



Universidad de Concepción

Dirección de Postgrado

Facultad de Ingeniería, Doctorado en Ingeniería Metalúrgica

**“CONTRIBUCIÓN AL ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO DE LAS PÉRDIDAS DE
COBRE EN ESCORIAS”**

NUBIA DEL CARMEN CARDONA VALENCIA

CONCEPCIÓN –CHILE

2011

Profesores guía: Dr. Roberto Parra Figueroa

Depto. de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

Dr. Luis Felipe Verdeja González

Cátedra de Siderurgia, E.T.S.I. de Minas de Oviedo

Universidad de Oviedo.

Autor:

Nubia Cardona V.

Profesor Guía:

Dr. Roberto Parra F.,

Director Programa:

Dra. María Cristina Ruiz P.,

Esta tesis ha sido revisada por los señores:

Dr. Roberto Parra F. Profesor Guía.

Departamento Ingeniería Metalúrgica

Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción



Dr. José Palacios G.,

Director de Análisis Institucional y Calidad

Universidad de Viña del Mar

Dr. Igor Wilkomirsky F., Profesor Titular

Departamento Ingeniería Metalúrgica

Facultad de Ingeniería

Universidad de Concepción

y ha sido

Dedicado a mi familia.



*“El secreto de investigar consiste en ver lo que todo el mundo ve,
y pensar en aquello en lo que nadie ha pensado”*

Albert Szent-Gyorgy

CONTENIDO

PUBLICACIONES.....	10
AGRADECIMIENTOS	11
LISTA DE FIGURAS	13
LISTA DE TABLAS.....	22
RESUMEN.....	22
NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES	26
RESUMEN.....	28
CAPÍTULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	30
Introducción.....	30
1. Físicoquímica de escorias de procesos de producción primaria de cobre	30
1.1. Definición de escoria.....	30
1.2. Estructura y composición de las escorias	31
1.3. Formación de mata y escoria en el sistema Cu-Fe-S-O-SiO ₂	32
1.4. Fijación del potencial de oxidación pO ₂ en sistemas de fusión	36
1.5. Temperatura líquidas y sobrecalentamiento de la escoria	39
1.5.1. Efecto de la razón Fe/SiO ₂	40
1.5.2. Efecto de óxidos menores	41
1.5.3. Efecto del pO ₂	44
1.5.4. Efecto del pSO ₂ y la composición de la mata	44
1.6. Viscosidad de la escoria líquida.....	46
2. Pérdidas de cobre en escorias.....	49
2.1. Disolución química de cobre en escorias ferro-silíceas	49
2.2. Efecto del pO ₂	52
2.2.1. Efecto de la composición de la mata	53
2.2.2. Efecto de los óxidos menores	54
2.2.3. Solubilidad de Azufre	56
2.3. Pérdidas físicas de cobre	58
2.3.1. Transporte y atrapamiento mediante fase gas.....	59

2.3.2.	Suspensión de gotas de mata en flujo turbulento ó viscoso	62
2.3.3.	Efecto de sólidos en el baño	64
2.3.4.	Arrastre o dragado de mata en el sangrado de escoria.....	66
3.	Limpieza pirometalúrgica de escorias	66
3.1.	Aspectos operacionales	67
3.2.	Reducción de óxidos	68
3.3.	Sedimentación de gotas de mata.....	69
4.	Pérdidas de cobre en escorias solidificadas	72
4.1.	Precipitación de cobre durante la solidificación de la escoria.....	72
4.2.	Mineralogía de fases en escoria solidificadas.....	76
4.2.1.	Mineralogía de la mata atrapada.....	76
4.2.2.	Proporción de pérdidas de cobre en escorias industriales	79
	Conclusión	85
CAPITULO 2: PROPUESTA DE INVESTIGACIÓN.....		86
	Introducción.....	86
1.	Planteamiento del problema	88
2.	Objetivos	90
2.1.	General.....	90
2.2.	Específicos	90
3.	Plan general de trabajo	91
CAPÍTULO 3: REVISIÓN DE PROCESOS.....		92
	Introducción.....	92
1.	Generalidades de la fundición Paipote.....	92
1.1.	Descripción del diagrama de flujo	92
1.2.	Convertidor Teniente	96
1.2.1.	Control de niveles en el baño del CT.....	99
1.2.2.	Ley de metal blanco.....	99
1.2.3.	Temperatura de líquidos.....	100
1.2.4.	Adición del fundente y razón Fe/SiO ₂ en la escoria	100
1.3.	Horno Eléctrico	101
1.3.1.	Composición química de circulantes, mata y escoria	104
1.3.2.	Nivel de líquidos	105
1.3.3.	Temperatura del baño y en la zona de gases.....	105

1.4.	Consumo de energía eléctrica y fusión de circulantes	107
2.	Generalidades de la fundición Chagres	107
2.1.	Descripción del diagrama de flujo	108
2.2.	Horno Flash Outokumpu (HFF).....	112
2.2.1.	Ley de mata objetivo	114
2.2.2.	Control de niveles y sangrado de líquidos	114
2.2.3.	Control de las temperaturas.....	115
2.2.4.	Composición química de mata y escoria	115
2.3.	Horno de limpieza de escorias tipo Teniente (HLT).....	116
CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS INDUSTRIALES		120
Introducción.....		120
1.	Campañas de muestreo en circuito CT-HE de la fundición Paipote	120
1.1.	Muestreo de descargas fundidas.....	120
1.1.	Muestreo de concentrados, circulantes y mata fundida.....	123
2.	Campañas de muestreo en el circuito HFF-CPS-HLT de la fundición Chagres	124
2.1.	Muestreo de escoria al interior del “settler” del HFF	125
2.2.	Muestreo de escoria al interior del HLT#2.....	127
2.3.	Muestras de descargas fundidas de los hornos HFF, HLT, CPS	130
2.4.	Muestreo de materiales en circuito HFF-HLT	133
3.	Preparación de muestras	135
4.	Metodología de caracterización mineralo-química de escorias solidificadas	136
4.1.	Agrupación de fases minerales	137
4.2.	Cuantificación de pérdidas de cobre.....	138
5.	Técnicas analíticas.....	140
5.1.	Análisis químicos.....	140
5.2.	Difracción de rayos X (DRX)	141
5.3.	Microscopía óptica de luz reflejada (LOM).....	141
5.4.	Análisis de imágenes microscópicas (AI).....	142
5.5.	Microsonda Electrónica (EPMA)	146
5.5.1.	Identificación de inclusiones finas	146
5.5.2.	Microanálisis de fases oxidadas	147
CAPÍTULO 5: MODELACIÓN TERMODINÁMICA		151
Introducción.....		151

1. Modelación termodinámica de sistemas multicomponentes	151
1.1. Soluciones líquidas mata y escoria.....	152
1.2. Solubilidad de Cu y S en la escoria líquida.....	153
1.3. Soluciones sólidas	154
2. Herramienta computacional	154
3. Definición de los sistemas de estudio	156
3.1. Deficiencia de azufre en la mata del HE de Paipote	158
CAPÍTULO 6: RESULTADOS PARA LA FUNDICIÓN PAIPOTE.....	160
Introducción.....	160
1. Caracterización de materiales en el circuito CT-HE	160
2. Caracterización de escorias solidificadas	162
2.1. Composición química	162
2.2. Microestructura de solidificación y mineralogía de fases	164
2.3. Proporción relativa de grupos de fases minerales.....	171
2.4. Composición y proporción de las pérdidas de cobre	173
3. Modelación termodinámica de la escoria fundida en el CT.....	176
3.1. Temperatura líquidas de la escoria	176
3.1.1. Efecto de la razón Fe/SiO ₂	176
3.1.2. Efecto de óxidos menores	177
3.1.3. Efecto de la presión parcial de SO ₂ y composición de la mata	179
3.2. Niveles de “Magnetita” soluble y fracción de sólidos en la escoria CT	181
3.2.1. Efecto de la fracción de sólidos en la viscosidad efectiva	186
3.3. Contenidos de cobre y azufre solubles en la escoria líquida	187
4. Caracterización fisicoquímica de la escoria fundida en el HE.....	190
4.1. Efecto de la razón Fe/SiO ₂ en las temperaturas líquidas	190
4.2. Efecto de óxidos menores las temperaturas líquidas.....	191
4.3. Efecto de la composición de la mata en las temperaturas líquidas.....	193
4.4. Contenidos de “Magnetita soluble” en la escoria líquida	194
4.5. Contenidos de cobre y azufre solubles en la escoria líquida	197
5. Diagnóstico de pérdida de cobre en escorias de los hornos CT y HE	201
5.1. Tendencias en la data industrial.....	201
5.2. Composición de la mata atrapada	202
5.3. Contenidos de Cu y azufre solubles en la escoria líquida	203

CAPÍTULO 7: RESULTADOS PARA LA FUNDICIÓN CHAGRES	206
Introducción.....	206
1. Caracterización de materiales en el circuito H FF- CPS- HLT.....	206
1.1. Composición química y mineralogía de la alimentación y mata de los hornos.....	206
1.2. Composición química de escorias	208
1.2.1. Contenidos químicos de muestras de escorias	208
1.2.2. Variación de contenidos químicos en el “settler” del HFF.....	209
1.2.3. Variación de contenidos químicos en el baño del HLT.....	210
1.3. Mineralogía de fases	213
1.3.1. Escorias en olla CPS	218
1.3.2. Escoria HLT	219
1.4. Distribución de fases en escorias solidificadas	223
1.4.1. Proporción de grupos de fases en escorias HFF, CPS y HLT	223
1.4.2. Distribución de grupos de fases al interior del “settler”.....	224
1.4.3. Distribución de grupos de fases al interior del HLT	226
1.5. Composición química y proporción de pérdidas de cobre en escorias.....	227
2. Modelación termodinámica de la escoria del HFF	228
2.1. Temperaturas líquidas la escoria	228
2.1.1. Efecto de la razón Fe/SiO ₂	228
2.1.2. Efecto de óxidos menores	230
2.1.3. Efecto de la presión parcial de SO ₂ y composición de la mata	233
2.2. Contenidos de “Magnetita soluble” en el líquido	234
2.3. Contenidos de cobre y azufre solubles en el líquido	237
3. Modelación termodinámica de la escoria del HLT	239
3.1. Temperatura líquidas de la escoria	239
3.1.1. Efecto de la razón Fe/SiO ₂	239
3.1.2. Efecto de óxidos menores	240
3.1.3. Efecto de la composición de la mata	243
3.2. Solubilidad de Magnetita y formación de sólidos en la interface mata-escoria	244
3.3. Contenidos de Cobre y Azufre solubles en el líquido	246
4. Diagnostico de pérdidas de Cu en escorias y operación de los hornos HFF y HLT	248
4.1. Tendencias en la data industrial	248
4.2. Composición química de la mata atrapada	251
4.3. Contenidos de Cu y S solubles en la escoria del HFF	254

4.4. Contenidos de Cu y S solubles en la escoria del HLT	257
CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	260
REFERENCIAS.....	264
ANEXO A (TABLAS).....	277
ANEXO B (SOLIDIFICACIÓN EN EQUILIBRIO)	308
1 Modelación termodinámica de la solidificación de escorias	308
1.1 Metodología de cálculos de solidificación en equilibrio termodinámico	308
1.2 Distribución de fases en la escoria solidificada del CT	308
1.3 Distribución de fases en la escoria solidificada del HE.....	310
ANEXO C (FORMULAS ESTADÍSTICAS).....	311



PUBLICACIONES

1. N. Cardona, P. Coursol, P. Mackey and R. Parra. “The Physical Chemistry of Copper Smelting Slags and Copper losses at the Paipote Smelter, Part. I: Thermodynamic Modelling”. Can. Met. Quart. 2011 (aceptado para publicar en octubre).
2. N. Cardona, P. Coursol, J. C.Vargas and R. Parra. “The Physical Chemistry of Copper Smelting Slags and Copper losses at the Paipote Smelter. Part. II: Sampling and Mineralogical characterisation”. Can. Met. Quart. 2011 (aceptado para publicar en octubre).
3. N. Cardona, L. Hernandez, R. Parra, L. Bahamondes, R. Parada, J. Vargas and M. Artigas, “Evaluation of Copper Losses in The Slag Cleaning Circuits from two Chilean Smelters”. Paper presentado en “7th International Copper Conference”, Copper 2010, vol. 7, GDMB eds. Hamburg, Germany.
4. N.Cardona, E. Araneda, C. Mardones, R. Parra. “Method for Measurement and Characterization of Copper Losses in Slags”. Poster presentado en “.VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts”, MOLTEN 2009, Santiago de Chile, 18-21 enero, 2009.

AGRADECIMIENTOS

La autora agradece a las siguientes entidades y personas que con su aporte hicieron posible el desarrollo de esta investigación y su buen término.

La Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica CONICYT, por el financiamiento total de mis estudios doctorales durante el periodo (2007-2009).

Escuela de graduados de la Universidad de Concepción, por la beca de arancel concedida en el 2006 y 2010 para realizar mis estudios y el financiamiento de la pasantía a Canadá realizada en el año 2010.

Al personal del departamento de ingeniería Metalúrgica de la Universidad de Concepción, DIMET, la Dra Maria Cristina Ruiz, los profesores, secretarias y personal del laboratorio que apoyaron y contribuyeron en mis estudios doctorales. Un agradecimiento especial a Doña Teresa Pedreros, secretaria jefe por su buena disposición y colaboración.

Al personal del departamento de Ingeniería de Materiales de la Universidad de Oviedo, en especial al Dr. Luis Felipe Verdeja, por su apoyo logístico y financiamiento de los viajes y pasantías a España en el período de 2006-2008.

A las empresas Anglo American PLC y ENAMI por el financiamiento económico y apoyo logístico brindado para la realización del trabajo de campo de la tesis.

Al Dr. Roberto Parra Figueroa por su guía y soporte a lo largo de este proyecto. No solo me orientó en la realización de esta investigación, también me aportó en otros aspectos importantes que me ayudaron a crecer como investigador y como persona.

A los profesores In-Ho Jung del departamento de Ingeniería en minería y materiales y Lang Shi del laboratorio de EPMA, Universidad de Mc Gill, las profesoras Laura Hernández del Instituto GEA-UdeC y Marta López del DIMAT, UdeC, por su apoyo y colaboración en la realización de los análisis relacionadas con la caracterización mineralógica de escorias.

Al Dr. Philip Mickey, por su apoyo en la realización de los artículos y las interesantes discusiones en torno al tema de la fisicoquímica de escorias y la pirometalurgia del cobre.

A mí querido coautor y socio, Dr. Pascal Coursol por "encurajarme" en la realización de artículos científicos, enseñarme los principios de la modelación termodinámica y brindarme todo su apoyo emocional.

A todo el personal de la fundición Paipote que acompañó y apoyó mi trabajo durante los años 2008 - 2009. En especial el superintendente Juan Carlos Vargas, ingenieros César Mardones, Hugo Rojas, Martín Artigas y Giglio Matus, Carlos Ramírez, Juan Colman, Bernardo Santana, operadores de la sala máster, y sangrias del CT, del HE y personal del laboratorio de control de calidad.

A todo el personal de la fundición Chagres que acompañó y apoyó mi trabajo en el 2009, en especial el gerente Roberto Parada, ingenieros Luis Bahamondes, Margarita Roa, Fernando Ugalde, Juan José Opazo, Guillermo Rivera, los maestros de los HLE, convertidores CPS, operadores principales, de la sala de control del HFF y personal del laboratorio de control de calidad.

A todos mis amigos de Chagres y de la Universidad de Concepción, Juan Pablo Salvo, Marcela Uturriaga, Robinson Constanzo, Ricardo Roa, Álvaro Aracena, Dr. Cristian Goñi, por las interesantes discusiones científicas y sobre la vida. A la Dra María Ines Picaso un agradecimiento especial por su apoyo incondicional en la última etapa.

