

Análisis Textural de las Acreciones Formadas en la Salida de Gases del Horno Flash en los Procesos Pirometalúrgicos del Cu

/ IGNACIO MORENO-VENTAS BRAVO (1*), JUAN CARLOS FERNÁNDEZ CALIANI (1), MARÍA BACEDONI MORALES (1), IRENE RUIZ ORIA (2), FRANCISCO JIMÉNEZ (2), GUILLERMO RIOS RANSANZ (2).

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

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

INTRODUCCIÓN

Los procesos de Fusión Flash de concentrados de Cu (sulfuros) producen gotas complejas de fundidos inmiscibles, inmersas en un medio gaseoso de baja fugacidad de oxígeno (fO_2), que caen hacia los reposadores del fondo del Horno Flash (HF). Estos fundidos inmiscibles se denominan *escoria* [SiO_2 - FeO] y *mata* [FeS - Cu_2S]. El equilibrio de estos fundidos está controlado por un solvus de dos líquidos que fue estudiado experimentalmente en el sistema [FeO - FeS - SiO_2] (Yazawa & Kameda, 1953). A su vez, el fundido *mata* se desdobra en otros dos líquidos inmiscibles debido a la existencia de otro solvus de dos líquidos estudiado experimentalmente por Chakrabarti & Laughlin (1983). Este conjunto de fundidos forman tres gotas inmiscibles anidadas {(1) *escoria* - (2) *mata1* (Cu_2S - FeS) - (3) *mata2* (Cu^0)} y constituyen la carga de fases densas arrastradas en el gas producto (SO_2 , offgas) de la reacción. Dadas las altas temperaturas del interior del HF (usualmente 1573 K), el flujo de gas es caótico y ocasionalmente arrastra parte de su carga de gotas hacia fuera del HF a través de la salida de gases, donde solidifican formando acreciones. La *escoria* fundida (slag) puede evolucionar hacia dos eutécticos ternarios diferentes del sistema [SiO_2 - Cu_2O - Fe_2O_3], separados por un umbral de presión parcial de oxígeno (pO_2) en torno a 10^{-5} atm (Hidayat et al. 2012). A $pO_2 > 10^{-5}$ atm, la *escoria* fundida evoluciona hacia el eutéctico {Cuprita-Delafosita-Tridimita}. A $pO_2 < 10^{-5}$ atm el sistema presenta dos posibles eutécticos separados por un máximo térmico {Mag-Fa-Trd} y {Wus-Mag-Fa}. Los rasgos texturales que presentan estas acreciones permiten reconstruir la evolución de estos fundidos, que forman las acreciones, durante su enfriamiento

rápido al salir del Horno Flash.

METODOLOGÍA

Las acreciones fueron muestreadas en procesos de limpieza de la salida de gases del Horno Flash hacia el intercambiador de calor (Waste Heat Boiler/WHB), mediante voladuras controladas. A partir de estas muestras se prepararon probetas pulidas que fueron metalizadas mediante un evaporador de carbono EMITECH K250X y posteriormente estudiadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM) en un equipo JEOL modelo JSM-5410. Las fases fueron identificadas mediante espectros de energías dispersivas de rayos-X (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) trabajando con un potencial de aceleración de 20 kV y una intensidad de corriente de 1-10 nA. Las relaciones texturales fueron estudiadas a partir de las imágenes de electrones retrodispersados (BSE) obtenidas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las imágenes BSE de las acreciones muestran un agregado cristalino (*escoria*) en el que destacan gotas de *mata* formadas por calcosina (Cu_2S) con una gota de cobre metálico (Cu^0) en el centro (Fig. 1).

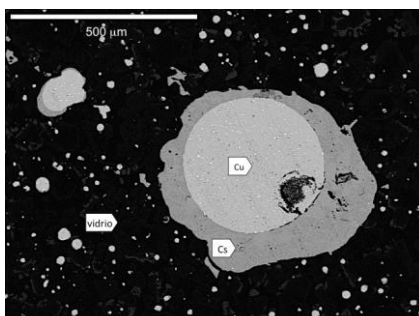


Fig 1. Doble gota de mata formada por dos líquidos inmiscibles de cobre metálico (Cu) y calcosina (Cs).

