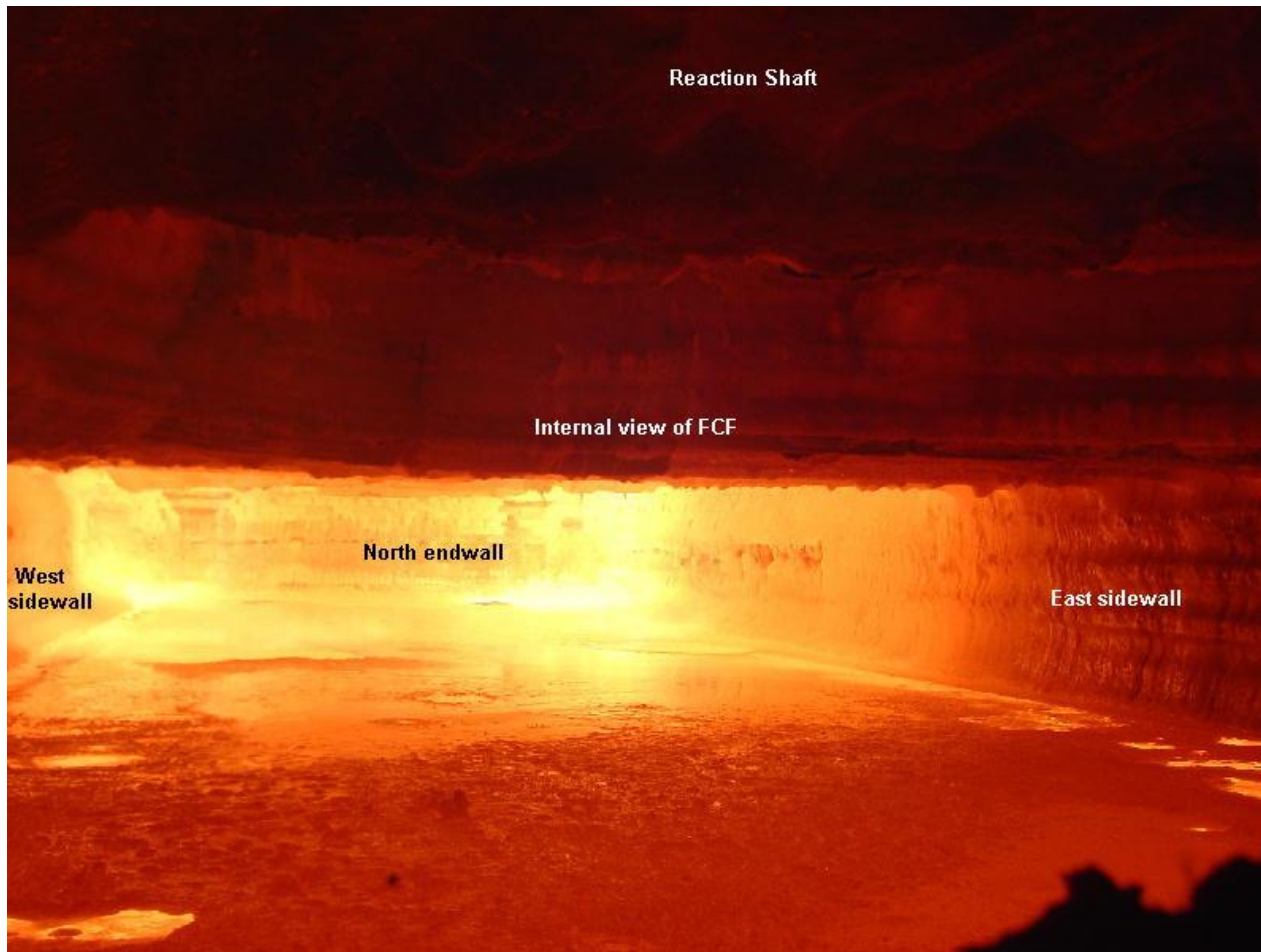




Table 5.2. Distribution of elements during Outokumpu flash smelting (Davenport *et al.*, 2001).

Element	% to matte	% to slag	% to offgas*
Cu	97	2	1
Ag	90-95	2-5	3-8
Au	95	2	3
As	15-40	5-25	35-80
Bi	30-75	5-30	15-65
Cd	20-40	5-35	25-60
Co	45-55	45-55	0-5
Ni	70-80	20-25	0-5
Pb	45-80	15-20	5-40
Sb	60-70	5-35	5-25
Se	85	5-15	0-5
Te	60-80	10-30	0-10
Zn	30-50	50-60	5-15

*collected as precipitated solids during gas cleaning

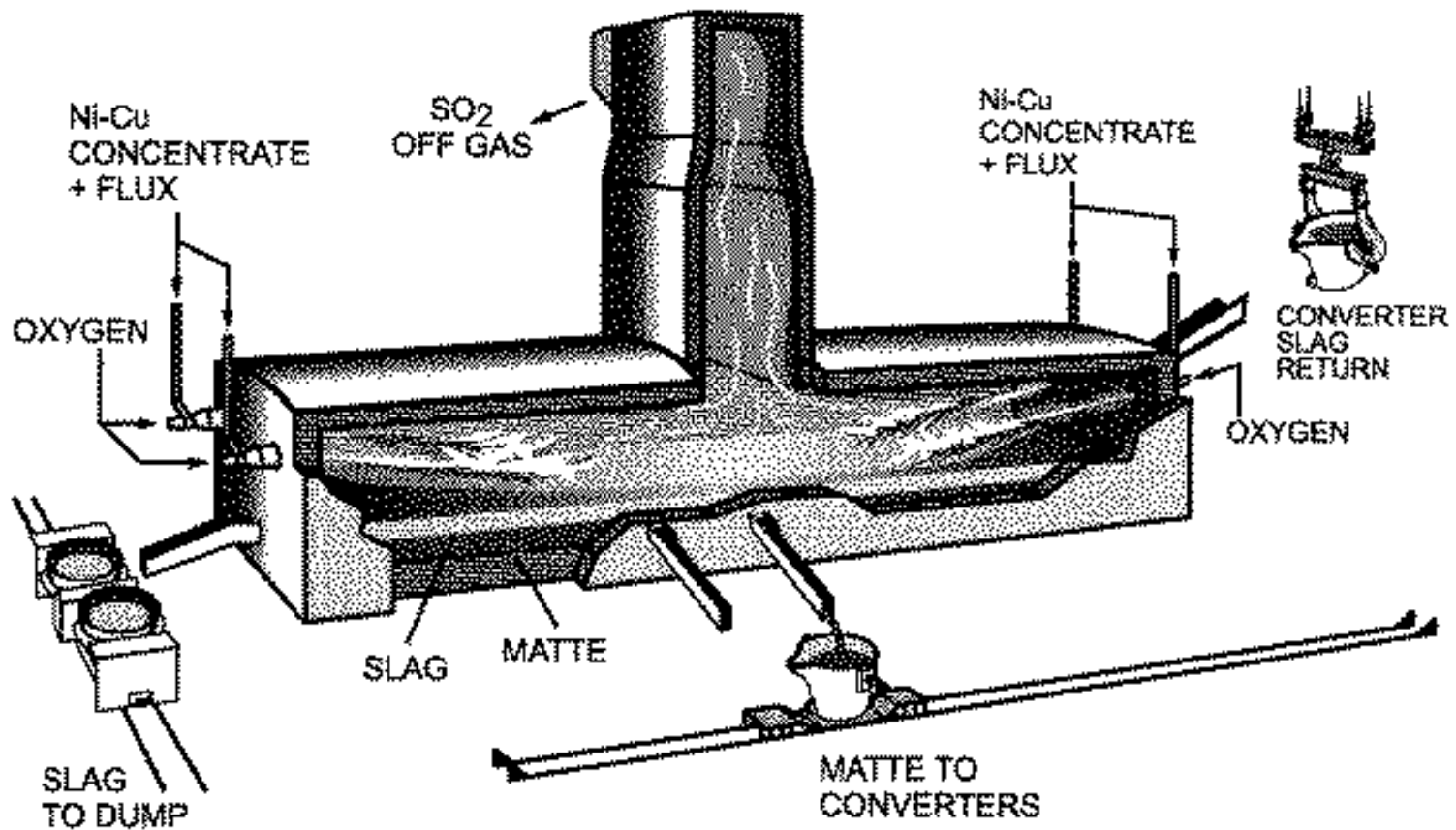
A presença de As nos minerais sulfetados acarreta em importantes considerações ambientais.