Por último y no menos importante un agradecimiento especial a toda mi familia, amigos y amigas que siempre me apoyaron y soportaron emocionalmente durante todo este tiempo.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

- Figura 1.1** Diagrama de fases FeO-Fe₂O₃-SiO₂ con isobaras de pO₂ (Muan 1955) y datos experimentales de Waseda et al, 1980 y T=1300°C (WASEDA y TOGURI, 1998)..... 31
- Figura 1. 2** Diagrama de potenciales pS₂-pO₂ para el sistema Fe-S-Cu-O-SiO₂ a 1300°C y saturación de SiO₂ (YAZAWA, 1974). El círculo indica la condición típica del horno HFF de Chagres que es parte del estudio experimental que se desarrolla en esta tesis. 34
- Figura 1.3** Diagrama de potenciales pS₂-pO₂ para el sistema Fe-S-Cu-O-SiO₂ a 1200°C y saturación de SiO₂ (YAZAWA, 1974). Se indica condición típica de operación del CT de Paipote, que es parte del estudio experimental que se desarrolla en esta tesis. 35
- Figura 1.4** Relación entre el pO₂ y ley de Cobre en matas, pSO₂ de 10.1, 50.7 y 101.3 kPa, 1300°C (ROGHANI et al, 2000)..... 37
- Figura 1.5** Relación entre el contenido de magnetita en la escoria y el pO₂, se indica data industrial para hornos de fusión Flash (HFF) y de reverbero(HR) y data experimental de Michal and Schumann , 1952 SRIDHAR et al., 1997)..... 39
- Figura 1.6** Efecto del %Fe en mata en la escoria liquida del RN (5%Al₂O₃, 4%ZnO, 2%CaO, 1%MgO, 1% PbO,pSO₂=0.2 atm), tomado de COURSOL et al, 2007..... 45
- Figura 1.7** Solubilidad del Cu en escoria saturada con SiO₂ en equilibrio con Cu-Au ó Cu , pO₂ controlados, 1200-1300°C: (DEGTEROV et al, 1997). 50
- Figura 1.8** Estudios de equilibrio mata-escoria saturada con SiO₂, con Fe ó Cu ó pSO₂ fijo, 1200-1300°C: (tomado de SRIDHAR et al, 1997). 51
- Figura 1.9** Relación entre el contenido de Cu disuelto como óxido en la escoria y la presión parcial de oxígeno, a actividad del metal fija y 1300°C (Yazawa, 1976, Nanjo y Waseda, 1980 en WASEDA and TOGURI, 1997). 53
- Figura 1.10** Efecto del contenido de SiO₂ en la escoria FeO-SiO₂ en la solubilidad de los componentes de la mata en la escoria y la composición de la mata (Yazawa, 1960 en YAZAWA, 1974) 56
- Figura 1.11** Contenido de azufre en escorias saturadas con sílice en equilibrio con mata y Fe o Cu metálico (DEGTEROV and PELTON, 1999)..... 57
- Figura 1.12** Formas de atrapamiento de mata en la escoria (MINTO and DAVENPORT, 1972). (A) film de la mata alrededor de una burbuja de gas, (B) gotas de mata y burbujas existen separadamente (C) gotas de mata adosadas a la burbuja. Líquido 1=Escoria y Líquido 2= mata. 59
- Figura 1.13** Coeficientes de Film y de flotación en los sistemas mata-escoria-gas a1200°C (en IP and TOGURI, 1992)..... 61
- Figura 1.14** Sangrado de escoria desde diferentes niveles del HFF (FURUTA et al, 2006).. 66

Figura 1.15 Cambio de la razón de sedimentación con el diámetro de partícula (XIA et al, 2004)	70
Figura 1.16 Sedimentación de cobre en HE, cálculos realizados con modelo de Hadamard-Rybczynski para sedimentación simple y modelo de coalescencia gravitacional de Warczok et al, 2007 (en CABALLERO et al, 2009).	71
Figura 1.17 Relación de la tasa de enfriamiento de la escoria y distribución relativa de tamaños de partículas de mata-cobre precipitadas (IMRIS , 1998).	75
Figura 1.18 Diagrama de fases del pseudobinario Cu ₂ S-FeS (según Schltingel and Schuller, 1952 en DAVENPORT, 2002).	77
Figura 1.19 Relaciones de fase en el sistema Cu-S (ROSEMBOOM, 1966).	78
Figura 1.20 Perdidas de cobre en escoria del horno de fusión Flash (FURUTA et al 2006).	80
CAPÍTULO 3: REVISIÓN DE PROCESOS	
Figura 3. 1 Diagrama de flujo de la fundición Paipote (NAVARRO et al, 2007).	93
Figura 3. 2 Esquema del Convertidor Teniente.	96
Figura 3. 3 Descarga de escoria del CT (izquierda) y alimentación al HE (derecha), Paipote, 2008.	98
Figura 3. 4 Esquema del Horno eléctrico de Paipote. (SANHUEZA, 2003).	102
Figura 3. 5 Distribución vertical de temperaturas en el centro del HE (modelación de Codelco Norte en CABALLERO et al, 2009).	106
Figura 3. 6 Diagrama de flujo de la fundición Chagres (Chagres, 2009).	109
Figura 3. 7 Esquema general de Horno Flash Outokumpu.	112
Figura 3. 8 Horno de limpieza de escorias, tipo Teniente (HLT).	117
Figura 3. 9 Carguío de escoria CPS en HLT (Chagres, 2009).	118
CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS INDUSTRIALES	
Figura 4.1 Muestreo de escorias en circuito CT-HE fundición Paipote (2008-2009).	121
Figura 4.2 Muestreo de escoria fundida del CT (Paipote, 2008).	122
Figura 4.3 Muestreo de escoria fundida del HE (Paipote, 2008).	122
Figura 4.4 Muestreadores empleados para la escoria fundida de los hornos CT y HE.	123
Figura 4.5 Muestreo de mata fundida en la canal de descarga del CT (Paipote, 2008)	124
Figura 4.6 Muestreo de escorias en circuito HFF-HLT fundición Chagres (2008-2009)	125
Figura 4.7 Vista en planta de horno HFF, indicando el sitio del sondaje (Chagres, 2009) ..	126
Figura 4.8 Sonda graduada para el “settler” del HFF (Chagres, 2009).	127
Figura 4.9 Vista frontal del HLT #2 indicando posición de sonda de muestreo y alturas de baño (Chagres, 2009).	129

Figura 4.10 Sondaje del baño del HLT #2(Chagres, 2009). a) Toma de muestra b) Sonda graduada.....	129
Figura 4.11 Muestreo de escoria HFF (Chagres, 2009).....	130
Figura 4.12 Muestreo de escoria CPS (Chagres, 2009).....	131
Figura 4.13 Toma de muestra en la descarga del HLT #1(Chagres, 2009).....	131
Figura 4.14 Muestreadores de escoria (Chagres, 2009). a) Cilindro ranurado, b) Cucharón semiesférico, c) varillas para muestreo en olla, d) Cortador de cuchara cilíndrica, e) Cortador de paleta plana.	133
Figura 4.15 Muestreo de carga seca alimento del HFF (foto cortesía de Chagres, 2009)....	134
Figura 4.16 Muestreo de escoria triturada en botaderos (Chagres, 2009).....	134
Figura 4.17 Aspecto de especímenes antes de pulido, muestras escoria CT a) tipo A y b) tipo B (Paipote, 2009).	135
Figura 4.18 Aspecto muestras recuperadas de la sonda del baño del HLT	136
Figura 4.19 Secuencia metodológica y técnicas empleadas en la caracterización mineralógica de escorias industriales.	137
Figura 4.20 Imagen ó Campo de vista y detalle del arreglo de los pixeles de acuerdo con las intensidades en escala de grises (ASM, 2000).....	144
Figura 4.21 Selección de límites de fases en histograma de intensidades de niveles de gris (Software Scentis de Struers®).....	145
Figura 4.22 Aspecto general de la superficie pulida de muestras de escoria. Aspecto general a) escoria HE (tipo B) b) Escoria HLT (tipo C); ventana de 100µmx100µm para microanálisis del “líquido solidificado”.....	148
Figura 4.23 Aspecto general de la superficie pulida de muestras de escoria. Aspecto general a) escoria HE (tipo B) b) Escoria HLT (tipo C); ventana de 100µmx100µm para microanálisis del “líquido solidificado” en a) escoria HE, b) escoria HLT.....	149
CAPÍTULO 5: MODELACIÓN TERMODINÁMICA	
Figura 5. 1 Niveles de azufre requeridos para mata teórica (FeS-Cu ₂ S) y niveles en mata del HE (Paipote, data mensual de 2008 y de 2009).....	158
CAPÍTULO 6: RESULTADOS PARA LA FUNDICIÓN PAIPOTE	
Figura 6. 1 Micrografía (2Mpx) de superficie pulida en muestra de circulante tomada en correa alimentadora del HE, 1) Mata, 2) Cobre blíster, 3) Fayalita, 4) Matriz de silicatos, 5) Fe-espinel.....	162
Figura 6.2 Micrografías (5Mpx, 100X) mostrando aspecto general de superficies pulidas de escorias obtenidas con dos rangos de velocidades de enfriamiento industriales. a). Escoria CT grupo A, b) Escoria CT tipo B, c) Escoria HE, tipo A, d) Escoria HE tipo B. Fases minerales: 1: Fayalita, 2) Matriz vítrea intersticial, 3) “Magnetita I”, 4) “Magnetita II”, 5) Mate precipitado 6) Aleación de cobre.	167

Figura 6.3 Imágenes BSE de partículas de mata formadas durante enfriamiento y solidificación de escoria líquida (tipo A). a). Sulfuros en matriz, b) Partícula de mata con aleación de Cu-As-Sb, c) Sulfuros en matriz intersticial y cristal Cr-Espinel, d) Partículas de mata precipitada. Fases minerales: 1) Fayalita, 2) Matriz intersticial, 3) Mata precipitada (Cu-S), 4) Sulfuro de Cobre(Cu₂S), 5) Aleación de Cu con Fe, As, Sb, 6) mata precipitada de baja ley, 7) Sulfuro de cobre (FeS-Cu_{1.87}S), 8) Pirrotita(FeS). 171

Figura 6.4 Efecto de la razón Fe/SiO₂ las temperaturas líquidas del CT (p(SO₂)=0.25 atm., [Fe]_{Mata}=4.5%, [Cu]_{Mata}=75.0%, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote para los años 2008 y 2009. 176

Figura 6.5 Efecto de óxidos menores en la temperatura líquidas del CT (p(SO₂)=0.25 atm., [Fe]_{Mata}=4.5%, [Cu]_{Mata}=75.0%), a) Efecto del Al₂O₃ ([ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%), b) Efecto del CaO ([Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%), c) Efecto del MgO ([Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [CaO]_{Esc.}=0.8%), d) Efecto del ZnO ([Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). 178

Figura 6.6 Efecto del pSO₂ en la escoria líquida del CT (Fe/SiO₂=1.7, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). La línea indica el pSO₂ típico de Paipote, 2008-2009. 179

Figura 6.7 Efecto de la composición de la mata en la temperatura líquidas del CT(pSO₂=0.25 atm [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). La línea indica ley promedio de la mata del CT de Paipote, 2008-2009. 180

Figura 6.9 Efecto de la composición de la mata en la fracción de sólidos. (T=1220°C, pSO₂=0.25 atm, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). La estrella indica la condición promedio operacional del CT Paipote en 2008 y 2009. 184

Figura 6.10 Efecto del %Fe en la mata en el contenido de Magnetita total medido en balanza Satmagan®. Data promedio diaria ponderada por cantidad de ollas (Paipote, 2008) 185

Figura 6.11 Viscosidad efectiva de la escoria CT con base en la fórmula de Einstein Roscoe, para las temperaturas líquidas y fracción de sólidos en equilibrio a 1180-1250 calculados con Fact-SageTM (pSO₂=0.25 atm, [Fe]_{Mata}=4.5%, [Cu]_{Mata}=75.0%, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote (2008 y 2009). 187

Figura 6.12 Efecto de razón Fe/SiO₂ en la solubilidad del a) Cobre y b) Azufre, en la escoria líquida del CT (pSO₂=0.25 atm, [Fe]_{Mata}=4.5%, [Cu]_{Mata}=75.0%, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). 188

Figura 6.13 Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del CT a 1250°C, valores calculados (T=1250°C, Fe/SiO₂=1.7, pSO₂=0.25 atm, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). Se indica ley de mata típica del CT(2008-2009). 189

Figura 6.14 Efecto de la razón Fe/SiO₂ en la escoria líquida del HE, valores calculados ([Fe]_{Mata}=6.5%, [Cu]_{Mata}=72.0%, [S]_{Mata}=21.5%, [Al₂O₃]_{Ex}=4.0%, [ZnO]_{Ex}=2.0%, [MgO]_{Ex}=0.9%, [CaO]_{Ex}=0.9%). La estrella indica la condición promedio operacional del HE de Paipote para los años 2008 y 2009. 191

- Figura 6. 15** Efecto de óxidos menores en la escoria líquida del HE ($[Fe]_{Mata}=6.5\%$, $[Cu]_{Mata}=72.0\%$, $[S]_{Mata}=21.5\%$). (a) Efecto de $[Al_2O_3]_{Esc.}$ ($[ZnO]_{Esc.}=2.0\%$, $[MgO]_{Esc.}=0.9\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.9\%$). (b) Efecto de CaO ($[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0$, $[MgO]_{Esc.}=0.9\%$, $[ZnO]_{Esc.}=2.0\%$) (c) Efecto de MgO ($[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0$, $[ZnO]_{Esc.}=2.0\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.8\%$). (d) Efecto de ZnO % ($[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0$, $[MgO]_{Esc.}=0.9\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.9\%$). L+Tr: Líquido saturado con Tridimita, L+Sp: Líquido saturado con Espinel. 192
- Figura 6. 16** Efecto de la composición de la mata en la escoria líquida del HE, ($DS_{Mata}=0.25\%S$, $[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0\%$, $[ZnO]_{slag}=2.0\%$, $[MgO]_{slag}=0.9\%$, $[CaO]_{slag}=0.9\%$). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote para los años 2008 y 2009. 194
- Figura 6. 17** Niveles de “ Fe_3O_4 soluble” en la escoria líquida del HE. ($T=1220^\circ C$, $DS_{Mata}=0.25\%S$, $[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0\%$, $[ZnO]_{Esc.}=2.0\%$, $[MgO]_{Esc.}=0.9\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.9\%$). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote para los años 2008 y 2009. 196
- Figura 6. 18** Relación entre contenidos de Fe en la mata y contenido de Magnetita total medido en balanza Satmagan®. Data promedio diaria ponderada por cantidad de ollas (Paipote, 2008-marzo 2009). 197
- Figura 6. 19** Niveles de Cobre solubles en la escoria líquida del HE. ($DS_{Mata}=0.25\%S$, $[Fe]_{Mata}=6.5\%$, $[Cu]_{Mata}=72.0\%$, $[S]_{Mata}=21.5\%$), $[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0\%$, $[ZnO]_{Esc.}=2.0\%$, $[MgO]_{Esc.}=0.9\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.9\%$). 198
- Figura 6. 20** Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HE ($T=1220^\circ C$, $DS_{Mata}=0.25\%S$, $[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0\%$, $[ZnO]_{Esc.}=2.0\%$, $[MgO]_{Esc.}=0.9\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.9\%$). Se indica condición típica de operación (2008-2009). 199
- Figura 6. 21** Niveles de S solubles en la escoria líquida del HE a $1220^\circ C$. $[Al_2O_3]_{slag}=4.0\%$, $[ZnO]_{slag}=2.0\%$, $[MgO]_{slag}=0.9\%$, $[CaO]_{slag}=0.9\%$). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote (2008 -2009). 200
- Figura 6. 22** Efecto del contenido de Fe en la mata en a) Contenido de S total en la escoria HE, b) Contenido de S total en la escoria final. Data promedio diaria ponderada por ollas para 2008-marzo de 2009 de análisis químicos de Cu, Fe (FRX) y S (combustión LECO). 202
- Figura 6. 23** Contenidos de Cu y S solubles en la escoria líquida del CT. Los símbolos “o” para Cu soluble y “*” para S soluble representan las medidas industriales (en muestras TCS-15 y TCS-16). Las curvas contienen los valores calculados ($Fe/SiO_2=1.6$, $pSO_2=0.25$ atm, $[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0\%$, $[ZnO]_{Esc.}=2.1\%$, $[MgO]_{Esc.}=0.8\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.8\%$). 204
- Figura 6. 24** Contenidos de Cu y S solubles en la escoria líquida del HE. Los símbolos “o” para Cu soluble y “*” para S soluble representan las medidas industriales (muestras EFS-13, 14 y18). La curva contiene los valores calculados ($T=1220^\circ C$, $Fe/SiO_2=1.6$, $DS_{mata}=0.25\%S$, $[Al_2O_3]_{slag}=4.0\%$, $[ZnO]_{slag}=2.0\%$, $[MgO]_{slag}=0.9\%$, $[CaO]_{slag}=0.9\%$), 205