La textura en gota es consistente con líquidos inmiscibles generados en un solvus de inmiscibilidad de dos líquidos. El agregado cristalino (*escoria*) muestra texturas seriadas, y ocasionalmente texturas acumuladas, con espacios intersticiales que muestran composiciones minerales próximas a los eutécticos o peritéticos del sistema. Estas texturas indican que las acreciones se han formado como resultado de un proceso de cristalización de la *escoria* fundida con gotas de *mata* fundida atrapadas en su interior. La formación de acreciones en la salida de gases del HF es consistente con un enfriamiento rápido hasta temperaturas próximas a 1070 °C y un enfriamiento brusco (undercooling) final hasta temperaturas inferiores a los 1070 °C, temperatura que corresponde aproximadamente al eutéctico (Hidayat et al., 2012) y al peritético (Osborn & Muan, 1960d) del sistema.

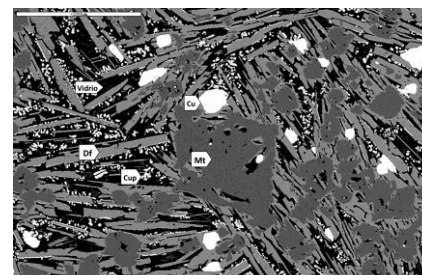


Fig 2. Imagen BSE. Acreción tipo I con magnetita (Mt) con coronas de reacción y cristales esqueléticos de delafosita (Df), con dominios intersticiales ocupados por cuprita (Cup) y vidrio.

El estadio de enfriamiento rápido puede haber ocurrido en parte en el interior del HF, pero el enfriamiento brusco se produjo en la salida de gases ya que registra la solidificación final de la *escoria* que formó la acreción.

Se han distinguido dos tipos de acreciones: el tipo I (Fig. 2) presenta la

palabras clave: Pirometalurgia del cobre, Horno flash, Acreciones.

key words: Copper pyrometallurgy, Flash furnace, Accretions.

asociación magnetita (Mag), delafosita (Del), cuprita (Cpr), vidrio; el tipo II (Fig. 3 y 4) presenta magnetita (Mag), fayalita (Fa), wüstita (Wu) y vidrio. En las gotas dobles de mata la proporción de cobre metálico (Cu^0) a calcosina (Cu_2S) es mayor en las acreciones tipo I que en las de tipo II.

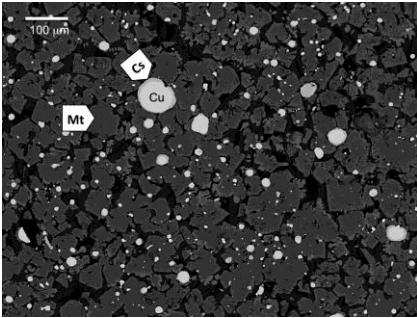


fig 3. Imagen BSE. Acreciones tipo II con magnetita y dobles gotas de mata con cobre metálico (Cu) y calcosina (Cs).

Los cristales presentan hábitos esqueléticos que sugieren tasas de enfriamiento elevadas, lo que es consistente con el tránsito de los gases del HF al WHB. La existencia de vidrio intersticial indica un último episodio de enfriamiento brusco (undercooling) que llevó el sistema al estadio subsolidus y terminó la formación de la acreción.

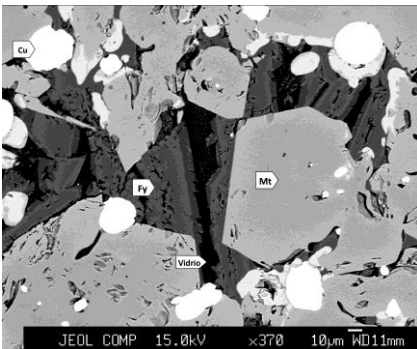


fig 4. Imagen BSE. Acreciones tipo II. Dominios intersticiales ocupados por fayalita (Fy) y vidrio.

La presencia de coronas de reacción de delafosita en torno a los fenocristales de magnetita indica un episodio de cristalización durante el cual el líquido (L) residual evolucionó por la curva de reacción ($\text{L} + \text{Mt} = \text{Df}$).

