



UNIVERSITAT DE BARCELONA



DEPARTAMENT DE CIÈNCIA DELS MATERIALS I
ENGINYERIA METAL·LÚRGICA

PROGRAMA DE DOCTORAT D'ENGINYERIA DEL MEDI
AMBIENT I DEL PRODUCTE.
DEPARTAMENT D'ENGINYERIA QUÍMICA I METAL·LÚRGIA.
BIENNI 2.002 – 2.004

**CARACTERIZACIÓN DE POLVOS DE
FUNDICIÓN DE COBRE Y ESTABLECIMIENTO
DE RUTAS DE PROCESADO**

Autor: ALEJANDRO MORALES SOTO

Directores:

Dra. Montserrat Cruells Cadevall

Dr. Antoni Roca Vallmajor

Barcelona, octubre 2.006

2. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

2.1. Descripción de los materiales y de su procedencia.

La producción en metales de Chile de los últimos diez años se indica en la Tabla 2.1., y en la Tabla 2.2. la producción de cobre de CODELCO CHILE para el mismo periodo. [85]

Los materiales para este estudio han sido suministrados por la empresa minera CODELCO CHILE productora de cobre. Esta empresa minera es propietaria de varios sectores mineros distribuidos en diferentes regiones de Chile, como se pone de manifiesto en las figuras siguientes. (Las fundiciones están destacadas con una elipse roja).

Cada uno de estos sectores mineros dispone de una infraestructura industrial para sostener el proceso productivo minero-metalúrgico, lo que ha motivado que la empresa CODELCO CHILE los organice con el nombre de Divisiones.

De la División Codelco Norte (ex Chuquicamata) provienen dos de las muestras de polvos de fundición de cobre que a partir de ahora se identificarán por Chuqui 1 (CH1) y Chuqui 2 (CH2), que probablemente difieran en su composición debido a las variaciones del mineral de partida. La tercera muestra (Potrerillos, PT) tiene por origen la División Salvador, en la Tercera Región.

Las faenas de la División Codelco Norte están a 2.870 metros sobre el nivel del mar y se ubican en pleno desierto de Atacama, en la región de Antofagasta o Segunda Región, a 1.650 kilómetros al norte de la ciudad de Santiago de Chile, Chile. Comprende varias minas de cobre a cielo abierto; algunas son de menas sulfuradas (Chuquicamata) y otras son de menas oxidadas (Radomiro Tomic).