- Flash Smelting Inco

O forno Inco utiliza oxigênio industrial para a reação de formação da mate. Os produtos desse forno são:

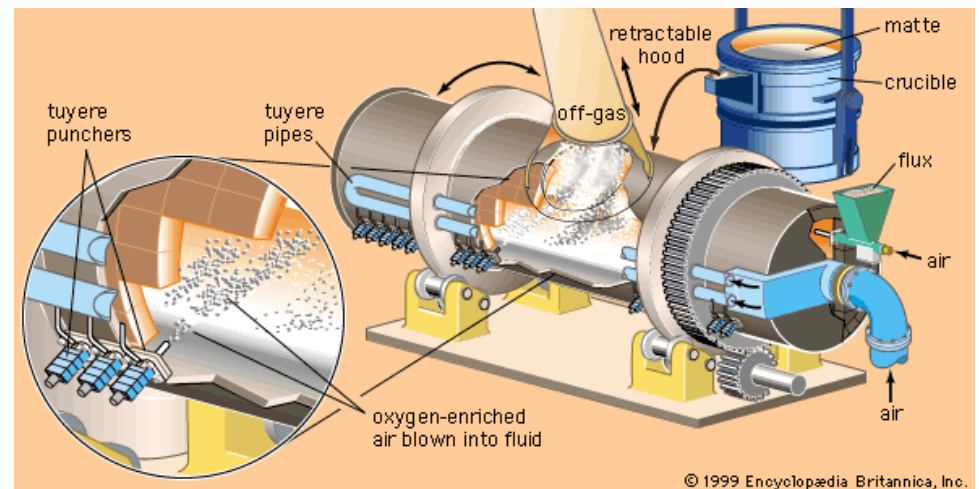
- » Mate (55-60% de Cu)
- » Escória (1-2% de Cu)
- » Gás de saída (60-75% de SO_2)

Inco Oxygen Flash Smelting Furnace





Conversão



- **Conversão:**

Nessa etapa ocorre a remoção de Fe e S da mate para a produção de cobre fundido ($\approx 99\%$). O calor gerado é suficiente para tornar a etapa autotérmica. A conversão ocorre em duas etapas sequenciais.

1) Eliminação do FeS ou formação da escória:



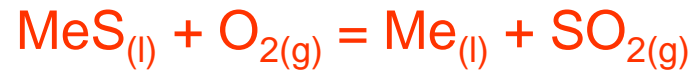
2) Formação do cobre blister:



- Os produtos da conversão são:
 - Cobre blister (Esse é enviado para o refino ao fogo).
 - Escória (Essa é normalmente enviada para a operação de fusão a mate para a recuperação de cobre).
 - SO_2 (Produção de H_2SO_4)

- A formação de Cu não ocorre até que a mate contenha menos que 1% de Fe e 0,02% de S.
- Devido às fortes condições oxidantes dentro do conversor a escória contém, inevitavelmente, de 4 a 8% de Cu.
- A emissão de SO_2 é um grande problema gerado na etapa de conversão em batelada.
- Um ciclo de conversão demora de 6-12 horas.

A conversão é a oxidação da mate (Cu-Fe-S) para cobre blister (99%Cu).



{
Mate
SiO₂
O₂ / Ar enriquecido

O calor para a conversão é gerado pela oxidação do Fe e do S, i.e. o processo é autotérmico.

A reação global de conversão pode ser representada pela seguinte reação:

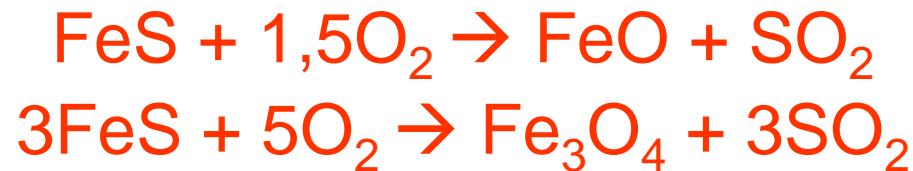


A conversão é feita em duas etapas:

- » sopro de escória
- » sopro de cobre

- Sopro de escória

Etapa onde o Fe e S são oxidados à FeO, Fe₃O₄ e SO₂ por reações como:



Após a etapa de sopro de escória tem-se um teor de ≈1% de Fe na mate. O principal produto dessa etapa é Cu₂S impuro (metal branco).

O p.f. do FeO e do Fe₃O₄ são 1385°C e 1597°C, respectivamente, assim SiO₂ é adicionado para a formação da escória.

Determinação do ponto final do sopro da escória

O sopro da escória é terminado quando:

1. Cobre metálico começa a aparecer nas amostras de mate ou quando as análises de fluorescência de raios-X mostram teor de Cu de 76-79% na mate.
2. A chama do conversor torna-se verde por causa do Cu na gás de saída.
3. A [PbS] diminui e a [PbO] aumenta na fase gasosa.

- Sopro de cobre

Nessa etapa o enxofre do metal branco é convertido à SO_2 . O cobre não é oxidado até que ele esteja quase livre de S. O produto dessa etapa é o cobre blister (0,001-0,03%S, 0,1-0,8%O).

Essa etapa é terminada no instante em que CuO começa a aparecer na amostra de cobre fundido. O óxido de cobre ataca o refratário.

Determinação do ponto final do sopro do cobre

O sopro do cobre termina quando:

1. Óxido de cobre começa a aparecer nas amostras.
2. $[\text{SO}_2]$ no gás de saída diminui, isto é um sinal de que o teor de S na mate está baixo.
3. A $[\text{PbO}]$ diminui e a $[\text{CuOH}]$ aumenta na fase gasosa (o H está presente na umidade do gás utilizado para a oxidação).

Reações envolvidas:



Em princípio, a etapa de **sopro de cobre** ocorre em três etapas sequenciais.

1. O primeiro sopro consiste na remoção de S como SO_2 para a formação de um metal branco deficiente em S.



Essa etapa ocorre até que o teor de S seja reduzido para 19,6%.

2. Na segunda etapa o sopro de O_2 provoca o aparecimento de uma nova fase líquida (cobre metálico $\approx 1\%$ de S). O cobre é denso e vai para o fundo do conversor. Nessa fase o conversor contém metal branco e cobre blister.



3. Nessa etapa, o metal branco se torna tão deficiente em S que a fase sulfetada desaparece e permanece no reator apenas a fase cobre blister (1% S).

Nessa etapa do processo grande cuidado deve ser tomado pois, o Cu pode ser reoxidado à Cu_2O e como não há mais Cu_2S para que a reação de *redução mútua* ocorra esse ficará como óxido:



As etapas 1 e 3 são rápidas e a mudança na cor da chama do queimador durante a etapa 2 indica ao operador que o processo está próximo do fim.

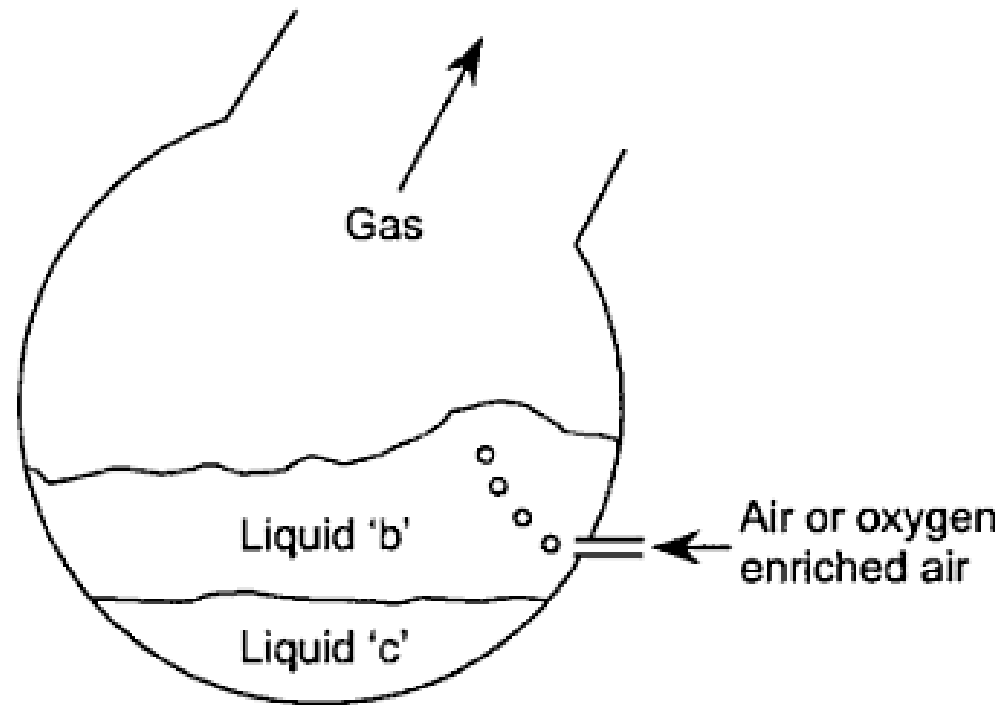


Fig. 9.2b. Sketch of Peirce-Smith converter and its two immiscible liquids during the coppermaking stage of converting (after Peretti, 1948). In practice, the liquid 'b' region is a Cu_2S -Cu- Cu_2O -gas foam/emulsion from which metallic copper 'c' descends and SO_2 and N_2 ascend. The immiscibility of copper and Cu_2S is due to their different structures – copper is metallic while Cu_2S is a semiconductor.

