Revista Internacional de Investigación e Innovación Tecnológica
Página principal: www.riiit.com.mx

Mineralogía y posibilidades de recuperación de cobre de la escoria de la planta fundidora del complejo minero-metalúrgico de La Caridad, Sonora.

Mineralogy and possibilities for copper recovery from slag at the smelter of the mining-metallurgical complex of La Caridad, Sonora.

Pérez-Segura, E[a]., Coronado-López, H[b]., Robles-Vega, A.[c], Brown-Bojórquez, F.[d]

[a] Departamento de Geología, Universidad de Sonora; [b] Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de Sonora; [c] Metalúrgica de Cobre, S.A. de C.V.; [d] Departamento de Polímeros y Materiales, Universidad de Sonora.

[a, b, d] Universidad de Sonora; Rosales y Boulevard Luis Encinas, C.P. 83000, Hermosillo, Sonora.
[b] Metalúrgica del Cobre, Carretera Esqueda-La Caridad, 84340, Nacozari, Sonora.
e-mail: efrenpese@yahoo.com

Innovación tecnológica: **Trabajo pionero en México para mineralogía y recuperación de cobre en escorias.**

Área de aplicación industrial: **Industria minero-metalúrgica.**

Recibido: 25 de febrero 2016.
Aceptado: 20 de abril 2016.

Resumen

A lo largo de 30 años se estima que la planta fundidora del complejo minero-metalúrgico de La Caridad en Sonora ha generado más de 15 millones de toneladas de escoria. Dicha escoria puede considerarse un pasivo ambiental, aunque también puede verse como un recurso económico potencial porque contiene alrededor de 1 % de Cu. Durante el año de 2014 la composición principal de la escoria fue de 1.05 % de Cu, 44.57 % de Fe, 25.12 % de SiO_2 y 9.42 % de Fe_3O_4. La mineralogía de Cu de la escoria es principalmente de calcosita-digenita, bornita y cobre metálico. La escoria se compone fundamentalmente de fayalita y magnetita. La composición de calcosita-digenita y de bornita no es constante sino variable, debido a substituciones de Cu por Fe en los sulfuros y a la textura de

intercrecimiento de sulfuros con diferentes contenidos de cobre. Pruebas preliminares de flotación indican la posibilidad de obtener concentrados de Cu con leyes superiores a 14 % de Cu y recuperaciones cercanas a 35 % de Cu, con grandes posibilidades de mejorarse. Se concluye en la posibilidad de ver la escoria como un recurso económico para ser mezclado con mineral en bruto procedente de la mina La Caridad y ser tratado en la planta concentradora de la mina. Con esto se lograría el incremento en ley de cabeza de la planta concentradora y, una ventaja adicional sería la desaparición, a largo plazo, del pasivo ambiental, con una ganancia económica significativa.
Palabras claves: Cobre, escoria, fundidora de La Caridad, pasivo ambiental, Sonora.

Abstract

Over 30 years it is estimated that the smelter at the mining-metallurgical complex of La Caridad in Sonora has generated more than 15 million tons of slag. Such slag can be considered as an environmental liability, but can also be seen as a potential economic resource because it contains about 1% Cu. During 2014 the main composition of the slag was 1.05% Cu, 44.57% Fe, 25.12% SiO_2 and 9.42% Fe_3O_4. The Cu mineralogy of slag is mainly chalcocite-digenite, bornite and metallic copper. The slag consists mainly of fayalite and magnetite. The composition of chalcocite-digenite and bornite is not constant but variable, due to substitution of Cu by Fe in sulfides and to the texture as intergrowths of sulfides with different contents of copper. Preliminary flotation tests indicate the possibility of obtaining concentrates with Cu in higher grade than 14% Cu and recoveries close to 35% Cu, with great potential for improved grades. It is concluded about the possibility of considering the slag as an economic resource to be mixed with raw ore from the La Caridad mine and be treated at the mine concentrator plant. This would increase in head grade of the concentrator plant, and a further advantage would be the long-term disappearance of the environmental liability with a significant profit.
Keywords: Copper, slag, environmental liability, La Caridad smelter, Sonora.

Introducción

Anualmente se producen en el mundo unos 400 Mt (millones de toneladas) de escorias a partir de plantas fundidoras (Piatak *et al.*, 2014) las cuales, por no ser basura químicamente inerte, son consideradas como pasivos ambientales (Potysz, *et al.*, 2016). Mucha de esta escoria proviene de plantas fundidoras de cobre, las cuales generan, a nivel mundial, en promedio unas 2.2 toneladas de escoria por cada tonelada de cobre blíster producido (Roy *et al.*, 2015); aunque en otras plantas del mundo se pueden producir de 2 a 5 toneladas de escoria por tonelada de cobre (Sánchez y Sudbury, 2013).

En el estado de Sonora, la empresa Metalúrgica de Cobre, S.A. de C.V. opera la planta fundidora del complejo minero-metalúrgico de La Caridad. Por considerar más explícito y conocido el nombre del complejo, en lo sucesivo nos referiremos a esta planta como del complejo La Caridad. La capacidad máxima de la planta fundidora de La Caridad (Figura 1) es de 0.3 Mt de cobre al año y se estima que ha producido a lo largo de 30 años, unas 7 Mt de cobre. Con estos datos, se estima que la planta de La Caridad ha generado más de 15 Mt de

escoria (Figura 1), a partir de concentrados de cobre procedentes de las plantas de beneficio de las minas de La Caridad y Cananea. La escoria presenta contenidos de cobre promedio cercanos a un 1 % de Cu los cuales, a precios actuales, son de interés económico. En el caso de la planta fundidora de referencia, se estima que la pérdida de cobre en la escoria representa alrededor de 3 millones de dólares mensuales. El valor bruto del depósito de escoria actual según el contenido de cobre, tonelaje y precios se estima entre 600 y 1000 millones de dólares americanos. Por otra parte, a pesar de considerarse que la escoria es relativamente estable en condiciones superficiales, representa un pasivo ambiental que, tarde o temprano, deberá remediarse. El objeto del presente trabajo es estudiar la mineralogía de cobre de la escoria y de explorar las posibilidades de recuperación del metal, así también se propone estudiar posteriormente una alternativa para que, durante el proceso de recuperación, pueda desaparecer el actual pasivo ambiental.

Figura 1. Localización de la escoria de la fundición de La Caridad.

Metodología, materiales y equipos

Para el desarrollo de la investigación se trabajó sobre una muestra de escoria colectada de manera aleatoria a partir de fragmentos representativos y con un peso global cercano a 5 kg. La toma de la muestra se hizo colectando estos fragmentos sobre el depósito actual de la escoria, cuidando que tuvieran características físicas similares al depósito global. La muestra fue molida a

-8 mallas (2.36 mm). Se hicieron en el laboratorio dos pruebas metalúrgicas preliminares de flotación, para explorar las posibilidades de concentración por este método. De los productos de cabeza, concentrados y colas, se tomaron muestras representativas con las cuales se hicieron briquetas para ser estudiadas al microscopio mineragráfico; así como análisis químicos, difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Todas las muestras estudiadas se consideran representativas para estudiar los objetivos específicos planteados.

Las briquetas fueron aglomeradas con resina y endurecedor en frío, desbastadas con lijas de agua de diferentes granos (120, 240, 400, 600 y 1000) y pulidas al alto brillo con emulsiones de diamante de grano muy fino (6 μm, 3 μm, 1 μm y 0.25 μm). Una vez pulidas fueron estudiadas con luz reflejada utilizando un microscopio mineragráfico marca Nikon. Las fotos fueron tomadas con una cámara adaptada a un microscopio marca Leitz modelo Orthoplan. Las briquetas más representativas fueron estudiadas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB), empleando para ello un microscopio electrónico marca Jeol, modelo 6410LV, equipado con un detector de rayos X (EDS) marca Oxford, modelo X-max. Las imágenes y análisis de las muestras fueron obtenidas a un voltaje de aceleración de 20 kV y a una distancia de trabajo (WD) de 20 mm. Los análisis de difracción de rayos X fueron efectuados con un difractómetro de rayos X de polvos marca Bruker, modelo D8 Advance, equipado con ánodo de cobre y monocromador de grafito. Todo el equipo anterior es parte de la infraestructura de los departamentos de Geología y de Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora.