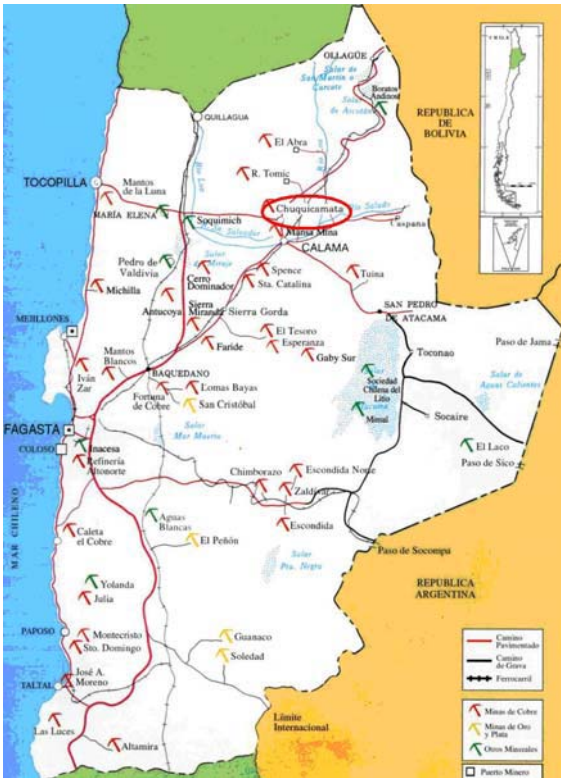


Figura 2.1. Segunda Región

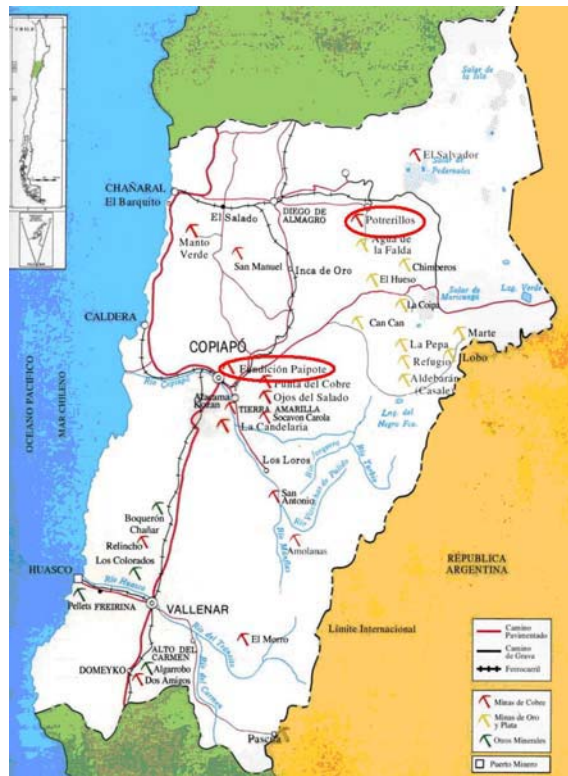


Figura 2.2. Tercera Región



Figura 2.3. Quinta Región

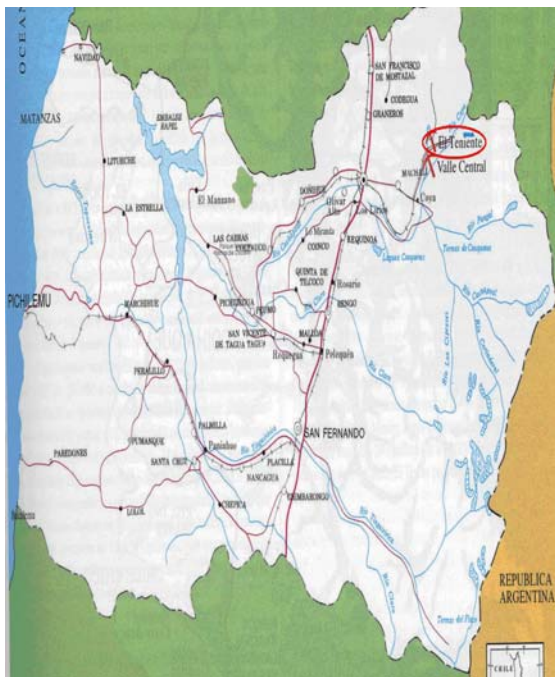


Figura 2.4. Sexta Región

Los productos finales de las plantas extractivas de cobre son los *cátodos de cobre electro-refinados*, procedentes del procesado de las menas sulfuradas, los *cátodos de cobre electro-obtenidos*, procedentes del procesado de las menas oxidadas y un producto intermedio llamado *concentrado* el cual se vende a otras fundiciones chilenas o asiáticas.

Tabla 2.1. Producción de metales de Chile.

| | 1.996 | 1.997 | 1.998 | 1.999 | 2.000 |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Cobre(miles de t) | 3.116 | 3.392 | 3.687 | 4.391 | 4.602 |
| Molibdeno (t) | 17.415 | 21.339 | 25.297 | 27.309 | 33.187 |
| Oro (kg) | 53.174 | 49.459 | 44.980 | 48.069 | 54.143 |
| Plata (t) | 1.147 | 1.091 | 1.340 | 1.381 | 1.242 |
| Plomo (t) | 1.374 | 1.264 | 337 | 608 | 785 |
| Cinc (t) | 36.004 | 33.934 | 15.943 | 32.263 | 31.403 |
| Hierro(miles de t) | 9.081 | 8.738 | 9.112 | 8.345 | 8.729 |
| Manganeso (t) | 62.887 | 63.673 | 48.931 | 40.505 | 41.716 |
| | 2.001 | 2.002 | 2.003 | 2.004 | 2.005 |
| Cobre (miles de t) | 4.739 | 4.581 | 4.904 | 5.413 | 5.320 |
| Molibdeno (t) | 33.492 | 29.466 | 33.374 | 41.883 | 47.747 |
| Oro (kg) | 42.673 | 38.688 | 38.954 | 39.986 | 40.447 |
| Plata (kg) | 1.349 | 1.210 | 1.313 | 1.360 | 1.400 |
| Plomo (t) | 1.193 | 2.895 | 1.697 | 2.286 | 878 |
| Cinc (t) | 32.762 | 36.161 | 33.051 | 27.635 | 28.841 |
| Hierro(miles de t) | 8.834 | 7.269 | 8.011 | 8.004 | 7.862 |
| Manganeso (t) | 31.320 | 12.195 | 19.641 | 25.801 | 39.786 |

El complejo industrial abarca la infraestructura para sostener los procesos pirometalúrgicos de las menas sulfuradas de cobre y también para los procesos hidrometalúrgicos de las menas oxidadas de cobre.

Tabla 2.2. Producción de cobre de CODELCO CHILE (miles de t).

| | 1.996 | 1.997 | 1.998 | 1.999 | 2.000 |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| CODELCO-CHILE | 1.221 | 1.231 | 1.403 | 1.508 | 1.517 |
| - Codelco Norte | 632 | 654 | 812 | 820 | 822 |
| - Salvador | 90 | 88 | 88 | 92 | 81 |
| - Andina | 154 | 146 | 164 | 249 | 258 |
| - Teniente | 345 | 343 | 339 | 346 | 356 |
| | 2.001 | 2.002 | 2.003 | 2.004 | 2.005 |
| CODELCO-CHILE | 1.592 | 1.520 | 1.562 | 1.734 | 1.728 |
| - Codelco Norte | 902 | 894 | 907 | 983 | 965 |
| - Salvador | 81 | 73 | 80 | 75 | 78 |
| - Andina | 253 | 219 | 236 | 240 | 248 |
| - Teniente | 356 | 334 | 339 | 436 | 437 |

Las instalaciones industriales de la División Salvador se ubican en la región de Atacama o Tercera Región, 1.100 kilómetros al norte de la ciudad de Santiago, y están a 2.600 metros sobre el nivel del mar. Comprende varias minas de cobre, la mina subterránea "Inca" de menas sulfuradas y las minas "Campamento Antiguo" y "Damiana Norte" a cielo abierto; en el sector denominado Potrerillos se ubica las instalaciones correspondientes a los hornos del proceso pirometalúrgico. Sus productos finales son los *cátodos de cobre electrorefinados*, procedentes del procesado de las menas sulfuradas y el *concentrado* el cual se vende a otras fundiciones tanto nacionales como extranjeras.