CAPÍTULO 7: RESULTADOS PARA LA FUNDICIÓN CHAGRES

- Figura 7.1** Micrografía (2Mpx) de superficie pulida de escoria de botadero HLT, 1) Mata, 2) Magnetita, 3) Fayalita, 4) Matriz de silicatos. 208
- Figura 7.2** Distribución de contenidos de a) Cobre total, b) Azufre total, c) razón Fe/SiO₂ y d) Fe₃O₄ en el baño del “settler” del HFF (Chagres, 2009)..... 210
- Figura 7.3** Distribución de contenidos químicos en el baño del HLT#2, 1er sondaje. a) Cobre total, b) Magnetita. Ciclo de limpieza de escoria con sedimentación (Chagres, 2009)..... 211
- Figura 7.4** Distribución de contenidos químicos en el baño del HLT#2 en alturas superiores, 2º sondaje. Ciclo completo de limpieza de escorias CPS y HFF (Chagres, 2009)..... 213
- Figura 7.5** Distribución de contenidos químicos en el baño del HLT#2 en alturas inferiores, 2º sondaje. Ciclo completo de limpieza de escorias CPS y HFF (Chagres, 2009)..... 213
- Figura 7.6** Micrografías LOM de superficies pulidas de escoria HFF, diferente enfriamiento. a) Escoria de tipo B (enfriamiento moderado a brusco) b) Escoria de tipo C (enfriamiento brusco). 1) Bornita, 2) Cobre metálico, 3) Magnetita II. 217
- Figura 7.7** Micrografía LOM de escoria proveniente del “settler” (78-84 cm), 1er sondaje 217
- Figura 7.8** Imágenes BSE de superficies pulidas de escoria HFF (h=66- 72cm), 3er sondaje (enfriamiento moderado a brusco). a) Partícula de mata de composición tipo Bornita ((Cu, Fe)₉S₅), b) Partícula de mata de composición tipo Digenita ((Cu,Fe)₈S) con cobre metálico. 218
- Figura 7.9** Imágenes BSE superficies pulidas de escoria CPS alimentada al HLT#2, a) Escoria de primera boga soplado a Fe, b) Escoria de 2ª boga soplado a Fe. 1) Sulfuro de cobre tipo Calcocita, 2) Cobre blíster, 3) “Magnetita I”, 4) Magnetita II, 5) Fayalita. 219
- Figura 7.10** Micrografías LOM de escoria final HLT, diferente enfriamiento. a) Muestra de tipo B (enfriamiento moderado a brusco) b) Muestra de tipo C (enfriamiento brusco). 1) “Magnetita I”, 2) Magnetita II. 220
- Figura 7.11** Imágenes BSE de superficies pulidas de escoria final 2ª olla, muestra tipo C (SCS-7). a) Aspecto general con mata y Fe-espínel precipitados, b) Partícula de mata atrapada. 1) Sulfuro de Cu tipo Calcocita, 2) “Magnetita I”, 3) Sulfuros de Cu precipitados, 4) Magnetita II..... 220
- Figura 7.12** Imágenes BSE de superficies pulidas de escoria HLT en un tiempo intermedio de la sedimentación (h=104cm), 1er sondaje. a) Aspecto general de la escoria b) Aspecto general de la escoria, b) detalle mostrando dendritas de Magnetita tipo II. 1) Mata precipitada, 2) “Magnetita I”, 3) Magnetita II, 3) Fayalita, 4) Matriz vítrea intersticial. 221
- Figura 7.13** Imágenes BSE de superficies pulidas de escoria HLT al término de la sedimentación, 1er sondaje. a) Aspecto general de la escoria cerca de la superficie del baño (h=104 cm), b) Aspecto general de la escoria cerca de la interface escoria–mata (h=43cm). 1) Mata atrapada 2) “Magnetita I”, 3) Magnetita II, 4) Cr- espínel. 222
- Figura 7.14** Imagen BSE de de superficies pulidas de escoria HLT al término de la sedimentación, 2º sondaje (h=85 cm). a) Aspecto general del líquido solidificado, b) gota de

mata atrapada. 1) Sulfuros de Cu tipo Calcocita, 2) Sulfuros precipitados, 3) Magnetita I, 4) Magnetita II, 5) Fayalita, 6) Matriz intersticial.	223
Figura 7.15 Distribución de fases en muestras de escorias obtenidas en primer y segundo sondeos ((S1), (S3)) realizados en el “settler” (2009).	225
Figura 7.16 Distribución de fases en muestras al final de la sedimentación de dos de limpieza, uno sin reducción y 60 min de sedimentación (C1) y otro con reducción y 45 min de sedimentación (C2)) (2009).	226
Figura 7.17 Efecto de la razón Fe/SiO ₂ en la escoria líquida del HFF. (pSO ₂ = 0.43 atm, [Al ₂ O ₃] _{esc} =7.3%, [MgO] _{esc} =1%, [CaO] _{esc} =1.8%, [Na ₂ O] _{esc} =0.8%, [K ₂ O] _{esc} =0.7%). Se indica la ventana de operación y la condición operacional promedio del HFF en el año 2009	229
Figura 7.18 Efecto de óxidos menores en la escoria líquida del HFF en condición de “sobre oxidación”. ([Fe]Mata=3 %, [Cu] Mata =76 % en peso). (a) Efecto de Al ₂ O. ([MgO] esc. =1.0 %, [CaO] esc. =1.8 % [Na ₂ O] _{esc} =0.8 %, [K ₂ O] _{esc} = 0.7%. (b) Efecto de CaO ([Al ₂ O ₃] _{esc} . =7.3, [MgO] _{esc} . =1.0 %, [Na ₂ O] _{esc} =0.8%, [K ₂ O] _{esc} =0.7 %) (c) Efecto de MgO ([Al ₂ O ₃] Esc. =7.3, [CaO] esc. =1.8%, [Na ₂ O] _{esc} = 0.8%, [K ₂ O] _{esc} =0.7 %), (d) Efecto de óxidos Na ₂ O+K ₂ O ([Al ₂ O ₃] Esc. =7.3, [MgO] Esc. =1%, [CaO] Esc. =1.8%). L+Tr: Líquido saturado con Tridimita.	231
Figura 7.19 Efecto de óxidos menores en la escoria líquida del HFF en condición “equilibrio” (pSO ₂ =0.43 atm, [Fe]Mata=15 %, [Cu] Mata =61 %). (a) Efecto de Al ₂ O. ([MgO] esc. =1.0 %, [CaO] esc. =1.8 % [Na ₂ O] _{esc} =0.8 %, [K ₂ O] _{esc} = 0.7%. (b) Efecto de CaO ([Al ₂ O ₃] _{esc} . =7.3, [MgO] _{esc} . =1.0 %, [Na ₂ O] _{esc} =0.8%, [K ₂ O] _{esc} =0.7 %) (c) Efecto de MgO ([Al ₂ O ₃] Esc. =7.3, [CaO] esc. =1.8%, [Na ₂ O] _{esc} = 0.8%, [K ₂ O] _{esc} =0.7 %), (d) Efecto de óxidos Na ₂ O+K ₂ O ([Al ₂ O ₃] Esc. =7.3, [MgO] Esc. =1%, [CaO] Esc. =1.8%). L+Tr: Líquido saturado con Tridimita.	232
Figura 7.20 Efecto del pSO ₂ y contenido de Fe en mata en la escoria líquida del HFF. ([Al ₂ O ₃] _{esc} =7.3%, [MgO] _{esc} =1%, [CaO] _{esc} =1.8%, [Na ₂ O] _{esc} =0.8, [K ₂ O] _{esc} =0.7). Se indican % enriquecimiento de O ₂ en el soplado de HFF Chagres (2009) y en aire.	233
Figura 7.21 Efecto de la composición de la mata en el contenido de “Fe ₃ O ₄ soluble” en escoria líquida del HFF a 1300°C. (pSO ₂ = 0.43 atm, [Al ₂ O ₃] _{esc} =7.3%, [MgO] _{esc} =1%, [CaO] _{esc} =1.8%, [Na ₂ O] _{esc} =0.8%, [K ₂ O] _{esc} =0.7%). Se indica condiciones de operación “sobre oxidación” y de “equilibrio”	235
Figura 7.22 Efecto de la razón Fe/SiO ₂ en el contenido de “Fe ₃ O ₄ soluble” en la escoria líquida del HFF en condición de “sobreoxidación”. (pSO ₂ = 0.43 atm, [Fe]Mata=3 %, [Cu] Mata =76 %, [Al ₂ O ₃] _{esc} =7.3%, [MgO] _{esc} =1%, [CaO] _{esc} =1.8%, [Na ₂ O] _{esc} =0.8%, [K ₂ O] _{esc} =0.7%). Se indica el contenido para la razón promedio a 1300°C (2009).	236
Figura 7.23 Efecto de la temperatura y razón Fe/SiO ₂ en solubilidad de Cu y S en escoria líquida del HFF bajo “sobre oxidación”. (pSO ₂ =0.43 atm, [Fe]Mata=3 %, [Cu] Mata =76 % en peso, [Al ₂ O ₃] _{esc} =7.3%, [MgO] _{esc} =1%, [CaO] _{esc} =1.8%, [Na ₂ O] _{esc} =0.8, [K ₂ O] _{esc} =0.7).	237

- Figura 7.24** Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HFF a 1300°C ($p_{SO_2}=0.43$ atm, $Fe/SiO_2=1.4$, $[Al_2O_3]_{esc}=7.3\%$, $[MgO]_{esc}=1\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=0.8$, $[K_2O]_{esc}=0.7$). Se indica condición “sobre oxidación” y de “equilibrio”..... 238
- Figura 7.25** Efecto de la razón Fe/SiO_2 en la escoria líquida del HLT. ($[Cu] = 72.3 \%$, $[Fe]_{mata} = 6\%$, $[Al_2O_3]_{esc}=6.5\%$, $[MgO]_{esc}=0.8\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1\%$, $[K_2O]_{esc}=0.8\%$ en peso). Se indica una ventana aproximada de operación y condición operacional promedio del HLT en el año 2009. 240
- Figura 7.26** Efecto óxidos menores en la escoria líquida del HLT. ($p_{SO_2}=0.03$ atm, $[Cu] = 72.3 \%$, $[Fe]_{mata} = 6\%$), (a) Efecto de Al_2O_3 . ($[MgO]_{esc} = 0.8 \%$, $[CaO]_{esc} = 1.8 \%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1 \%$, $[K_2O]_{esc}= 0.8\%$). (b) Efecto de CaO ($[Al_2O_3]_{esc} = 6.5$, $[MgO]_{esc} = 0.8 \%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1\%$, $[K_2O]_{esc}=0.8 \%$) (c) Efecto de MgO ($[Al_2O_3]_{esc} = 6.5$, $[CaO]_{esc} = 1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}= 1.1 \%$, $[K_2O]_{esc}=0.8 \%$ en peso), (d) Efecto de óxidos Na_2O+K_2O ($[Al_2O_3]_{esc} = 6.5$, $[MgO]_{esc} = 0.8 \%$, $[CaO]_{esc} = 1.8\%$). L+Tr: Líquido saturado con Tridimita, L +Ol: Líquido saturado en olivino, L.+ Ortop: Líquido saturado con ortopiroxeno. 242
- Figura 7.27** Efecto de la composición de la mata en la escoria líquida del HLT. ($Fe/SiO_2=1.5$, $[Al_2O_3]_{esc}=6.5\%$, $[MgO]_{esc}=0.8\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1\%$, $[K_2O]_{esc}=0.8\%$). Se indica condición operacional promedio del HLT en el año 2009. 243
- Figura 7.28** Niveles de “ Fe_3O_4 soluble” en la escoria líquida del HLT a 1240°C. ($p_{SO_2}=0.03$ atm, $[Cu] = 72.3 \%$, $[Fe]_{mata} = 6\%$, $[Al_2O_3]_{esc}=6.5\%$, $Fe/SiO_2=1.5$, $[Al_2O_3]_{esc}=6.6\%$, $[MgO]_{esc}=0.8\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1\%$, $[K_2O]_{esc}=0.8\%$). La estrella indica la condición promedio operacional del HLT de Chagres para el 2009. 244
- Figura 7.29** Efecto de la razón Fe/SiO_2 en a) Niveles de “Magnetita” soluble a 1200°C-1260°C y b) y fracción de sólidos en el baño del HLT a 1200-1240°C ($p_{SO_2}=0.03$ atm, $[Cu]_{mata} = 72.3 \%$, $[Fe]_{mata} = 6\%$, $[Al_2O_3]_{esc}=6.5\%$, $[MgO]_{esc}=0.8\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1\%$, $[K_2O]_{esc}=0.8\%$). 245
- Figura 7.30** Niveles de Cu y S solubles en la escoria líquida del HLT($p_{SO_2}=0.03$ atm, $[Cu]_{mata} = 72.3 \%$, $[Fe]_{mata} = 6\%$, $[Al_2O_3]_{esc}=6.5\%$, $[MgO]_{esc}=0.8\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1\%$, $[K_2O]_{esc}=0.8\%$ 246
- Figura 7.31** Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HLT 1240°C ($Fe/SiO_2=1.5$, $[Al_2O_3]_{esc}=6.5\%$, $[MgO]_{esc}=0.8\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1\%$, $[K_2O]_{esc}=0.8\%$). 247
- Figura 7.32** Efecto de la ley de mata en el contenido de S total en la escoria final del HLT. Data promedio diaria (Chagres, 2009)..... 249
- Figura 7.33** Contenidos de Fe_3O_4 medidos con Satmagan® en escoria HFF, data promedio diaria para rango de temperaturas 1260-1330 °C, Leyes de mata 60-68%Cu (Chagres, 2009) 250
- Figura 7.34** Contenidos de “ Fe_3O_4 soluble” en escoria HFF($p_{SO_2}= 0.43$ atm, $[Fe]_{Mata}=3 \%$, $[Cu]_{Mata} = 76 \%$, $[Al_2O_3]_{esc}=7.3\%$, $[MgO]_{esc}=1\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=0.8\%$, $[K_2O]_{esc}=0.7\%$). Se indican medidas de Magnetita (Satmagan®) en muestras industriales. 251

Figura 7.35 Ley de gotas de mata atrapada en relación a la mata del horno, medidas en muestras de 1er y 3er sondeos en “settler” HFF (Chagres, 2009)	252
Figura 7.36 Ley de gotas de mata atrapada en relación a la mata del horno, medidas en muestras obtenidas en escoriados del HFF (Chagres, 2009)	252
Figura 7.37 Ley de gotas de mata atrapada en relación a la mata del horno, medidas en muestras de escoria final del HLT. Chagres (2009)	254
Figura 7.38 Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HFF ($p_{SO_2}=0.43$ atm, $Fe/SiO_2=1.4$, $[Al_2O_3]_{esc}=7.3\%$, $[MgO]_{esc}=1\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=0.8$, $[K_2O]_{esc}=0.7$), Se indican medidas de solubilidad en muestras industriales obtenidas en escoriados típicos (FS-1, FS4, EFS-5, FS-6), “□” para Cu y “*” para el S. Los círculos agrupan las medidas para 1er sondeo (S-1) y 3er sondeo(S-3) en el “settler”.....	255
Figura 7.39. Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HFF ($p_{SO_2}=0.43$ atm, $Fe/SiO_2=1.4$, $[Al_2O_3]_{esc}=7.3\%$, $[MgO]_{esc}=1\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=0.8$, $[K_2O]_{esc}=0.7$).	256
Figura 7.40 Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HLT 1240°C, muestras SCS-4-7, la curva contiene los niveles calculados ($Fe/SiO_2=1.5$, % en peso $[Al_2O_3]_{esc}=6.5\%$, $[MgO]_{esc}=0.8\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1\%$ en peso, $[K_2O]_{esc}=0.8\%$ en peso). .	258
Figura 7.41 Leyes de mata en HFF y HLT (Chagres, 2009)	259

ANEXO B (SOLIDIFICACIÓN EN EQUILIBRIO)

Figura B 1 Distribución de fases durante la solidificación de la fracción líquida de escoria del CT en equilibrio termodinámico. (Líquido inicial en equilibrio con $T=1210^\circ C$, ($p_{SO_2}=0.25$ atm, $[Fe]_{mate}=4\%$, $[Al_2O_3]_{Esc.}=3.4\%$ en peso, $[CaO]_{Esc.}=1.6\%$, $[MgO]_{Esc.}=1\%$, $[ZnO]_{Esc.}=2.3\%$, $Fe/SiO_2=1.6$). El contenido inicial de magnetita sólida (tipo I) es de 6.6 %. Fases: Clp: Clinopiroxeno ($[Fe, Mg, Ca] SiO_3$).....	309
Figura B 2 Distribución de fases durante la solidificación de la escoria líquida del HE en equilibrio termodinámico. (Líquido inicial en equilibrio con $T= 1220^\circ C$, $[Cu]_{Mata}=72.7\%$, $[Fe]_{matte}=6\%$, $[S]_{matte}=21.3\%$, $[Al_2O_3]_{slag}=3\%$, $[CaO]_{slag}=0.8$, $[MgO]_{slag}=0.8$, $[ZnO]_{slag}=2.3$, $Fe/SiO_2=1.6$). An: Anortita ($CaAl_2Si_2O_8$).	310

LISTA DE TABLAS

RESUMEN

Tabla 1. Proporción de pérdidas de Cobre en escorias de las fundiciones Paipote (2008-2009) y Chagres (2009).....	29
--	----

CAPÍTULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Tabla 1. 1 Valores de la constante de proporcionalidad “A” en ecuación [21], (PALACIOS and GASKELL, 1993, KIM and SOHN, 1998).....	55
Tabla 1. 2 Mineralogía de fases en escorias de fusión y limpieza piro metalúrgica.....	82
Tabla 1.3 Proporción de pérdidas de cobre en escorias de fusión y limpieza pirometalúrgica(estudios 2000-2008).....	84

CAPÍTULO 3: REVISIÓN DE PROCESOS

Tabla 3. 1 Composición de los concentrados secos (Comp. mensuales CNU-PICS, Paipote 2008-2009).....	94
Tabla 3. 2 Parámetros de operación del CT (Paipote 2008).....	97
Tabla 3. 3 Composición de Escoria y metal del CT (comp. mensuales, Paipote 2008-2009)	99
Tabla 3. 4 Parámetros de operación del HE (Paipote, 2008).....	103
Tabla 3. 5 Composición química del circulante HE (compositos mensuales, Paipote 2009)	103
Tabla 3. 6 Composición química de Escoria y mata del HE (Comp. mensuales, 2008-2009).....	104
Tabla 3. 7 Composición química concentrados de El Soldado y Los Bronces (Chagres, 2009).....	108
Tabla 3. 8 Composición química de fundentes (Chagres 2009).....	110
Tabla 3. 9 Composición química de Carga seca (Chagres 2009).....	110
Tabla 3. 10 Parámetros de operación del HFF (Chagres 2009).....	114
Tabla 3. 11 Composición química eje y escoria n horno HFF (Chagres 2009).....	116
Tabla 3. 12 Parámetros de operación de los hornos HLT (Chagres 2009).....	117
Tabla 3. 13 Composición química de Escoria y metal del HLT (Chagres 2009).....	119

CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS INDUSTRIALES

Tabla 4. 1 Condiciones de operación del HFF (Chagres, 2009, 2010).....	126
Tabla 4.2 Condiciones de muestreo para sondajes en el baño del HLT#2 (Chagres, 2009)	128

CAPÍTULO 5: MODELACIÓN TERMODINÁMICA

Tabla 5.1 Composición típica normalizada de escorias para cálculos termodinámicos

CAPÍTULO 6: RESULTADOS PARA LA FUNDICIÓN PAIPOTE

Tabla 6.1 Mineralogía de materiales en circuito CT-HE de Paipote (*JPDS, USA)..... 160

Tabla 6.3 Contenidos químicos en muestras escoria HE (Campañas 2008-2009) 163

Tabla 6.4 Mineralogía de fases y grupos de fases identificados en muestras de escorias CT y HE 165

Tabla 6.5 Microanálisis fases Fayalita y Fe-Espinel en muestras CT y HE (tipo A) 169

Tabla 6.6 Proporciones de grupos de fases en escorias CT y HE, tipo A y B 172

Tabla 6.7 Microanálisis fases solidificadas en escorias TC, HE 174

CAPÍTULO 7: RESULTADOS PARA LA FUNDICIÓN CHAGRES

Tabla 7.1 Mineralogía de materiales en circuito HFF-HLT-CPS de Chagres (muestreo 2009) 207

Tabla 7.2 Mineralogía de grupos de fases en escorias solidificadas de hornos HFF, CPS, HLT 214

Tabla 7.3 Mineralogía de grupos de fases formando mata y/o cobre atrapados en muestras de escorias HFF, HLT 215

Tabla 7.3 Microanálisis fases Fe-espinel en escorias HFF, CPS, HLT 216

Tabla 7.5 Proporciones de grupos de fases en escorias descargadas por hornos HFF, CPS, HLT 224

Tabla 7.6 Proporción de pérdidas de Cu en escorias descargadas por hornos HFF, HLT 227

ANEXO A (TABLAS)

Tabla A.1 Identificación de muestras de escoria tipo A, horno CT..... 277

Tabla A.2 Identificación de muestras de escoria tipo A, horno HE. 278

Tabla A.3 Identificación de muestras de escoria tipo B de hornos CT, HE. 279

Tabla A.4 Identificación de muestras de materiales en circuito CT-HE, Paipote 280

Tabla A.5 Identificación de muestras obtenidas de sondajes en el “settler” del HFF (Chagres, 2009-2010)..... 281

Tabla A.6 Identificación de muestras obtenidas en los sondajes del baño de horno HLT (Chagres, 22/07/2009 y 29-30/08/2009)..... 281

Tabla A.7 Identificación de muestras de escorias HFF, CPS, HLT (B: muestreo estándar: Granallado, B-1 en olla)..... 282

Tabla A.8 Identificación de muestras de materiales en circuito HFF-HLT (Chagres, 2009)	283
Tabla A.9 Límites de intensidad en la escala de grises para fases en escorias solidificadas de procesos de fusión.....	284
Tabla A.10 Límites de intensidad en la escala de grises para fases en escorias solidificadas de procesos de limpieza.....	285
Tabla A.11 Soluciones FactSage™ empleadas para cálculos de equilibrios termodinámico en sistemas TC, HE (Paipote).....	286
Tabla A.12 Soluciones FactSage™ para cálculos de equilibrios termodinámicos en sistemas HFF, HLT (Chagres).	287
Tabla A.13 Análisis químicos y contenidos de Magnetita (SAT) en materiales del circuito CT-HE (Paipote, 2008-2009).....	288
Tabla A.14 Análisis químicos y contenido de Magnetita en muestras de escoria con enfriamiento tipo A, horno CT (Paipote, 2008-2009).	289
Tabla A.15 Análisis químicos y contenido de Magnetita en muestras de escoria con enfriamiento tipo A, horno HE (Paipote, 2008-2009).	290
Tabla A.16 Análisis químicos y contenido de Magnetita en muestras escorias con enfriamiento tipo B (Paipote, 2009)*	291
Tabla A.17 Proporciones de fase normalizadas en escorias del horno CT (Paipote, 2008, 2009).....	292
Tabla A.18 Proporciones de fase normalizadas en escorias del horno HE (Paipote, 2008-2009).....	293
Tabla A.19 Microanálisis (EPMA-WDS) del líquido solidificado en muestras de escoria CT y HE del tipo B (Paipote, 2009).....	294
Tabla A.20 Microanálisis (EPMA-WDS) de partículas de mata atrapada en muestras de escoria del tipo B (Paipote, 2009).....	295
Tabla A.21 Análisis químicos de materiales del circuito HFF-HLT (Chagres, 2009)*.	296
Tabla A.22 Análisis químicos de muestras de escoria, sondajes en “settler” del HFF (Chagres, 2009)*.....	297
Tabla A.23 Análisis químicos de muestras de escoria HLT, ciclo de sedimentación (Chagres, 2009)*.	298
Tabla A.24 Análisis químicos de muestras de escoria del sondaje de un ciclo de limpieza completo (Chagres, 2009)*.....	299
Tabla A.25 Análisis químicos de muestras de escoria HFF, CPS, HLT (Chagres, 2009), realizados en laboratorio del DIMET	300
Tabla A.26 Proporción relativa en peso de fases minerales en muestras de escorias HFF tomadas en el “settler” del HFF	301
Tabla A.27 Proporción relativa en peso de fases minerales en muestras escorias HLT tomadas al interior del HLT.....	302

Tabla A.28 Proporción de fases minerales en escorias del circuito HFF, CPS, HLT, diferentes enfriamientos.	303
Tabla A.29 Microanálisis (EPMA-WDS) del líquido solidificado en muestras de escoria de HFF (Paipote, 2009).	304
Tabla A.30 Microanálisis (EPMA-WDS) de partículas de mata atrapada en muestras de escoria de HFF (Chagres 2009)	305
Tabla A.31 Microanálisis (EPMA-WDS) del líquido solidificado en muestras de escoria de HLT (Chagres, 2009).	306
Tabla A.32 Microanálisis (EPMA-WDS) de partículas de mata atrapada en muestras de escoria de HLT (Chagres, 2009).	307



NOMENCLATURA Y ABREVIACIONES

ENAMI: Empresa Nacional de Minería

FHVL: Fundación Hernán Videla Lira

CT: Convertidor Teniente

HE: Horno eléctrico de limpieza de escorias

HFF: Horno de fusión Flash

HLT: Horno de limpieza tipo Teniente

CPS: Convertidor Pierce Smith

RAF: Horno de refino anódico

LOM: Microscopía óptica de Luz reflejada

AI: Análisis de imágenes

EPMA: Microanálisis con microonda electrónica

BSE: Imágenes de electrones retro dispersados

EDS: Sistema de dispersión de energía

MQM: Modelo cuasi químico modificado

Fe/SiO₂: Razón de óxido de Hierro a sílice, en peso (% en peso /% en peso)

pO₂= Presión parcial de Oxígeno

pSO₂=Presión parcial del gas SO₂

[X]_{esc}= Contenido de la especie ó componente X (X=Cu, S, Fe, Al₂O₃, MgO, CaO, ZnO, Na₂O, K₂O) en la escoria líquida, % en peso



$[X]_{\text{mata}}$ = Contenido de la especie ó componente X (X=Cu, Fe, S, O, Cu_2S , FeS) en la mata líquida, % en peso

$a(\text{M}_x\text{O}_y)_{\text{esc}}$ = Actividad de un óxido (ej. M_xO_y) en la escoria

$a(\text{M}_x\text{S})_{\text{esc}}$ = Actividad de un sulfuro (ej. M_xS) en la escoria

$a(\text{M}_x\text{S})_{\text{mata}}$ = Actividad de un sulfuro (ej. M_xS) en la mata

$\text{LC}_{0.95}$ = Límite de confianza correspondiente a $\alpha=0.05$

CV = Coeficiente de variación, corresponde al cociente entre la desviación estándar y la media de un conjunto de datos.

ρ = Densidad g/cc

ϕ = fracción volumétrica

η = Viscosidad

η_e = Viscosidad efectiva

$\gamma_{f1/f2}$ = Tensión interfacial entre fase 1 y fase 2

DS_{mata} = Deficiencia de azufre de una mata conteniendo Cu, S, Fe, O.

ΔT_{liq} = Sobrecalentamiento respecto de la temperatura líquida.



RESUMEN

En esta tesis se desarrolló una metodología de medición y evaluación de pérdidas de cobre en escorias provenientes del circuito de fusión-limpieza pirometalúrgica de una fundición de Cobre, con aplicación en dos fundiciones chilenas: Paipote (FHVL) de ENAMI y Chagres de Anglo-american. Se basa en la caracterización de muestras industriales y modelación termodinámica de la escoria líquida con la composición química y temperaturas relevantes a los hornos de estudio. El estudio consideró los reactores Flash Outokumpu (HFF) y convertidor Teniente (CT) para la etapa de fusión, horno eléctrico (HE) y basculante tipo Teniente (HLT) para la limpieza de escorias.

En el primer capítulo se revisa la literatura relacionada con las pérdidas de cobre en las escorias de la pirometalurgia del cobre. En el capítulo 2 se plantea el objetivo del proyecto de investigación que busca poner en perspectiva la teoría fundamental para la evaluación de las pérdidas de cobre de sistemas industriales. En los capítulos 3 y 4 se describe el proceso productivo de las fundiciones y las campañas de muestreo de materiales y escorias fundidas para su posterior caracterización en estado sólido. En el capítulo 5 se presenta los procedimientos y técnicas empleadas para caracterización de fases y cuantificación de pérdidas de cobre en escorias solidificadas. En el capítulo 6 se presenta la metodología de cálculos termodinámicos de la escoria líquida. La aplicación conjunta de estas metodologías permitió definir la ventana de operación de la escoria líquida de los hornos, cuantificar la proporción de pérdidas y elaborar un diagnóstico de la operación en relación al estado de equilibrio termodinámico. Los resultados para la fundición Paipote y Chagres se presentan y discuten en los capítulos 7 y 8 respectivamente. Las conclusiones finales se presentan en el capítulo 9, finalmente se adjunta como anexo las tablas de análisis químicos y cálculos de solidificación para escorias de los hornos CT y HE.

La Tabla 1 resume los niveles de cobre soluble y proporción de pérdidas de cobre en las escorias de los diferentes procesos. Algunos resultados importantes son:

- La escoria CT es operada normalmente bajo saturación de espinel y con una fracción de sólidos menor que 10% en peso. En el HE se tiene un sobrecalentamiento (ΔT_{liq}) de 50°C

en promedio por encima del líquidus del olivino y condiciones altamente reductoras favorables a la reducción de la Magnetita y producción de mata deficiente en azufre. Las medidas de solubilidad de Cu y S en escorias CT y HE indicaron que estos hornos operan cerca del estado de equilibrio termodinámico.

- La escoria del HFF puede operar con un sobrecalentamiento (ΔT_{liq}) variable de 90°C a 50°C respecto del líquidus del espinel según la condición oxidante del sistema, las medidas de “Magnetita soluble” y altas leyes de las gotas de mata atrapada indicaron una condición mas oxidante en la escoria respecto de la mata del horno. Los altos niveles de Cu y S disueltos fueron utilizados como evidencia para explicar limitaciones en la operación del horno. En el HLT la escoria es operada bajo condiciones reductoras variables según el ciclo de limpieza y con un sobrecalentamiento ΔT_{liq} de 30°C, muy cerca de la saturación con fase espinel. Debido al gradiente térmico del baño (hasta 50°C) pueden formarse sólidos (Fe-espinel, Cr-espinel) en la interface mata escoria.

Tabla 1. Proporción de pérdidas de Cobre en escorias de las fundiciones Paipote (2008-2009) y Chagres (2009)

Horno	ID	%sólidos	%Cu total	%Cu soluble	%Cu en gotas	% Pérdida química	% Pérdida física	
Paipote (FHVL)	CT	TCS-15	6.9	5.55	0.59	72.8	9.2	90.8
		TCS-16	6.7	3.70	0.71	74.1	17.2	82.8
	HE	EFS-13	0.00	0.76	0.54	72.8	71.6	28.4
		EFS-14	0.00	0.74	0.53	71.7	72.3	27.7
		EFS-18	0.00	0.75	0.63	69.3	84.1	15.9
Chagres	HFF	FS-1	0.0	2.24	1.06	62.1	46.3	53.7
		FS-4	0.0	1.86	0.80	61.5	42.3	57.7
		FS-5	0.2	1.35	0.77	69.7	56.3	43.7
		FS-6	0.0	2.75	0.94	65.5	33.4	66.6
	HLT	SCS-4	0.5	0.90	0.53	74.62	90.6	9.4
		SCS-6	0.5	0.82	0.47	69.09	85.4	14.6
		SCS-7	0.3	0.90	0.32	70.31	82.0	18.0

** Valores promedio (en peso) de medidas realizadas en muestras obtenidas con enfriamientos moderado-brusco (muestreo con paleta plana) y brusco (granallado).

CAPÍTULO 1: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Introducción

En este capítulo se revisan teorías de escorias y estudios más importantes relacionados con la fisicoquímica de sistemas de escoria asociados a la producción de cobre, mecanismos y variables asociados a las pérdidas químicas y físicas de cobre, procesos de limpieza de escoria pirometalúrgicos y aspectos relacionados con la cuantificación de las pérdidas de cobre en escorias solidificadas.

1. Fisicoquímica de escorias de procesos de producción primaria de cobre

1.1. Definición de escoria

La escoria es esencialmente “una solución de óxidos fundidos” (DAVENPORT et al, 2002) cuya principal función es concentrar el Fe y otros componentes de la ganga permitiendo la separación del cobre de los concentrados en una fase de sulfuros denominada mata. La capa de escoria actúa como protector y aislante térmico en los hornos de fusión ó como agente resistor para el calentamiento del horno eléctrico (COUDURIER et al, 1978). Debido a su capacidad para disolver elementos específicos es usada en la eliminación de impurezas metálicas tales como As, Sb, Pb. (WASEDA and TOGURI, 1998), sin embargo también es la ruta principal de pérdida de metales valiosos (Cu, Ni) de allí la importancia de entender su estructura y propiedades fisicoquímicas.

Las escorias mas empleadas en la metalurgia no ferrosa son de base ferro silícea ($\text{FeO}-\text{SiO}_2$), en menor escala se emplean las escorias ferro-cálcicas ($\text{CaO}-\text{FeO}$) en algunos procesos de conversión directa a cobre blíster (YAZAWA et al, 1980, 1999) y escorias base ferro-calcio-silícea ($\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$) cuya aplicación se encuentra en desarrollo con nuevos procesos tales como el ISACONVERT™ (en NIKOLIC et al, 2008, KONGOLI and YAZAWA, 2001). Los componentes mayoritarios de las escorias en la pirometalurgia del cobre son: FeO , Fe_2O_3 y SiO_2 y en menor proporción se tienen óxidos tales como: CaO , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , Cu_2O , etc.

y sulfuros (FeS , Cu_2S) los cuales aportados por los concentrados, fundentes y materiales reciclados.

1.2. Estructura y composición de las escorias

A partir de los estudios de Muan indicados en la **Figura 1.1** y los de Waseda con técnicas de Difracción de Rayos X en escorias con 1300°C , rango de p_{O_2} de 2.0×10^{-7} - 2.0×10^{-11} atm (Muan, 1952, Waseda, 1980 en WASEDA y TOGURI, 1998) se encontró que el principal constituyente de la escoria ferrosilíceas con menos de 33% SiO_2 en peso es el tetraedro $(\text{SiO}_4)^{4-}$. La polimerización de los iones silicato ($(\text{SiO}_4)^{4-} \rightarrow (\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$) ocurre mas allá de la formación de Fayalita (29% SiO_2) y el grado de polimerización es controlado por el carácter y cantidad de los óxidos básicos presentes (Masson, 1964 en COUDIRIER et al, 1978). De tal forma que en una escoria básica predominan los iones $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y una muy ácida contiene iones $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, $(\text{Si}_n\text{O}_{10})^{8-}$, ..., $(\text{Si}_n\text{O}_{3n+1})^{2(n+1)-}$. En el rango de Fe/SiO_2 que se manejan en las escorias industriales (1-1.9) se espera encontrar poly-iones del tipo SiO_4^{4-} y SiO_7^{6-} .

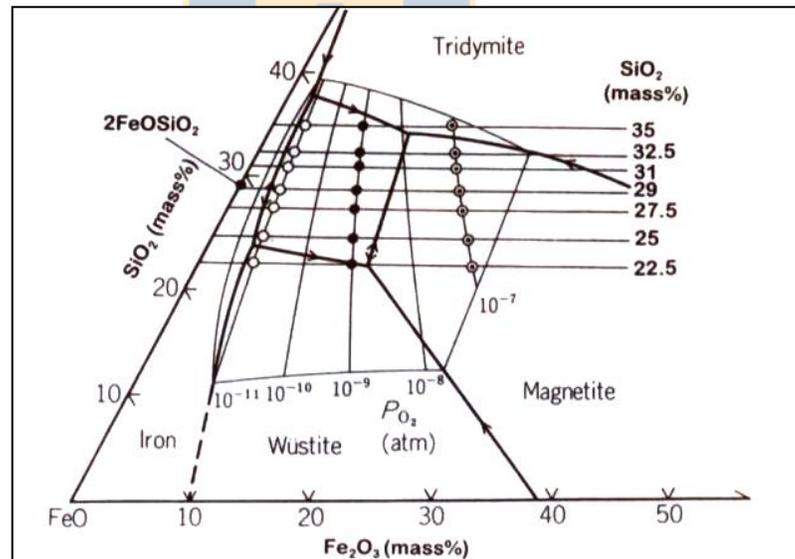


Figura 1.1 Diagrama de fases $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ con isobaras de p_{O_2} (Muan 1955) y datos experimentales de Waseda et al, 1980 y $T=1300^\circ\text{C}$ (WASEDA y TOGURI, 1998).