Durante a oxidação do MeS à MeO ocorre a perda de metal de valor, mesmo essa perda sendo indesejada. A reação entre o MeS e o MeO:



Denominada *redução mútua*; reverte essa tendência, restabelecendo o Me.

Sendo assim, a operação de conversão restringe-se aos metais onde a reação de *redução mútua* possui $\Delta G^\circ < 0$.

- *Conversor Peirce Smith*

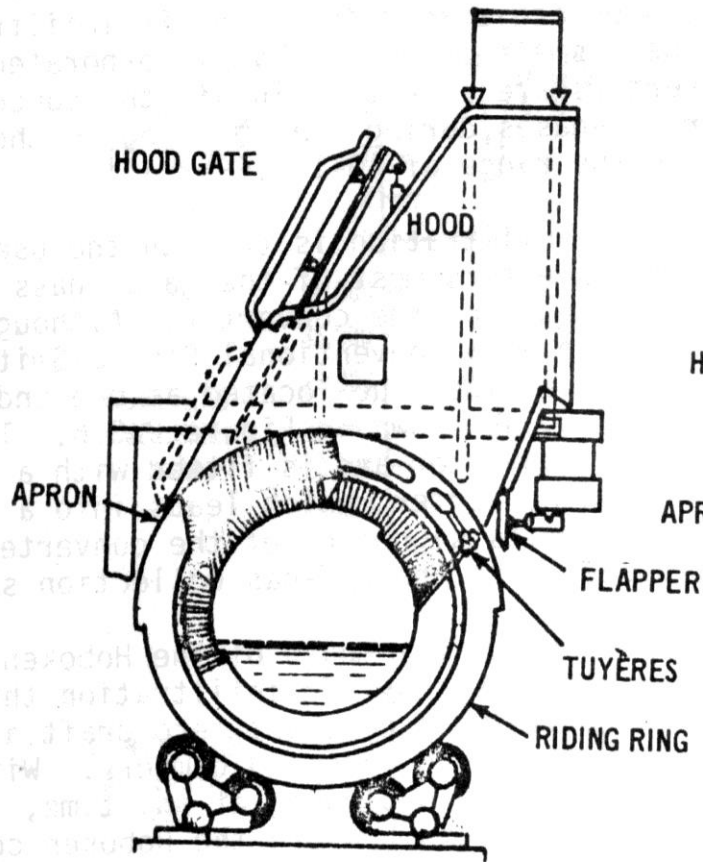
Metade dos conversores Peirce Smith em operação no mundo utilizam gás enriquecido de O_2 ($\approx 29\%$ v/v)

- » Conversor em batelada.
- » Temperatura 1200°C .
- » Gás de saída 8-10% de SO_2

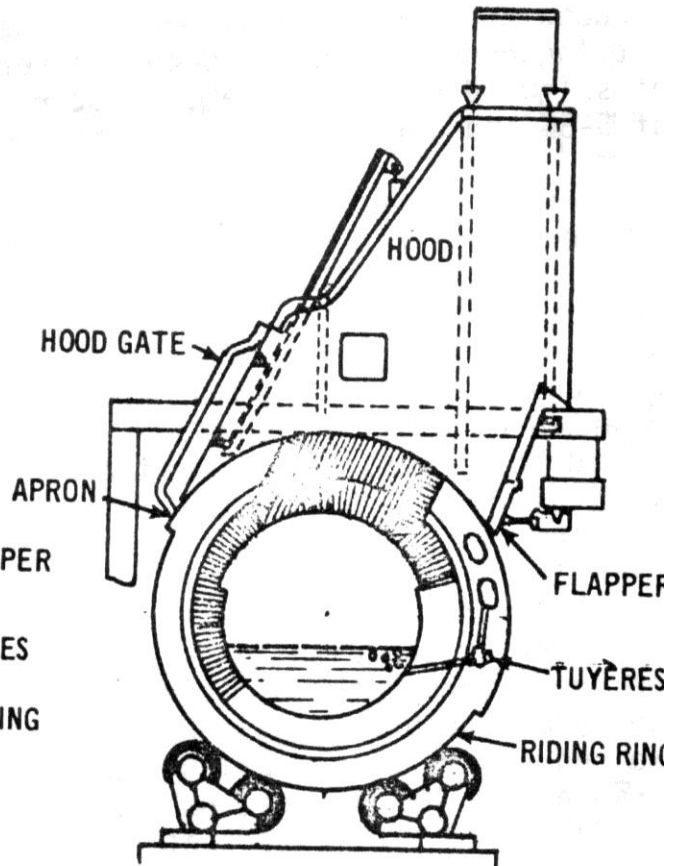
Conversores Peirce-Smith são responsáveis por 90% da conversão de mates feitas no mundo. Um forno flash precisa de 2 a 5 conversores para suprir a sua necessidade.



Faint, illegible text bleed-through from the reverse side of the page is visible on the left side of the document.



