

Caracterización de la Magnetita en Escorias y Matas de Procesos Pirometalúrgicos del Cobre

/ MARÍA BACEDONI MORALES (1,2*), IGNACIO MORENO-VENTAS BRAVO (1,2), GUILLERMO RÍOS RANSANZ (3)

(1) Departamento Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias Experimentales. Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)

(2) Centro de Investigación en Química Sostenible (CIQSO). Universidad de Huelva. 21071, Huelva (España)

(3) Atlantic Copper. Avenida Francisco Montenegro s/n. 21001, Huelva (España)

INTRODUCCIÓN

Los procesos pirometalúrgicos del Cu tienen por objetivo la extracción de cobre a partir de concentrados formados por una mezcla de sulfuros de cobre, hierro y otros metales. Estos procesos se llevan a cabo en dos etapas, una etapa de fusión oxidativa conocida como *fundición flash*, que tiene lugar en un *horno flash*, seguida de una etapa de conversión que elimina el azufre residual.

Más del 50% de la producción mundial de cobre es producido por el proceso *Flash Smelting*, (Shamsuddin, 2016), y consiste en la oxidación parcial a alta temperatura ($T \sim 1573$ K) de un concentrado de sulfuros de Cu-Fe, que junto con la adición de un fundente rico en SiO_2 , da lugar a dos fundidos inmiscibles, un fundido rico en óxidos, denominado escoria [$\text{SiO}_2\text{-FeO}$], un fundido rico en sulfuros y enriquecido en Cu, denominado mata [$\text{Cu}_2\text{S-FeS}$] y un gas producto de la reacción enriquecido en SO_2 (*offgas*). El equilibrio de estos fundidos fue estudiado experimentalmente en el sistema [FeO-FeS-SiO_2] (Yazawa & Kameda, 1953).

El contenido de Fe del fundido escoria se encuentra en el rango (41-46 wt%), mientras que el fundido mata presenta contenidos de Fe entre 11-14 wt%. El grado de oxidación, de la liga de concentrados de sulfuros polimetálicos con Cu, queda determinado por la cantidad de oxígeno que entra en el proceso como reactivo (aprox. $1590 \text{ Nm}^3/\text{tn}$ liga). La presión parcial de oxígeno ($p\text{O}_2$) en el *offgas* suele ser típicamente del orden de 10^{-7} atm. La escoria fundida se equilibra con el *offgas* a temperaturas (1300°C) por encima de su *liquidus*. Típicamente, la primera fase que cristaliza a partir de la escoria fundida es magnetita (Oxborn & Muan 1960).



fig 1. Secuencia de cristalización de las escorias del Horno Flash. Diagrama de Fases Experimental de Oxborn & Muan (1960).

A medida que cristaliza magnetita la $p\text{O}_2$ disminuye. Cuando el líquido residual alcanza la isopleta {Mag-Ol} comienza a cristalizar olivino (#Mg aprox. 0.80). Las composiciones en equilibrio de los fundidos escoria y mata están determinadas por un solvus de dos líquidos. El fundido mata contiene un pequeño porcentaje de componente "escoria" en su composición y por consiguiente durante su cristalización se forma magnetita.

El objetivo de este estudio fue caracterizar las fases cristalinas de magnetita procedentes de los fundidos escoria y mata de un *Horno Flash*.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los materiales estudiados provienen de la fundición y refinera Atlantic Copper S.L.U. de Huelva (España). Las muestras de escoria y mata fueron recogidas, durante un ciclo de sangrado, mediante un cucharón semiesférico de acero (157 cc) que se introduce en el canal de sangrado y posteriormente se expone al aire. Al tomar la muestra de escoria fundida se produce un sobreenfriamiento que transforma el fundido residual en vidrio.