Los óxidos en la escoria se clasifican de acuerdo a la ionicidad de sus enlaces (ion-oxígeno) y su basicidad ó tendencia a donar y/ó recibir iones O^{2-} (en Elliot et al, 1978, MACKAY, 1981).

Se tienen tres categorías:

- **Formadores de red ó ácidos** (ej.: SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5). Estos óxidos tienen tendencia a recibir iones O^{2-} y formar iones complejos, conformando estructuras vítreas.
- **Modificadores de red ó básicos** (ej. CaO , MgO , Na_2O): Con tendencia a romper la red cristalina y de donar iones de O^{2-} cuando se mezclan con óxidos formadores de red.
- **Óxidos Anfóteros** (ej: Al_2O_3 , Fe_2O_3). Se comportan como óxidos básicos en presencia de óxidos ácidos y como ácidos en presencia de óxidos básicos.

Las propiedades termodinámicas de los sistemas de escoria (COUDURIER et al, 1978) se han estudiadas principalmente con dos enfoques: el de las teorías iónicas y la teoría molecular.

- Con base en las teorías iónicas (Temkin, 1945, Flood et al, 1947, 1952, Richardson, 1955, Masson, 1965, 1973, Toop and Samis, 1962 en MACKEY, 1982 y COUDURIER et al, 1978), las escorias son consideradas como fundidos poli-iónicos donde los iones silicato (ej.: SiO_4^{4-}) forman un arreglo con los cationes (Ej. Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ca^+ , Al^{3+} , Cu^+ , etc.) y aniones (Ej., O^{2-} , S^{2-}). Los cationes se encuentran en el rango diluido y ampliamente dispersos, los pares de cationes tales como Fe^{3+} - Fe^{3+} ; Al^{3+} - Al^{3+} y Cu^+ - Cu^+ no son estables debido a las fuerzas de repulsión columbianas.
- La teoría molecular (Schneck, 1934 en COUDURIER et al, 1978) asume un comportamiento ideal en todas las moléculas existentes en la escoria (CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , etc.) las cuales pueden asociarse para formar moléculas complejas (CaAl_2O_4 , $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, etc.) ó permanecer como óxidos no combinados, cada óxido puede existir en diferentes formas en equilibrio y en proporciones que dependen de los otros óxidos presentes.

Debido a que las actividades de los iones individuales (O^{2-} , S^{2-} , Cu^+ , etc.) en el líquido no son medibles (WASEDA and TOGURI, 1998, MACKEY, 1981), se prefiere expresar los componentes de la escoria en término de sus óxidos.

1.3. Formación de mata y escoria en el sistema Cu-Fe-S-O-SiO₂

La extracción de cobre durante los procesos de fusión y conversión requiere la introducción de oxígeno y adición de fundente silíceo para la oxidación selectiva del Cu y S y posterior

separación de fases mata-escoria. La **Figura 1. 1** representa la superficie líquida del subsistema “FeO”-FeS-SiO₂ (YAZAWA and KAMEDA, 1953 en ELLIOT, 1975).

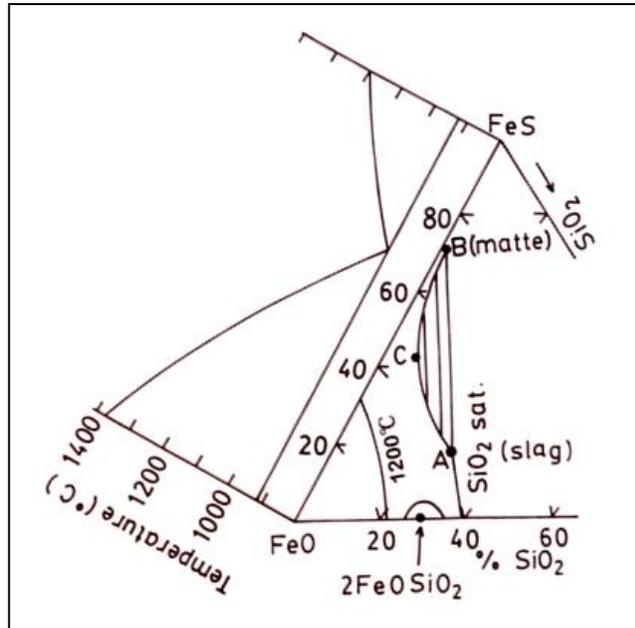


Figura 1. 1. Subsistema “FeO”-FeS-SiO₂ y binario FeO-FeS, en equilibrio con Fe metálico (Yazawa y Kameda, 1953 en WASEDA and TOGURI, 1998).

De acuerdo con la **Figura 1. 1** los componentes FeS y FeO son completamente miscibles en estado líquido pero cuando se adiciona suficiente SiO₂ se produce una laguna de inmiscibilidad cuya extensión aumenta hasta alcanzar la separación completa de las fases mata y escoria.

La **Figura 1. 2** presenta el diagrama de potenciales para el sistema Fe-S-Cu-O bajo saturación de SiO₂ y en equilibrio con Fe metálico, como fue presentado por Yazawa (YAZAWA, 1974), este diagrama se emplea tradicionalmente para representar en forma simple las fases estables a las presiones pSO₂ propias de los procesos pirometalurgicos. La región “*pqrst*” en la **Figura 1. 2** representa las condiciones de PO₂ y pS₂ en que se lleva a cabo la fusión, el cobre más estable como sulfuro forma la mata mientras que el hierro se estabiliza como óxido en la escoria. La estabilidad de la mata (mezcla de Cu₂S-FeS con leyes entre 0-80%Cu) es limitada por los campos de estabilidad de los líquidos puros Cu₂S y FeS. Las líneas que representan las leyes son proyecciones del diagrama en 3D que tiene como tercer eje la ley de la mata (GASKELL et al, 1990).

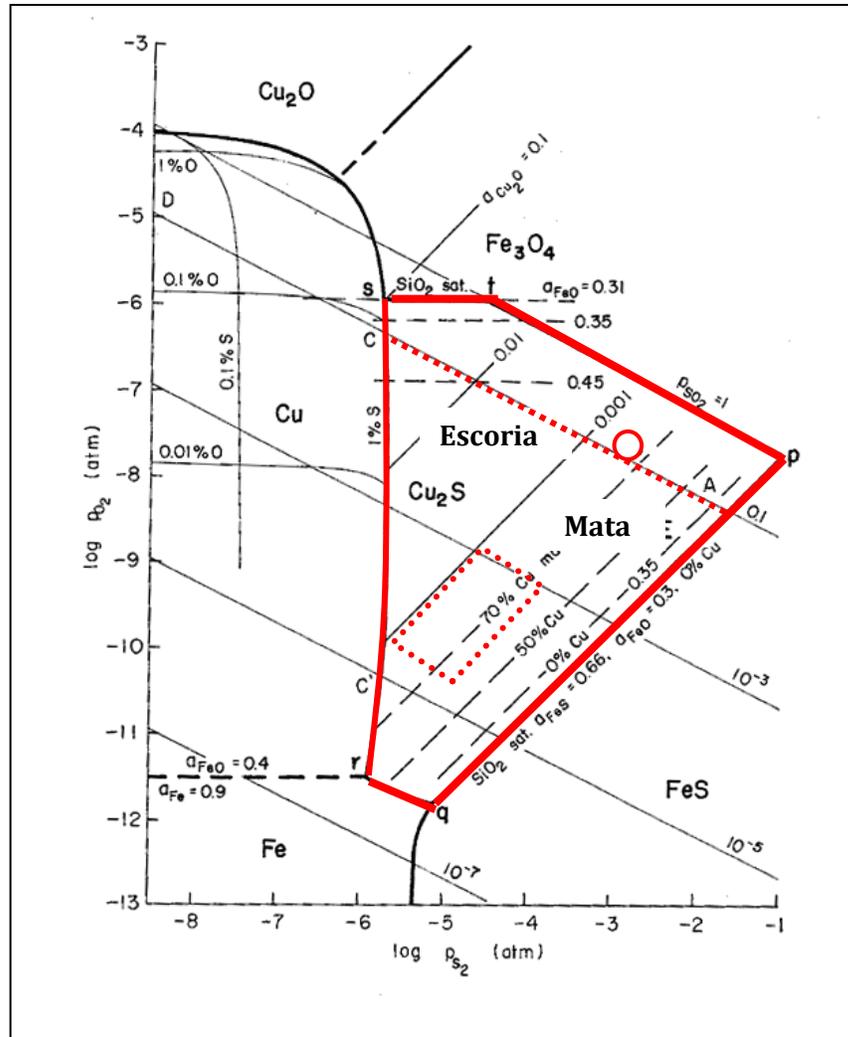


Figura 1. 2 Diagrama de potenciales p_{S_2} - p_{O_2} para el sistema Fe-S-Cu-O-SiO₂ a 1300°C y saturación de SiO₂ (YAZAWA, 1974). El círculo indica la condición típica del horno HFF de Chagres que es parte del estudio experimental que se desarrolla en esta tesis.

Durante la fusión y conversión, la presión parcial de O₂ aumenta desde 10⁻⁹ a 10⁻⁶ atm con temperaturas entre 1150 a 1400°C (ROINE, 1987), las presiones de SO₂ se mantienen un rango de 0.1-1 atm, dependiendo del grado de enriquecimiento en el aire de combustión. Estas condiciones corresponden a la zona limitada por ABC (punteada) y la línea "pt" de saturación con Magnetita en la **Figura 1. 2**.

Los procesos de fusión en baño (Ej. Convertidor Teniente y Reactor Noranda) operan con $p_{O_2} > 10^{-9}$ atm y temperaturas de 1200 a 1250 °C (DAVENPORT et al, 1994) muy cerca o bajo

la saturación de Magnetita sólida como puede verse en la porción del diagrama de Yazawa en la **Figura 1.3** para temperatura de 1200°C.

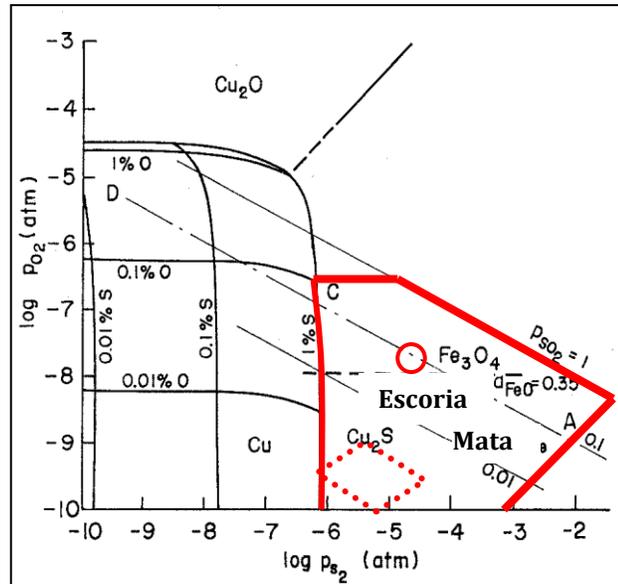


Figura 1.3 Diagrama de potenciales pS_2 - pO_2 para el sistema Fe-S-Cu-O-SiO₂ a 1200°C y saturación de SiO₂ (YAZAWA, 1974). Se indica condición típica de operación del CT de Paipote, que es parte del estudio experimental que se desarrolla en esta tesis.

En limpieza piro metalúrgica de escorias, el pO_2 del sistema es disminuido mediante la adición de reductores (ej. Coque), como se muestra por recuadro en la parte inferior de la región “*pqrst*” en la **Figura 1. 2** y **Figura 1.3**. En esta región la escoria se encuentra lejos de la saturación de Magnetita y las actividades del óxido de cobre son bajas, del orden de 10^{-3} - 10^{-4} (según IMRIS et al, 2000) por lo cual se favorece la formación del metal. Con el aumento de las actividades del Cu y baja presión de S_2 la mata alcanza la saturación con cobre (línea “C-r”) y con el aumento de las actividades del Fe se alcanza la saturación de Fe indicada por la línea “re”.

Las escorias de horno eléctrico de limpieza (HE) se han estudiado en laboratorio bajo condiciones de saturación de cobre metálico (HENAO et al, 2009, 2010), y $pO_2=10^{-8.5}$ atm, debido a la potencial formación de Cu producto de la reducción.

1.4. Fijación del potencial de oxidación pO_2 en sistemas de fusión

El potencial de oxidación representado con la presión parcial pO_2 es una medida del grado de oxidación de un sistema pirometalúrgico y es característico de cada proceso (fusión, conversión, limpieza piro metalúrgica), es comúnmente usado como un parámetro fijo en los experimentos de equilibrio de mata con escoria y gas. Los valores de referencia se obtienen en e diagrama de potenciales (ej. **Figura 1. 2**) y medidas de la actividad del oxígeno en las fases fundidas a través del uso de celdas galvánicas.

A pesar de que el pO_2 comúnmente utilizado para fijar las propiedades termodinámicas de los sistemas pirometalúrgicos, éste parámetro no es una fácilmente medible en la práctica industrial, por ello no es utilizada en el control de procesos de las plantas de fundición de cobre. En pocos casos se han reportado medidas de la actividad del oxígeno en las fases fundidas que dan cuenta del pO_2 del sistema. En el caso del HFF se tiene que el pO_2 es de $10^{-7.5}$ atm a 1300°C con base en la medición del e.m.f en celdas galvánicas acopladas a muestreadores de la la torre de reacción y del baño (KEMORI et al, 1986, 1989, TASKINEN et al, 2001).

Considerando el equilibrio termodinámico es aplicable a los procesos de de fusión a mata con altas temperaturas, el pO_2 puede ser fijado por las actividades de los componentes FeO, FeS y la presión parcial pSO_2 (NAGAMORI and MACKKEY, 1978, COURSOLO et al, 2007, 2010) a partir de la siguiente reacción.



El potencial de oxidación se expresa como sigue:

$$p(O_2) = \left(\frac{1}{K_3} \frac{a(\text{FeO})_{\text{esc}} * p(\text{SO}_2)}{a(\text{FeS})_{\text{mata}}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad [2]$$

La **Figura 1.4** ilustra el efecto del contenido de cobre en matas de alta ley ($>60\% \text{Cu}$) en el pO_2 , cuando la parcial SO_2 es fijada acuerdo a valores típicos encontrados en procesos de fusión (ROGHANI et al, 2000).

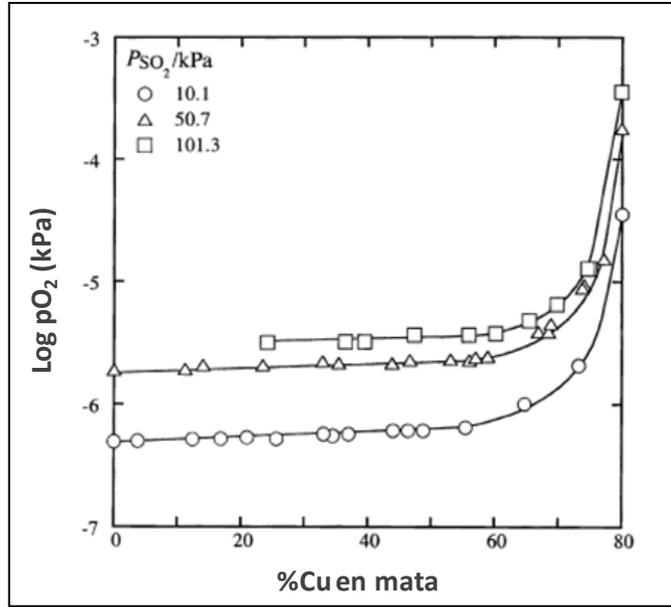
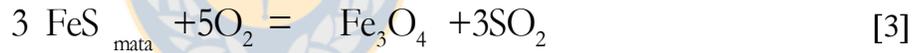


Figura 1.4 Relación entre el pO₂ y ley de Cobre en matas, pSO₂ de 10.1, 50.7 y 101.3 kPa, 1300°C (ROGHANI et al, 2000).

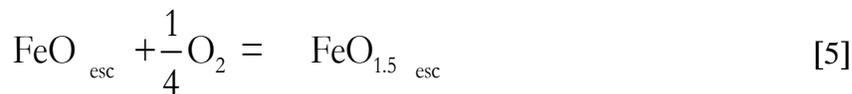
En condiciones más oxidantes favorables a la formación de Magnetita, el pO₂ depende de la actividad de la Magnetita, ley de mata y presión parcial pSO₂.