El proceso de quebrado, molienda y flotación fue efectuado en los laboratorios de metalurgia del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora. Se utilizó para las pruebas un molino de bolas marca Sepor, con diámetro de 10.5 pulgadas x 11.75 pulgadas de largo, a 69 rpm, una carga de bolas de 9 kg, con 1 kg de mineral a un tamaño de partícula de -8 mallas (2.36 mm), más 1 litro de agua destilada. En flotación se utilizó una celda marca Denver a 920 rpm, con un volumen total de 1 kg de mineral con 4 litros de agua, y las condiciones de trabajo se indican posteriormente. Los análisis químicos para las muestras fueron efectuados por la empresa Laboratorio Tecnológico de Metalurgia LTM, con sede en Hermosillo, Sonora. Los análisis químicos implicaron la determinación para Cu total y Cu soluble en cianuro de sodio; en el primer caso se hizo molienda de la muestra con pulverización de 90 % a -140 mallas, digestión por cuatro ácidos, recuperación con HCl y lectura con un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer AA200; en el segundo caso se disolvieron 10 g de muestra en 30 ml de NaCN al 2 % con agitación durante una hora a 70º C en baño maría, filtrado y lectura con el mismo equipo. La precisión del análisis implica un error inferior al 5 % de en relación con los estándares. Los estándares usados fueron CDN HC-2 y CDN HZ3.

Características de la escoria

En la planta fundidora de La Caridad (Metalúrgica del Cobre, S.A. de C.V.) se generan diferentes tipos de escorias en distintos tipos de hornos (Horno de Fusión Instantáneo, Convertidor Teniente, Convertidores Pierce-Smith y Hornos Eléctricos). Según la literatura, por cada tonelada de cobre producido se generan

2.2 toneladas de escoria (Roy *et al*., 2015; Sánchez y Sudbury, 2013); en el caso que nos ocupa, la escoria que se genera actualmente contiene entre 0.95 – 1.2 % de Cu y es considerada como desecho. El cobre en las escoria se considera normal en este tipo de procesos y, en el caso de la fundidora de este complejo, representa un poco más del 2 % del cobre producido. La composición química principal de la escoria durante el año 2014 se muestra en la Tabla 1 (Robles-Vega *et al*., 2015). Las escorias de más alta ley son limpiadas en los hornos eléctricos, generando una escoria final, misma que se enfría al aire libre en un depósito adyacente a la fundición. Durante el año de 2014, la escoria final tuvo una composición general en elementos y compuestos mayores principales de: 1.05 % Cu, 44.57 % Fe, 25.12 % SiO_2 y 9.42 % Fe_3O_4. Se considera que el depósito de escoria es superior a unos 15 millones de toneladas, y que su composición es, en promedio, similar a la estimada en 2014.

Tabla 1. Composición química de las escorias de Metalúrgica del Cobre, S.A. de C.V. en 2014 (Robles *et al.*, 2015).

Tipos de Escoria	% Cu	% Fe	% SiO_2	% Fe_3O_4
Escoria H. Fusión Instantáneo	2.50	38.82	30.16	9.41
Escoria Convertidor Teniente	3.22	44.20	21.57	18.82
Escoria Convertidores P.S.	6.10	39.04	21.18	20.55
Escoria Hornos Eléctricos (final)	1.06	44.57	25.12	9.42

Resultados obtenidos

Mineragrafía

Se hizo una identificación de las especies metálicas observadas al microscopio mineragráfico. Así también se observó el tamaño de los minerales, su abundancia relativa estimada y las relaciones texturales entre los minerales. A continuación se describen las observaciones más importantes en cabeza, concentrados y colas de la muestra estudiada.

Mineragrafía de la cabeza

Los granos observados, que dependen del tamaño de molienda (en este caso a – 8 mallas), son principalmente de una talla de 0.2-0.4 mm. La mayor parte de los minerales de cobre son de bornita y de una asociación de bornita-digenita (Figura 2). Existen fragmentos de estos sulfuros hasta de 2 mm de largo. En ellos se puede observar que la bornita se transforma a digenita a partir de microfracturas, probablemente de origen tardío. En los fragmentos de escoria se observa mucha diseminación de magnetita de una talla inferior a 0.1 mm, a menudo en intersticios de agregados lamelares de un silicato que debe ser fayalita en una matriz vítrea, desarrollando texturas esqueletales o de tipo *spinifex*. También se observa en los fragmentos de escoria la presencia de microesferas de calcosita diseminada de un tamaño inferior a 0.4 mm, normalmente menores de 0.1 mm. En estas microesferas en ocasiones hay presencia de cobre nativo (metálico) como inclusiones en la calcosita, como microesferas muy pequeñas individuales y, eventualmente, en aparentes microvetillas en calcosita. La ley de cobre

de esta cabeza es de 1.88 % de Cu total y de 1.05 % de Cu soluble en NaCN.