Los materiales de la División Codelco Norte (materiales Chuqui 1 y Chuqui 2) son muestras de polvos procedentes del horno de fusión instantánea (Horno Flash, Figura 2.5) que posee en sus instalaciones industriales. Este tipo de horno es un equipo operado específicamente para la fusión de concentrados de cobre y producción de mata de cobre.

Horno Fusión Instantánea (Flash)

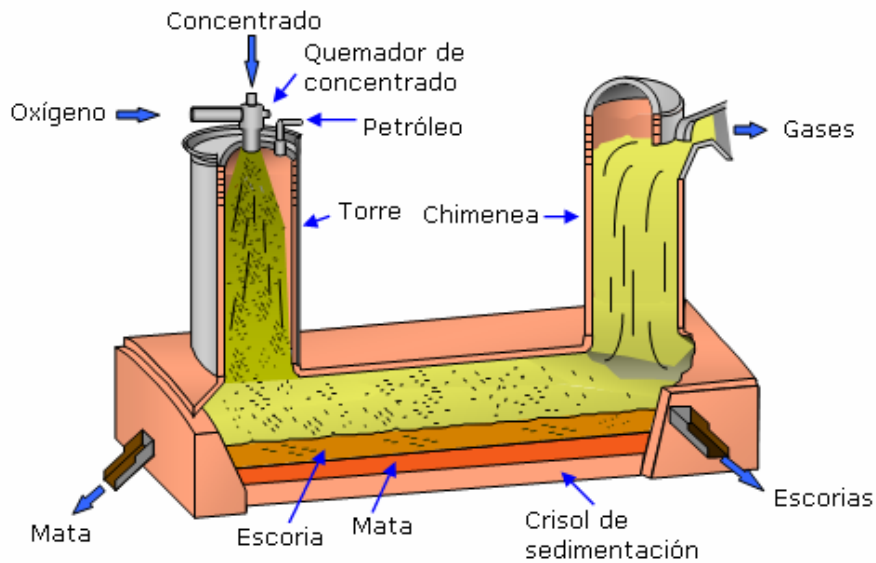


Figura 2.5. Esquema de un horno de fusión instantánea.

El material de la División Salvador (Potrerillos) es una muestra de polvo procedente de la etapa de fusión a mata del convertidor modificado (CT), horno de fusión continuo (Figura 2.6), que dispone en la nave de hornos de sus instalaciones industriales. Este horno cumple dos funciones, una es la de fundir menas sulfuradas de cobre para producir mata y la otra función es procesar esta mata (Figura 2.7) realizando la primera fase de la etapa de conversión para producir el "metal blanco" o Cu_2S .

El material procedente de los convertidores de afino se cuele en moldes adecuados para formar los ánodos (Figura 2.8) y éstos se someten a un proceso de afino electrolítico hasta la obtención de cátodos de cobre (Figura 2.9) de una pureza del 99,99% Cu, así como los correspondientes lodos anódicos que son procesados para la recuperación de los metales preciosos.

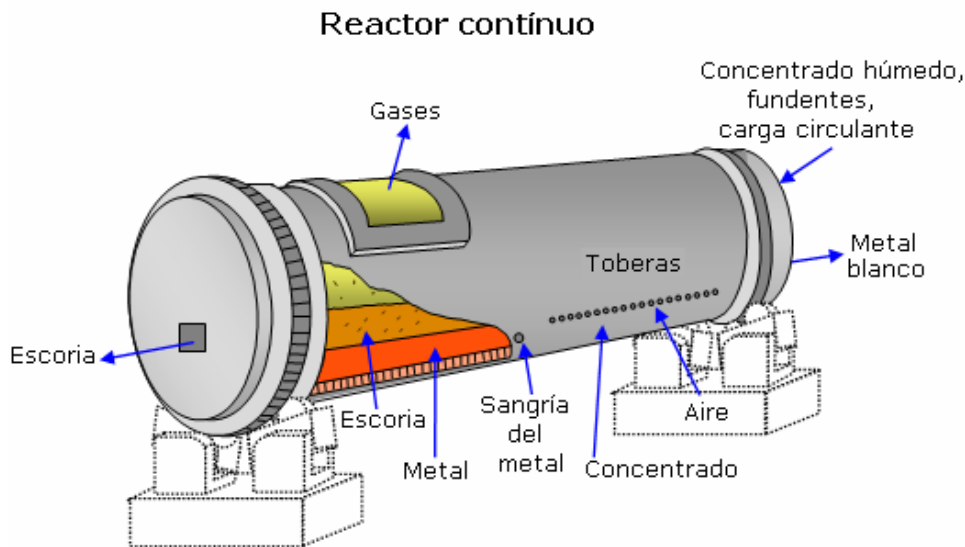


Figura 2.6. Esquema de un horno de fusión continua.