Considerando magnetita pura ($a(\text{Fe}_3\text{O}_4)=1$) el pO₂ se fija con la composición de la mata y el gas como se muestra en la expresión [4].

$$p(\text{O}_2) = \left(\frac{1}{K_5} \frac{p(\text{SO}_2)^3}{a(\text{FeS})_{\text{mata}}^3} \right)^{1/5} \quad [4]$$

La medida del contenido de Fe³⁺ y Fe²⁺ disueltos en la escoria ha sido usada como referente para determinar el pO₂ del sistema (Kaiser and Elliot, 1986 en SRIDHAR and TOGURI, 1997, SRIDHAR et al, 1997). La expresión [5] relaciona el pO₂ con las actividades de los óxidos FeO_{0.5} (representa al Fe³⁺) y FeO (representa al Fe²⁺).



$$p(\text{O}_2) = \left(\frac{a_{\text{FeO}_{1.5 \text{ esc}}}}{K_7 * a(\text{FeO}_{\text{esc}})} \right)^4 \quad [6]$$

Simplificando la razón entre las actividades de los óxidos de Fe por su equivalente en concentraciones de los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} y aplicando logaritmos se obtiene una expresión para el ($p\text{O}_2$) a temperatura constante.

$$\log(p\text{O}_2) = \text{cte} + 4 \log \left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right) \quad [7]$$

Una expresión similar para el $p\text{O}_2$ pero incluyendo el efecto de la razón Fe/SiO₂ y temperatura fue desarrollada por Matousek (MATOUSEK, 1993) Se puede aplicar para escorias de fusión con razones Fe/SiO₂ entre 1 a 2 y temperaturas de 1160 a 1400°C.

$$\log(p\text{O}_2) = 11.3 + 4.12 \log \left(\frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right) + 0.10(\% \text{SiO}_2) - \frac{29500}{T} \quad [8]$$

En las fundiciones de cobre se acostumbra medir el contenido de magnetita presente en las escorias, con base en el análisis de la susceptibilidad magnética de muestras solidificadas en un instrumento llamado balanza Satmagan. Se ha encontrado que los contenidos de magnetita en muestras correspondientes a diferentes leyes de mata pueden ser comparables con los contenidos de magnetita calculados a partir de los niveles férrico y ferroso de escorias fayalíticas obtenidas en el laboratorio (Michal and Schuhmann, 1952 en SRIDHAR et al., 1997) que se relacionan directamente con el $p\text{O}_2$ del sistema como muestra la siguiente figura.

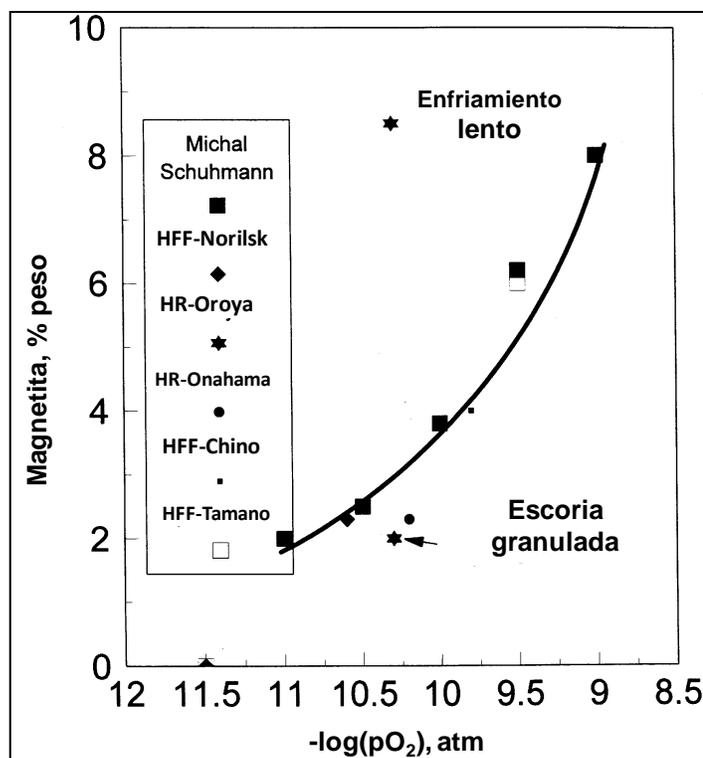


Figura 1.5 Relación entre el contenido de magnetita en la escoria y el pO_2 , se indica data industrial para hornos de fusión Flash (HFF) y de reverbero(HR) y data experimental de Michal and Schumann , 1952 SRIDHAR et al., 1997)

El contenido de magnetita en la escoria puede ser usado como medida indirecta del pO_2 del sistema asociado a un determinado proceso de fusión, lo cual resulta muy útil para el control operacional. Se debe tener en cuenta que la medida de los contenidos de magnetita en diferentes escorias solo son comparables cuando se tiene el mismo método de muestreo y enfriamiento, adicionalmente esta medida puede ser afectada por la presencia de sólidos en el baño.

1.5. Temperatura líquidus y sobrecalentamiento de la escoria

La superficie líquidus de una escoria multicomponente es la región de temperaturas correspondientes a la saturación de alguna fase primaria en condiciones de equilibrio termodinámico (KONGOLI et al, 1999). Una temperatura líquidus representa el límite de saturación de una fase sólida en condiciones de equilibrio termodinámico y para una composición química del sistema fija.

La diferencia entre la temperatura de operación del baño y la temperatura líquidus de la escoria a una determinada composición química se denomina “super-heat” o sobrecalentamiento (ΔT_{Liq}) cuyo valor puede ser positivo o negativo, también se emplea el término de “sub líquidus” para referirse a una escoria parcialmente cristalizada (KONDRATIEV et al, 2002).

$$\Delta T_L = T_{operación} - T_{líquidus} \quad [9]$$

Para establecer los límites del líquidus en sistemas se tiene en cuenta todas las posibles fases solidas que pueden formarse a partir de una escoria con múltiples componentes (Ej.: SiO_2 - FeO - Fe_2O_3 - Al_2O_3 - MgO - CaO - K_2O - Na_2O), se tiene en cuenta campos de fase primarios tales como: Espinel ($[Fe^{2+}, Zn^{2+}, Mg^{2+}]\{Fe^{3+}, Al^{3+}\}_2O_4$), Olivino ($[Mg^{2+}, Fe^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}]_2SiO_4$), Piroxeno ($[Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}]SiO_3$) y Tridimita (SiO_2). Estas soluciones solidas han sido utilizados para el estudio del líquidus de escorias empleando la modelación termodinámica asistida con software FactSage™ (COURSOL et al, 2007, 2010, JAK and HAYES, 2002).

El término “Fayalita” es comúnmente usado en la pirometalurgia del cobre para referirse a la escoria base ferro- sílice. Se debe aclarar que campo de fase primario denominado Fayalita no es estable en condiciones de pO_2 de 10^{-5} a 10^{-8} atm dentro de las cuales se desarrollan los procesos de fusión, de manera que su uso es válido solo en operaciones con bajos potenciales de oxígeno (Ej. $pO_2 < 10^{-9}$ atm) o en regiones de estabilidad del campo del Olivino (KONGOLI and YAZAWA, 2001).

1.5.1. Efecto de la razón Fe/SiO_2

El límite en el cual se alcanza la saturación con fases Espinel en la escoria FeO - Fe_2O_3 - SiO_2 puede ser controlado mediante la adición efectiva de fundente silíceo o la disminución de la razón Fe/SiO_2 . La Reacción [10] muestra que la adición de sílice puede ser usada para controlar la formación de Magnetita favoreciendo la formación de escoria fayalítica.



Cuando se agrega exceso de fundente ó se disminuye la razón Fe/SiO₂, el líquido se desplaza hacia la saturación con iones silicato (ejemplo (Si₂O₇)⁶⁻) y se produce la separación de fases sólidas tales como la Tridimita. Con el aumento de la razón Fe/SiO₂ se produce la saturación con fase Espinel y en consecuencia el aumento de la temperatura líquidus de la escoria. En el caso de la escoria saturada en espinel del horno de fusión de tecnología Mitsubishi, las temperaturas líquidus aumentan 12.5°C por cada incremento de 0.1 en la razón Fe/SiO₂ como indica la siguiente figura.

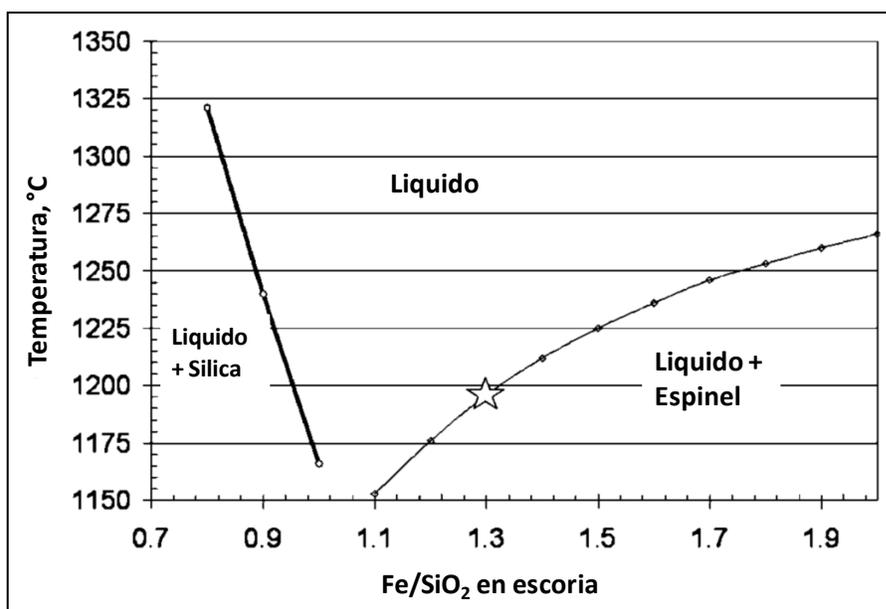


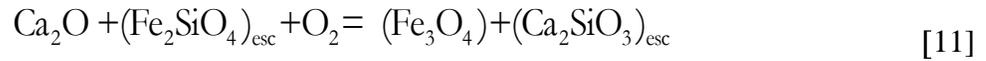
Figura 1.2 Impacto de la razón Fe/SiO₂ en la escoria del horno Mitsubishi de la fundición Kidd Creek ($[Cu]_{mata} = 68\%$, $[Fe]_{mata} = 6.8\%$, $[ZnO]_{esc} = 4.0\%$, $[CaO]_{esc} = 3.3\%$, $[Al_2O_3]_{esc} = 2.0\%$, $[MgO]_{esc} = 0.8\%$, $P(SO_2) = 0.25 \text{ atm}$), tomado de COURSQL et al, 2010.

Un apropiado control en la razón Fe/SiO₂ es muy importante para obtener una escoria de buena calidad, en términos de la fluidez o ausencia de sólidos.

1.5.2. Efecto de óxidos menores

La introducción de óxidos CaO, MgO, Al₂O₃ disminuye el líquidus de la escoria bajo saturación de SiO₂ en el campo fase primario de la Tridimita (KONGOLI and YAZAWA, 2001, COURSQL et al, 2007, CHEN et al, 2005). Pero cuando no se tiene saturación de SiO₂ (razones de Fe/SiO₂ >1.2), los óxidos básicos ó alcalinos (CaO, K₂O, Na₂O) pueden favorecer la formación de fases

Espinel debido a que tienen mayor afinidad por la sílice en comparación con el FeO (COURSOL et al, 2007) como se aprecia en la siguiente ecuación.



El efecto de los óxidos menores en el líquidus de la escoria multicomponente en un determinado campo de fase primario (Tridimita, Olivino, Espinel) puede ser benéfico o desfavorable dependiendo del potencial de oxidación ($p\text{O}_2$). En el rango de $p\text{O}_2$ intermedios ($p\text{O}_2 \sim 10^{-8} - 10^{-6}$ atm) pequeñas adiciones de CaO, MgO y Al_2O_3 desplazan el límite de saturación de la Tridimita hacia razones de Fe/ SiO_2 más bajas mientras amplían el campo de saturación del Espinel (KONGOLI and YAZAWA, 2001). En condiciones reductoras ($p\text{O}_2 10^{-9}$ atm - 10^{-11} atm) adiciones de CaO en el rango de 0-16 % en peso disminuyen el líquidus del Olivino (KONGOLI and YAZAWA, 2001). El efecto de los óxidos Al_2O_3 y CaO en la escoria con Fe/ SiO_2 fijo de 1.1 y rango de $p\text{O}_2$ de 10^{-8} atm hasta la saturación con Fe se ilustra en la siguiente figura.

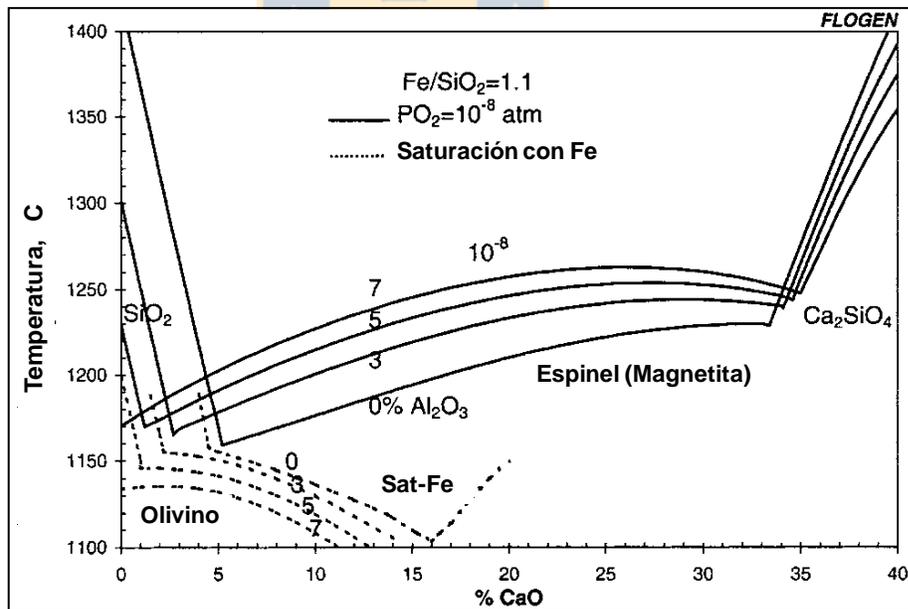


Figura 1.3 Efecto del Al_2O_3 y CaO en las temperaturas líquidus del sistema FeO- Fe_2O_3 - SiO_2 -CaO- Al_2O_3 con razón Fe/ $\text{SiO}_2=1.1$ (en KONGOLI and YAZAWA, 2001).

La adición de MgO en escoria del sistema $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-“FeO”-CaO-SiO}_2$ en equilibrio con Fe metálico ($p\text{O}_2 \sim 10^{-11}$ atm), aumenta la temperaturas líquidas del Olivino (Me_2SiO_4), el efecto es independiente de la concentración de Al_2O_3 (ZHAO et al, 1999). Las altas concentraciones de MgO favorecen la formación de fases Olivino y Clino-piroxeno en las escorias del sistema $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaOMgO-Al}_2\text{O}_3$, con $p\text{O}_2 = 10^{-8}$ atm (HENAO et al, 2010).

El efecto del MgO en el líquido del Olivino (Estable en condiciones de $p\text{O}_2$ reductor), se puede explicar teniendo en cuenta la continua solución sólida que existe entre los miembros Mg_2SiO_4 y Fe_2SiO_4 de la familia del Olivino (Bowen and Schairer, 1935 en ZHAO et al, 1999), mayores concentraciones de MgO en la escoria promueven la formación de Forsterita (Mg_2SiO_4) como muestra la ecuación[12], cuyo punto de fusión es mucho mayor (2436 °C) que el de la Fayalita.



Zhao y colaboradores (ZHAO et al, 1999) observaron que adiciones de Al_2O_3 menores que 6% la escoria $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-“FeO”-CaO-SiO}_2$ equilibrada con Fe ($p\text{O}_2 \sim 10^{-11}$ atm) disminuyen el líquido de la Fayalita. El Al_2O_3 tiene solubilidad limitada ó nula en la Fayalita, en consecuencia pequeñas adiciones (hasta niveles de 8 % en peso) ayudan a estabilizar el líquido en lugar de favorecer la formación del Olivino, sin embargo con niveles mayores que 8% en peso de Al_2O_3 se estabiliza la fase Espinel $\text{Fe}_x\text{Al}_{3-x}\text{O}_{4+y}$ (ZHAO et al, 1998), con mayores temperaturas líquidas.

Los cationes de Cr y Al también se disuelven bien en fases de alta temperatura estructura tipo Espinel (AE_2O_4 , con A y E cationes ocupando sitios octaedrales y tetraedrales), en particular el catión Al^{3+} puede reemplazar el catión Fe^{3+} en la estructura del Espinel ($\text{Fe}^{2+}(\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ en condiciones oxidantes, por tal razón se dice que sus óxidos ($\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3$) son “estabilizadores” y contribuyen potencialmente al aumento de la temperatura líquidas del Espinel (ZHAO et al, 1999, KONGOLI and YAZAWA, 1991, HENAO et al, 2006 COURSO et al, 2007).

Por último, los iones de Zn^{+} se disuelven bien en la fase Espinel, formando ferrita de zinc (DEGTEROV et al, 2001). El impacto del ZnO en el líquido del espinel es leve, se ha reportado que aumenta $2.5^{\circ}C$ por cada aumento porcentual del óxido para las condiciones a que opera el RN (COURSOL et al, 2007), el

1.5.3. Efecto del pO_2

El efecto del pO_2 en la escoria líquida del sistema $FeO-Fe_2O_3-SiO_2-CaO$ fue estudiado por Kongoli y Yazawa mediante el uso de la modelación termodinámica de escorias en un rango de pO_2 de 10^{-8} - 10^{-5} atm (KONGOLI and YAZAWA, 2001). La siguiente **Figura** presenta un diagrama isotérmico elaborado por los autores, que ilustra cómo la región líquida de $1300^{\circ}C$ disminuye con el aumento del potencial de oxidación, en consecuencia el aumento del pO_2 aumenta las temperaturas líquidas de la escoria.