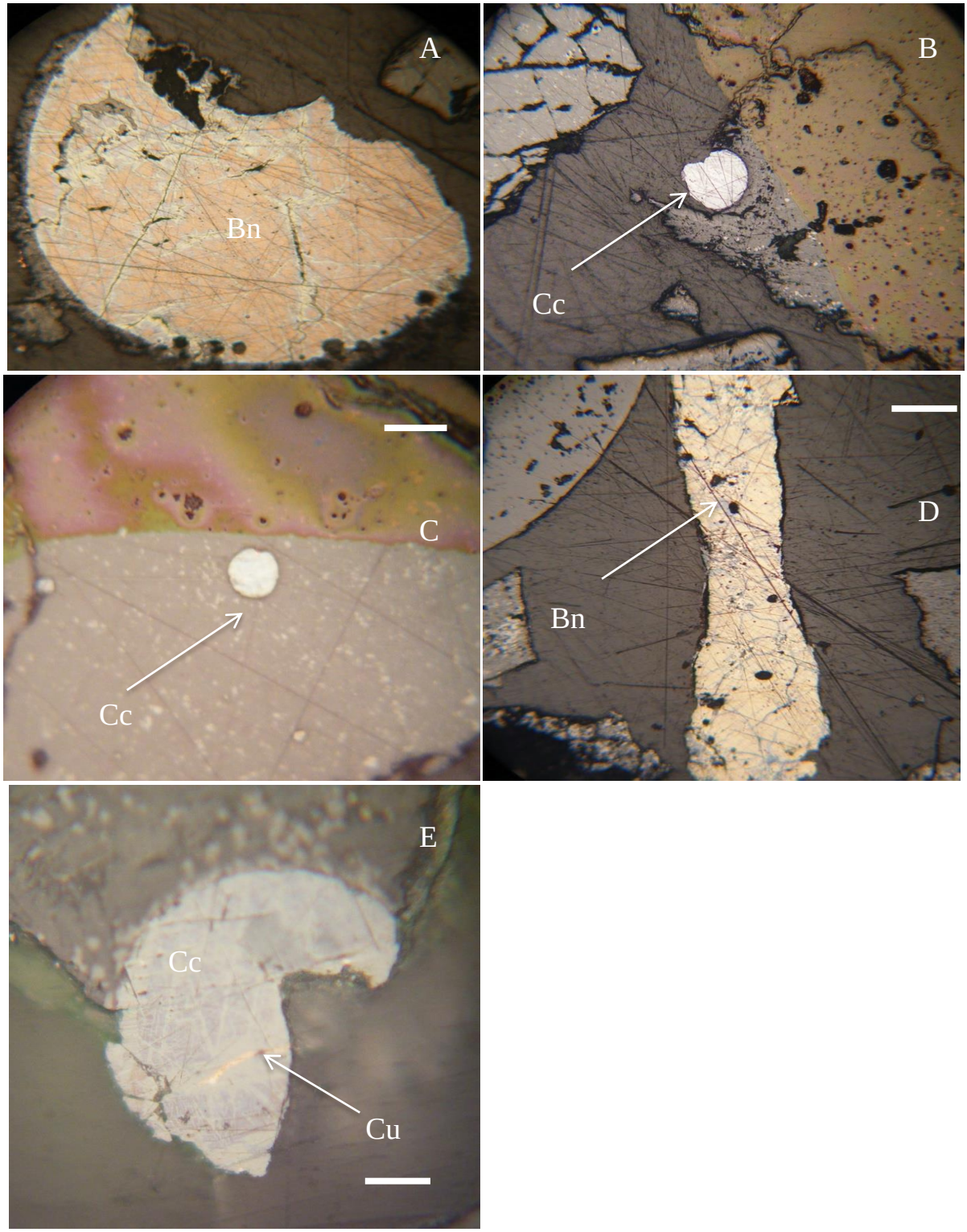


Figura 2. Morfología y texturas de los minerales de la cabeza estudiada. Bn-Bornita, Cc-Calcosita-digenita. Cu-Cobre metálico. En A, B y D la escala representa 0.250 mm, en C 0.125 mm y en E 0.050 mm. Luz reflejada.

Mineragrafía de los concentrados

Se estudiaron 2 concentrados. En los concentrados las partículas observadas más abundantes son de un tamaño de 0.02 – 0.2 mm. Existen muchos sulfuros libres a un tamaño de 0.1-0.2 mm. La proporción aparente relativa de la mineralogía de cobre es de bornita > calcosita-digenita > cobre nativo (Figura 3 (a) A, B y C). Existen microesferas de calcosita y de calcosita-digenita libres de 0.1 mm y otras microesferas de cobre de 0.01 mm incluidas en calcosita. Las microesferas de cobre metálico libre pueden medir hasta 0.08 mm. La muestra del concentrado 2 parece contener menos cobre metálico que la del 1. Eventualmente se observan fragmentos de formas angulosas de tonos café-crema (nicoles paralelos) y anisotrópicos en nicoles cruzados, los cuales pueden ser del *coke* que se utiliza en los hornos de fundición. Hay eventuales partículas metálicas blancas que pueden corresponder a rebabas metálicas procedente de los aceros durante la molienda. Las leyes de Cu de los 2 concentrados es de 14.27 % de Cu total y 1.91 % de Cu soluble en NaCN y de 13.07 % de Cu total y 1.91 % de Cu soluble en NaCN, respectivamente.

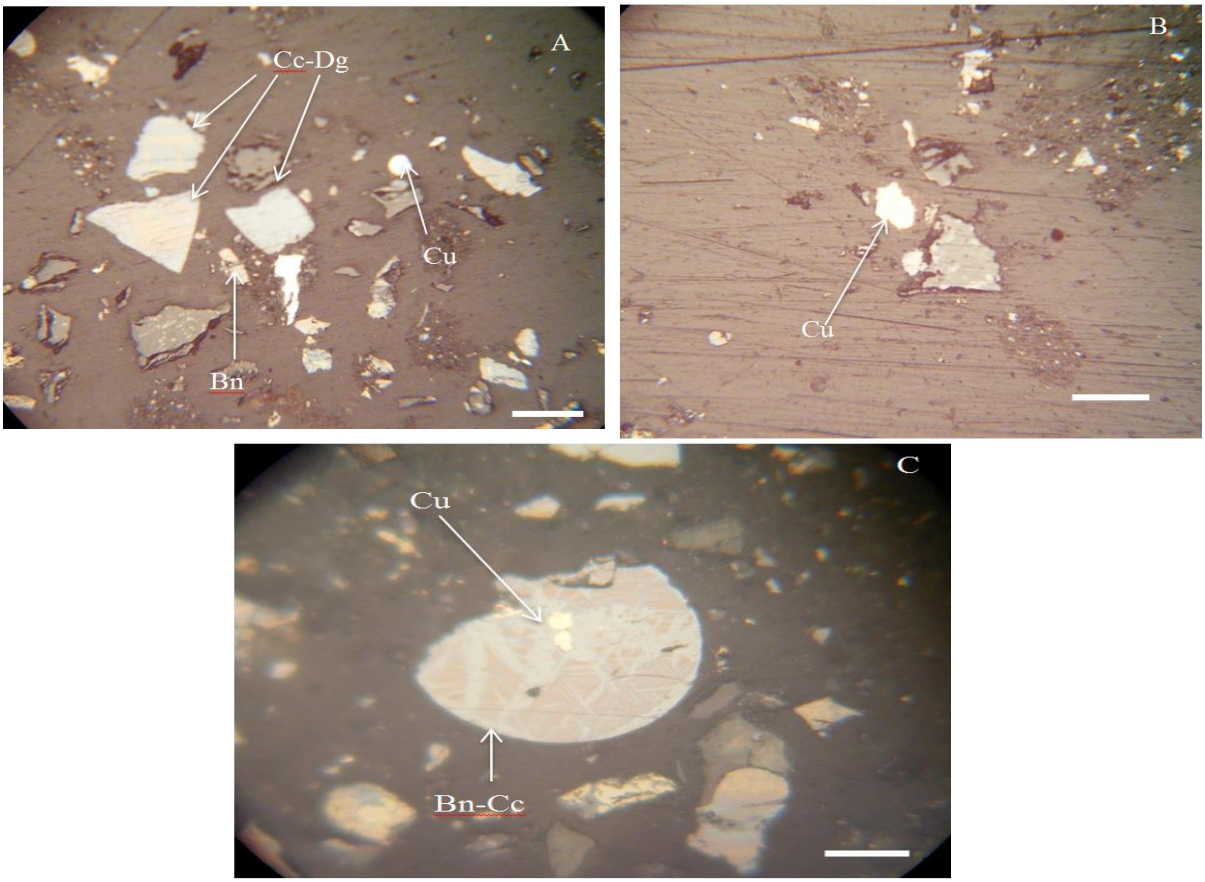


Figura 3 (a). Concentrados de Cu (A, B y C). Colas finales. Cc-Calcosita, Dg-Digenita, Bn-Bornita, Cu-Cobre metálico. En A, B y E la escala representa 0.125 mm, en C y D 0.050 mm.

Mineragrafía de las colas

La granulometría en general va de 0.04-0.4 mm, pero eventualmente hay granos que llegan a medir hasta 1 mm. Se observa la presencia de bornita libre en tallas de 0.08-0.2 mm, así como de bornita-digenita (Figura 3 (b) D y E). Hay microesferas de sulfuros de cobre de 0.04-0.08 mm incluidos en los granos de escoria. En la bornita se pueden observar también inclusiones de cobre metálico. Existe presencia de digenita en bornita a partir de microfracturas (probable origen tardío). Existen trazas de covelita. Los granos de la escoria se componen principalmente de láminas de olivino (fayalita) en una matriz vítrea más gris y con diseminación de magnetita. Las texturas esqueletales y *spinifex* son también comunes. Los análisis muestran una cantidad de 1.74 % de Cu total y 0.63 % de Cu soluble en NaCN, y de 1.48 % de Cu total y 0.53 % de Cu soluble en NaCN, respectivamente.

