

Distribución de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio en el proceso de fundición de cobre bajo recirculación de polvos^(·)

V. Montenegro*, H. Sano** y T. Fujisawa**

Resumen

Usualmente, el polvo generado durante el proceso de fundición de cobre en Chile, contiene altos contenidos de cobre y arsénico, pero también otros metales de considerable valor económico e interés medioambiental, como selenio, cobalto y molibdeno. Es deseable entender el comportamiento de estos elementos cuando el proceso opera con recirculación de polvos. En este estudio, el efecto de la recirculación de polvo al proceso de fusión de cobre en la distribución entre la mata, escoria y gas fue evaluado como una función del grado de la mata, cantidad de polvo recirculado, enriquecimiento de oxígeno y temperatura. Los resultados experimentales mostraron que el selenio puede ser concentrado a altos rangos de mata y altas concentraciones de oxígeno en el gas de soplado. Sin embargo, los resultados sugieren que altas cantidades de recirculación no son factibles debido a que aumentan la pérdida de elementos menores.

Palabras clave

Fundición de cobre. Elementos menores. Selenio. Cobalto. Recirculación de polvos.

Distribution behaviour of selenium, cobalt, molybdenum and cadmium in copper smelting process under dust recirculation

Abstract

Usually dust generated from copper smelting in Chile contains high concentrations of copper and arsenic, but also other metals of considerable value and some environmental interest such as selenium, cobalt and molybdenum. It is desirable to understand the behavior of those elements when the smelting process operates with dust recirculation. In this study, the effect of dust recirculation to smelting process on the distribution among the matte, slag and gas phases were evaluated as a function of matte grade, amount of recirculated dust, oxygen enrichment and temperature. Experimental results show that selenium can be concentrated at high matte grade ranges and high oxygen enrichments in blowing gas. However, the result suggested that high recirculation amounts to smelting process are not feasible because it increases the minor metal losses.

Keywords

Copper smelting. Minor elements. Selenium. Cobalt. Dust recirculation.

1. INTRODUCCION

Con la disminución gradual de la calidad del concentrado a través de los años, lo que conduce a una disminución del beneficio económico, la industria minera está siempre buscando mejorar el margen por tonelada de concentrado procesado. La presencia de varios elementos menores dentro del circuito de producción del metal base proporciona oportunidades para aumentar el beneficio económico mediante la producción de subproductos, pero también induce costos extras por el manejo de impurezas. Además,

la tendencia en el proceso de fundición de cobre es reciclar los flujos que contienen metales valiosos, para disminuir las pérdidas totales en el proceso. Los polvos generados durante el proceso de producción de cobre representan una fuente de materiales debido a que, generalmente, contienen elementos valiosos, pero también contienen elementos peligrosos. Así, la recirculación de polvos puede ser un método atractivo para recuperar los elementos de interés en el proceso. Estudios anteriores^[1] demostraron que la generación total de polvo puede disminuir con la recirculación a la etapa de fusión ya que, elementos

(·) Trabajo recibido el día 16 de mayo de 2007 y aceptado en su forma final el día 25 de octubre de 2007.

* Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-Ku, Nagoya 464-8603, JAPAN. E-mail: vmontene@gmail.com

** Material Science and Engineering, Department of Materials, Physics and Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-Ku, Nagoya 464-8603, JAPAN.

como el cobre son recuperados en la fase metálica y los óxidos, como plomo y zinc concentrados, en la fase escoria, aumentando levemente la escoria producida. Pero la cantidad de polvo recirculado depende de la calidad final de la mata, ya que las distribuciones de impurezas en la mata aumentan notablemente con la recirculación. Además, la recirculación de polvo requiere un consumo adicional de energía para fundir este material. Así, el comportamiento del plomo, zinc y bismuto puede limitar la cantidad de polvo recirculado al proceso. Por lo tanto, el comportamiento de todos los elementos que entran a la fundición necesita cuantificarse y comprenderse, debido a que pueden ser materiales de gran valor económico o tener impacto medioambiental. De esta forma, pueden preverse futuras oportunidades o restricciones medioambientales.