Charging



Blowing

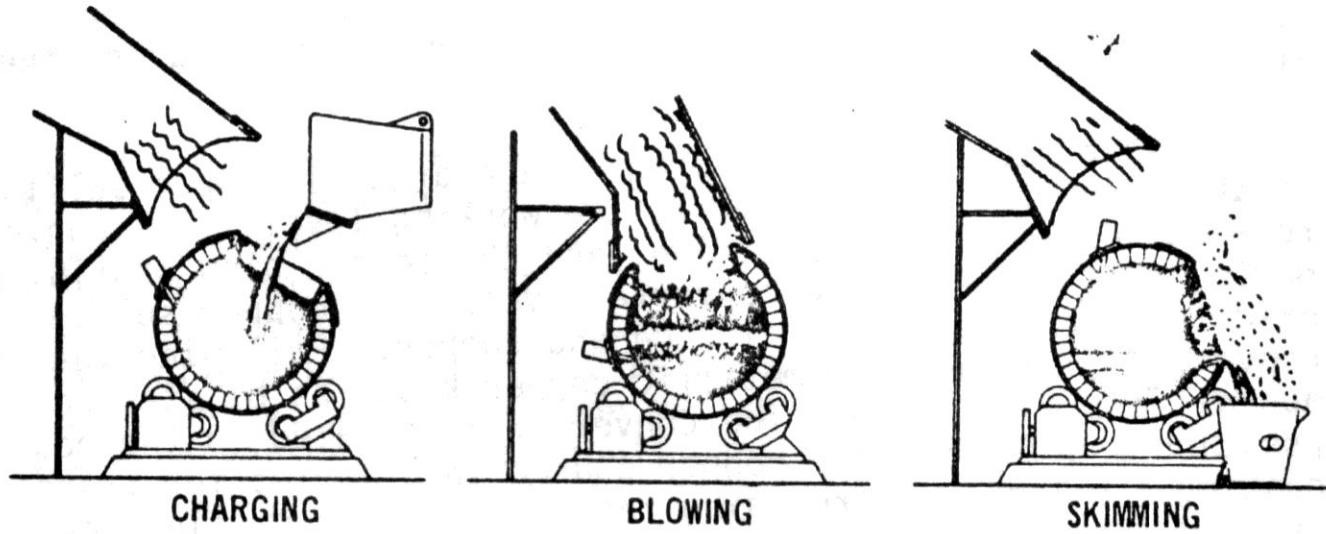
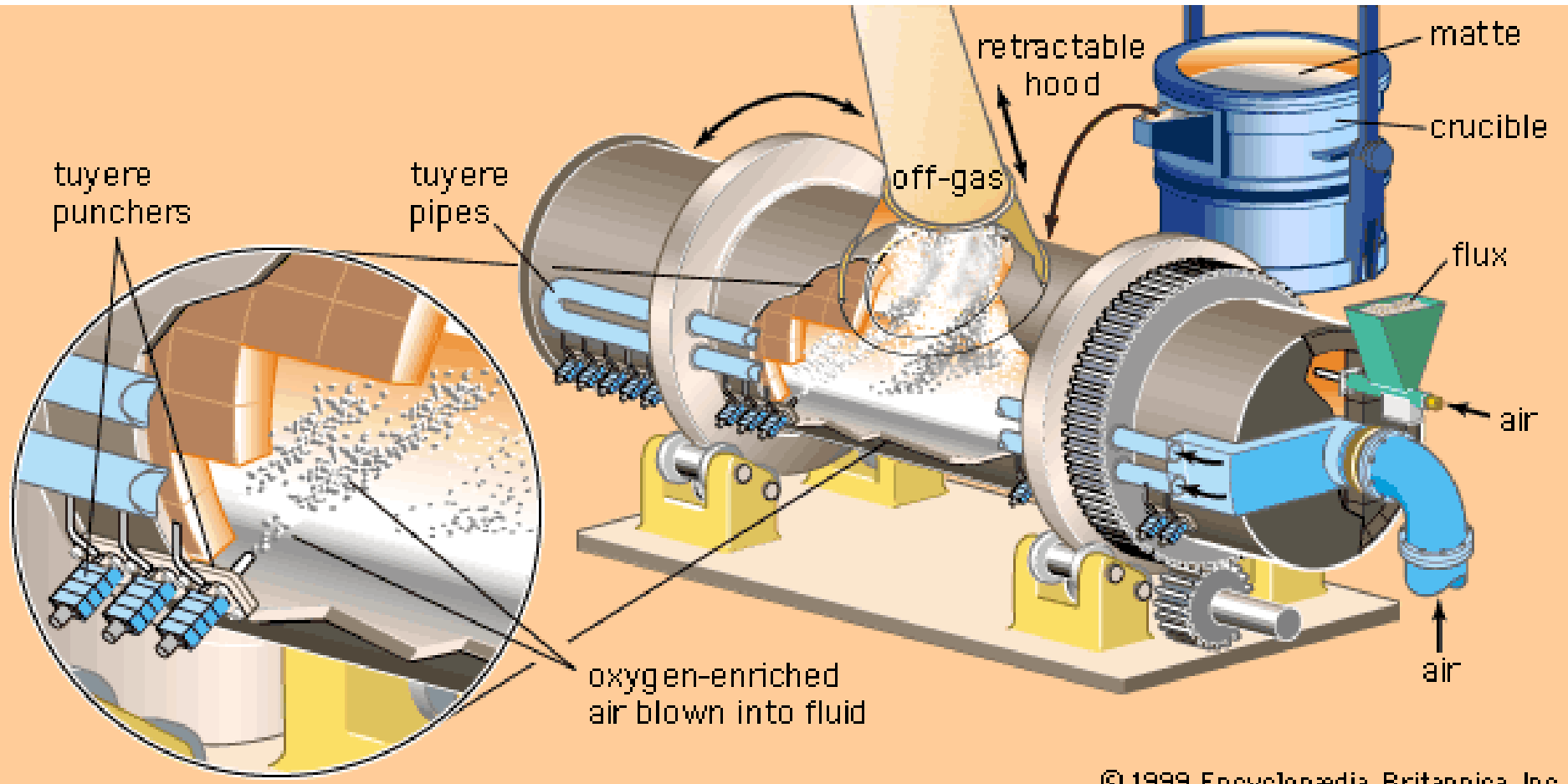
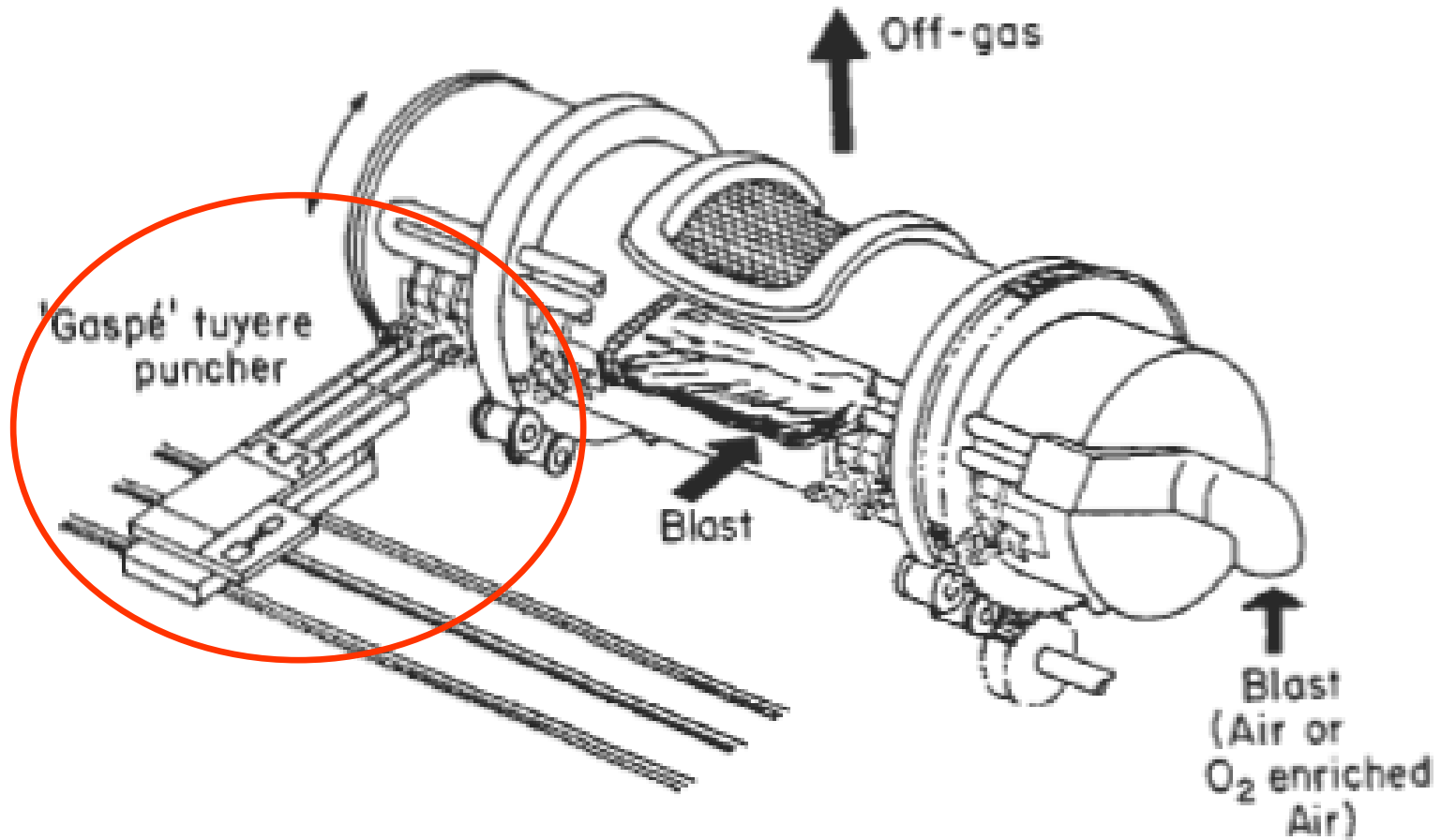


Figure 2.3.3 Copper converter operation.²



© 1999 Encyclopædia Britannica, Inc.



Refino ao fogo



O refino ao fogo tem por objetivo eliminar o enxofre e o oxigênio presentes no cobre blister.