Dadas las características de los procesos minero-metalúrgicos, en toda explotación o empresa dedicada al procesamiento de menas o a la obtención de metales a partir de sus menas, se generan una gran cantidad de residuos y, por lo tanto, un gran impacto ambiental tanto en su entorno geográfico como sobre su propio ámbito de trabajo. La metalurgia extractiva y de procesamiento del cobre no es un caso especial y de todas las fuentes contaminantes, los polvos de fundición, dado su volumen y sus contenidos merecen una especial consideración.

Las muestras disponibles de polvos de fundición para realizar este trabajo, tanto de la División Codelco Norte como de la División Salvador, presentan una consistencia pulverulenta, seca y de una tonalidad grisácea negruzca.

La producción de polvos de fundición de cobre no se encuentra documentada ya que hasta la fecha no se han publicado estadísticas de generación de polvos de fundición de ninguna de las fundiciones existentes en Chile. No obstante, se dispone de los indicadores de generación de polvos de fundición por masa de cobre producido en las fundiciones.



Figura 2.7. Fotografía de un convertidor Pierce-Smith.



Figura 2.8. Fotografía de una rueda de moldeo a ánodo.



Figura 2.9. Fotografía de un patio de embarque de cátodos.

Los indicadores citados, estimados por los responsables directos de las fundiciones, señalan que la cantidad de polvo de fundición generado varía entre un diez y un treinta por ciento de la producción de cobre. Dados los niveles de producción de cobre en las fundiciones actuales (año 2.004) se tendría una generación anual de masa de polvos de fundición entre 200.000 y 350.000 toneladas.

En la Figura 2.10. se muestra un diagrama de flujo del proceso de tratamiento de los polvos de fundición de cobre de la División El Teniente de CODELCO-CHILE; en esta imagen puede observarse la complejidad del citado proceso. El mismo se basa en la recuperación del cobre lixiviado y el arsénico se precipita como arseniato y se confina en vertederos adecuados.

En la Figura 2.11. se muestra una fotografía del confinamiento de los sacos de este precipitado de arsénico.

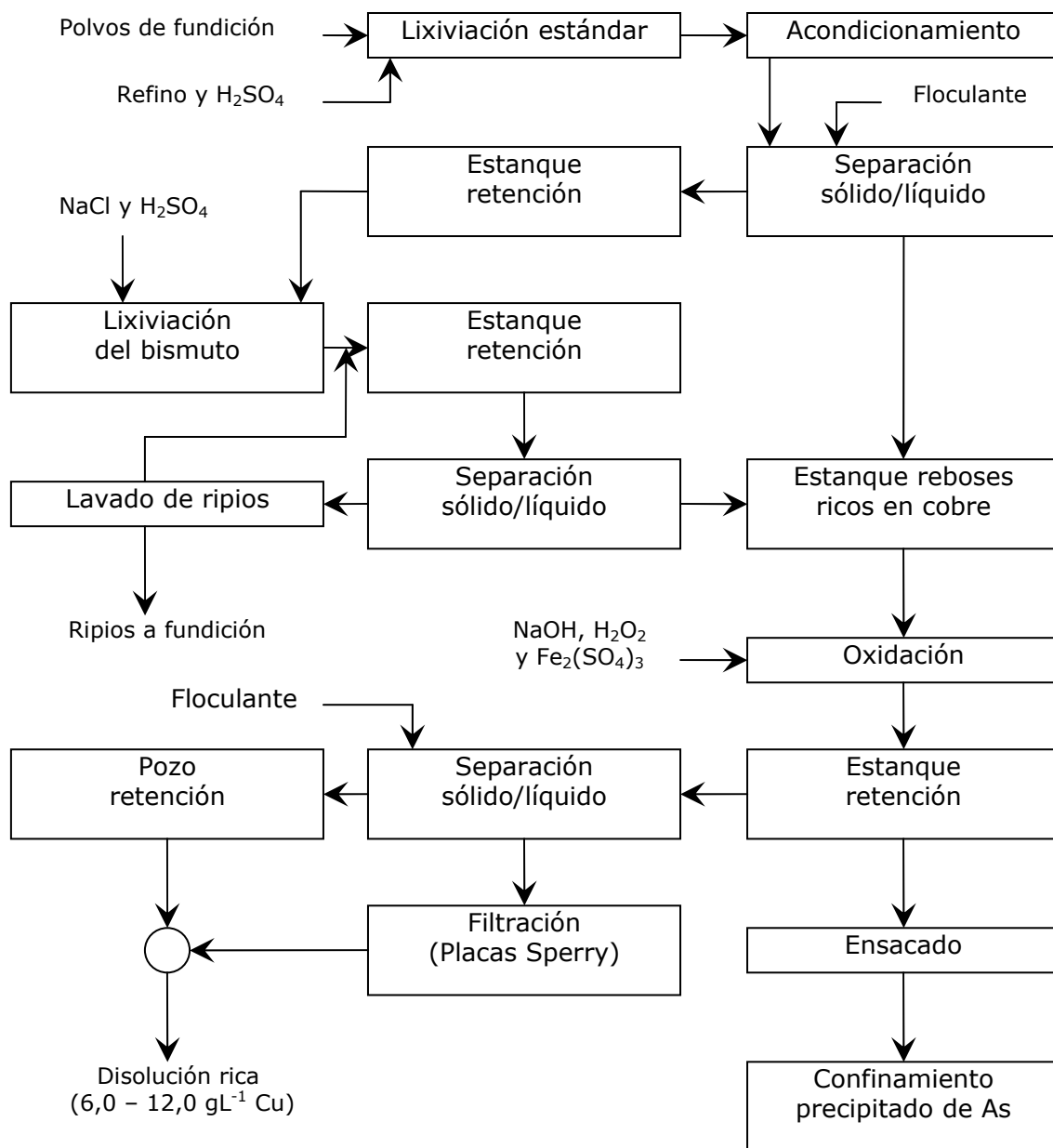


Figura 2.10. Diagrama del procesado de los polvos de fundición.