El selenio, cobalto, molibdeno y cadmio se hallaron como los elementos menores valiosos que están presentes en el polvo generado durante la proceso de fundición de cobre en Chile^[2]. Existe un beneficio económico generando este tipo de elementos como subproductos. El selenio es un elemento valioso que, usualmente, se recupera en barros anódicos y, además, puede causar problemas durante el moldeo de ánodos y la electro-refinación de cobre^[3]. Cobalto y molibdeno son metales importantes con diferentes usos en la industria. Cadmio es un material maleable y dúctil que es químicamente similar al zinc, pero mas tóxico^[1 y 4].

Se han desarrollado un gran número de investigaciones sobre la distribución de elementos menores entre las distintas fases líquidas durante proceso de fundición y conversión de cobre^[5-7]. Sin embargo, no se encontraron datos para el comportamiento de estos metales cuando el polvo es recirculado al proceso. En este estudio, se investigó la distribución de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio, entre las distintas fases, en función de cantidad de polvo recirculado, grado de la mata, temperatura y enriquecimiento de oxígeno en el gas de soplado.

2. METODO EXPERIMENTAL

El procedimiento y equipo experimental es el mismo que el utilizado en un trabajo previo^[1]. Para este trabajo, se utilizaron muestras industriales de mata, escoria, concentrado de cobre y polvos procedentes de una fundición chilena. La tabla I muestra la composición química de cada muestra. El análisis de difracción de rayos X mostró la presencia de compuestos oxidados y sulfatados en polvo, tales como CuSO_4 , As_2O_3 , ZnO , PbSO_4 . Los elementos menores como molibdeno, selenio, cobalto y cadmio deberían estar presentes como óxidos, pero la detección de estas fases no fue posible, ya que se encuentran fuera del límite de detección. Se puede observar que oro, plata, platino y telurio se concentran, preferentemente, en la fase mata de cobre^[6 y 7].

Los experimentos se diseñaron para simular la etapa de fusión de cobre. Los experimentos de recirculación de polvos se desarrollaron en un horno eléctrico de laboratorio, como se muestra en la figura 1. El horno se calentó hasta una temperatura fija (1.523-1.573 K), bajo un flujo continuo de nitrógeno ($200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Un termopar Pt/Pt-Rh cubierto con una vaina de alúmina se introdujo en el horno para controlar la temperatura. Inicialmente, se cargaron 13 g de escoria y 10 g mata de cobre en un crisol posicionado en el tubo de reacción. Después de la fusión y estabilización de la temperatura, se introdujo un tubo de alúmina para la inyección de gas. Una mezcla de 20 g de concentrado, sílice y polvo (mezclada a diferentes razones para lograr recirculaciones de polvo de 5 a 20 % de la carga), se inyectó desde la parte superior del horno a través de un tubo de alúmina. Para prevenir la volatilización durante la inyección, la mezcla se peletizó. Los gases provenientes del tubo de reacción se pasaron, continuamente, por un condensador enfriado por agua, para recolectar los elementos volátiles, y después se pasaron por soluciones de H_2SO_4 1M y NaOH 1M para eliminar los elementos peligrosos y neutralizar el SO_2 . Finalizada, después de 150 min, la muestra se mantuvo a la misma tempe-

Tabla I. Composición química de las muestras de fundiciones chilenas

Table I. Chemical composition of samples from chilean smelter

Elemento (ppm)	Cu (%)	Se	Mo	Cd	Co	Au	Ag
Concentrado	36,1	79	594	322	334	18	287
Mata	76,4	113	14	162	31	11	798
Escoria	8,03	ND	782	155	601	—	—
Polvo	10,4	134	1567	2850	18	19	163

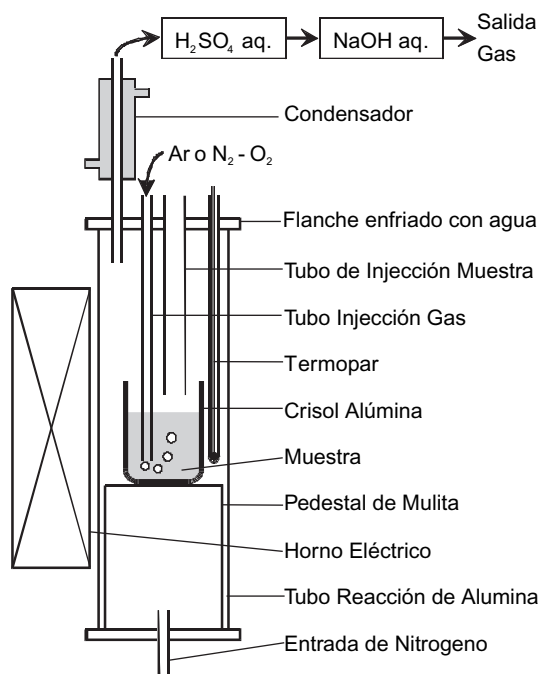


Figura 1. Aparato experimental.