Pierce Smith → (0,01%S 0,5%O)

Direct to copper / Coversor Contínuo → (1%S 0,2-0,4%O)





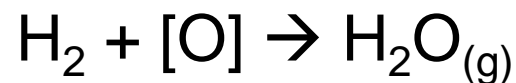
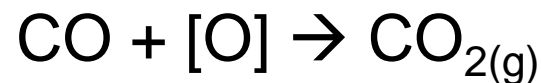
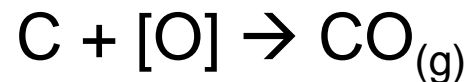
O refino ao fogo é feito à 1200°C e utiliza-se combustível para o refino (hidrocarbonetos).

a) o enxofre é removido com o ar ($\approx 0,002\%S$) ($\sim 1h$)



Observe que a 1200°C a formação de SO_2 é fortemente favorável mesmo no fim do processo ($S \sim 0,002$; $pO_2 = 0,21 \text{ atm}$)

b) oxigênio é removido como CO e H_2O ($\approx 0,15\%$) ($\sim 2h$)



*P.S. Essa operação mostra um consumo de aproximadamente $2-3 \times 10^6 \text{ kJ}$ de combustível por tonelada de cobre produzido.*¹¹²

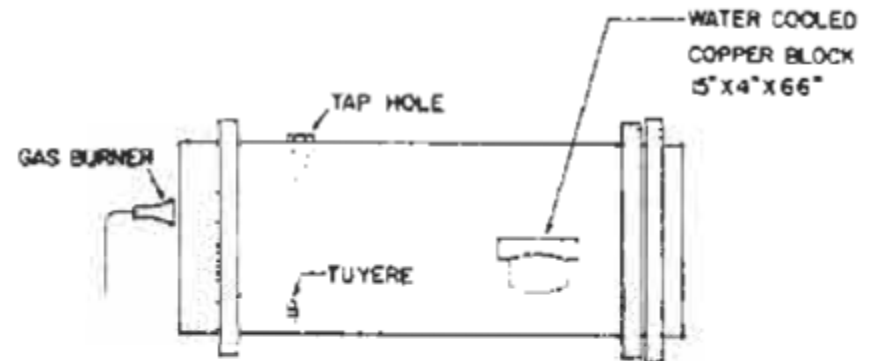
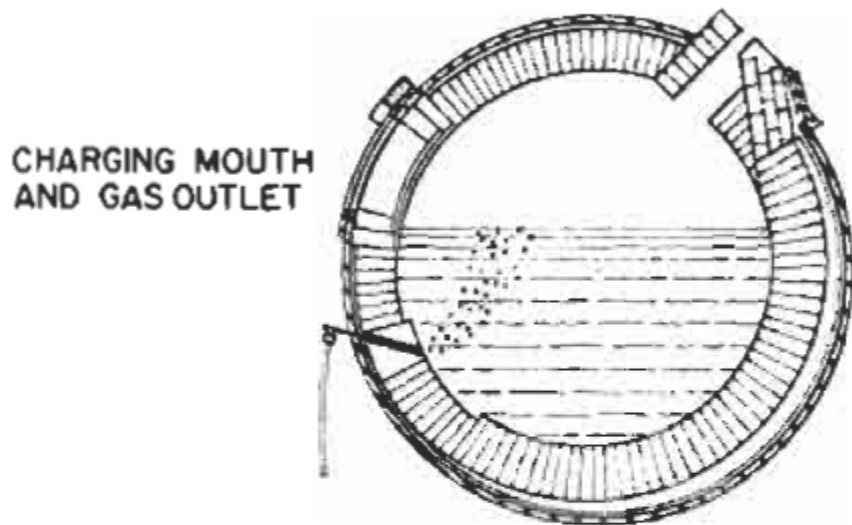


Figure 3. Plan view of 13' X 30' anode furnace.

Rotary refining (anode) furnace, end and front views (after McKerrow and Pannell, 1972). The furnaces are typically 3 to 5 m diameter and 9 to 14 m long, inside the steel shell.

A injeção de ar e hidrocarbonetos é feita lentamente para evitar a oxidação do cobre. Utiliza-se apenas uma 1 ou 2 ventaneiras,

Sulfur and oxygen contents at various stages of fire refining.

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)

*From Peirce-Smith and Hoboken converters. The copper from direct-to-copper smelting and continuous converting contains 0.2% to 0.4% O and up to 1% S.

A remoção de S e O é feita durante a etapa de refino ao fogo. Dessa forma, produzindo-se um cobre com baixo teor de impurezas os anodos terão baixos teores de impurezas. Alguns processos removem impurezas como As, Sb e Pb na etapa de refino.