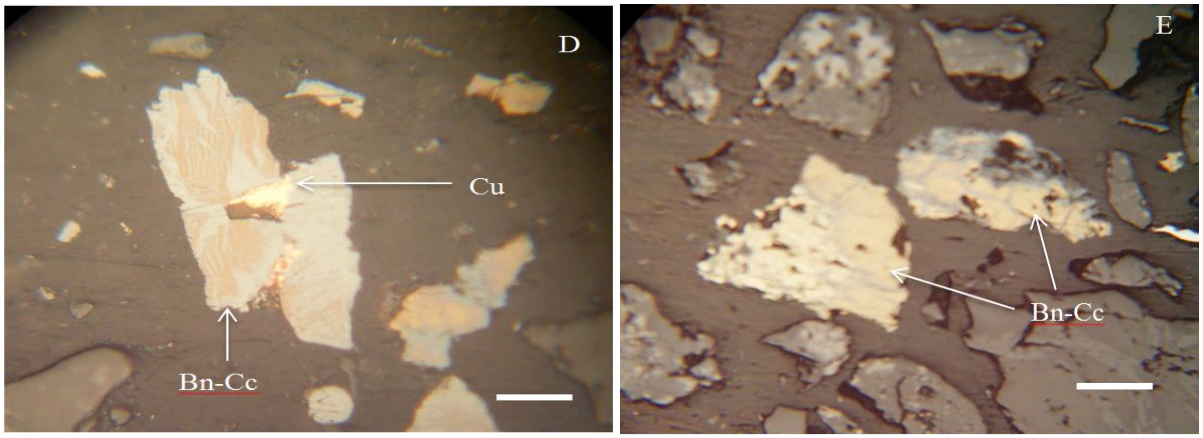


Figura 3 (b). Concentrados de Cu, Colas finales D y E. Cc-Calcosita, Dg-Digenita, Bn-Bornita, Cu-Cobre metálico. En A, B y E la escala representa 0.125 mm, en C y D 0.050 mm.

Difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido

La muestra de cabeza, así como las muestras de concentrados y colas fueron remolidas y analizadas por difracción de rayos X. En la muestra de cabeza se identifica la presencia de fayalita y magnetita principalmente (Figura 4 A), el grado de concentración de la calcosita no permite su identificación en este difractograma, pero sí se reconoce al microscopio óptico. En las muestras de concentrados se reconoce la presencia de fayalita, magnetita, calcosita y bornita (Figura 4 B), aquí también, el nivel de concentración del cobre metálico no permite su apreciación en el difractograma. Por otra parte en las muestras de colas vuelve a ser común la presencia de fayalita y magnetita (Figura 4 C). Todas estas especies minerales

correspondieron a las mismas reconocidas al microscopio de luz reflejada, aun cuando la fayalita no es posible reconocerla en sección pulida, sus abundantes formas lamelares alargadas sugieren que se trata de este mineral al microscopio.

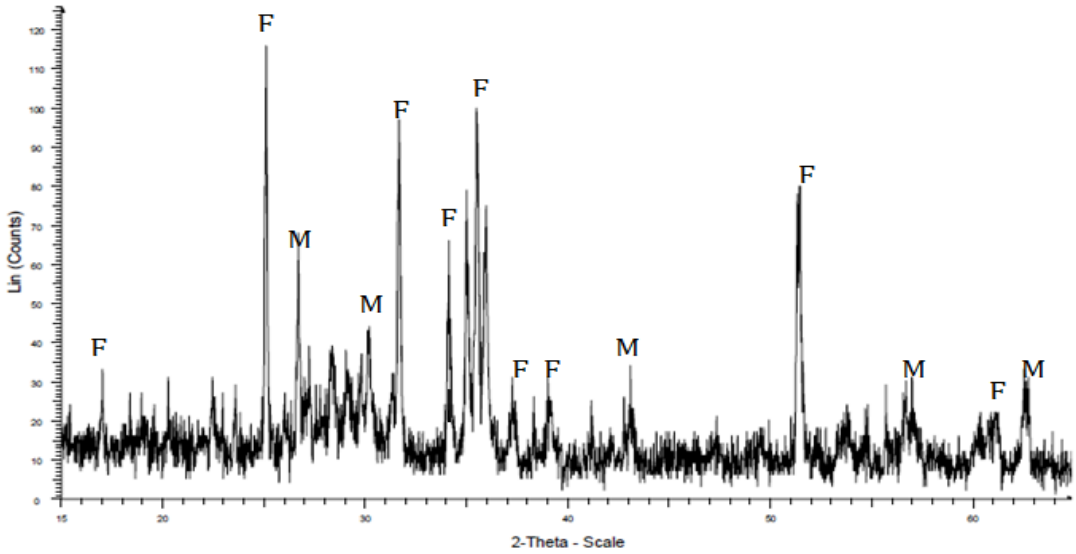


Figura 4 A. Patrón de difracción de rayos X para la cabeza de la muestra. F-Fayalita, M-Magnetita.

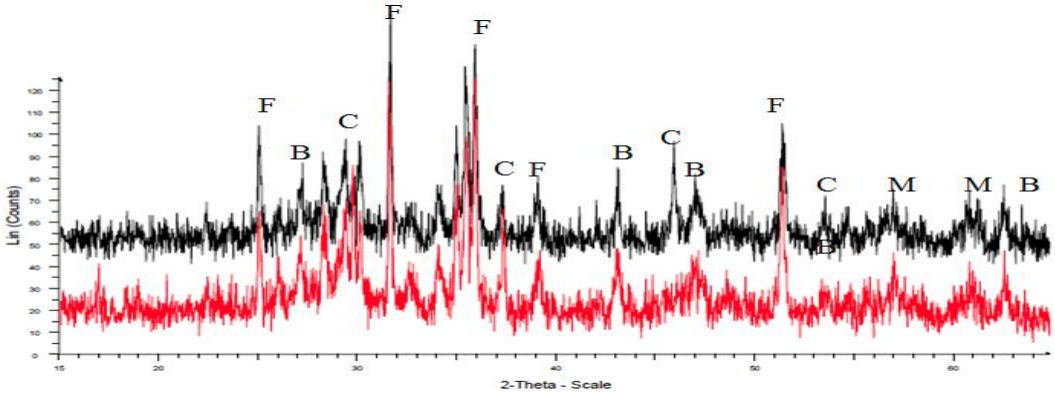


Figura 4 B. Patrón de difracción de rayos X para los concentrados. C-Calcosita, B-Bornita, M-Magnetita, F-Fayalita.

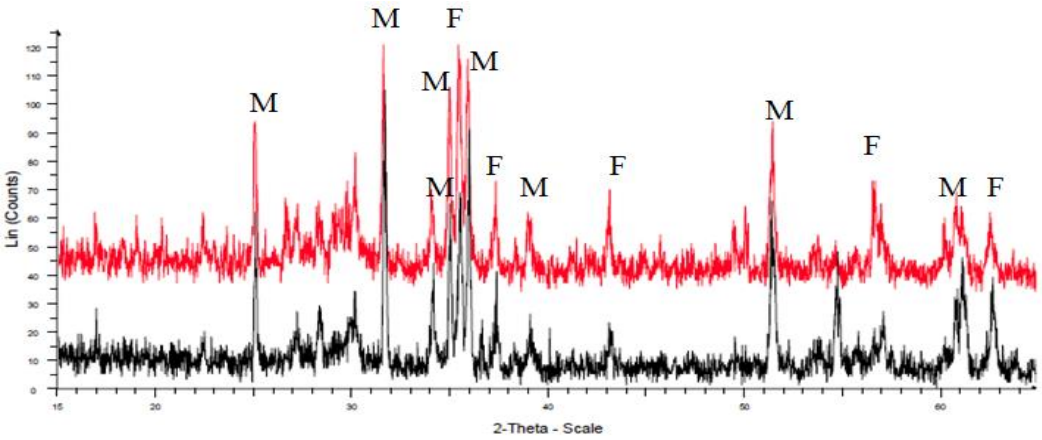
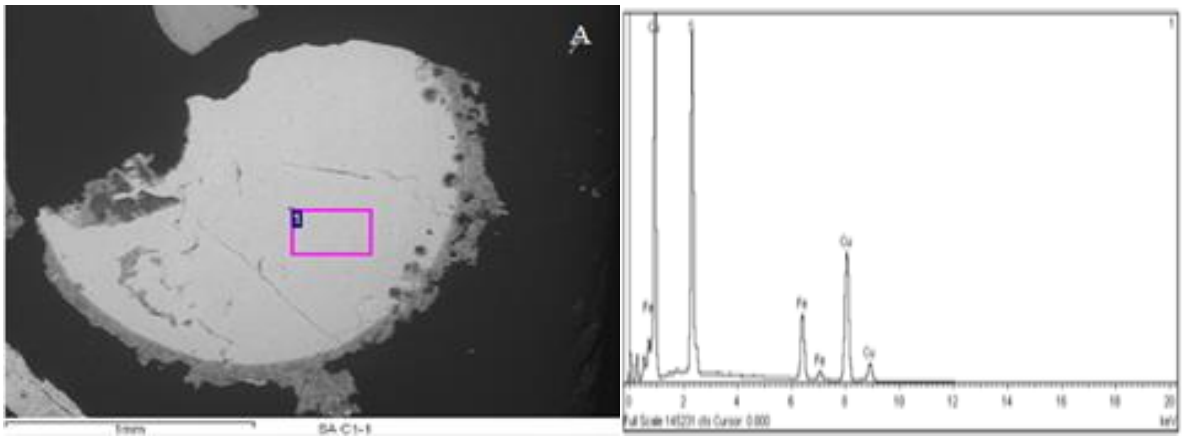


