

**RECICLAJE DE LOS COMPONENTES DE LADRILLOS REFRACTARIOS
CROMO-MAGNESITA DESECHADOS, POR VIA HIDROMETALURGICA**

González, M.O.*; Mandiola, J.E.**; Castro, L.A.***

* Profesor Depto. Metalurgia U. de Atacama

** Memorista Depto. Metalurgia U. de Atacama

*** Empresa Riverside Ltda.

RESUMEN

Se estudia la recuperación de la cromita y del magnesio a partir de refractarios básicos en desuso. Se plantea por razones de mercado, trabajar con una granulometría 100% bajo la malla 6 Tayler. El trabajo contempla como primera parte la eliminación de impurezas, principalmente Cu metálico, en medio amoniacal. Se analiza la dosificación amoníaco-carbonato de amonio, temperatura inyección de aire y granulometría como objeto comparativo. La segunda parte considera la extracción del magnesio en medio ácido sulfato. Se considera como parámetros de estudio la concentración en ácido y la temperatura de lixiviación. Las mejores respuestas para eliminar el cobre (74%), corresponden a: $\text{NH}_3:\text{Cu} = 4:1$; $\text{NH}_3:\text{CO}_3^{2-} = 2:1$; temperatura ambiente e inyección de aire mediante un difusor. La extracción del magnesio (58,5%), considera concentraciones en ácido de 220 g/l y temperaturas de 50 °C. El sulfato de magnesio obtenido por precipitación alcanzó purezas del 98% .

I.- INTRODUCCION

La industria metalúrgica del cobre genera cantidades apreciables de ladrillos refractarios desgastados (Scrap) que deben ser retirados del proceso. Estos son depositados en botaderos de ladrillos y eventualmente son vendidos a bajo precio. De la gran variedad de refractarios son de interés económico los refractarios básicos, con contenido en cromita y magnesio haciendo deseable su recuperación.

El objetivo del presente estudio corresponde al tratamiento de estos materiales a objeto de recuperar la cromita y el magnesio.

La investigación contempla dos ciclos experimentales.

1. Eliminar las impurezas presentes en el Scrap, fundamentalmente del cobre metálico impregnado en el ladrillo.
2. Recuperar el magnesio como sulfato de magnesio, con producción de polvo negro residual rico en cromita, para rangos granulométrico de 6 mallas Tyler aproximadamente.

II.- MATERIALES Y METODOLOGIA

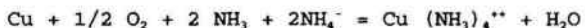
La muestra en estudio proviene del botadero de ladrillos refractarios de la Fundición de Potrerillos Codelco Chile, División Salvador. El lote obtenido del botadero fue chancado y clasificado sucesivamente hasta obtener un producto de 100% - 6 mallas Tyler. Posteriormente el lote fue homogenizado y por cuarteos sucesivos se obtuvieron las muestras necesarias para la caracterización granulométrica, química, análisis microscópico y los paquetes para el desarrollo experimental.

Metodología del primer ciclo.

Si observamos el diagrama Eh-pH para el sistema $Mg-H_2O$ (ver Fig 2) el área de predominancia del catión Mg^{++} se encuentra a pH inferiores a 8, luego la puesta en solución del cobre no debiera realizarse en medio ácido por cuanto los óxidos de magnesio pasarían a la solución⁽¹⁾. El diagrama NH_3-Cu-H_2O (ver Fig. 1)

establece la estabilidad del catión Cu^{2+} en solución a pH básicos, en forma de complejo tetra-amín cúprico⁽²⁾.

Basado en lo anterior, la metodología experimental contempla la lixiviación del cobre en medio amoniacal, en presencia de oxígeno como agente oxidante, de acuerdo al siguiente protocolo:



Las lixivaciones en medio agitado fueron realizados en condiciones normales de presión y con velocidad de agitación constante. Los parámetros en estudio fueron:

- Dosificación de amoníaco y carbonato de amonio.
- Granulometría
- Temperatura
- Inyección de aire suplementario

Las soluciones fueron analizadas por Cu, NH_3 y Mg., este último para verificar si hubo lixiviación de magnesio.

Para cuantificar la **dosificación de reactivos** se efectuaron las experiencias del N° 1 al 9, donde se varió la relación $\text{NH}_3:\text{Cu}$. En las experiencias del N° 10 al 12 se estudia el **efecto de la granulometría** del material con relación a la extracción del cobre. El desarrollo experimental considera granulometrías de 100% - 6 mallas Tyler; 100% - 14 mallas Tyler y 100% - 150 mallas Tyler. Las condiciones experimentales de las experiencias N° 1 al 12, se resumen en tabla I.