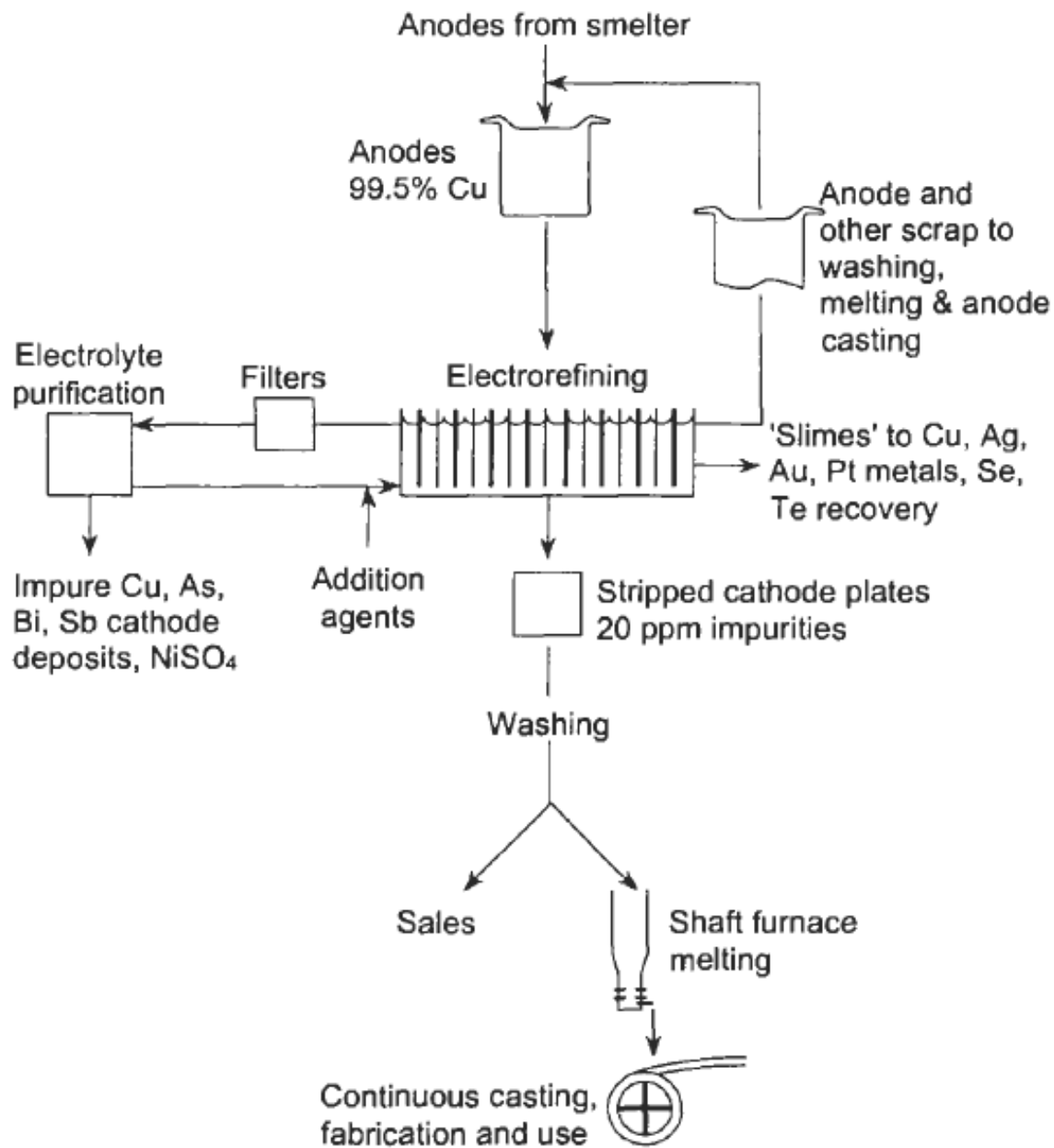
Produção dos anodos



Peso Anodo = 412 kg

Roda com 26 moldes

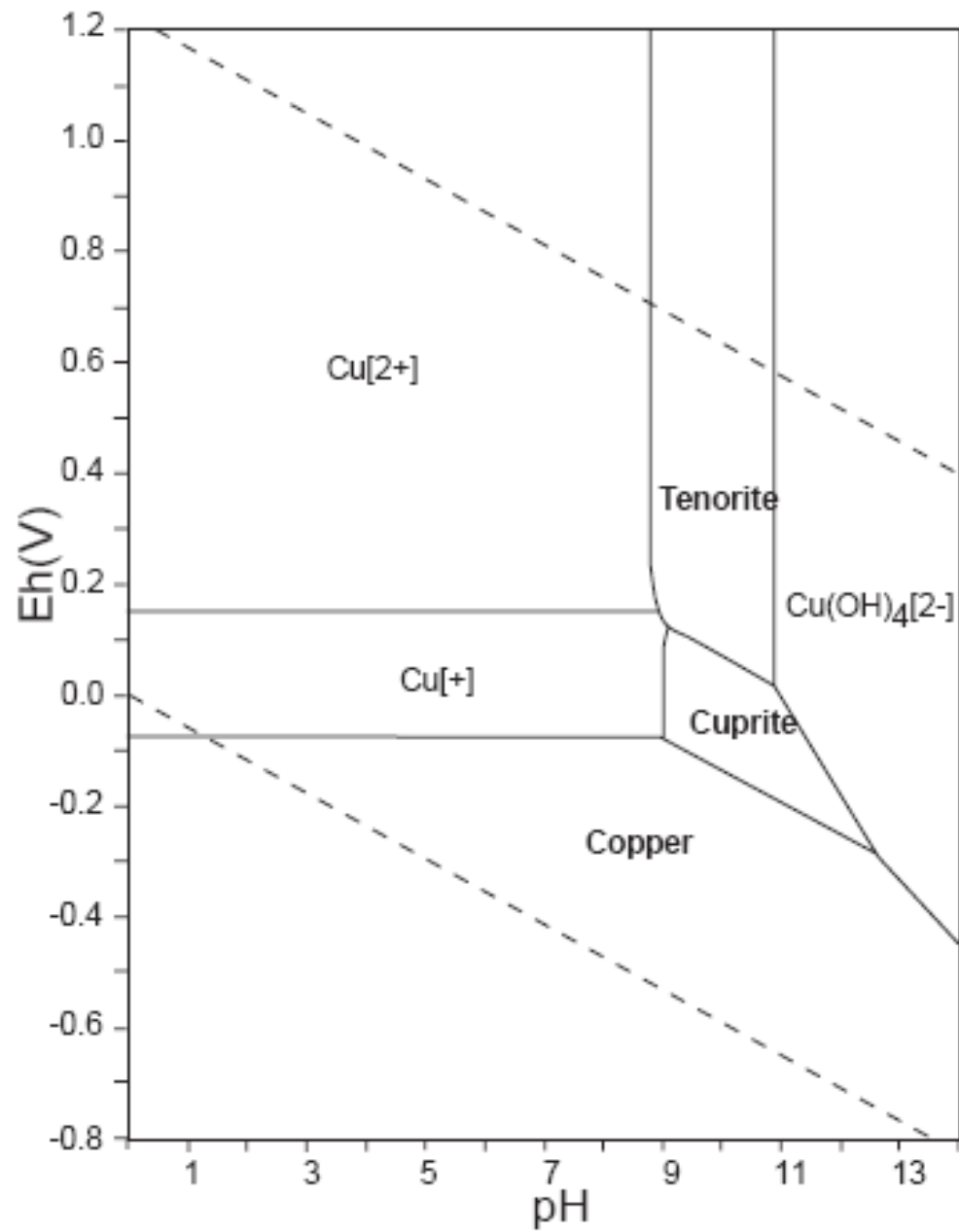
Capac. 70 TM/hr



- Eletrorrefino do cobre

O cobre é refinado eletroliticamente. Nesse processo obtém-se catodos de cobre de alta pureza, o teor de impurezas é menor que 20ppm. O eletrorrefino consiste em:

- Dissolver o cobre eletroliticamente nos anodos. ($\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$).
- Reduzir o cobre puro (sem as impurezas do anodo) nos catodos de aço ou cobre.



Eletrorrefino do cobre

No eletrorrefino do cobre, anodos de cobre impuro são colocados na solução, próximos aos catodos de cobre puro. A corrente elétrica “passa” entre os eletrodos, através do eletrólito, de forma que o cobre dissolve do anodo e deposita no catodo.

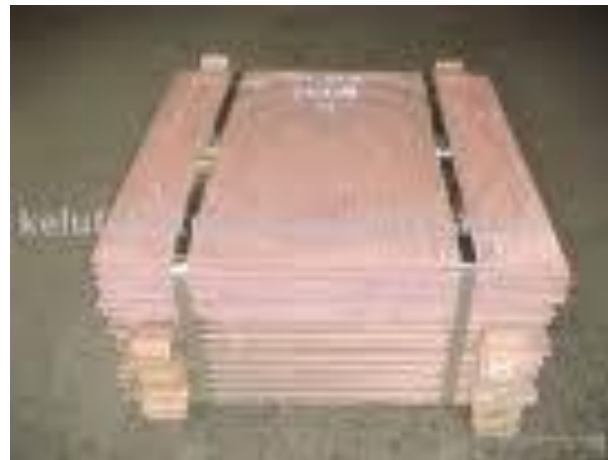
As impurezas do anodo não dissolvem ou não depositam no catodo.

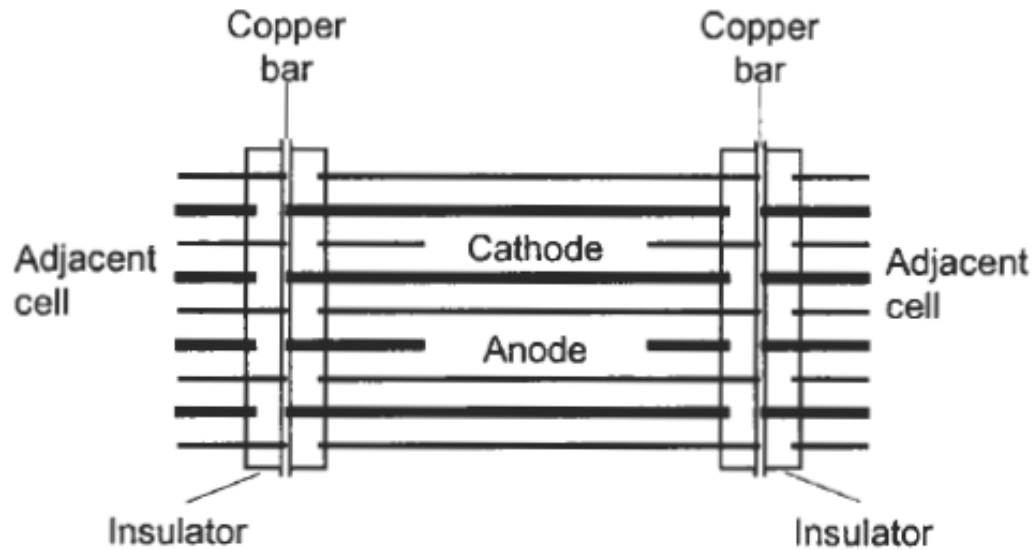
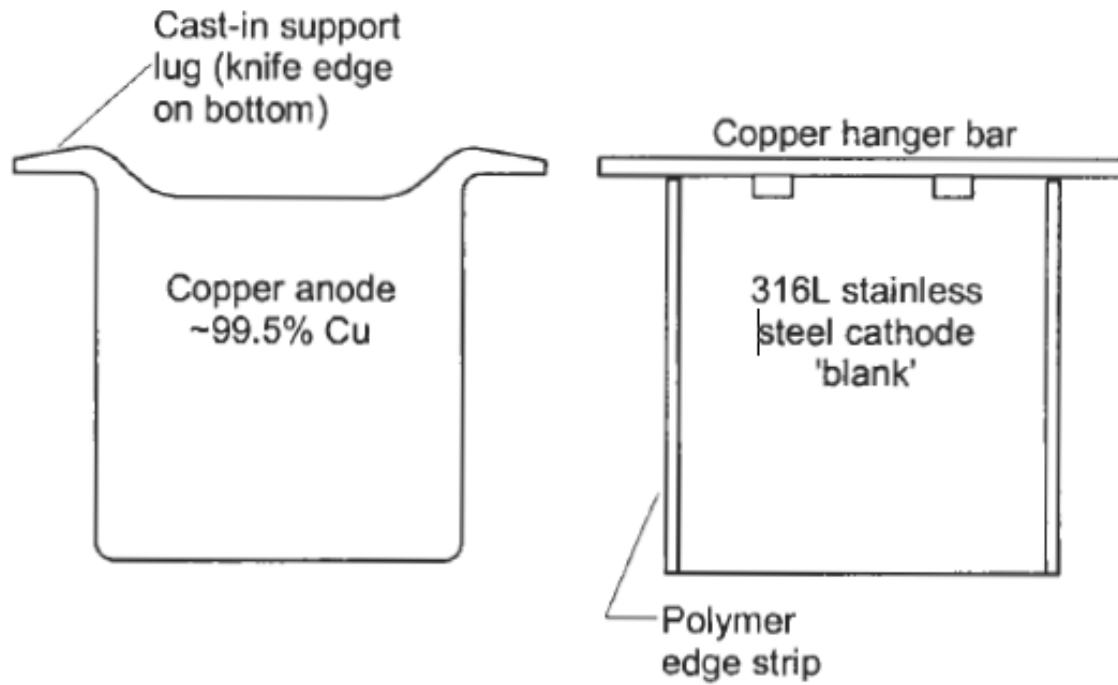


Catodos:

Utiliza-se catodos de aço inox ou cobre (*Copper Started sheets*) (*Isa process*). A completa deposição leva de 5 a 9 dias.