Figure 1. Experimental apparatus.

ratura durante 30 min para favorecer la sedimentación y separación de fases. Luego, el crisol se sacó desde el horno y se enfrió inmediatamente usando un flujo de gas helio. El material condensado, fases de mata y escoria se analizaron para determinar su composición elemental usando ICP-AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) utilizando un equipo Perkin Elmer modelo Optima33DV. Además, las especies existentes en cada una de las muestras resultantes, se analizaron mediante difracción de rayos X en un difractómetro Rigaku utilizando un filtro de níquel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1. Cantidad de polvo recirculado

Las distribuciones de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio se determinaron variando la cantidad de polvo recirculado a fusión (0-20 % de la carga inyectada) con 21 % de oxígeno en el aire de soplado, para un grado de mata fijo a 1.523 K. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 2. Los términos $\langle X \rangle$, $\{X\}$ y $\{X\}$ representan la distribución del elemento X entre las fases escoria, gas y mata, respectivamente. La cantidad de $\{Se\}$, $\{Co\}$ y $\{Mo\}$ disminuye con el incremento del polvo recirculado. La cantidad de cad-

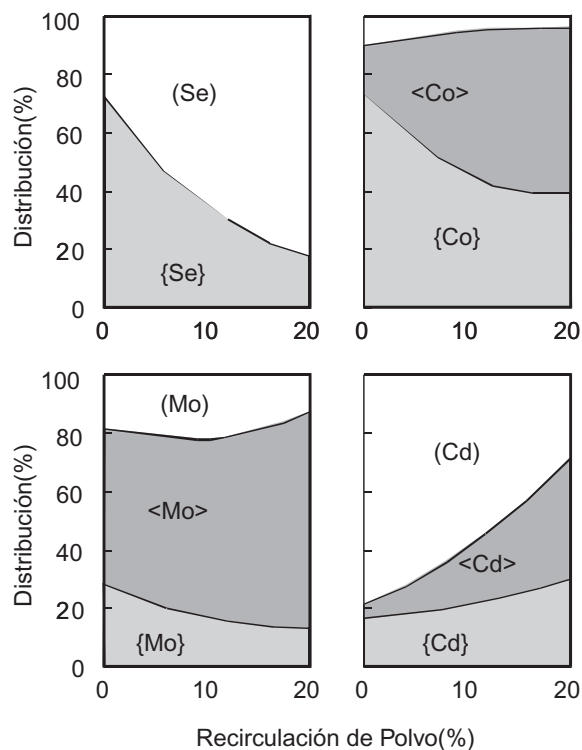


Figura 2. Distribución de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio en mata, escoria y gas en función de la recirculación de polvo a 1.523 K.

Figure 2. Distribution of selenium, cobalt, molybdenum and cadmium among matte, slag and gas phases in relation to dust recirculation ratio at 1,523 K.

mio aumentó en mata y en la escoria al hacerlo la recirculación de polvo.

El selenio en polvo está en forma de óxido, el cual tiene una alta presión de vapor. Cuando el polvo fue recirculado la mayor parte del selenio fue eliminado nuevamente a través del gas. Por lo tanto, la concentración y recuperación de selenio en la fase mata, a altas recirculaciones de polvo, fue difícil. El molibdeno y cobalto, tienen gran afinidad con el oxígeno y son principalmente distribuidos en la fase escoria^[7]. Los resultados de este estudio concuerdan con los datos que aparecen en la literatura. Cobalto y molibdeno fueron transferidos, principalmente, a la escoria debido a que se encuentra en forma de óxido en el polvo. Así, la recuperación en la mata parece ser difícil. Sin embargo, el óxido de molibdeno puede ser reducido a forma metálica y recuperado durante el proceso de limpieza de escorias^[8].