**TABLA I : DOSIFICACION DE AMONIACO Y CARBONATO DE AMONIO
E INFLUENCIA DE LA GRANULOMETRIA**

Experiencia N°	1 a 9	10 a 12
Parámetros		
Granulometría (100% bajo)	6#Ty	6#Ty;14Ty;150#Ty
NH ₃ :Cu	3:1; 4:1; 7:1	4:1
NH ₃ :(NH ₄) ₂ CO ₃	2:1; 4:1; 6:1	2:1
% SOLIDOS	20	20
pH	10	10.9
Temperatura (°C)	21	21
Tiempo de lix. (hrs).	12	12

Para observar el efecto de la temperatura, se contrastó la experiencia N° 12 con la experiencia N° 13, realizada a la temperatura de 60° C. Las condiciones experimentales se indican en la Tabla II.

TABLA II : EFECTO DE LA TEMPERATURA

Experiencia N°	13
Parámetros	
Granulometría (100% bajo)	150# Ty
NH ₃ :Cu	4:1
NH ₃ :(NH ₄) ₂ CO ₃	2:1
% sólidos	20
pH	10.7
Temperatura (°C)	21
Tiempo de lix. (hrs)	12

Para determinar la influencia de la inyección de aire, se hicieron experiencias con inyección de aire directo sin difusor, experiencia N° 14; e inyección de aire a través de un difusor de burbuja pequeña, experiencia N° 15. El difusor fue colocado en el fondo del reactor. Las condiciones experimentales se indican en tabla III.

TABLA III : EFECTO DE LA INYECCION DE AIRE

Experiencia N°	14	15
Parámetros		
Granulometría (100% bajo)	6# Ty	6# Ty
NH ₃ :Cu	4:1	4:1
NH ₃ :(NH ₄) ₂ CO ₃	2:1	2:1
% sólidos	20	15
pH	10.7	10.5
Temperatura (°C)	21	21
Tiempo de lix. (hrs)	12	12
Flujo de aire (cc/min)	2.510	800

Metodología del segundo ciclo experimental.

Por consideraciones del diagrama tensión-pH, sistema Mg-H₂O (figura 2) y dado que la reacción del MgO con agua es lenta y su solubilidad baja, $6,2 \cdot 10^{-3}$ g/l, resulta conveniente poner en solución el Mg⁺⁺ en medio ácido, con agentes lixiviantes tales como ácido clorhídrico, nítrico o sulfúrico. La disolución de impurezas, particularmente la del hierro y la necesidad de precipitar el Mg como una sal lo mas pura posible, conducen a elegir el medio ácido sulfato. En efecto, la Sal de Epson (MgSO₄·7H₂O) al cristalizar por enfriamiento en medio sulfato forma sales de gran pureza^(3,4). Para el MgO la ecuación:



La metodología experimental consideró seis experiencias para determinar el efecto de la temperatura, experiencias N° 16 al 18; para conocer el efecto de la concentración del ácido en la lixiviación del magnesio, se planificaron las experiencias N° 16, 19, 20. Para evitar la formación de precipitados de sulfato de magnesio, cada experiencia fue realizada en tres ciclos y cada ciclo consistió en lixiviar durante una hora la muestra con una solución fresca de ácido sulfúrico, y luego filtrar para dar paso al ciclo siguiente. En tabla IV se indican las condiciones experimentales del segundo ciclo.

TABLA IV : EFECTO DE LA TEMPERATURA Y CONCENTRACION DE ACIDO EN LA LIXIVIACION DE MAGNESITA

Experiencia N°	16, 17, 18	16, 19, 20
Parámetros		
Granulometría (100% bajo)	6# Ty	6# Ty
Conc. ácido solución (g/l)	220	160, 220, 280
% sólidos	20	20
Temperatura (°C)	25, 50, 100	50
Tpo. lix. por ciclo (hrs)	1	1
N° de ciclos	3	3

Las soluciones de las experiencias con mejores extracciones se cuantificará la calidad de los precipitados obtenidos a temperatura ambiente.

III.- RESULTADOS

3.1- Análisis químico

En tabla V se indican los análisis químicos del scrap de Mg-Cr. El refractario utilizado es del tipo Nucon-60.