También se tomaron muestras de las gotas del fundido arrastrado por los gases producto (*offgas*) mediante una barra de acero interfiriendo el flujo. Las muestras se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido

(Scanning Electron Microscopy, SEM) en un equipo FEI QUANTA 200 a 20Kv, obteniéndose imágenes BSE (backscattered electrons) y espectros EDS (energy dispersive spectrometer). Para el análisis cuantitativo se usó una microsonda electrónica JEOL JXA-8200, trabajando a 15kV y 20nA en modo dispersión de longitud de onda EPMA-WDS (Electron Probe Micro-Analyser - wavelength-dispersive spectrometer). Las concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} se han determinado por estequiometría, a partir del análisis de Fe elemental, según la ecuación de Droop (1987).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los óxidos de Fe presentes en las muestras coinciden en el campo composicional de la magnetita, con proporciones menores de Al y Cu, variables según pertenezcan a la escoria, mata o escoria muestreada en el *offgas*. Estas magnetitas se caracterizan, por altos contenidos en Fe^{3+} , en un rango entre 1,79 a 2,00 átomos por fórmula unidad (apfu), y valores de Fe^{2+} entre 0,55 a 0,96 apfu, respondiendo a una fórmula estructural media de $\text{T}(\text{Fe}_1)^{\text{M}}(\text{Fe}_{0,93})_2 \text{O}_4$.

El análisis microestructural a partir de imágenes BSE nos muestra que los cristales de magnetita formados en las escorias de canal presentan texturas esqueletales orientadas (Fig. 2.), sugiriendo tasas de enfriamiento rápido y baja presión parcial de oxígeno. La magnetita de estas escorias viene acompañada por la presencia de cristales esqueletales de olivino.

Cuando la $p\text{O}_2$ supera $10^{-5,52}$ atm los contenidos de Cu en el fundido se hacen mayores y cristalizan especies con Cu (delafosita, cuprita). En estos casos, los fenocristales de magnetita reaccionan con el fundido residual en la curva de reacción (L1-L2. Hidayat et al, 2012)

palabras clave: Pirometalurgia del Cobre, Escoria, Mata, Espinelas, Magnetita.

key words: Copper Pirometallurgy, Slag, Matte, Spinel, Magnetite.

para formar una corona de delafosita entorno a la magnetita (Fig. 3 y 4). Posteriormente, durante el estadio de cristalización sobre la superficie liquidus de la delafosita se forman cristales esqueléticos de delafosita (L2-L3) (Fig. 3 y 4). Estas magnetitas a diferencia de las anteriores, tienen algo de Cu (0,13 a 0,38 apfu) y menos Fe²⁺.

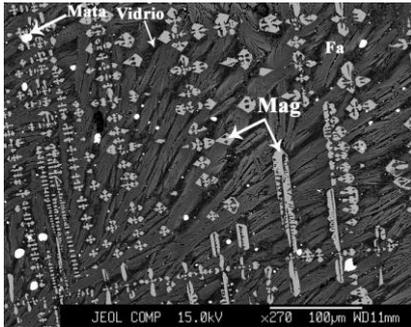


fig 2. Cristales esqueléticos de magnetita (Mag) en las escorias de la salida del horno flash, junto a fayalita (Fa), vidrio y gotas de mata.

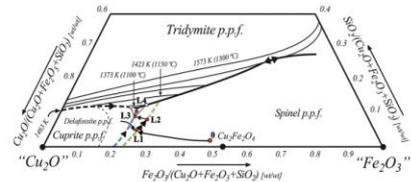
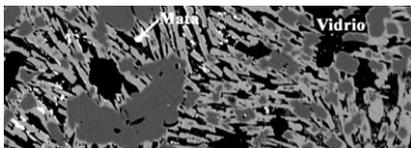


fig 3. Diagrama de fases de Hidayat et al, 2012. Secuencia de cristalización de las escorias a pO₂ superior a 10^{-5.52} atm.



Item 1	Item 2	Item 3	Item 4
Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4
Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4
Valor 1	Valor 2	Valor 3	Valor 4

Tabla 1. Ejemplo de tabla ocupando una columna. Ajustar el ancho a 5.55 cm. ATENCIÓN: Para facilitar su alineación, la tabla está contenida dentro de un cuadro de texto independiente.

La fase mata (Fig. 5), rica en Cu₂S y FeS,

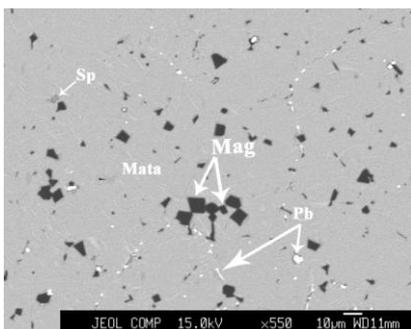


fig 5. Pequeños cristales de magnetita (Mag, gris oscuro) diseminados en la fase mata (gris claro).

contiene menor proporción de magnetita, en forma de cristales de tamaño inferior a 10 µm, de hábito equidimensional idiomorfo en su mayoría. No tienen Al pero si tienen algo de cobre, entre un 0,09 a 0,13 apfu.