Os catodos de cobre (*Copper Started sheets*) são feitos através da deposição de cobre em uma “folha” de titânio ou aço inox.










Impurezas no anodo


As principais impurezas no anodo de cobre são: Ag, As, Au, Bi, Co, Fe, Ni, Pb, S, Sb, Se e Te.

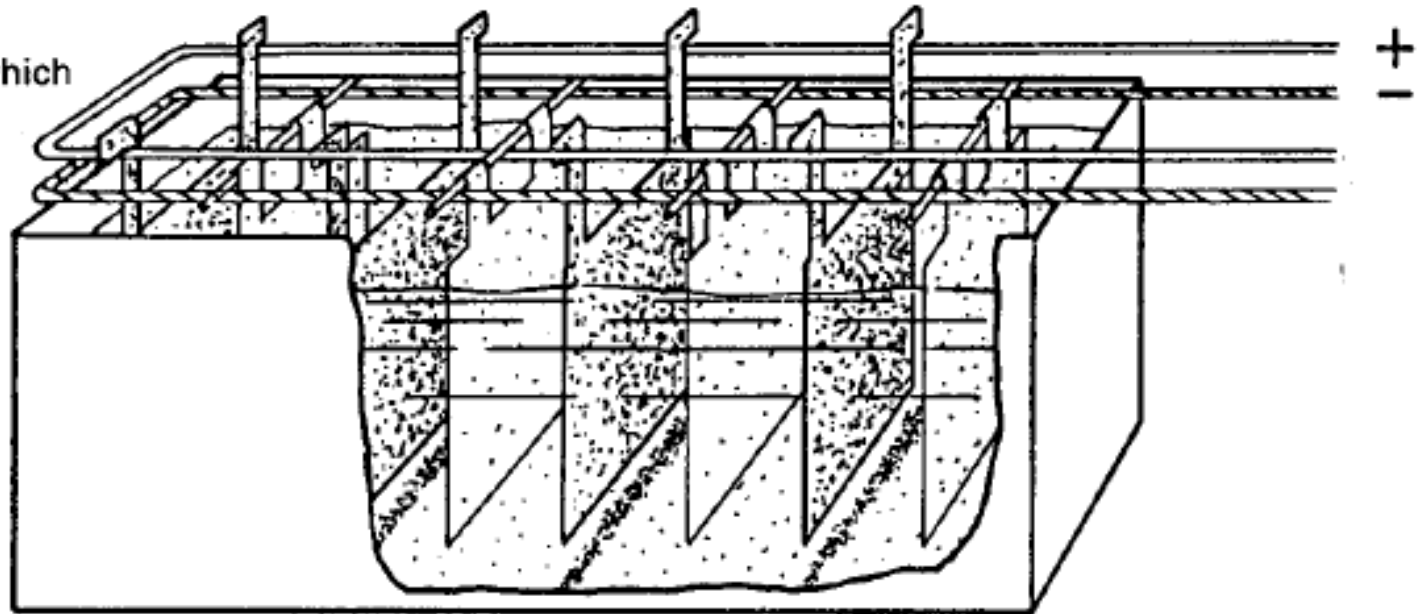
Table 16.1. Industrial range of copper anode and cathode compositions (Davenport *et al.*, 1999).

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

De onde veio o Fe?

 anodes of
impure copper

 cathodes on which
pure copper is
deposited



Fractions of anode elements entering 'slimes' and electrolyte. As, Bi and Sb are discussed by Larouche, 2001.

Element	% into 'slimes'	% into electrolyte
Cu	<0.2	>99.8
Au	100	0
Ag	>99	<1
Se	98	2
Te	98	2
Pb	98	2
Bi	60% with 0.1% Pb in anode	40
Sb	60% with 0.1% As, Bi, Pb and Sb (each) in anode	40
As	25% with 0.1% As in anode	75
S	1	99
Ni	1	99
Co	1	99
Fe	0	100
Zn	0	100

- **Au e PGM's:** Esses elementos não dissolvem em solução sulfúrica. Conseqüentemente, formam a lama anódica.
- **Se e Te:** Elementos presentes no anodo, principalmente como compostos de cobre e prata. Esses também entram na lama como Cu_2Se , Ag_2Se e Ag_2Te .
- **Pb e Sn:** Os dois elementos estão presentes na lama como PbSO_4 e SnO_2 .
- **As, Bi, Co, Fe, Ni, S e Sb:** Esses elementos dissolvem no eletrólito e devem ser retirados da solução periodicamente.

Porque esses elementos devem ser retirados da solução.

Explique porque podemos encontrar Au, Te, Pb, PGM's e Se no catodo?

Medidas que podem ser tomadas para evitar a contaminação do catodo por esses elementos.

- Promover a eletrodeposição de uma superfície lisa e densa.
- Lavar o catodo.
- Controlar a entrada de eletrólito na solução.
- Filtrar a solução.

A Prata não contamina o catodo como os outros elementos presentes na lama. Essa solubiliza em pequena extensão e, conseqüentemente, é reduzida no catodo (8-10 ppm no catodo).

Electrochemical reaction	Standard reduction potential (25°C), volts
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}^{\circ}$	1.5
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}^{\circ}$	0.80
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^{\circ}$	0.34
$\text{BiO}^{+} + 2\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Bi}^{\circ} + \text{H}_2\text{O}$	0.32
$2\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{As}^{\circ} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.25
$\text{SbO}^{+} + 2\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sb}^{\circ} + \text{H}_2\text{O}$	0.21
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0.0000
	(pH = 0; $p\text{H}_2 = 1$ atmosphere)
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}^{\circ}$	-0.13
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}^{\circ}$	-0.26
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Co}^{\circ}$	-0.28
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}^{\circ}$	-0.45

Eletrólito

Condições operacionais típicas

Concentração de cobre	40-45 g/L
Concentração de Níquel	10-20 g/L
Concentração de H ₂ SO ₄	150-200 g/L
Temperatura (entrada)	60-65°C
Temperatura (saída)	55-60°C

O níquel vai contaminar meu catodo?

Potenciais de oxidação (E° _{ox}), em volt		Potenciais de redução (E° _{red}), em volt
+ 3,04	$\text{Li}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Li}^\circ$	-3,04
+ 2,87	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}^\circ$	-2,87
+ 2,71	$\text{Na}^+ + 1e \rightleftharpoons \text{Na}^\circ$	-2,71
+ 2,36	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}^\circ$	-2,36
+ 1,66	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}^\circ$	-1,66
+ 0,76	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}^\circ$	-0,76
+ 0,44	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}^\circ$	-0,44
+ 0,28	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}^\circ$	-0,28
+ 0,25	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}^\circ$	-0,25
+ 0,14	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}^\circ$	-0,14
+ 0,13	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}^\circ$	-0,13
0,00	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
-0,34	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}^\circ$	+0,34
-0,80	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}^\circ$	+0,80
-0,85	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}^\circ$	+0,85
-1,07	$\text{Br}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,07
-1,36	$\text{Cl}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
-1,50	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}^\circ$	+1,50
-2,87	$\text{F}_2 + 2e \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,87

AUMENTA O CARÁTER REDUTOR

AUMENTA O CARÁTER OXIDANTE

Table 16.5. Compositions of copper refining electrolytes (Davenport *et al.*, 1999). Impurity levels can be removed to lower levels than in this table, but at extra cost. Each refinery chooses its impurity levels to give high-purity, marketable cathode copper at minimum cost.