Por otro lado, la cantidad de cadmio en la fase gaseosa disminuye con la recirculación del polvo, por lo que, éste, fue transferido mayoritariamente a la escoria. Esto, se debe, principalmente, a la alta

concentración de cadmio en forma de óxido en el polvo. Además, se puede observar que la cantidad de cadmio en la mata aumenta levemente con la recirculación. El cadmio tiene menos tendencia que el arsénico pero más que el estaño, a ser oxidado desde la fase metálica. De este modo, alrededor de 20 % del total permanece en la mata al aumentar la cantidad de polvo recirculado.

Los resultados experimentales demostraron que altas recirculaciones de polvo no son recomendables, debido a que la mayor parte de cobalto, molibdeno y cadmio son transferidos a fase escoria y selenio a la fase gaseosa. De esta forma, la recuperación de estos metales es difícil.

3.2. Grado de la mata

El grado de la mata (riqueza en cobre) es uno de los parámetros de operación más importantes en el proceso de fusión de cobre. Se estudiaron las distribuciones de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio entre las fases gas, mata y escoria variando el grado de la mata a 1.523 K. Se observó que el efecto del grado de mata presentó la misma tendencia para todas las relaciones de recirculación (0-20 % de la carga inyectada).

Un ejemplo de los resultados obtenidos para 20 % de recirculación de polvo se presentan en la figura 3. La cantidad de (Se), (Co), (Mo) y (Cd) disminuye cuando el grado de mata aumenta. La concentración de <Co>, <Mo> y <Cd> aumenta y {Co}, {Mo} y {Cd} disminuye cuando aumenta el grado de mata. Esto, significa que la recuperación de esos metales es baja para altos grados de mata. Por otro lado, el selenio se distribuyó dentro de la mata y en la fase gaseosa. El (Se) disminuyó, pero {Se} aumentó con el grado de la mata. Como resultado, el selenio puede ser concentrado y recuperado en altos rangos de grado de mata debido, principalmente, a que el selenio presenta una alta afinidad con la mata de cobre.

Como se mencionó anteriormente, <Co>, <Mo> y <Cd> aumentaron, pero {Co}, {Mo} y {Cd} disminuyeron con el aumento del grado de mata en el proceso. Esto sugiere que el coeficiente de distribución entre la escoria y la mata ^[7] aumenta con el grado de mata. Las especies oxidadas prevalecen en la fase escoria y existen principalmente como CoO, MoO₂ y CdO ^[9 y 10]. Así, el equilibrio entre las especies metálicas en la mata y escoria puede ser representado por:

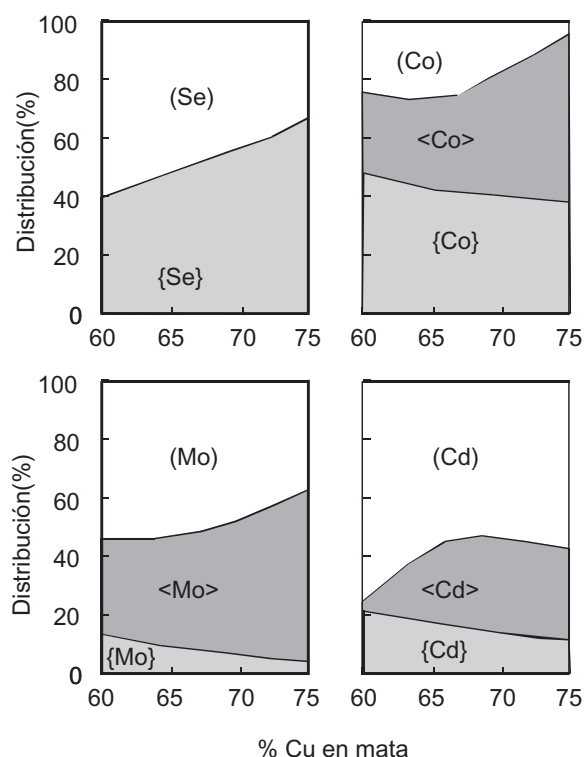


Figura 3. Distribución de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio en mata, escoria y gas en función del grado de la mata a 1.523 K 20% de recirculación de polvos.