Figura 4 C. Patrón de difracción de rayos X para las colas de las pruebas. F-Fayalita, M-Magnetita.

Las mismas muestras se estudiaron al microscopio electrónico de barrido con espectrometría de energía dispersiva (MEB-EDS). Las figuras 5-7 muestran las características de tamaño y textura observadas, mientras que la Tabla 2 resume las composiciones de los minerales analizados en diferentes zonas. A partir de los análisis composicionales se puede observar que la composición de los sulfuros de cobre es variable, pero se aproxima a las composiciones teóricas y relaciones atómicas de calcosita-digenita y de bornita (Tabla 2). El mineral identificado al microscopio mineragráfico como calcosita-digenita se compone de Cu 66.6-74.3 %, Fe 0.9-6.9 % y S 23.5-27.1 %. Por otra parte, el identificado como bornita `presenta una composición de Cu 49.7-59.9 %, Fe 12.0-19.4 % y S 28.1-31.2 %. En lo que se refiere a la composición del cobre, los mejores análisis se situaron en Cu 96-98 %, con algunas impurezas en Fe, As y Sb.



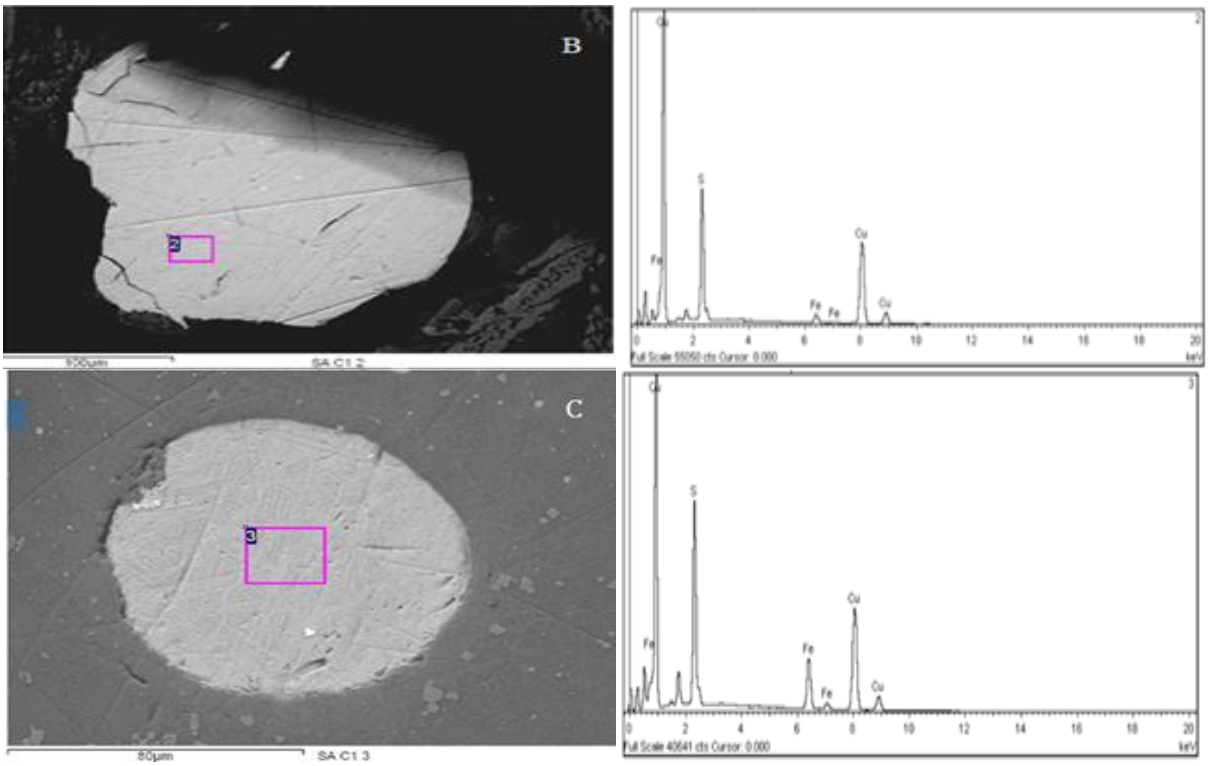
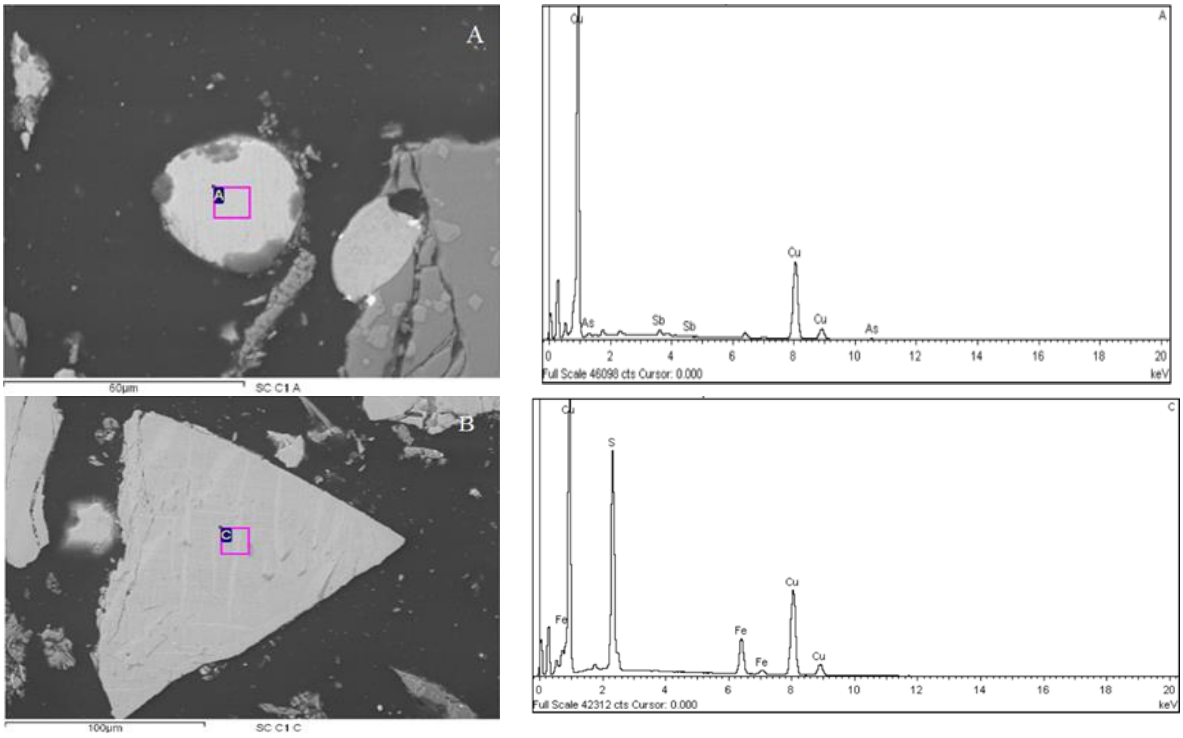


Figura 5. Imágenes al microscopio electrónico de barrido y espectros EDS en las zonas indicadas para minerales de las escorias. A. Bornita, B. Calcosita, C. Calcosita de composición variable (observar estructura interna del mineral). La escala en las imágenes A y B representa 100 μm. En la imagen C representa 80 μm.