La Tabla 1 muestra un ejemplo de la composición de las magnetitas analizadas mediante EPMA.

Elem %Wt	Fe ₃ O ₄		
	Escoria	Escoria Offgas	Mata
SiO ₂	0,938	0,157	0,535
CaO	0,007	0,047	0,038
FeO	32,439	28,513	30,675
Fe ₂ O ₃	61,319	58,601	65,425
Na ₂ O	0,005	0,025	0,063
Al ₂ O ₃	2,675	3,549	-
K ₂ O	0,012	-	-
CoO	0,089	0,101	0,177
As ₂ O ₅	-	-	0,115
MgO	0,197	0,717	0,001
PbO	0,046	0,025	0,004
NiO	0,009	0,084	-
Cr ₂ O ₃	0,078	-	-
SO ₃	0,001	0,046	0,146
CuO	0,013	5,376	2,234
ZnO	0,872	0,741	0,245
TiO ₂	0,982	0,702	0,094
MnO	0,021	-	0,023
Total	99,811	98,684	99,770

Tabla 1. Ejemplo de microanálisis puntuales (EPMA), de las magnetitas de las escorias de canal, offgas y mata.

La distribución de átomos de Al³⁺ y Cu²⁺ en las magnetitas analizadas se representa en la Fig. 6, donde se observa que la mayor variabilidad se da en las magnetitas del offgas, como consecuencia de la variabilidad de la presión parcial de oxígeno en el offgas (valores que oscilan en torno al valor crítico de 10^{-5.52} atm).

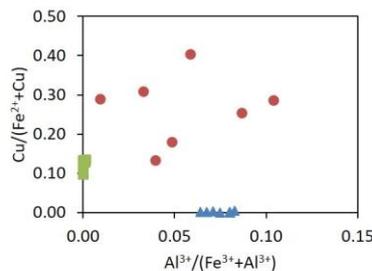


fig 6. Gráfico Cu/ (Fe²⁺+Cu) vs Al³⁺/ (Fe³⁺+Al) de las magnetitas del Horno Flash. (Círculos rojos: magnetita del fundido escoria en el offgas. Triángulos azules: magnetita de la escoria de canal. Cuadrados verdes: magnetita de la mata).

Las magnetitas de la mata no contienen Al pero presentan pequeños contenidos de Cu (0,09 a 0,13 apfu) mientras que las magnetitas de las escorias de canal no contienen Cu y si algo de Al (0,10-0,19 apfu).

CONCLUSIONES

La escoria y la mata de los procesos de fusión flash de ligas de concentrados de cobre presentan magnetitas con composiciones similares diferenciándose en los pequeños contenidos de Al y Cu que pudieran tener.

La magnetita de la mata prácticamente no contiene Al, mientras que la magnetita de la escoria prácticamente no contiene Cu. Por otro lado, la escoria arrastrada en el offgas presenta contenidos variables de Cu y Al.

AGRADECIMIENTOS

Este estudio ha sido posible mediante un proyecto de investigación financiado por la fundación Atlantic Copper SLU.

REFERENCIAS

Droop, G.T.R. (1987): A general equation for estimating Fe³⁺ concentrations in ferromagnesian silicates and oxides from microprobe analyses, using stoichiometric criteria. *Miner. Mag.*, **51**, 431-5.

Hidayat, T; Henao, H.M.; Hayes, P.C.; Jack, E. (2012): Phase Equilibria Studies of the Cu-Fe-O-Si System in Equilibrium with Air and with Metallic Copper. *Metall. Mater. Trans. B*, **43B**, pp. 1034-1045.

Osborn, E.F. & Muan A. (1960): Phase equilibria studies of oxide systems. The system FeO-Fe₂O₃-SiO₂. *Am. Ceramic Soc & The Edward Orton Jr. Ceramic Foundation. Columbus, Ohio, USA.*

Shamsuddin, M. (2016): *Physical Chemistry of Metallurgical Processes*. Wiley. TMS. 617p.

Yazawa, A. & Kameda, A. (1953): Copper Smelting. I. Partial liquidus diagram for FeS-FeO-SiO₂ system. *Tech. Rep. Tohoku Univ.*, **16**, 40-58.