Figura 2.11. Escombreras con precipitados de As.

2.2. Técnicas de caracterización.

Para tener un buen conocimiento de los materiales es necesaria una buena caracterización de los mismos, tanto desde el punto de vista químico como mineralógico y también de su tamaño de partícula. Así mismo será interesante conocer la reactividad de los mismos frente al agua y también frente a diferentes reactivos químicos, viendo el cambio de compuestos que puedan tener lugar y los posibles elementos que puedan pasar a las disoluciones. Por ello se hace del todo necesario caracterizar sólidos y disoluciones para poder realizar una buena interpretación de los resultados obtenidos.

2.2.1. Técnicas para la caracterización de sólidos.

Los polvos de fundición de cobre y los residuos generados en este estudio, se han caracterizado por diversas técnicas : fluorescencia de rayos X (FRX), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDX); algunos de los sólidos generados se han caracterizado por microsonda electrónica. Para el análisis granulométrico de las muestras se ha usado la técnica de la difracción de rayos láser.

Fluorescencia de Rayos X (FRX).

La fluorescencia de rayos X se ha llevado a cabo en un espectrofotómetro secuencial de rayos X Philips, modelo PW2400 equipado con un programa informático UniQuant(r), versión 2.53.

Para obtener una muestra representativa para el análisis, se han mezclado seis gramos de la muestra a analizar con una disolución de n-butil metacrilato en acetona (20 %) y prensado, para su compactación, en una prensa hidráulica de 400 kN.

Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X se ha llevado a cabo en un equipo Siemens, modelo D-500 de geometría Bragg-Brentano. Los difractogramas de las muestras se han obtenido con radiación Cu K α a 40 kV, 30 mA y con un monocromador de grafito en el haz difractado. El tamaño de paso ha sido de 0,02° (2 θ), con un tiempo de medida de 5 segundos. La identificación de fases se ha realizado mediante el programa DIFFRAC-AT.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), y Análisis por Energía Dispersiva de Rayos X (EDX). Microsonda Electrónica.

El equipo utilizado ha sido un JEOL, modelo S-840, con filamento de wolframio. Cada espectro de composición puntual se ha obtenido a 20 kV y 1 nA. Las imágenes MEB permiten aumentos de hasta x20.000 y una resolución de hasta 10 nm. Ello ha permitido la caracterización morfológica y superficial de las partículas. Mediante EDX se ha realizado el estudio de composición de las partículas y también la de distintas zonas de una misma partícula.

Para el estudio de morfologías se ha espolvoreado la muestra sobre un portamuestras conductor y para darles conductividad han sido recubiertas con grafito en un evaporador de alto vacío Edwards, modelo 12E6-1266.

Para el estudio de fases las probetas se han preparado por mezcla del material con una resina acrílica y unas gotas de catalizador. Una vez secas se ha procedido a su desbaste y pulido y a continuación se ha procedido a su recubrimiento con carbono.

La microsonda electrónica utilizada es una Cameca modelo SX-50 dotada de cuatro espectrómetros que analizan por dispersión de longitudes de onda de rayos X y un espectrómetro que analiza por dispersión de energías de rayos X (EDX). La preparación de las muestras previa observación en la microsonda se ha llevado a cabo de forma similar a la utilizada en el microscopio electrónico de barrido descrita en el párrafo anterior.

Difracción por Rayos Láser.

Esta técnica permite determinar tamaños de partícula basándose en que el ángulo de difracción del rayo láser es inversamente proporcional al tamaño de partícula; la técnica permite medir tamaños entre 0,04 y 2.000 micrómetros. La distribución de volumen permite obtener curvas de distribución de tamaños, generando una información estadística del tipo :

Moda : Valor más común de la frecuencia de distribución de tamaños.

Media : Promedio aritmético de los tamaños.

Mediana : Valor de tamaño de partícula que divide a la población en dos partes iguales.

d_{10} : Valor del tamaño de partícula para el que un 10% de la distribución es de un tamaño inferior.

d_{50} : Valor del tamaño de partícula para el que un 50% de la distribución es de un tamaño inferior. Tiene el mismo valor numérico que la mediana.

d_{90} : Valor del tamaño de partícula para el que un 90% de la distribución es de un tamaño inferior.

El equipo usado ha sido un Laser Diffraction Particle Size Analyzer LS13320, marca Beckman – Coulter y con un módulo ULM (Universal Liquid Module).

Para la preparación de las muestras, se ha mezclado el material al que se va a determinar su tamaño de partícula con el líquido portador, el cual puede ser polar como el agua o algún líquido orgánico apolar.