Figure 3. Distribution of selenium, cobalt, molybdenum and cadmium among matte, slag and gas phases against matte grade at 1,523 K, 20 % of dust recirculation.



donde, < > y { } representan la fase escoria y mata, respectivamente. El coeficiente de distribución () puede calcularse usando la ecuación propuesta por Choi *et al.* ^[11]:

$$L_X^{s/m} = \frac{K_i a_{FeO} \{ \gamma_{XS} \} \langle n_t \rangle}{a_{FeS} \langle \gamma_{XO} \rangle \{ n_t \}} \quad (4)$$

en la que, $\{ \gamma_{XS} \}$ y $\langle \gamma_{XO} \rangle$ representan los coeficientes de actividad de X en las fases mata y escoria, respectivamente. Para una temperatura dada, la constante de equilibrio de la reacción (K_i) es constante; a_{FeO} , a_{FeS} , $\langle n_t \rangle$ y $\{ n_t \}$ son casi constantes. Por tanto, la principal razón para esta conducta es el cambio en el coeficiente de actividad en la mata y escoria. Como se muestra en la figura 4, para cobalto, molibdeno y

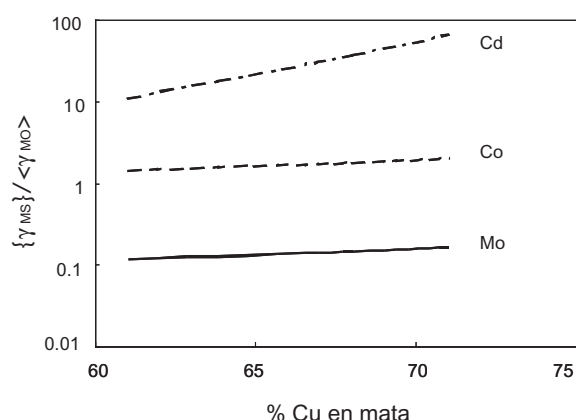


Figura 4. Razón de coeficientes de actividad $\{\gamma_{MS}\}/\langle\gamma_{MO}\rangle$ de cadmio, molibdeno y cobalto en función del grado de mata a 1.523 K.

Figure 4. Activity coefficients ratio $\{\gamma_{MS}\}/\langle\gamma_{MO}\rangle$ for cadmium, molybdenum and cobalt against the matte grade at 1,523K.

cadmio $\{\gamma_{XS}\}/\langle\gamma_{XO}\rangle$ aumenta con el incremento del grado de mata. Kho *et al*^[4] establecieron que γ_{CoO} permanece constante pero es dependiente del contenido de sílice en la escoria. Esto, sugiere que dicha conducta se debe, principalmente, al cambio en $\{\gamma_{XS}\}$. Por tanto, el proceso de fundición de cobre a altos grados de mata conduce a altas pérdidas de dichos metales en la escoria por lo que, como resultado, su recuperación es más bien difícil.

En el caso del selenio, los resultados mostraron que fue transferido preferentemente a la mata cuando aumento el grado de la mata. Al igual que en el caso previo, de acuerdo a la ecuación (4), la razón principal parece ser el cambio del coeficiente de actividad en la mata. Los resultados están en concordancia con los reportados por Mackey^[12], quien estableció que {Se} aumenta con el grado de mata, siendo, además, éste, un elemento estable en la mata^[13].

Consecuentemente, los resultados sugieren que los procesos a altos grados de mata como el Convertidor Teniente y el Reactor Noranda son, especialmente, favorables para la recuperación del selenio, el cual puede ser concentrado y recuperado a rangos altos de grado de mata cuando el polvo es recirculado. Sin embargo, en estas condiciones, se producen elevadas pérdidas de cobalto, molibdeno y cadmio en la escoria.

3.3. Enriquecimiento de oxígeno

Las distribuciones de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio entre las distintas fases se estudió variando el enriquecimiento de oxígeno en el gas de soplado a un

grado de mata fijo, para una razón de recirculación definida (5 %) a 1.523K. Se estableció esta condición de recirculación debido a que no aumenta fuertemente la generación de polvo del proceso. Los resultados se presentan en la figura 5. En general, se observó que la distribución en la escoria $\langle X \rangle$ aumento con el enriquecimiento de oxígeno y la distribución de los elementos en mata $\{X\}$ disminuye. Esto, significa que la eliminación en la escoria se ve favorecida para altos contenidos de oxígeno en el gas de soplado, cuando el proceso de fundición de cobre opera con recirculación de polvo.