Component	Concentration, kg/m ³
Cu	40-50
H ₂ SO ₄	150-200
Cl	0.02-0.05
protein colloids (glue)	0.0001-0.001
thiourea	0.0001-0.0005
	Upper limits
Ni	25
As	20
Fe	2
Sb	0.7
Bi	0.6

A composição do eletrólito é ajustada de forma a promover condutividade elétrica (**menor consumo energético**) e evitar a passivação do anodo.

ALTA CONCENTRAÇÃO

- Melhor condutividade.**
- Maior viscosidade.**
- Precipitação.**
- Presença de sólidos no eletrólito.**

Trata-se de 0,1-0,2m³ de eletrólito para cada tonelada de cobre produzida.

Parte da solução, presente na célula eletrolítica, é submetida à evaporação e a subseqüentemente à cristalização de sulfato de níquel.

As impurezas e o cobre presentes na solução são removidos em três etapas sequenciais:

1. Eletroobtenção do cobre (anodo: Pb, Sn e catodos de aço inox.)
2. Eletroobtenção do Bi, As e Sb do eletrólito sem Cu (catodo depositado de Cu-As-Bi-Sb).
3. Evaporação da água do eletrólito e cristalização do níquel como sulfato da solução concentrada.

A solução ($\approx 1000\text{kg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$) retorna para os tanques. Uma pequena parte pode ser neutralizada ou vendida para evitar o acúmulo de Na, K, Mg e Ca na planta.

Formação de névoa ácida



Névoa gerada por causa da evolução de H_2 .
No caso da eletroobtenção de cobre esse problema é maior ainda.
Porque?

Surface of a typical copper electrowinning cell showing polymer beads.

Passivação do anodo

A forma mais comum de passivação do anodo é a precipitação de cristais de sulfato de cobre e/ou óxido de cobre(I) na superfície do anodo. O óxido de cobre pode ser formado durante a fabricação dos anodos (*casting*) ou por hidrólise.

Medidas para depassar o anodo:

- Interrupção da corrente.
- Aumento na agitação.
- Reverter a corrente.
- Diminuir a concentração do eletrólito.
- Aumentar a temperatura.

Temperatura do eletrólito

Eletrólito é aquecido a 65°C. Esse aquecimento é caro mas por outro lado podemos destacar que:

- Aumenta a solubilidade do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, evita a precipitação do mesmo no anodo.*
- Diminui a densidade e viscosidade do eletrólito. Redução na movimentação da lama.*
- Aumenta a velocidade das reações eletroquímicas.*

Impurezas no anodo após refino (*lama anódica*)

Department of impurities in Cu refining

Impurity	Slimes, %	Electrolyte, %
Au	99	1
Ag	98	2
Se(Te)	98	2
Pb	98	2
Sb	60	40
As	25	75
Ni	5-40	95-60
Fe	1	99

Table 16.2. Fractions of anode elements entering 'slimes' and electrolyte. As, Bi and Sb are discussed by Larouche, 2001.

Element	% into 'slimes'	% into electrolyte
Cu	<0.2	>99.8
Au	100	0
Ag	>99	<1
Se	98	2
Tc	98	2
Pb	98	2
Bi	60% with 0.1% Pb in anode	40
Sb	60% with 0.1% As, Bi, Pb and Sb (each) in anode	40
As	25% with 0.1% As in anode	75
S	1	99
Ni	1	99
Co	1	99
Fe	0	100
Zn	0	100



Table 16.4. Industrial copper electrorefining data.

Refinery	Caraiba Metais Brazil		Union Miniere Pirdop Bulgaria		Norddeutsche Affinerie	
Startup date	1982		1958		1992	
Cathode Cu, thousand tonnes/yr	220		35 (1998)		350-370	
Electrolytic cells						
number (total)	1150		492		1080	
construction material	1020 concrete 130 resin &PVC		changing to poly- mer concrete		concrete	
lining material	1020 Pb				antimonial Pb	
length × width × depth (inside), m	4.82×1.07×1.28		3 × 1 × 1.2		5.6 × 1.16 × 1.4	
anodes/cathodes per cell	42/43		25/26		57/56	
Anodes						
type	mold on wheel		mold on wheel		mold on wheel	
% Cu	99.94		99.4		98.5-99.6	
length × width × thickness, mm	925 × 890 × 50		930 × 830 × 45		905 × 950 × 53	
mass, kg	350		245		400	
center-line spacing, cm	11.0		10.8		9.5	
life, days	22		21		21	
% scrap after refining	19		21		11-12	
anode slimes kg/tonne anode	3.3		6		5 to 8	
Cathodes						
type	Cu starter sheet		Cu starter sheet		Isa stainless steel	
length × width × thickness mm	980 × 960 × 0.7		880 × 860 × 0.7		965 × 975 × (6-8)	
plating time, days	11		7		7	
mass Cu plated (total), kg	150		65		100-120	
ppm total impurities	25		<25		<20	
ppm Ag	8		7		10	
Electrolyte	Cu	H ₂ SO ₄	Cu	H ₂ SO ₄	Cu	H ₂ SO ₄
kg/m ³	43	185	45	180	42	170
inlet temperature, °C	65		63		63	
outlet temperature, °C	63		59		63	
inlet rate per cell, m ³ /minute	0.026		0.016			
addition agents, grams per tonne of cathode copper						
bone glue	128		60		27	
thiourea	77		45		54	
avitone	25		no			
Cl (as HCl or NaCl)	17		to 0.035 kg/m ³		HCl	
automatic control	yes		no		CollaMat for glue	
electrolyte filtering	partial				no	
Power and energy						
cathode current density, A/m ²	281		257		330-340	
cathode current efficiency, %	95		95		95-97	
cell voltage, V	0.35		0.21-0.35		0.33	
cell current, thousand amps	22.25		9.5		35-36	
kWh/tonne of Cu shipped (plating only)	307		388		300-320	

Gresik Indonesia	Sumitomo Toyo, Japan	Palabora Mining South Africa	Kennecott Utah Cu Magna Utah
1999		1968	1995
220	123	90	280
654 polymer concrete	488 precast & polymer concrete	960 steel reinforced concrete	1400 polymer concrete
none	FRP, PVC	6% Sb lead	none
6.3 × 1.2 × 1.4	5.6×1.25×(1.4, 1.6)	3.8 × 1.07 × 1.14	4.81 × 1.19 × 1.52
59/58	51/50	32/33	47/46
Contilaned 99.3-99.7	mold on wheel 99.4	mold on wheel 99.5	mold on wheel 99.1
974 × 934 × 45	1015×1015×39	922 × 920 × 43	1038 × 938 × 39
370	384	318	330
10.35	10.5	11.2	9.8
21	20	20	20
13.7	13.8	17	17
1 to 3	4	1.19	9.7
Isa stainless steel 1000×1000×(6-12)	Cu starter sheet 1050 × 1070 × 0.7	Cu starter sheet 940 × 920 × 0.6	Kidd stainless steel 990 × 990 × 3
7 & 14	10	10	10
100 & 200	169	127	135
<17	<20	<20	<20
7-10	10	5-8	10
Cu H ₂ SO ₄ 52 173	Cu H ₂ SO ₄ 49 195	Cu H ₂ SO ₄ 43-46 201-208	Cu H ₂ SO ₄ 45 170
63	61	71	65
0.035	62	65	63
	0.025	0.018	0.020
52-53	100	76	80
72-76	70	41	100
0	20	25-30	0
40 (HCl)	30 (35% HCl)	21	NaCl to 40 ppm Cl
no	no	no	CollaMat for glue
yes	no	yes, Scheibler	yes, 15% of circulation
295	267	277	282
97	98	91-95	95
0.3-0.4	0.31	0.29	0.28
34.2	30	16	25.5
285	302	390	320

Eletrorrefinho (Resumo):

- O cobre é depositado nos catodos em períodos de 7 a 14 dias.
- O eletrólito é uma solução aquosa de H_2SO_4 (150 – 200 kg/m³) e CuSO_4 (40-50 kg de Cu/m³).
- As principais impurezas do anodo permanecem insolúveis (Au, Ag, Pb, PGM's, Sn).
- Outras impurezas como As, Bi, Fe, Ni e Sb são solubilizadas e, por isso, o eletrólito deve ser removido e purificado periodicamente.
- O potencial da célula é de $\approx 0,3$ V.