2.2.2. Técnicas para la caracterización de disoluciones.

El análisis cuantitativo de los elementos en disolución se ha realizado por Espectroscopía de Emisión por Plasma de Inducción Acoplado (ICP), en un equipo Perkin Elmer, modelo Optima 3200. La potencia usada ha sido de 1,15 W y los flujos de: gas de plasma, 15 L min^{-1} ; nebulizador, 0,8 L min^{-1} y gas auxiliar, 0,5 L min^{-1} .

2.3. Reactividad de los polvos de fundición de cobre.

Por tratarse de muestras muy complejas, para poder completar la caracterización se ha procedido al estudio de la reactividad de cada una de las muestras en diferentes reactivos y proceder a continuación a unos análisis de caracterización del sólido resultante y de las disoluciones obtenidas. El esquema correspondiente se muestra en la Figura 2.12.

2.3.1. Lixiviación de los polvos de fundición con agua.

Para determinar la reactividad de los polvos de fundición, 100 g de cada una de las muestras se han sometido a una primera lixivia-

ción con 500 ml de agua destilada durante una hora a presión atmosférica en un reactor de fondo plano de 1000 ml de capacidad, manteniendo la pulpa en suspensión por agitación mecánica. A lo largo de cada experimento se ha medido la variación del pH y de la temperatura con el tiempo.

Después de filtrado y secado, el residuo procedente de la lixiviación con agua se ha caracterizado mediante las técnicas de FRX, DRX y de MEB – EDX, y la disolución, procedente de la lixiviación (disolución A), previamente aforada a 1 litro, se ha analizado por Espectroscopia de Emisión por Plasma de Inducción Acoplado (ICP). Algunos de los sólidos obtenidos se han caracterizado por microsonda electrónica.

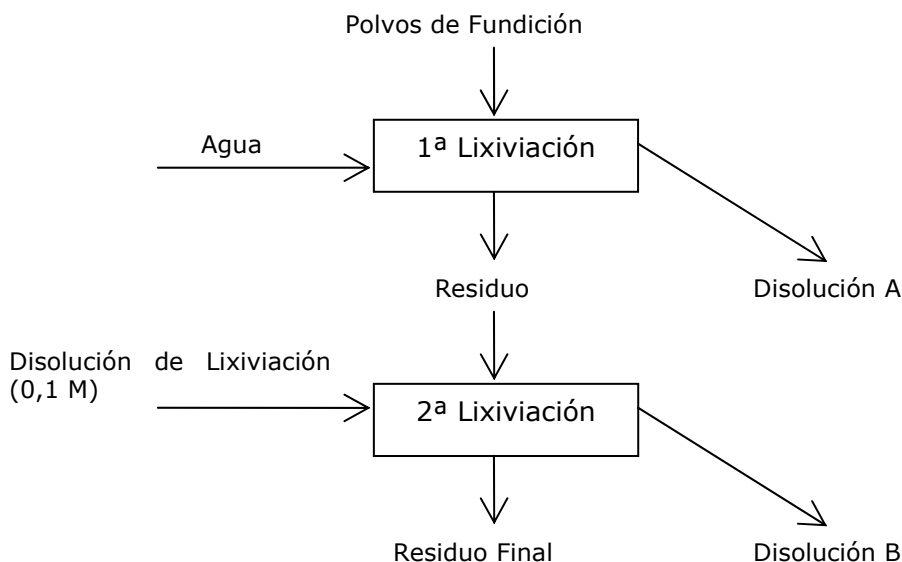


Figura 2.12. Esquema de procesamiento de los polvos de fundición.

2.3.2. Lixiviación en medio ácido o alcalino de los residuos de la lixiviación con agua.

El sólido resultante de la lixiviación con agua se ha contactado con 500 mL de una disolución lixivante (0,1 M) en un reactor convencional con agitación mecánica a temperatura ambiente durante 60

minutos. Como disoluciones lixiviantes se ha utilizado diferentes ácidos (clorhídrico, sulfúrico, nítrico) y para el medio alcalino, hidróxido de sodio y amoníaco. En todos los experimentos de lixiviación se ha medido la evolución del pH con el tiempo, excepto en la lixiviación con ácido nítrico en el que se ha trabajado a pH constante por adición de ácido, debido al elevado consumo del mismo.

El residuo sólido final y las disoluciones obtenidas (disoluciones B) se han analizado por las técnicas descritas en el apartado 2.2.1.

2.4 Separación magnética

En este apartado experimental se han llevado a cabo unos ensayos preliminares de separación magnética sobre el residuo de la lixiviación con agua del material CH1 y sobre la fracción fina del mismo residuo pero del material PT.

El procedimiento seguido se muestra en la Figura 2.13. El proceso se ha llevado a cabo en un reactor convencional agitado con una barra magnética, a temperatura ambiente. Las condiciones experimentales utilizadas se muestran en la Tabla 2.3.

Una vez finalizada la agitación se han separado dos fracciones de sólido: una fracción de material magnético primario y otra fracción que no se adhirió a la varilla, material no magnético primario. Ambas fracciones se han sometido a su vez a separación magnética de nuevo, obteniéndose cuatro fracciones de la forma mostrada en la Figura 2.13.

En las tablas de resultados se dan las composiciones de la fracción magnética final, de la fracción no magnética final y de la fracción resultante de la mezcla de las dos fracciones intermedias.