Las distribuciones de los elementos X en la fase gaseosa disminuyeron con el incremento de la concentración de oxígeno en el gas de soplado. Esto, se debe a que el volumen total del gas producido por el proceso disminuye cuando la concentración de oxígeno en el gas aumenta y la cantidad de nitrógeno disminuye. El menor volumen de gas aumenta la concentración de esos elementos en el gas de salida, reduciendo la tendencia a la volatilización y disminuyendo por tanto su concentración en la fase gaseosa.

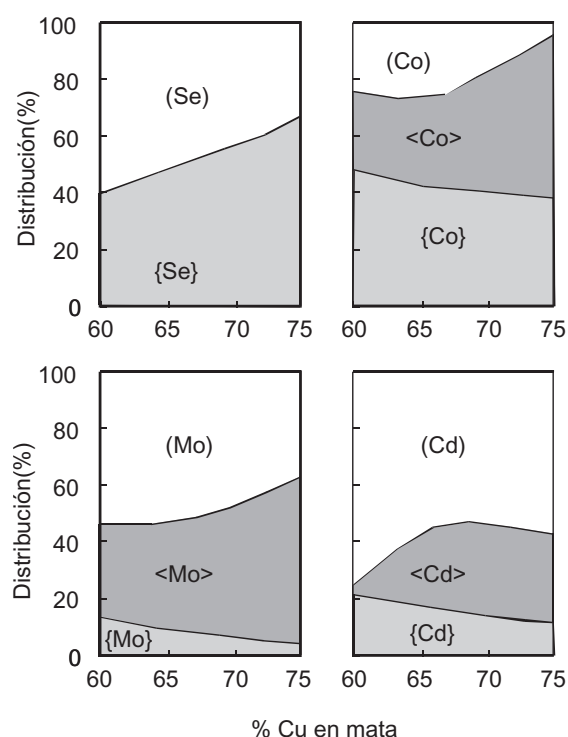


Figura 5. Distribución de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio en mata, escoria y gas en relación al enriquecimiento de oxígeno en gas de soplado a 1.523 K, 20% de recirculación de polvo.

Figure 5. Distribution of selenium, cobalt, molybdenum and cadmium among matte, slag and gas phases against oxygen enrichment in blowing gas at 1523 K, for 20 % of dust recirculation.

En el caso del cadmio, su concentración en la fase gaseosa aumentó con el incremento de la concentración de oxígeno. El comportamiento del selenio fue opuesto al de los otros elementos, mostrando una marcada tendencia a disminuir el grado de volatilización a altas concentraciones de oxígeno en el gas de soplado, aumentando la concentración en la mata. La distribución del selenio depende de la forma en que está presente en la mata y la escoria^[11], pero es proporcional a la raíz cuadrada de presión parcial de oxígeno. Por otra parte, para altas concentraciones de oxígeno existe una disminución de la volatilización durante la etapa de fusión^[14]. Los resultados de esta investigación están en concordancia con los resultados anteriores alcanzados por otros autores.

Los resultados sugieren que un proceso de producción intensivo con altos enriquecimientos de oxígeno es efectivo para concentrar el selenio en la fase de mata pero, por otra parte, bajas concentraciones benefician la concentración de cobalto, molibdeno y cadmio en la fase metálica.

3.4. Temperatura

La figura 6 muestra el efecto de la temperatura en la distribución de los metales entre las fases, para 5 % de recirculación de polvos al proceso. Los resultados mostraron que los elementos en la fase gaseosa (X) aumentaron con la temperatura. Las distribuciones de selenio y cobalto disminuyeron levemente, en mata y escoria, con la temperatura, pero el efecto es mayor para molibdeno y cadmio. La temperatura tiene efecto, principalmente, en la presión de vapor de las especies volátiles. Los cambios en la presión de vapor de las especies de interés se muestran en la tabla II. De esta forma, altas temperaturas incrementan la eliminación de estos elementos, por volatilización.

Los resultados anteriores sugieren que la concentración de metales en la fase metálica es difícil a altas temperaturas de fusión, pero la temperatura no tiene un efecto significativo en la distribución de los elementos cuando el polvo ha sido recirculado al proceso. En un horno industrial, altas temperaturas de operación son difíciles de obtener y usualmente están determinadas por otras propiedades, tales como la viscosidad, consumo de combustible, protección de refractarios, entre otras.