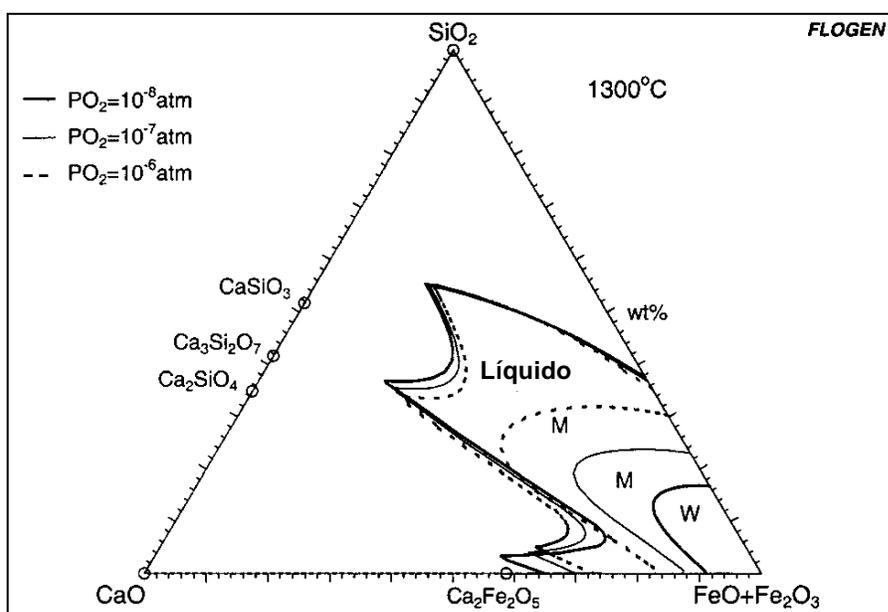
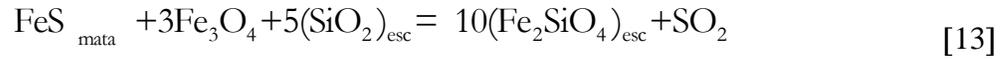


Figura 1.4 Efecto del pO_2 en la región líquida de la escoria $CaO-FeO-Fe_2O_3-SiO_2$ a $1300^{\circ}C$ (en KONGOLI and YAZAWA, 2001).

1.5.4. Efecto del pSO_2 y la composición de la mata

El aumento del pSO_2 en el gas y la disminución de el contenido de Fe en la mata aumentan la temperaturas líquidas del Espinel (COURSOL et al., 2007). Esto se explica por la relación directa que tienen estos parámetros con el potencial de oxidación.

En condiciones de equilibrio de mata y escoria, la formación de la Magnetita solida depende de la composición química de la escoria y de la mata como muestra la reacción [13].



Las actividades de los compuesto mayores (SiO_2 y Fe_2SiO_4) son fijos para una determinada composición de la escoria, de manera que la formación de magnetita depende de la presión parcial p_{SO_2} y ley de Cu en la mata ($\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}$). En la en que se representan las temperaturas líquidus calculadas para la escoria del RN de la fundición Horne (COURSOL et al, 2007).

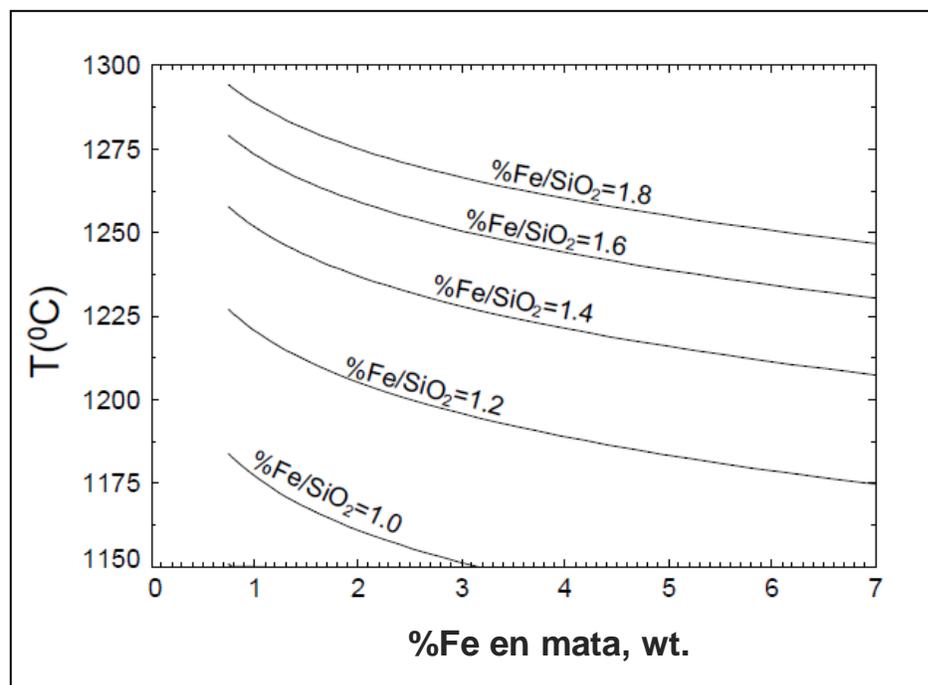


Figura 1.6 Efecto del %Fe en mata en la escoria líquida del RN (5% Al_2O_3 , 4% ZnO , 2% CaO , 1% MgO , 1% PbO , $p_{\text{SO}_2}=0.2$ atm), tomado de COURSOL et al, 2007.

La presión parcial de SO_2 corresponde la fracción volumétrica de SO_2 en el gas del horno antes de la infiltración con aire. Se relaciona principalmente con el enriquecimiento de oxígeno en el soplado y el balance de masa de oxígeno en la alimentación (NAGAMORI and MACKKEY, 1978). Coursol y colaboradores aproximaron el p_{SO_2} como el 50% del enriquecimiento de oxígeno en el soplado (COURSOL et al, 2007) y evaluaron su impacto en la escoria líquida del reactor Noranda, según sus cálculos las temperaturas líquidus con razones $\text{Fe}/\text{SiO}_2 > 1.0$

aumentan 5.5°C por cada incremento en 0.05 atm en la p_{SO_2} (o variación de 10% en el enriquecimiento en **Figura 6.5**), lo cual fue considerado despreciable (COURSOL et al, 2007).

1.6. Viscosidad de la escoria líquida

Las viscosidades de las escorias ferro-silíceas típicamente encontradas en sistemas metalúrgicos se encuentran en un amplio rango de 10^{-2} a 10^{10} Pa.s, valores mayores que 15-25 Pa.s representan serios problemas para la operación de los hornos (KONDRATIEV and JAK, 2002). El comportamiento de esta propiedad ha sido extensamente estudiado. Se destacan los estudios de Kaiura et al, 1977, Bodnar et al, 1978, Winterhager and Kamel, 1961 revisados por MACKEY, 1981, Vartianen 1998 entre otros (VARTIANEN, 1998). Estos investigadores evaluaron el efecto de la razón Fe/SiO₂, la temperatura (1250 -1400°), nivel de óxidos Fe₂O₃ y CaO en escorias con potenciales de p_{O_2} desde 10^{-6} atm hasta 10^{-11} atm (saturación con Fe). Winterhagen and Kammel, 1961 y Higgings y Jones, 1962, David and Signit, 1975, investigaron el efecto de óxidos Al₂O₃, MgO, CaO, ZnO en escorias de fusión industriales (MACKEY, 1981). Acuña y colaboradores (ACUÑA et al, 1999) investigaron el efecto de ZnO en escorias de fusión TC y Flash ($p_{O_2} \sim 10^{-7.4}$, $10^{-8.5}$ atm.) y limpieza piro metalúrgica en HLT (10^{-10} atm).

A continuación se resumen los resultados más importantes encontrados en la literatura revisada.

- La viscosidad de la escoria líquida tiene una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura. Para ilustrarlo se presenta aquí el modelo de Urbain (Urbain, 1990 en KONDRATIEV et al, 2002), donde A y B son parámetros composicionales.

$$\mu_e = AT^\alpha \cdot \exp(E\eta_e/RT) \quad [14]$$

Pequeñas diferencias en la temperatura de operación cercanas a la temperatura líquidus afectan sensiblemente la viscosidad de la escoria.

- El efecto del p_{O_2} en la viscosidad de la escoria en el rango de temperaturas de 1250 a 1400°C se ilustra **Figura 1.5** y **Figura 1.6**. La viscosidad es máxima a 1200°C bajo saturación de Fe y razón Fe/SiO₂ ~1.86 debido a la formación de clústeres de Fayalita. Estos clústeres se

disuelven con el aumento de la temperatura. Para un pO_2 fijo de 10^{-8} atm esta propiedad disminuye con el aumento de la razón Fe/SiO_2 (**Figura 1.5**). Con altos pO_2 ($>10^{-6}$ atm) y $T > 1300^\circ C$ la viscosidad es máxima bajo saturación de SiO_2 y Magnetita y mínima cuando se forma la Fayalita.

- La viscosidad incrementa con la adición de SiO_2 o disminución de Fe/SiO_2 , debido a la polimerización de aniones $(SiO_4)^{4-}$. Pequeñas adiciones de óxidos Al_2O_3 (hasta 6-8 %), CaO (<5%) y MgO (hasta 3-4 % en peso) disminuyen la viscosidad. El efecto del CaO es más marcado en condiciones de saturación de SiO_2 debido a que este óxido modifica los enlaces $Si-O$ y virtualmente no afecta los enlaces los de $Fe-O$. El efecto es también marcado en condiciones de alto pO_2 . Adición de ZnO aumenta la viscosidad en especial a bajos pO_2 . La máxima solubilidad de ZnO se tiene a $1250^\circ C$.

La ecuación [15] corresponde un modelo semi-empírico para escorias fayalíticas desarrollado por Utigard (UTIGARD and WARCKZOK, 1995) en el cual se aprecia claramente el efecto directo de los diferentes óxidos en la viscosidad de la escoria a temperaturas de $1200-1400^\circ C$.

$$\mu_{uw}(\text{Pa.s}) = 10^{\left\{ -0.49 - 5.1\sqrt{VR} + \frac{-3660 + 12080*\sqrt{VR}}{T(^{\circ}C) + 273} \right\}} \quad [15]$$

Donde:

$$VR = \frac{SiO_2 + 1.5Cr_2O_3 + 1.2ZrO_2 + 1.8Al_2O_3}{1.2FeO + 0.5 Fe_2O_3 + PbO + 0.8MgO + 0.7CaO + 2.3 Na_2O + K_2O + 0.7Cu_2O + 1.6CaF_2}$$

La razón de viscosidad VR, agrupa el efecto de los óxidos ácidos y básicos en la escoria completamente líquida.

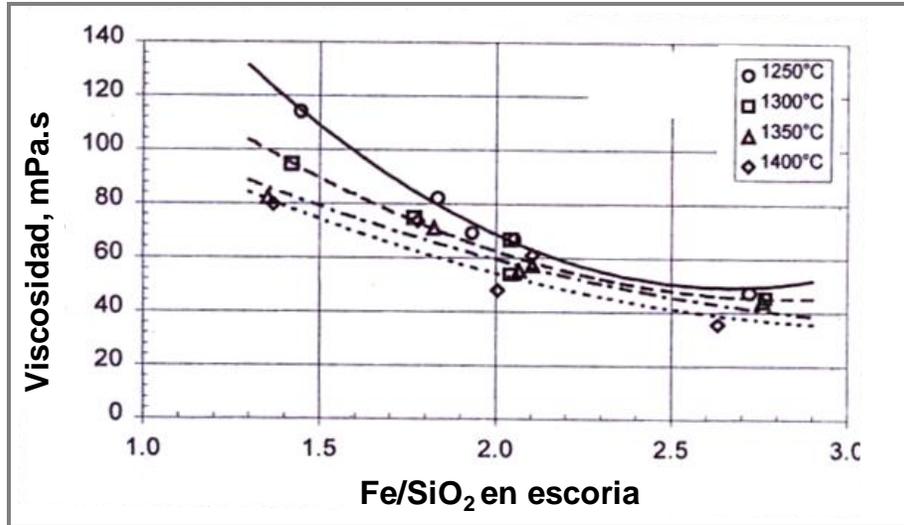


Figura 1.5 Efecto de la razón Fe/SiO₂ en la viscosidad de escoria ferro silícea a pO₂~10⁻⁸ atm (VARTIANEN, 1998)

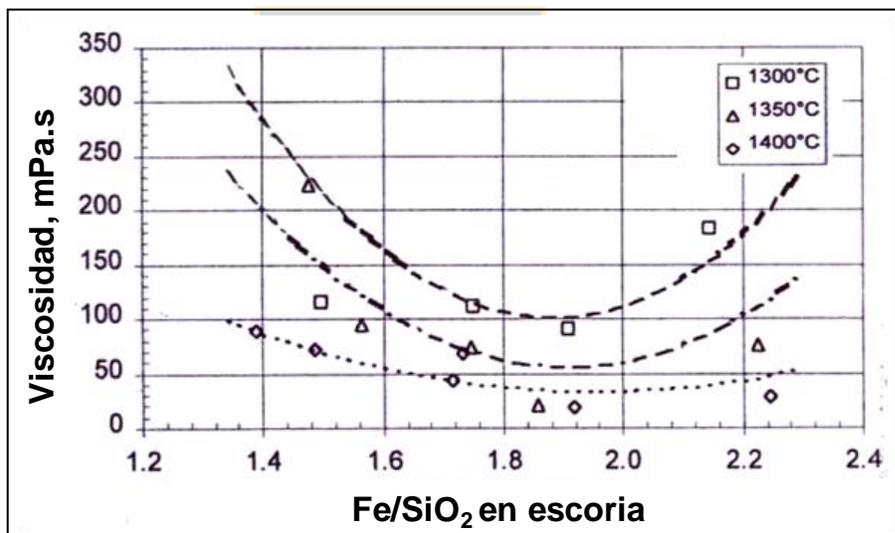


Figura 1.6 Efecto de la razón Fe/SiO₂ en la viscosidad de escoria ferro silícea a pO₂~10⁻⁶ atm (VARTIANEN, 1998).

Otros modelos matemáticos y semiempíricos empleados para la viscosidad de sistemas de una fase y multifase pueden consultarse en la revisión hecha por Kondratiev y colaboradores (KONDRATIEV et al, 2001, 2002, KONDRATIEV and JAK, 2002).

2. Pérdidas de cobre en escorias

Las pérdidas de cobre y otros metales en las escorias han sido estudiadas por muchos investigadores (en JACKMAN, 1933, MACKEY, 1981; DAVENPORT et al., 2002) con diferentes enfoques y opiniones encontradas. Actualmente se conoce que las pérdidas de cobre en las escorias están constituidas principalmente por cobre disuelto en forma de iones monovalentes (Cu^+) y cobre en gotas de mata o fases metálicas atrapadas físicamente (YAZAWA et al, 1974, SRIDHAR et al, 1997, IMRIS et al, 1997, DAVENPORT et al, 2002, etc.). La proporción de pérdidas de cobre debidas a uno u otro mecanismo es variable dependiendo de cada proceso y su cuantificación es afectada por las limitaciones de los métodos de medición (MACKEY, 1981, WASEDA and TOGURI, 1997). A continuación se describen los aspectos más importantes relacionados con el tema.

2.1. Disolución química de cobre en escorias ferro-silíceas

Desde el punto de vista iónico, el cobre se disuelve en la escoria fundida en forma de iones monovalentes Cu^+ (RIPLEY and BROPHY, 1995, HOLZHEID, 2001, YAZAWA, 1974.). Los iones de cobre se pueden asociar a aniones de oxígeno (O^{2-}) disponibles en la escoria y también con los iones de azufre (S^{2-}), aportados por la mata (DAVENPORT, 2002).

Los diferentes estudios de la disolución de cobre en escorias se pueden dividir en dos grandes grupos de acuerdo a las condiciones experimentales empleadas:

1) *Estudios en el sistema $\text{Cu}_2\text{O-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en ausencia de azufre*, (Ruadle, et al, 1966, Tugurio and Santander, 1969, 1972, Altean and Kellogg, 1972, Bailey and Gomer, 1974, Negadora et al, 1975, 1977, Altean, 1978, Eliot et al, 1978, Oishi et al, 1983 en DEGTEROV and PELTON, 1999, KIM and SOHN, 1998, HENAO et al 2010). En estos estudios, la actividad del cobre fue controlada mediante el equilibrio con Cu metálico o con aleación Cu-Au y la presión parcial de oxígeno $p\text{O}_2$ fijada por mezclas de gas CO/CO_2 , se utilizó escoria saturada con SiO_2 , con Fe/SiO_2 (0,6-2,3), Temperaturas (1225°C-1400°C), $p\text{O}_2$ (10^{-5} - 10^{-12} atm). Algunos investigadores reportaron presencia de $\%\text{Al}_2\text{O}_3$ no controlada (TOGURI and SANTANDER, 1969, NAGAMORI, 1975) proveniente de los crisoles. Los resultados de estudios realizados bajo saturación de SiO_2 se presentan en la siguiente figura.