TABLA V : ANALISIS QUIMICO DEL SCRAP DE Cr-Mg

Muestra	Ley %				
	Cr ₂ O ₃	MgO	SiO ₂	CaO	Cu
Cabeza	16.0	63.4	1.7	0.4	2.01

3.2- Análisis granulométrico

El análisis granulométrico (cabeza) correspondió a 100% - 6#Tyler, el d_{80} equivale a la malla N°8 Ty. La función de densidad poblacional por ajuste a la distribución teórica de Gaudin-Schumann correspondió a la ecuación $f_{3,1} = (d/3200)^{1.1}$ ($r=0.99$). El material por su naturaleza, demostró ser poco generador de finos durante las etapas de chancado, (1% -200 #Ty).

3.3- Análisis microscópico

Se confeccionó una probeta con material refractario de

granulometría comprendida entre 65 y 100 #Ty. Se observó que el cobre presente se encontraba en su totalidad como cobre metálico, y algo como cuprita. A la granulometría indicada no se observó la presencia de cobre liberado.

3.4- Lixiviación amoniaca

En la tabla VI se indican las condiciones experimentales, recuperaciones metalúrgicas y razones de concentración de experiencias N°1 a 9, correspondientes a la **determinación de la concentración de los reactivos**, y en figura 3 se indica la extracción v/s $\text{NH}_3:\text{Cu}$ a diferentes relaciones de $\text{NH}_3:\text{CO}_3^{-2}$.

TABLA VI : EXPERIENCIAS PARA DETERMINAR EL EFECTO DE LA CONCENTRACION DE LOS LIXIVIANTES.

EXP. N°	$\text{NH}_3:\text{Cu}$	$\text{NH}_3:\text{CO}_3^{-}$	LEY Cu FINAL (g/l)	REC. %	RC.
1	3:1	2:1	1.99	39.6	1.03
2	4:1	2:1	3.79	49.7	1.03
3	7:1	2:1	2.48	49.3	1.04
4	3:1	4:1	1.89	37.6	1.01
5	4:1	4:1	2.09	41.6	1.02
6	7:1	4:1	2.08	41.4	1.02
7	3:1	6:1	1.98	39.4	1.02
8	4:1	6:1	2.07	41.2	1.02
9	7:1	6:1	2.02	40.2	1.02

En la tabla VII se indica la **influencia de la granulometría** en la extracción del cobre metálico, considerando los siguientes parámetros $\text{NH}_3:\text{Cu} = 4:1$ y $\text{NH}_3:\text{CO}_3^{-} = 2:1$; en la figura 4 las curvas cinéticas correspondientes.

TABLA VII : LA GRANULOMETRIA EN LA EXTRACCION DEL COBRE.

Exp. N°	100% -; #Ty	REC.	RC.
10	6	49.7	1.02
11	14	51.0	1.05
12	150	58.1	1.07

Para determinar el efecto de la temperatura se contrastó la experiencia N°12, realizada a 21°C con una lixiviación a 60°C, experiencia N°13, ambas realizadas a una granulometría de 100% -150 mallas Ty. La recuperación obtenida alcanzó un valor de 35.2%. En la figura 5 se indica la cinética de las experiencias N° 12 y 13.

El efecto de la inyección de aire y la presencia de difusor sobre la extracción del cobre, experiencias 14 y 15, se indican en tabla VIII y la cinética de extracción en figura 6.

Tabla VIII : EXPERIENCIAS CON INYECCION DE AIRE

Exp. N°	Modo de inyección	Rec. %	Rc
14	Sin difusor	38.0	1.05
15	Con difusor	74.0	1.02

3.5- LIXIVIACION ACIDA EN MEDIO SULFATO

En la tabla IX se muestran los resultados obtenidos para determinar la influencia de la concentración en ácido y la temperatura en la lixiviación de la magnesita. En la figura 7 se gráfica la extracción del magnesio en función de la temperatura, experiencia N° 16, 17, 18 y en la figura 8; el efecto de la concentración en ácido sobre la extracción del magnesio, experiencias N° 17, 19 y 20.

TABLA IX : INFLUENCIA DE TEMPERATURA Y CONCENTRACION EN ACIDO EN LA EXTRACCION DEL MAGNESIO.