4. CONCLUSIONES

El estudio de la distribución de los elementos menores que acompañan al cobre en el proceso de su obtención, genera nuevas oportunidades para la recupera-

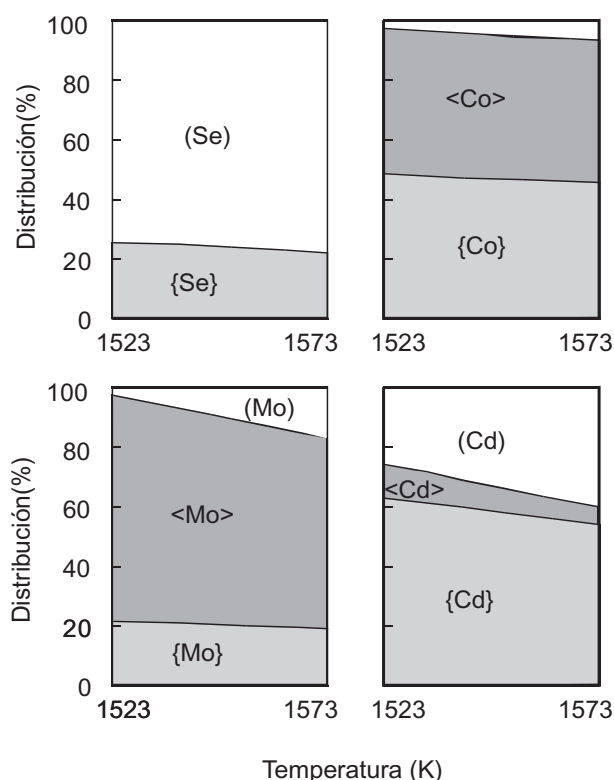


Figura 6. Distribución de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio en mata, escoria y gas en relación con la temperatura para 10% de recirculación de polvos.

Figure 6. Distribution of selenium, cobalt, molybdenum and cadmium among matte, slag and gas phases against temperature for the dust recirculation of 10 %.

ción de metales y reduce los niveles de descarga de elementos potencialmente dañinos.

Por esta razón, se ha estudiado, a escala de laboratorio y con recirculación del polvo obtenido en el proceso de fusión, el efecto de diversas condiciones de operación en la distribución de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio entre la mata, escoria y gas.

Se observó que la distribución de estos metales es enormemente dependiente del grado de la mata (riqueza de cobre), cantidad de polvo recirculado y enriquecimiento de oxígeno en el gas de soplado. El efecto de la temperatura no es significativo, pero altas temperaturas en el proceso benefician la eliminación de los metales por volatilización.

Se pueden lograr altas recuperaciones de cobalto, molibdeno y cadmio en el rango de bajos grados de mata, mientras que el selenio puede ser concentrado a altos grados de mata. Altas concentraciones de oxígeno en el gas de soplado sobre 30-40 %, en general, no mejoran las recuperaciones de cobalto, molibdeno y cadmio, aumentando la eliminación por

Tabla II. Efecto de la temperatura en la presión de vapor de selenio, cobalto, molibdeno y cadmio.
Ecuaciones de presión de vapor reportadas por diferentes autores^[14 y 15].

*Table II. Effect of temperature on vapor pressure of selenium, cobalt, molybdenum and cadmium.
Vapor pressure equations reported by different authors^[14 and 15].*