Tabla 2.3. Condiciones experimentales de la separación magnética.

| Condiciones / Material | CH1-A | PT (F) |
|-------------------------------------------------|-------|--------|
| Fracción de tamaño (μm) | < 105 | < 12 |
| Relación sólido / líquido (g L^{-1}) | 250 | 100 |
| Tiempo de contacto (h) | 0,5 | 0,25 |

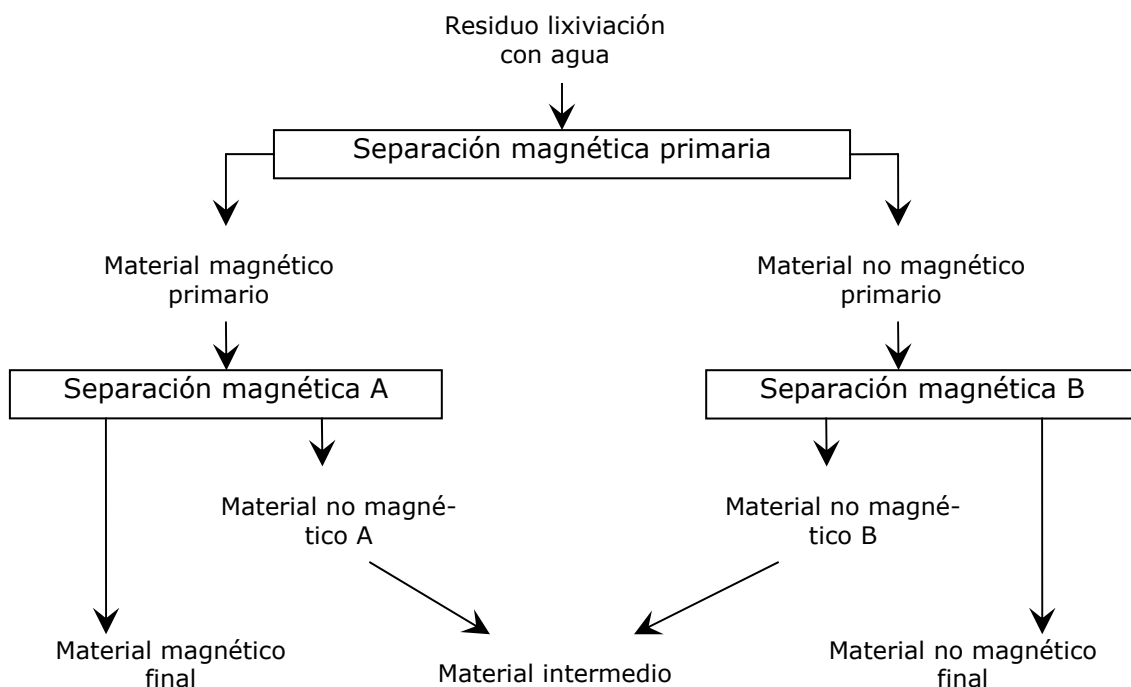


Figura 2.13. Esquema del procesado por separación magnética.

2.5. Hidrociclonado.

En este apartado experimental se ha procedido a una separación por tamaños de partícula del material procedente de la lixiviación con agua de los tres materiales caracterizados, mediante un CICLO-SIZER, para simular la operación de hidrociclonado; el objetivo de

este tratamiento es comprobar si mediante la clasificación por tamaños se consigue la concentración del arsénico en alguna de las fracciones granulométricas obtenibles mediante este tipo de dispositivo, dado su tamaño de partícula mayoritariamente submicroscópico.

En la Figura 2.14 se presenta un esquema del CICLOSIZER utilizado. Este equipo de laboratorio, consta de cinco hidrociclones colocados en serie, en posición invertida a lo estandarizado. Cada hidrociclón dispone de una cámara para recoger la descarga del ápice. El rebose de cada hidrociclón sirve de alimentación al siguiente.

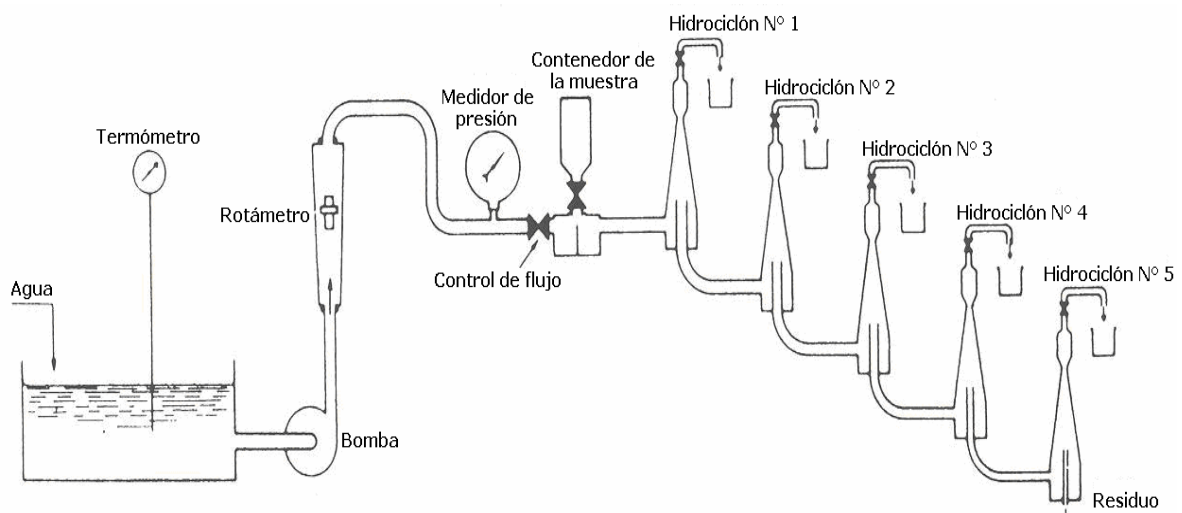


Figura 2.14. Esquema del Ciclosizer[86].