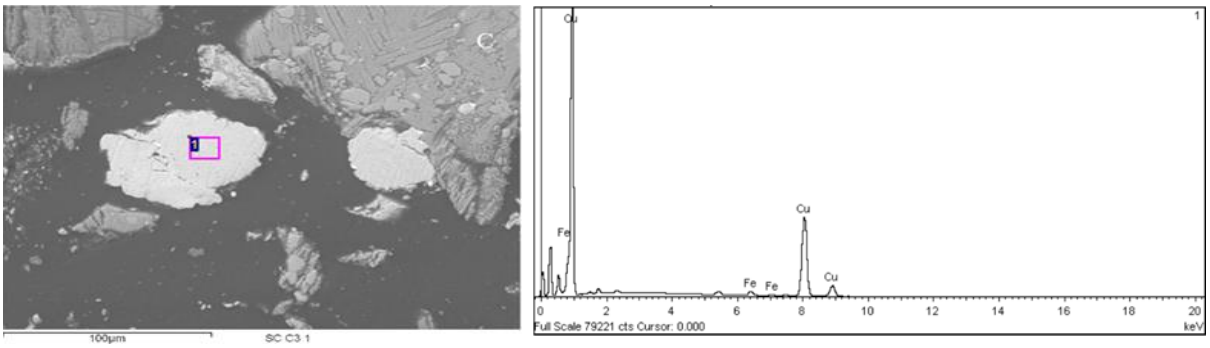
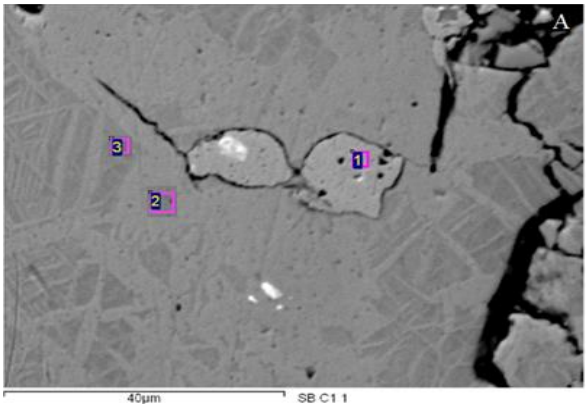
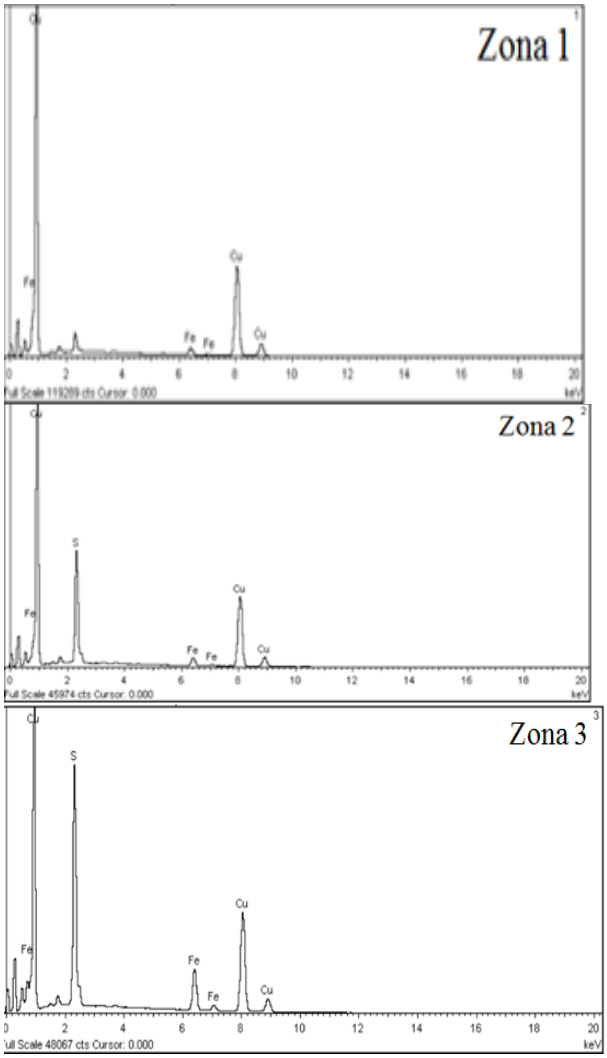


Figura 6. Imágenes al microscopio electrónico de barrido y espectros EDS en las zonas indicadas para minerales de las escorias. A. Cobre con impurezas de As y Sb; B. Calcosita (observar estructura interna de composición heterogénea); C. Cobre. La escala de la imagen en A representa 80 µm, en las imágenes B y C representa 100 µm.





Zona 2

Elemento	Composición %
S	23.56
Fe	4.12
Cu	72.32
Total	100.0

Zona 3

Elemento	Composición %
S	28.14
Fe	11.96
Cu	59.90
Total	100.0

Figura 7. A. Imagen al microscopio electrónico de barrido, espectros EDS y composición en las zonas indicadas. Se trata de una inclusión de cobre en calcosita de composición heterogénea. La escala de la imagen representa 40 µm.

Tabla 2. Análisis seleccionados de minerales al microscopio electrónico de barrido (MEB-EDS).

Muestra	% S	% Fe	% Cu	Mineral	Relaciones atómicas
SAC1-1 Cabeza	28.8	14.2	57.0	Bornita+digenita	$S_{3.8}Fe_{1.2}Cu_{4.8}$
SAC1-2 Cabeza	23.5	3.5	72.9	Calcosita-digenita	$S_{3.8}Fe_{0.3}Cu_{5.9}$
SAC1-3 Cabeza	23.8	14.6	61.6	Calcosita-digenita	$S_{3.8}Fe_{1.3}Cu_{4.9}$
SAC2-1 Cabeza	31.2	19.1	49.7	Bornita	$S_{4.6}Fe_{1.6}Cu_{3.7}$
SAC2-2 Cabeza	27.1	6.3	66.6	Calcosita*	$S_{4.2}Fe_{0.6}Cu_{5.2}$
SAC3-1 Cabeza	21.6	6.2	72.2	Cobre**	$S_{3.5}Fe_{0.6}Cu_{5.9}$
SAC5-1 Cabeza	29.2	19.4	51.4	Bornita	$S_{4.4}Fe_{1.7}Cu_{3.9}$
SCC1-A Concentrado			93.3 As-3.0, Sb-3.6	Cobre	$Cu_{9.5}As_{0.3}Sb_{0.2}$
SCC1-B Concentrado	26.0	6.9	67.1	Calcosita	$S_{4.1}Fe_{0.2}Cu_{5.3}$
SCC1-C Concentrado	29.0	12.0	59.0	Bornita	$S_{4.4}Fe_{1.1}Cu_{4.5}$
SCC3-1 Concentrado		1.9	98.1	Cobre	$Cu_{9.8}Fe_{0.2}$
SCC3-2 Concentrado	24.8	0.9	74.3	Calcosita	$S_{3.9}Fe_{0.1}Cu_{6.0}$
SBC1-1 Concentrado		3.6	96.4	Cobre	$Cu_{9.6}Fe_{0.4}$
SBC1-2 Concentrado	23.6	4.1	72.3	Calcosita	$S_{3.8}Fe_{0.4}Cu_{5.8}$
SBC1-3 Concentrado	28.1	12.0	59.9	Bornita	$S_{4.3}Fe_{1.1}Cu_{4.6}$
SBC2-1 Concentrado		2.3	97.7	Cobre	$Cu_{9.7}Fe_{0.3}$
SBC2-2	24.7	3.4	71.9	Calcosita	$S_{3.9}Fe_{0.3}Cu_{5.8}$
SDC1-1 Colas	30.6	18.2	51.2	Bornita	$S_{4.6}Fe_{1.5}Cu_{3.9}$
Contenidos teóricos	20.1		79.9	Calcosita	SCu_2
Contenidos teóricos	25.6	11.1	63.3	Bornita	S_4FeCu_5