La secuencia de cristalización de las acreciones tipo I (Fig. 5) comienza con un episodio inicial de cristalización de magnetita hasta que el líquido residual alcanzó la curva de reacción iniciándose un estadio en el cual se formó una corona de reacción de delafosita en torno a los cristales de magnetita. El líquido residual abandonó la curva de

reacción antes de alcanzar el peritético ternario iniciándose un nuevo estadio de cristalización sobre la superficie liquidus de la delafosita que dio lugar a los cristales esqueléticos de delafosita. Este estadio condujo al líquido residual hasta el cotéctico [cuprita-delafofita] durante el cual siguió cristalizando delafosita y aparecieron cristales esqueléticos de cuprita (que en sección aparecen como gotas en los espacios intersticiales). Finalmente, se produjo un sobreenfriamiento que afectó al fundido residual en las proximidades del eutéctico y formó vidrio a partir de él. La ausencia de cristales de tridimita indica que el fundido residual nunca alcanzó la superficie liquidus de la tridimita.

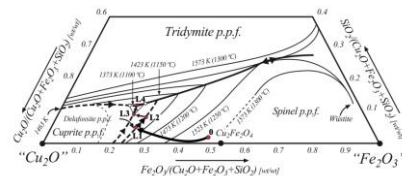


fig 5. Secuencia de cristalización de las acreciones tipo I. Diagrama de fases experimental de Hidayat et al. (2012).

La secuencia de cristalización de las escorias tipo II (Fig. 6) coincide con la de tipo I en el episodio final de sobreenfriamiento que condujo a la formación de vidrio en los espacios intersticiales, y en la cristalización inicial de magnetita. Al final de este episodio de cristalización de Mag, el líquido residual alcanzó el cotéctico [fayalita-magnetita]. La existencia de coronas de reacción de wüstita desarrolladas sobre la magnetita indica que el líquido residual alcanzó el peritético ternario [$\text{Mag} + \text{L} = \text{Wu}$] donde se inició la reacción sin llegar a culminar debido al episodio final de sobreenfriamiento.

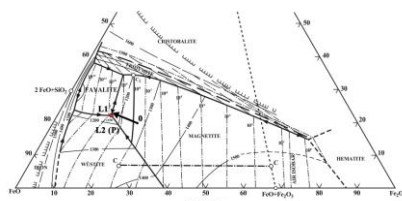


fig 6. Secuencia de cristalización de las acreciones tipo II. Diagrama de fases experimental de Osborn & Muan (1960).

Ocasionalmente se observan acreciones con texturas acumuladas de magnetita y espacios intercumulus con delafosita, cuprita y tridimita. Estas acreciones debieron producirse a $p\text{O}_2 > 10^{-5}$ atm.

CONCLUSIONES

La formación de acreciones en la salida de gases del Horno Flash implica un proceso de cristalización rápida, a una temperatura próxima pero superior a la del solidus del sistema (aprox. 1070 °C), que termina en un episodio de enfriamiento brusco (undercooling) que generó el vidrio intersticial.

Las gotas de mata, inmiscibles con la escoria fundida, atrapadas en la escoria fundida, sufren el mismo episodio de enfriamiento brusco y se transforman completamente en vidrio ya que a temperaturas superiores a 1105 °C su cristalización aún no había comenzado.

La existencia de las acreciones tipo I y II revela la existencia de variaciones de $f\text{O}_2$ que pueden ser debidas a fluctuaciones temporales o a inhomogeneidades en su distribución espacial heredadas de la cámara de reacción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por Atlantic Copper a través del Convenio de Colaboración con la Universidad de Huelva. Proyecto 10/2014.

REFERENCIAS

Darken, L.S. & Gurry, R.W. (1945): The System Iron-Oxygen. I. The Wüstite Field and Related Equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* **67**(8), 1398-1412.
 Chakrabarti, D.J. & Laughlin, D.E. (1983): The Cu-S (Copper-Sulfur) System. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **4**, 254-271.
 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**, 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.*
 Muan, A. (1958): Phase Equilibria at High Temperatures in Oxide Systems Involving Changes in Oxidation States. *Am. J. Sci.*, **256**, 171-207.
 Yazawa, A, Kameda, A. (1953): Copper Smelting. I. Partial liquidus diagram for FeS-FeO-SiO₂ system. *Tech. Rep. Tohoku Univ.*, **16**, 40-58.