Fase	Presión de Vapor P^0 atm	P^0 (1.473K)	P^0 (1.523K)	P^0 (1.573K)
Se	$\text{Log } P_{\text{Se}_2}^0 = -5.540T^{-1} + 5,57$	$6,44 \times 10^1$	$8,51 \times 10^1$	$1,12 \times 10^2$
Co	$\text{Log } P_{\text{Co}}^0 = -22.159T^{-1} + 12,512$	$2,95 \times 10^{-3}$	$9,12 \times 10^{-3}$	$2,63 \times 10^{-1}$
Mo	$\text{Log } P_{\text{Mo}}^0 = -34.302T^{-1} + 12,713$	$2,69 \times 10^{-11}$	$1,55 \times 10^{-10}$	$8,13 \times 10^{-10}$
	$\text{Log } P_{\text{Mo}_2}^0 = -30.207T^{-1} + 16,101$	$3,93 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^{-4}$	$7,94 \times 10^{-4}$
	$\text{Log } P_{\text{MoO}_2\text{Se}_3}^0 = 23.948T^{-1} - 3,351$	$8,51 \times 10^{12}$	$2,34 \times 10^{12}$	$7,41 \times 10^{11}$
Cd	$\text{Log } P_{\text{Cd}}^0 = -5.573,4T^{-1} + 10,343$	$3,66 \times 10^6$	$4,79 \times 10^6$	$6,31 \times 10^6$
	$\text{Log } P_{\text{CdO}}^0 = -12.424T^{-1} + 6,702$	$1,86 \times 10^{-2}$	$3,46 \times 10^{-2}$	$6,31 \times 10^{-2}$
	$\text{Log } P_{\text{CdS}}^0 = -18.269T^{-1} + 14,031$	$4,25 \times 10^1$	$1,09 \times 10^2$	$2,61 \times 10^2$

escorificación. Sin embargo, la concentración de selenio en mata aumenta con el oxígeno en el gas de soplado. Esto, significa que procesos de fusión con altas concentraciones de oxígeno, tales como la fusión en hornos Flash pueden recuperar efectivamente el selenio en la fase metálica.

En general, se observó que la recuperación de elementos como selenio, cobalto y molibdeno en la fase metálica disminuye con la recirculación. Por tanto, no son recomendables recirculaciones de polvo superiores a 5-10 %. Variables como el grado de la mata y enriquecimiento de oxígeno tienen un mayor efecto en la recuperación de dichos metales.

REFERENCIAS

- [1] H. SANO, V. MONTENEGRO Y T. FUJISAWA, *Proc. 6th Int. Copper-Cobre Conf.*, Volume VI, Sustainable Development, HS&E and Recycling, 2007, Toronto, Ontario, Canada, pp.141-149.
- [2] J. OSORIO, M. MELLA. M. MALDINI Y M. HERRERA, *Proc. Hydroprocess*, Arturo Prat University, Iquique, Chile, 2006, pp. 387-400.
- [3] S. MIKHAIL, A. WEBSTER Y J. LAFLAMME, *Can. Metall. Q.* 28 (1989) 241-249.
- [4] T. KHO, D. SWINBOURNE Y T. LEHNER, *Metall. Trans. B* 37 (2006) 209-214.
- [5] H. HENAO, K. YAMAGUCHI Y S. UEDA, *Proc. TMS The Minerals, Metals & Materials Society*, 2006, San Diego (EEUU).
- [6] M. NAGAMORI Y P. CHAUBAL, *Metall. Trans. B* 13 (1982) 331-338.
- [7] A. YAZAWA, *Proc. 28th Cong. IUPAC*, Vancouver, 1981, pp. 1-21.
- [8] C. GONZALEZ, R. PARRA, A. KLENOVCANOVA, I. IMRIS Y M. SANCHE, *Scand. J. Metall.* 34 (2005) 143-149.
- [9] A. YAZAWA, *Can. Metall. Q.* 8 (1970) 257-261.
- [10] A. WESTLAND Y A. WEBSTER, *Can. Metall. Q.* 29 (1990) 217-225.
- [11] N. CHOI Y W. CHO, *Metall. Trans. B* 28 (1997) 429-438.
- [12] P.J. MACKEY, *Can. Metall. Q.* 21 (1982) 221-260.
- [13] K. ITAGAKI, M. HINO, A. ZAKERI Y D. MENDOZA, *Copper 2003, Vol. 4, Pyrometallurgy of Copper*, Ed. C. Diaz, C. Landolt and T. Utigart, Santiago-Chile 2003, pp. 427-436.
- [14] H. MENDOZA, A. LURASCHI, G. RIVEROS Y M. CERNA, *Copper 95, Vol. 4, Pyrometallurgy of Copper*, Ed. W.J. Chen, C. Diaz, A. Luraschi and P.J. Mackey (Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum), Quebec, 1995, pp. 281-299.
- [15] Y. KAWAI Y Y. SHIRAISHI, *Handbook of Physico-chemical Properties at High Temperatures*, The Iron and Steel Institute of Japan, 1988, pp. 73-91.