Exp. N°	ciclo N°	[H ⁺] _{sol} g/l	T °C	[Mg ⁺⁺] _{sol} g/l	Rec/ciclo %	Rec/global %	Rc
16	1	220	25	17.6	21.46	38.50	1.7
	2	220	25	7.6	11.80		
	3	220	25	6.4	11.26		
17	1	220	50	39.5	41.0	58.5	2.3
	2	220	50	4.6	22.3		
	3	220	50	0.42	9.6		
18	1	220	100	33.7	48.0	54.14	2.7
	2	220	100	10.8	10.8		
	3	220	100	3.7	1.0		
19	1	160	50	1.8	2.2	3.68	1.01
	2	160	50	0.9	1.0		
	3	160	50	0.5	0.5		
20	1	280	50	30.55	37.06	55.0	2.2
	2	280	50	9.90	19.00		
	3	280	50	4.80	11.50		

Las soluciones ricas producidas por la experiencia N° 17 fueron dejadas que precipitaran a la temperatura ambiente 21 °C. obteniéndose un precipitado cristalino de 98% de pureza.

IV.- ANALISIS DE RESULTADOS

1.- De la figura 3 se observa:

- que la relación amoníaco-cobre 4:1 es la que presenta las mejores extracciones, si esta disminuye a la relación 3:1 la extracción de cobre también disminuye, si esta aumenta a 7:1 la recuperación permanece constante;
- que la relación amoníaco-carbonato 2:1 presenta la mejores extracciones.

2.- Según la figura 4:

- el efecto de una disminución en la granulometría a 100% - 150 #Ty, produce un pequeño aumento en las extracciones de cobre;
- que las curvas cinéticas para granulometría de 100% - 6 #Ty

y 100% -14 #Ty son similares.

- 3.- Al aumentar la temperatura de lixiviación de 21°C a 60°C, las extracciones disminuyen de 58% a 35% como se indica en la figura 5.
- 4.- La inyección de aire al sistema, sin difusor, provoca una notoria disminución en la extracción de cobre, 38%. La presencia de un difusor produce un aumento en la extracción del cobre alcanzando recuperaciones del 74 %, como se indica en la figura 6.
- 5.- De la figura 7, se aprecia que a una temperatura de 50°C, se obtienen la mayor extracción del magnesio (58%). La extracción disminuye cuando elevamos la temperatura a 100 °C (54%) o bien si la disminuimos a 25 °C, 38% de extracción.
- 6.- De figura 8 se observa que para una concentración de 220 g/l de ácido sulfúrico de la solución lixivante, se obtiene la más alta extracción, 58%. Una disminución a 160 g/l de ácido hace disminuir fuertemente la extracción a 3,7%. Un aumento a 280 g/l la extracción sufre una pequeña disminución a 55%.

V.- CONCLUSIONES

- 1.- Existe un valor óptimo en la relación amoníaco - carbonato para un cierto fino de cobre metálico a lixiviar, mientras que la relación amoníaco - carbonato debe ser mínima.
- 2.- La granulometría no es un parámetro de incidencia en la extracción del cobre metálico.
- 3.- Por tratarse de un sistema abierto no fue posible determinar el efecto temperatura dado que este efecto se asocia a pérdidas de reactivo volátil.
- 4.- La inyección de aire al sistema debe ser mediante un difusor que genere burbujas pequeñas que permitan una buena disolución del oxígeno en la solución lixivante.
- 5.- La lixiviación ácida se debe efectuar a 50°C y a una concentración de la solución de 220 g/l de ácido sulfúrico.
- 6.- Es necesario estudiar experiencias que consideren el efecto de la granulometría y el tiempo de lixiviación a objeto de aumentar la recuperación sobre 58,5% .

BIBLIOGRAFIA

- 1.- POURBAIX M., "Atlas d'équilibres Electrochimiques" Ed. Gauthier-Villars et Cie., Paris, 1963.
- 2.- DUBY P., "The Thermodynamic Properties Aqueous Inorganic Copper Compounds", INCRA Series on The Metallurgy of Copper". Serie IV, 1977.
- 3.- KIRK. R, OTHNER. D, "Enciclopedia de Tecnología Química"; Vol. N° 10, 1961, pp 385 - 395.
- 4.- ERSAHAN M., EKHEKKYAPAR A., SEVIM F., "Flash Calcination of a Magnesite ore in a free - fall reactor and leaching magnesia", Mineral Processing, marzo 1994.