

# Degradación de refractario de magnesia-cromita en hornos de refino de cobre

Ismael Pérez-Pina\* (1,3), Ignacio Moreno-Ventas-Bravo (1,2), Guillermo Ríos-Ransanz (3)

(1) Departamento de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva.

(2) Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO). Universidad de Huelva.

(3) Atlantic Copper S.L.U. Avenida Francisco Montenegro S/N, Huelva.

\* corresponding autor iperezpi@fmi.com

**Palabras Clave:** Refractario, Magnesia-cromita, FactSage, Post-mortem. | **Key Words:** Refractory, Magnesia-chromite, FactSage, Post-mortem.

## INTRODUCCIÓN

El 85% del cobre producido en el mundo se extrae mediante procesos pirometalúrgicos a partir de concentrados de sulfuros polimetálicos. Las principales etapas son: fusión, conversión, refinado térmico y refinado electrolítico (Davenport et al. 2002). Los materiales refractarios se usan como recubrimiento interno de los hornos usados en estos procesos, y para el caso concreto del cobre, el más usado es el refractario de magnesia-cromita (RMC). Para su fabricación, se utiliza cromita de mina, magnesia sinterizada, magnesio-cromita electrofundida (MCE) y magnesia electrofundida.

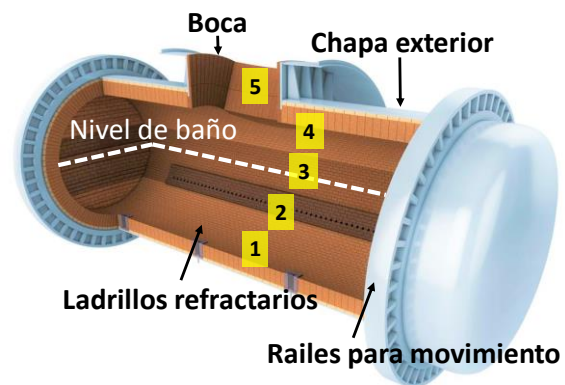
Los mayores retos que debe afrontar dicho refractario son el ataque químico de los fundidos (principalmente de la escoria), el choque térmico y la abrasión mecánica. La evaluación de la degradación del refractario se lleva a cabo mediante ensayos de laboratorio (estáticos y/o dinámicos), estudios post-mortem y simulación mediante elementos finitos (Bazán et al, 2012; Malfliet et al, 2014).

En el presente trabajo, se presenta un análisis post-mortem de RMC usado en un convertidor Peirce Smith, donde la mata procedente de la etapa de fusión (62 wt% Cu) es procesada para llegar a obtener cobre blister (99,2-99,5 wt% Cu).

## METODOLOGÍA

Se ha llevado a cabo un muestreo de ladrillos refractarios de un Convertidor Peirce Smith industrial al final de su campaña de trabajo de 109 días (240 cargas). Se han muestreado diferentes partes del convertidor (fig.1), con el objetivo de evaluar la degradación en cada una de ellas. Las muestras fueron estudiadas en un SEM (Scanning Electron Microscope) FEI-QUANTA 200, equipado con EDS.

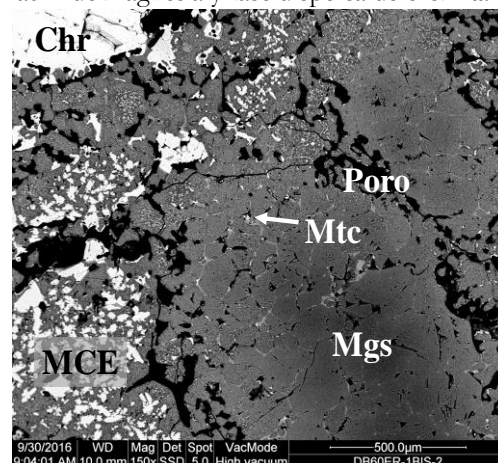
El estudio post-mortem se ha complementado con cálculos de equilibrio termodinámico con FactSage® (Bale et al, 2016) (fig. 5).



**Fig 1.** Vista interior de un convertidor (cortesía RHI). Las muestras para el estudio se han recogido en las zonas 1, 2, 3, 4 y 5.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes BSE (Back Scattered Electrons) del refractario original muestran granos de magnesia sinterizada, magnesia-cromo electrofundida (MCE) y cromita de mina. Las zonas intergranulares poseen cromita secundaria y monticellita. La MCE está formada por matriz de magnesia y fase dispersa de cromita (fig.2).



**Fig 2.** Imagen BSE del refractario original. Chr: cromita de mina; Mtc: monticellita; Mgs: magnesia; MCE: Mg-Cr electrofundida.

El refractario después de su uso en el horno convertidor, presenta los siguientes aspectos a destacar:

1. Zona baja de baño (punto 1 en fig. 1): elevada infiltración de cobre (vetas blancas en fig. 3) ocupando zonas donde antes existían poros y zonas intergranulares donde había monticellita y cromita secundaria. Llega incluso a penetrar en los intersticios de los granos de magnesia.