El hidrociclón se ha alimentado con una pulpa formada por el residuo de lixiviación con agua para cada material; la pulpa pasa sucesivamente por los cinco hidrociclones. En cada hidrociclón se ha recogido la fracción de pulpa que corresponde a la descarga del ápice. El rebose pasa a continuación al siguiente hidrociclón generando a su vez una descarga de pulpa en el ápice y un rebose que alimenta al hidrociclón siguiente.

Con esta técnica se logra separar por tamaños la alimentación, generándose seis productos diferenciados entre sí por el tamaño, las denominadas fracciones de tamaño.

Los tamaños de separación dependen de la velocidad del flujo, de la temperatura del agua, de la densidad específica de las partículas y del tiempo de elutriación. Las condiciones experimentales se muestran en la Tabla 2.4.

El material a clasificar en el dispositivo utilizado debe ser de un tamaño inferior a 105 μm y el diámetro (en μm) de los ápices de cada hidrociclón se indica en la Tabla 2.5.

Tabla 2.4. Condiciones experimentales de la separación granulométrica.

| | | |
|-----------------|---------|------------------------------|
| caudal | 11 – 12 | m^3hr^{-1} . |
| presión | 276 | kPa |
| temperatura | 16 – 19 | $^{\circ}\text{C}$ |
| tiempo | 0,5 | h |
| sólido/ líquido | 100 | g L^{-1} |
| tiempo | 0,25 | h |

Tabla 2.5. Diámetro de los ápices de cada hidrociclón.

| Número de hidrociclón | Tamaño de partícula (μm) |
|-----------------------|---------------------------------------|
| 1 | 44 |
| 2 | 33 |
| 3 | 23 |
| 4 | 16 |
| 5 | 12 |

Cada una de las fracciones de tamaño ha sido caracterizada por fluorescencia de rayos X para conocer su composición química, por difracción de rayos X para determinar su composición mineralógica y

se han preparado muestras para microscopia electrónica para su observación y análisis según las técnicas descritas en el apartado 2.2.1.

De igual forma que en las caracterizaciones anteriores y, además de los materiales originales y de los residuos de lixiviación en diferentes medios ácidos y alcalinos, una muestra de cada fracción de tamaño se ha caracterizado granulométricamente mediante la técnica de difracción de rayos láser.

2.6. Inertización de los residuos.

La fracción de finos de tamaño inferior a 12 μm en los materiales CH1, PT y CH2 se han mezclado en proporciones variables con lodos de depuradora procedentes de la fabricación de papel. Los lodos [87] son materiales granulares con cantidades de humedad comprendidas entre el 45 y 55% y constituido por materiales inorgánicos y fibras de celulosa. En la Figura 2.15 se presenta un difractograma de rayos X representativo de estos materiales que pone de manifiesto que el componente mayoritario en la fracción inorgánica es el carbonato de calcio; estos materiales presentan, asimismo, ciertas cantidades de silicato de aluminio del tipo caolinita. El contenido en metales pesados de estos materiales [87] se incluye en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6. Contenido en metales pesados de lodos de depuradora

| Elemento (mg kg^{-1}) | As | Cd | Cu | Cr_T | Hg | Ni | Pb | Zn |
|-------------------------------------|----|-------|----|---------------|-------|------|-----|----|
| [Sobre materia seca] | 20 | <0,56 | 45 | <5,6 | <0,28 | <4,5 | 7,0 | 29 |

Previamente a la mezcla de la fracción fina de polvos de fundición con lodos, éstos se han triturado hasta conseguir la máxima dispersión de las partículas constituyentes, con objeto de obtener un

producto homogéneo posteriormente al mezclarlos con los polvos de fundición. Con el material mezclado se han preparado pelets de aproximadamente 1 cm de diámetro; éstos se han secado durante 24 horas a 100°C.

A continuación los pelets se han triturado y se han sometido al test de lixiviación DIN 38414-S4 durante 24 horas [88], midiendo el pH y la conductividad de la disolución a los 15 minutos y a las 24 horas. El líquido procedente de la lixiviación se ha analizado por ICP para determinar los metales solubles según el citado test. A efectos comparativos, se ha aplicado el test de lixiviación a la fracción fina de los polvos de fundición de cobre en su estado y tamaño originales.

2.7 Rutas de procesado de los polvos de fundición de cobre

Las condiciones experimentales utilizadas en las distintas etapas de las diferentes rutas de procesado establecidas se adjuntan en el apartado 3.6 de esta memoria, conjuntamente con los resultados obtenidos.