*Microvetilla en bornita.
** Microvetilla en calcosita.
Composición teórica de los sulfuros principales (webmineral.com): Calcosita (Cu_2S): Cu-79.85 %, S-20.15 %. Digenita (Cu_9S_5): Cu-78.10 %, S-21.90 %. Bornita (Cu_5FeS_4): Cu-63.31 %, S-25.56 %, Fe-11.13 %.

La composición de calcosita-digenita y bornita no es constante sino variable, como se deduce de la heterogeneidad en la composición de acuerdo a las imágenes al MEB, a pesar de que esto no es evidente al microscopio óptico. La variabilidad se debe a que durante el proceso de enfriamiento de la escoria los sulfuros precipitan como soluciones sólidas de calcosita-digenita y bornita, en composiciones que fluctúan entre las composiciones teóricas de esos minerales. La variabilidad en la composición puede observarse en las figuras 5C, 6B y 7A, así como en la Tabla 2. Este tipo de características son relativamente comunes en sulfuros procedentes de productos de fundición, como los reportados por Piatak *et al*. (2003).

Recuperación metalúrgica

Los datos de la bibliografía señalan que la flotación selectiva, como método de recuperación metalúrgica, es viable para las escorias (Roy *et al*., 2015; Das *et al*, 2009). Por dicha razón se eligió este método para explorar las posibilidades de recuperación en el caso que nos ocupa.

Se efectuaron dos pruebas metalúrgicas preliminares en los laboratorios del Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora. El objetivo fue de hacer una prueba global (*bulk*) con el único fin de ver el comportamiento del mineral por el método de flotación selectiva, agregando cal como depresor y usando reactivos comerciales. Las condiciones de trabajo son indicadas en la Tabla 3. Se trabajó en cada caso con 1 kg de mineral y con tamaño de partícula de alimentación de -8 mallas (2.36 mm). Ambas pruebas se trabajaron utilizando las mismas constantes de reactivos y variando solamente el pH. Los resultados de dichas pruebas se muestran en la Tabla 4. Las leyes de cabeza analizada son de 1.88 % de Cu total. Para la prueba 1 se obtuvo una ley de concentrado de 14.27 % de Cu total, una recuperación de 28.8 % de Cu y una relación de concentración de 26.31:1. Para la prueba 2 se obtuvo una ley de concentrado de 13.07 % de Cu total, una recuperación de 34.76 % de Cu y una relación de concentración de 20:1. En ambos casos es posible demostrar que se puede producir un concentrado de Cu con leyes suficientes para alimentar la fundición y que, es factible mejorar ampliamente la recuperación a partir de pruebas más detalladas.

Tabla 3. Condiciones de las pruebas de flotación.

Prueba 1							
Lugar	Reactivos g/t						
	A-31	X-350	A-3302	MIBC	CAL	TIEMPO (min)	pH
Molino	35				5,000	20	
Acondicionador		20	58	22		5	11.6
Flotación						5	
Prueba 2							
Lugar	Reactivos g/t						
	A-31	X-350	A-3302	MIBC	CAL	TIEMPO (min)	pH
Molino	35				3,000	20	
Acondicionador		20	58	22		5	10.7
Flotación						5	

Tabla 4. Balance metalúrgico de las pruebas efectuadas

Prueba 1	**% Peso**	**Ley Cu %**	**Recuperación Cu %**	**Relación de concentración**
Cabeza	100	1.88		
Concentrado	3.8	14.27	28.84	26.31:1
Cola (calculada)	96.2	1.39		
Prueba 2				
Cabeza	100	1.88		

Concentrado	5.0	13.07	34.76	20:1
Cola (calculada)	95	1.29		

Discusión

Se ha reportado que el cobre generalmente se presenta en las escorias en forma de óxido o sulfuro (Potisz, *et al*., 2016; Das *et al.*, 2009). Algo interesante es que la mineralogía de las escorias depende, no solo de la composición inicial de los concentrados alimentadores sino también del régimen de enfriamiento de la escoria (Ettler *et al.*, 2009); lo cual indica que por las texturas y composición de las fases primarias de las escorias, es posible investigar las condiciones de formación de las mismas. Una de las revisiones mineralógicas y geoquímicas más completas (Piatak *et al*., 2003, 2014) indica que la mineralogía de las escorias no es muy variada. Por otra parte, numerosos resultados de microanálisis en escorias de las minas Elizabeth y Ely en Vermont, Estados Unidos (Piatak *et al*., 2003), contienen como sulfuros soluciones sólidas intermedias de bornita-digenita y otras fases con composiciones variables en el sistema Cu-Fe-S. En el caso de la escoria de la fundición de La Caridad se observa que, el tamaño de los minerales de cobre, con numerosas partículas superiores a 1 mm y otras muchas de un tamaño inferior a 0.010 mm indican la coexistencia de condiciones de enfriamiento lento y rápido y, por lo tanto, una evidente heterogeneidad en el tamaño de la mineralogía de cobre. En relación con la composición de la mineralogía, a simple vista es evidente la existencia en las escorias de valores de cobre en forma de óxidos verdes secundarios, los cuales no fueron objeto de este trabajo por considerar que no representan la parte fundamental del cobre; la mineralogía más importante se encuentra en forma de minerales como calcosita, bornita, algo intermedio bornita-calcosita y cobre metálico similar al cobre nativo. La talla general de las partículas de cobre va de 0.1 – 0.2 mm y la forma de microesferas diseminadas en la escoria es una textura muy común, como puede observarse también en el trabajo de Potysz, *et al*. (2016). Si bien esta identificación se hizo primero al microscopio mineragráfico y los patrones de difracción de rayos X lo confirman, la composición de los mismos es muy variable, de tal suerte que la mayor cantidad de cobre analizada al MEB-EDS en calcosita-digenita llega a 74 % y en la bornita a 60 %. Siempre se advierte una sustitución de Cu por Fe según los microanálisis de estos minerales. Lo anterior también es evidente en las imágenes al microscopio electrónico en las cuales se advierte una heterogeneidad en la composición de cobre en los minerales y estructuras de microesferas formadas por asociaciones de minerales de cobre. La heterogeneidad en la composición no parece novedosa ya que en numerosos análisis de bornita-digenita de otras escorias se advierten contenidos de 60-75 % de Cu y de 11-59 % de Cu en materiales de una composición genérica de Cu-Fe-S (Piatak *et al*, 2003, 2014).