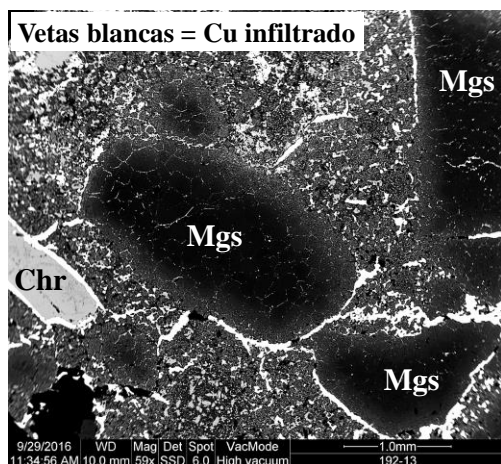


Fig 3. Imagen BSE de refractario infiltrado por cobre en la zona baja del convertidor.

2. Zona de toberas de soplado (punto 2 en fig. 1): zona más afectada por la degradación. El refractario es seriamente atacado por la presencia de escorias fayalíticas generadas en el proceso de conversión. Hay presencia de olivino rico en magnesio (Mg# mayor de 85), generado por la sustitución parcial del hierro de la fayalita por magnesio del refractario. La fase espinela del refractario es modificada por la incorporación de hierro a su estructura (MCE-1 en fig. 4).

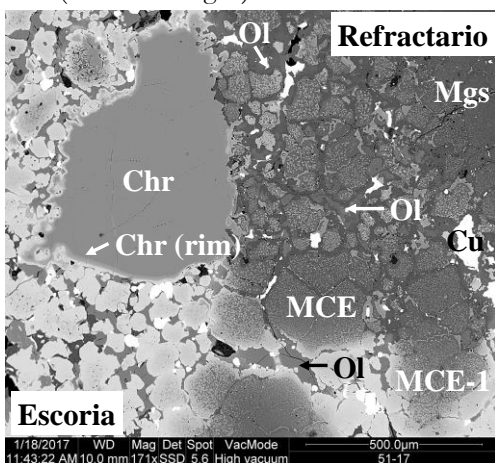


Fig 4. Imagen BSE de refractario atacado por escoria. Chr: cromita; Mgs: magnesia; MCE: Mg-Cr electrofundido; MCE-1: MCE atacada; Chr (rim): corona de reacción sobre grano de Chr, Ol: olivino.

3. Zona de salpicadura sobre las toberas (punto 3 en fig. 1): se trata de la segunda zona más afectada en el convertidor. Químicamente se observan similares resultados a los expuestos en la zona de las toberas.

4. Zona de gases (punto 4 en fig. 1): conserva prácticamente su estructura original. Sólo se observa alguna presencia aislada de  $\text{CaSiO}_4$  y de forsterita.

5. Boca del convertidor (punto 5 en fig. 1): su degradación química es similar a la de la zona 3.

Los cálculos termodinámicos muestran la evolución de las fases del refractario en función de la cantidad de escoria en contacto (fig. 5). La abundancia de magnesio se reduce y se forma olivino (rico en forsterita) que llega a alcanzar hasta el 30 % en peso. El aumento de masa de la espinela es consecuencia de incorporación del hierro de la escoria ( $\text{Fe/Mg}$  es 4 veces superior al original).

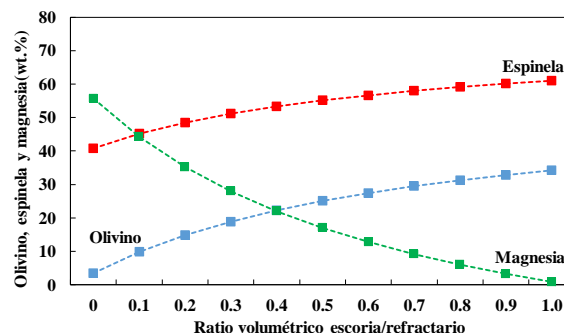


Fig 5. Distribución de fases después del ataque químico de la escoria fayalítica al refractario calculado con bases termodinámicas de FactSage(1300°C).

## CONCLUSIONES

La interacción de las fases fundidas del interior del horno Peirce-Smith (sobre todo escorias) con el material refractario de Mg-Cr de los hornos, provoca degradación de los mismos por incorporación de hierro a la fase espinela y por disolución de la magnesita del refractario.

Los procesos de espalación generan nuevas superficies de ataque que renuevan el ciclo de degradación del refractario. Destaca la desaparición de magnesita y la incorporación de Fe a las soluciones sólidas en el refractario, así como la formación de olivino de alto Mg# en la banda de reacción.

## REFERENCIAS

- Schlesinger M. E., King M., Sole K.C., Davenport W.G., (2011), Extractive metallurgy of copper, 5th ed., Elsevier Science Ltd., Oxford, UK.
- Bazán V., Brandaleze E., Parra R., Goñi C. (2012), Penetración y disolución del refractario de cromo-magnesio por escorias fayalíticas. Dyna rev. fac. nac. Minas, **173**, 48-55.
- Malfliet A., Lotfian N., Scheunis L., Petkov V., Pandelaers L., Jones P.T., Planpain B. (2014), Degradation mechanisms and use of refractory linings in copper production processes: A critical review, J. Eur. Ceram. Soc. **34**, 849-876. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.10.005.
- Bale C.W., Bélisle E., Chartrand P., Decterov S.A., Eriksson G., Gheribi A.E., Hack K., Jung I.H., Kang Y.B., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S., Robelin C., Sangster J., Van Ende M-A (2016): FactSage Thermochemical Software and Databases, 2010-2016, Calphad, **54**, 35-53.