El proceso de flotación no es novedoso en las posibilidades de recuperación del cobre de escorias (Roy *et al*., 2015; Das *et al*, 2009); de hecho se ha visto como el proceso más económico de recuperación

(Bota *et al.*, 1995; Bruckard *et al.*, 2004), aunque al parecer es necesario recuperar más de 80 % de Cu para que el proceso sea económicamente viable (Daas *et al.*, 2009). En otros casos se han obtenido también concentrados con 72 % de recuperación y leyes de 12.6 % de Cu (Sarrafi *et al*., 2003) y hay datos de recuperaciones de Cu por flotación cercanas a 85 % (Roy *et al*., 2015). Las pruebas de flotación en este trabajo han sido preliminares y su propósito fue obtener un concentrado de cobre que permita alimentar la fundición de cobre. En las pruebas se observa buena espuma cargada de sulfuros que a medida que pasa el tiempo va disminuyendo, tendiendo a verse la espuma más vacía. Los concentrados obtenidos en estas pruebas preliminares, a pesar de no haber obtenido más de 34 % de recuperación de Cu, se obtuvieron leyes en concentrados de más de 14 % de Cu. La relativa baja recuperación en estas pruebas son seguramente consecuencia de la granulometría de alimentación muy gruesa y de las condiciones muy alcalinas del pH, entre otras variables. Por otra parte, las relaciones de concentración de 20-26:1, demuestran las posibilidades de viabilidad del método. Se observa el efecto del pH en la recuperación y la relación de concentración, ya que al disminuir el pH aumenta la recuperación y baja la relación de concentración. En relación a las mismas escorias, existe al menos un reporte preliminar de pruebas de flotación en el que se logró cerca de 54 % de recuperación con leyes de concentrado superiores a 10 % de Cu (Ojeda-Escamilla *et al*., 2009). Vale la pena mencionar el caso del material frío en el fondo de un horno de reverbero en Cananea, con abundante magnetita y 5.2 % de Cu (Stern, 1971), el cual fue tratado por flotación con una recuperación de 90 % de Cu, las condiciones de molienda fueron de más de 95 % a -200 mallas, los reactivos comunes y el pH de 7 (Stern, 1971).

Conclusiones

De acuerdo con los datos obtenidos durante el presente trabajo, se confirma y complementa la caracterización mineralógica reportada por primera vez por Robles-Vega e*t al.* (2015). Los minerales de cobre identificados en la escoria de la fundidora de la Caridad son de calcosita-digenita, mezclas de soluciones sólidas de calcosita-bornita, bornita, cobre metálico y trazas de covelita (Tabla 2). La composición de los minerales no responde totalmente a las composiciones teóricas de los minerales debido a 3 causas:

- La imprecisión del método analítico utilizado tomando en cuenta los altos contenidos de Cu de los sulfuros identificados (El rango de error en la composición determinada por MEB-EDS es significativo, cuando los valores analizados son muy elevados).

- Se trata de mezclas minerales en solución sólida al interior de una misma partícula, como puede ser deducida por las diferentes tonalidades de gris, en las imágenes de microscopía electrónica.

- Existe una sustitución variable de Fe por Cu en los sulfuros, como es común en minerales de un origen similar.

Dicha mineralogía y composiciones no es muy diferente a lo que se reporta con datos mucho más precisos (analizados con microsonda electrónica), como los

publicados para las escorias de las minas Elizabeth y Ely en Vermont, Estados Unidos (Piatak *et al*., 2003).

Los datos de recuperación de cobre por el método de flotación, demuestran que es posible generar concentrados de alta ley de Cu, con recuperaciones aceptables; quedando pendiente más pruebas de material representativo. La información bibliográfica y otras pruebas anteriores sobre material similar indican también que el método de flotación es viable.

Un aspecto fundamental para la evaluación de la escoria es cambiar la óptica de ver este material como basura ambiental y no como una oportunidad de aprovechamiento económico. Nosotros pensamos que la mejor propuesta de aprovechamiento del recurso, después de una evaluación geológica del mismo, no es el de construir una planta de flotación especial para la recuperación del cobre de las escorias, sino mezclar dicho material con el mineral primario de la mina que alimenta la planta concentradora de La Caridad, con lo cual se incrementaría la ley de cabeza de la planta que actualmente es del orden de 0.3 % de Cu. Es obvio que hay que efectuar todo un proyecto de geometalurgia para poder evaluar las proporciones mineral-escoria para alimentar la planta, sin embargo, trabajos anteriores efectuados en la planta de Cananea demuestran que dichas mezclas son posibles con éxito (Stern, 1971).

Otra gran ventaja es que, en la misma óptica, la escoria como pasivo ambiental desaparecería con el tiempo, ya que sería enviada a formar parte de la presa de jales. Si este artículo es capaz de llamar la atención para explorar la viabilidad de este proyecto de geometalurgia, nos consideraremos altamente satisfechos.

Referencias Bibliográficas

Piatak, N.M., Parsons, M.B., Seal II, R.R. 2014. *Characteristics and environmental aspects of slag: A review: Applied Geochemistry*, 57, p. 236-266.

Potysz, A., Kierczak, J., Fuchs, Y., Grybos, M., Guilbaud, G., Lens, P.N.L., van Hullebusch, E.D. 2016. *Characterization and pH-dependant leaching behaviour of historical and modern slags*: Journal of Geochemical Exploration, I60, p. 1-15.

Roy, S., Datta, A., Rehani, S. 2015. *Flotation of copper sulphide from copper smelter slag using multiple collectors and their mixtures*: International Journal of Mineral Processing, I43, p. 43-49.

Sanchez, M., Sudbury, M. 2013. *Physicochemical characterization of copper slag and alternatives of friendly environmental management*.: Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 49 (2), B, p. 161-168.

Robles-Vega, A., Figueroa-Ruiz, A.C., Pérez-Segura, E. 2015. *Análisis metalúrgico para tratar de disminuir el contenido de cobre en la escoria final*: Memorias de XXIV Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva (CIME), “Avances en Metalurgia,

Materiales y Medio Ambiente". Universidad de Sonora, Hermosillo, Sonora. p. 1-12.

Piatak, N.M., Seal II, R.R., Hammarstrom, J.M., Meier, A.L., Briggs, P.H. 2003. *Geochemical characterization of slags, other mine waste, and their leachate from the Elizabeth and Ely mines (Vermont), the Ducktown mining district (Tennessee) and Clayton smelter site (Idaho)*: U.S. Geological Survey, Open File Report 03-260. 53 p.

Das, B., Mishra, B.K., Angadi, S., Pradhan, S.K., Prakash, S., Mohanty, J. 2009. *Characterization and recovery of copper values from discarded slag*: Waste Management & Research, 00, p. 1-7.

Ettler, V., Johan, Z., Kribek, B., Nolte, H. 2009. *Mineralogy of primary phases in slags and mattes from the Tsumeb smelter (Namibia)*: Communs geol. Surv. Namibia, 14, p. 3-14.

Bota, G., Gican, I., Poputa, G. 1995. *The beneficiation of the non-ferrous metals from secondary resources at regia autonoma a Cupru-lui Deva-Romania. In*: Krstev, B. and Golomeov, B. (eds.): Proceedings of the 6th Balkan Mineral Processing Symposium, The Ministry of Science in Government of Republic of Macedonia, 18-21 sept., Ohrid, Macedonia; p. 426-431.

Bruckard, W.J., Somerville, M., Hao, F. 2004. *The recovery of copper, by flotation, from calcium-ferrite-based slags made in continuous pilot smelting trials*: Minerals Engineering, 17, 495-504.

Sarrafi, A., Rahmati, H.R., Shirazi, H.H.A. 2003. *Recovery of copper from reverberatory furnace slag by flotation*: Minerals Engineering, 17, p. 457-459.

Ojeda-Escamilla, M.C., Martínez-Gutiérrez, J.M., Alvarez-Rosales, E. 2009. *Prueba metalúrgica nivel exploración de muestra de escorias procedente minera La Caridad*: Reporte interno, Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, 2 p.

Stern, R. 1971. *Un método de tratamiento de escoria de convertidoras*: Memoria de la IX Convención Nacional de la Asociación de Ingenieros de Minas, Metalurgistas y Geólogos de México, Hermosillo, Sonora, p. 359-361.