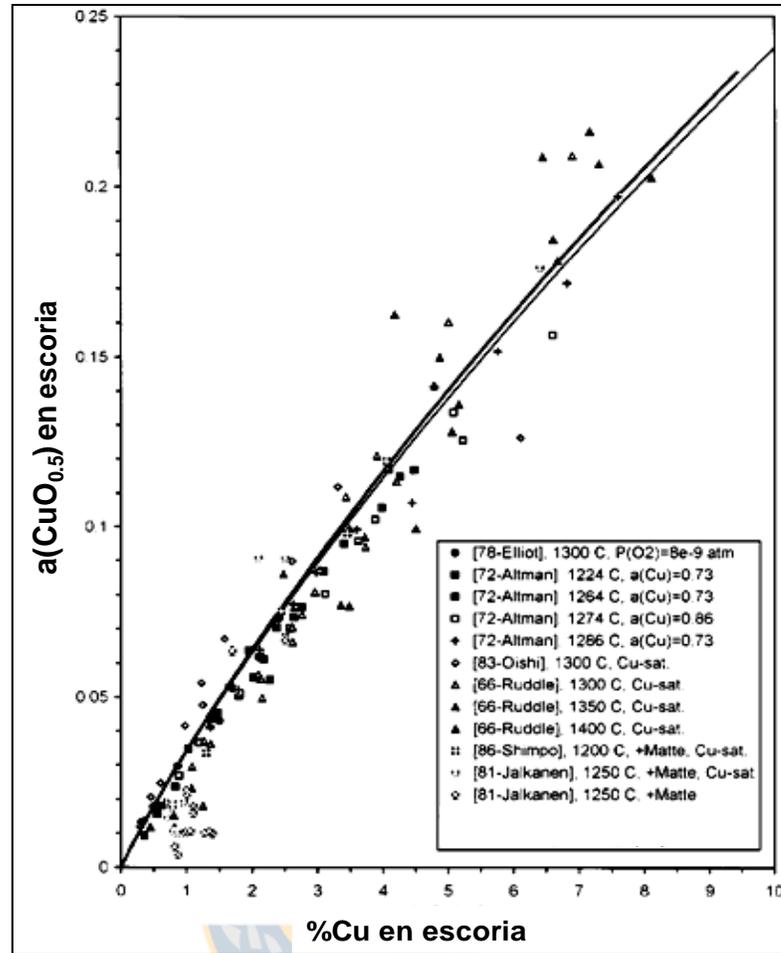


Figura 1.7 Solubilidad del Cu en escoria saturada con SiO₂ en equilibrio con Cu-Au ó Cu , pO₂ controlados, 1200-1300°C: (DEGTEROV et al, 1997).

Estos estudios concuerdan en que la actividad del óxido de cobre (CuO_{0.5}) es la fuerza impulsadora de la disolución de cobre en la escoria líquida, esta actividad es afectada por la temperatura, el potencial de oxidación (pO₂), y la composición química de la escoria. La solubilidad del cobre disminuye en la presencia de óxidos básicos (4-11%), en especial con el CaO. (ALTMAN, 1978, ELLIOT ET AL, 1978, KIM and SOHN, 1998).

2) Experimentos de equilibrio mata-escoria (Spira and Themelis, 1969 en NAGAMORI, 1974, EGUSHI and YAZAWA, 1977 Yazawa and Kameda, 1954, Sehnalk and Imris, 1972, Jalkanen, 1981, Kaiura et al, 1980, Yazawa et al, 1983, Takeda, 1994, en DEGTEROV et al, 1999, NAGAMORI, 1974, TAVERA and DAVENPORT, 1979, SHIMPO, et al.1986.). Los experimentos de equilibrio fueron realizados a temperaturas de 1200 -1300°C con Fe ó Cobre

metálicos ó fijando la presión parcial p_{SO_2} , la mayoría de estudios utilizó saturación con SiO_2 y una fase metálica (Fe ó Cu) para fijar los grados de libertad del sistema, también se empleó p_{SO_2} fijo en el gas (TAVERA and DAVENPORT, 1979). La razón de Fe/ SiO_2 en la escoria varió entre 1-2-1.5. La siguiente **Figura** presenta los niveles de Cu solubles como función de la composición de la mata

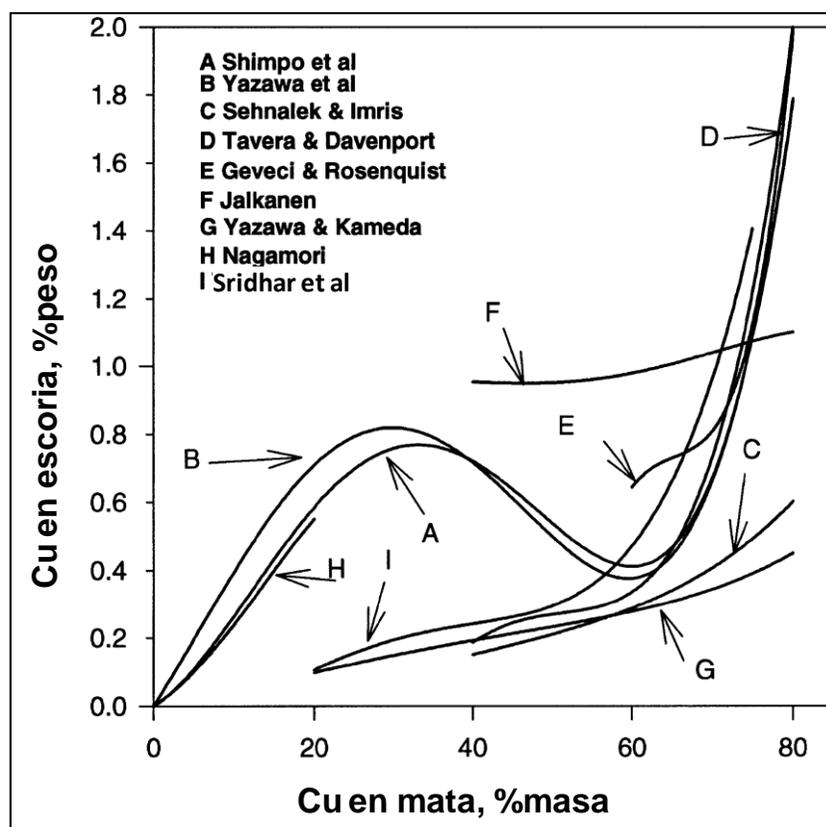


Figura 1.8 Estudios de equilibrio mata-escoria saturada con SiO_2 , con Fe ó Cu ó p_{SO_2} fijo, 1200-1300°C: (tomado de SRIDHAR et al, 1997).

De acuerdo con estos estudios, la disolución de cobre en la escoria depende de la ley de cobre en la mata y alcanza valores máximos cuando ésta se aproxima a 80%Cu, debido al súbito aumento de la actividad del $CuO_{0.5}$ en el sistema. La disolución del cobre tiene dos componentes: Una oxídica que predomina en procesos de alta ley ($Cu > 70\%$) y una sulfídica que predomina a baja ley %Cu ($Cu < 60\%$) (MACKEY, 1981), la disolución sulfídica de Cu en el rango de matas de baja ley (30-60%Cu) puede representar entre el 80 y 60% del total de cobre disuelto (Sehnalek e Imris, 1972 y Nagamori en NAGAMORI, 1974).

Los resultados de estos estudios tienen alta dispersión en la data y errores experimentales asociados a las limitaciones en las técnicas análisis químicos empleadas, presencia de mata atrapada en la escoria y disolución de componentes de los crisoles. En particular se tiene muchas diferencias en los estudios de equilibrios con matas de baja e intermedia ley (**Figura 1.8**) y el comportamiento sinusoidal en esta región no es soportado por la data industrial (SRIDHAR et al, 1997).

La solubilidad del cobre en escoria equilibrada con matas de baja ley y Fe metálico, se cree que fue subestimada debido a la miscibilidad entre las fases la mata y escoria (LI and RANKIN, 1994) y la mayor solubilidad del oxígeno en la mata (DEGTEROV and PELTON, 1999). Por estas razones y teniendo en cuenta que estas condiciones son poco aplicables a los procesos modernos de fusión, la disolución sulfídica de cobre en las escorias ha sido descartada en la cuantificación y modelación de las pérdidas químicas de cobre (SRIDHAR et al, 1997, DEGTEROV et al, 1999,)

2.2. Efecto del pO_2

La solubilidad oxídica del cobre en la escoria aumenta con el aumento del pO_2 del sistema (Toguri and Santander, 1972, Yazawa, 1976, Altman, 1978, Barnet, 1979, Nanjo and Waseda, 1980, en MACKEY, 1981, y ANDREWS, 2008). Altman, en 1978 (en MACKEY, 1981) desarrolló un modelo de solución regular para la escoria ferro silícea desde el cual se plantea una relación lineal entre la actividad del $CuO_{0.5}$ y el $(pO_2)^{1/4}$ con base en el siguiente equilibrio.



$$a(Cu_2O)_{esc} = k \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot a_{Cu}^2 \quad [17]$$

La actividad del cobre en [2] es fijada mediante el equilibrio con una aleación metálica o con cobre metálico. Asumiendo un coeficiente de actividad del $CuO_{0.5}$ constante (según ley de Henry para soluciones diluidas) se obtiene la siguiente expresión para el porcentaje de cobre disuelto en la forma de óxido, con k la constante de proporcionalidad.

$$\%Cu_{escoria} \propto a[Cu_2O_{esc}]^{1/2} = k \cdot p_{O_2}^{1/4} \quad [18]$$

La **Figura 1.9** ilustra la relación directa entre el potencial de oxígeno y el contenido de cobre disuelto en las escorias de experimentos realizados a 1300°C (WASEDA and TOGURI, 1997), las pendientes aumentan de acuerdo a las actividades del cobre en aleación Cu-Au.

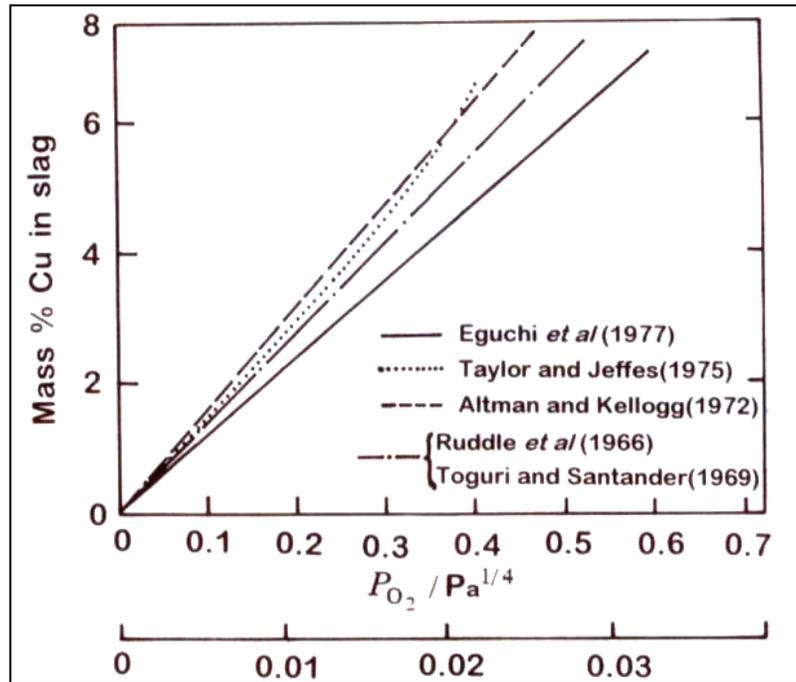
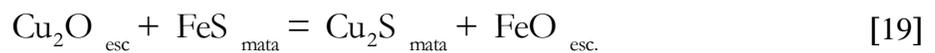


Figura 1.9 Relación entre el contenido de Cu disuelto como óxido en la escoria y la presión parcial de oxígeno, a actividad del metal fija y 1300°C (Yazawa, 1976, Nanjo y Waseda, 1980 en WASEDA and TOGURI, 1997).

2.2.1. Efecto de la composición de la mata

El efecto de la ley de la mata puede ser explicado a través del equilibrio representado en la reacción [11]. La actividad del Cu₂O en la escoria se representa con la expresión [20].



$$a_{\text{Cu}_2\text{O}_{\text{esc.}}} = K_{20} \left(\frac{a_{\text{Cu}_2\text{S}_{\text{mata}}} a_{\text{FeO}_{\text{esc.}}}}{a_{\text{FeS}_{\text{mata}}}} \right) \quad [20]$$

En los procesos de fusión y limpieza la actividad del FeO varía muy poco y su valor es fijado por la razón Fe/SiO₂ principalmente. Así, la actividad del Cu₂O depende directamente de las actividades del Cu₂S y del FeS en la mata y por ende de la ley de cobre. Los resultados de experimentos relacionados con el efecto de la mata en la solubilidad del Cobre se presentan en la Esto explica que cuando una mata se aproxima al 80% de Cu, la actividad del FeS se aproxima a 0 y la actividad del Cu₂S se acerca a la unidad, la reacción [11] se desplaza hacia la izquierda, aumentando el contenido de Cu en la escoria.

2.2.2. Efecto de los óxidos menores

Los óxidos tales como Al₂O₃, CaO, MgO ZnO, Na₂O, presentes en la escoria provienen de los concentrados, fundentes (DAVENPORT et al, 2002) y en menor proporción de la disolución del refractario (MgO-Cr₂O₃) del horno (FUKUYAMA et al, 1997, CRITES et al, 2000). Estos óxidos pequeñas concentraciones disminuyen la disolución de cobre en la escoria, en orden creciente de impacto: Al₂O₃< MgO< CaO (Altman, 1978, B.J Elliot, 1978, Bailey, 1974 en MACKEY, 1981, KIM and SOHN, 1998).

El impacto de los óxidos depende de la basicidad de cada óxido y la similitud de sus radios iónicos con el catión Cu⁺ (KIM and SOHN, 1998). Los óxidos básicos interactúan con los poly-iones Si₂O₇⁶⁻ para formar cationes metálicos e iones silicato (SiO₄)⁴⁻ y disminuyen la solubilidad del cobre en la medida que reemplazan los iones Cu⁺ y ocupar sitios en la red cristalina. El aluminio tiene un efecto limitado en la solubilidad del cobre debido a su carácter anfótero, (WASEDA and TOGURI, 1997).

Para entender el efecto de los óxidos menores en la disolución de cobre se tiene en cuenta la expresión[21] desarrollada para la a(CuO_{0.5}) cuando la actividad del Cu es fijada por el equilibrio con Cu metálico o aleación Cu-Au y el pO₂ es conocido.

$$\% \text{Cu}_{\text{Soluble}}^{\text{Oxido}} = A * a_{\text{CuO}_{0.5}} \quad [21]$$

La constante A agrupa el efecto de los óxidos menores en la actividad del Cu_2O . Los valores de A revisados en la literatura se presentan en la Tabla 1. 1.

Tabla 1. 1 Valores de la constante de proporcionalidad “A” en ecuación [21], (PALACIOS and GASKELL, 1993, KIM and SOHN, 1998).

Escoria	T, °C	Aditivos	A	Autor	
Saturada- SiO_2	1250	-	37.2	Kim and Sohn, 1998	
		4.45CaO	27.1		
		11.9%CaO	25.5		
		4.4% Al_2O_3	32		
		8.2% Al_2O_3	27.5		
		4.45MgO	29.2		
		4.1%CaO+4.1% Al_2O_3	26.9		
		3.9%CaO+3.9% Al_2O_3 +2%MgO	25.8		
	1300		32.5	Ruddle et al, 1966	
	1224-1286		40	Altman and Kellog, 1972	
	1300		29.4		
	1350		30.6		
	1300		6% Al_2O_3	26.3	J.M. Toguri, 1969
				34.4	Elliot, 1978
			8.1% Al_2O_3	34.1	
			4% CaO	34.4	
			3.7%MgO	33.7	
			7.5%CaO	29.3	
			10.5%CaO	25.7	
	1300		~5%CaO+~3% Al_2O_3	37	Altman, 1978
1233-1252		8-9 % CaO	29		
1242-		7-8 % Al_2O_3	37.5		
1300		11- 14% Al_2O_3	30		
Sat- Al_2O_3			28.1	Acolonu and Reddy	
sat-CaO	1250		20.1	A. Yazawa, 1978	
sat-CaO	1300		17.6		
Fe/ SiO_2 =1.5	1200-1300	6-10 % Al_2O_3	27	Nagamori et al, 1975	
Fe/ SiO_2 =2		6-10 % Al_2O_3	35		

De acuerdo **Tabla 1. 1**, las adiciones de CaO en el rango de 4 a 11% contribuyen a fuertemente en la disminución de la disolución de Cu y las más bajas solubilidades se tienen en la escoria saturada con CaO. La solubilidad del cobre es baja en escorias saturadas con SiO_2 conteniendo Al_2O_3 y CaO (Al_2O_3 ~3% y CaO~5%) y disminuye hasta concentraciones de Al_2O_3 entre 7-10%. Concentraciones de óxidos menores que 8 % en peso (Ej: 3.9%CaO + 3.9% Al_2O_3 +2%MgO) resultaron en una menor solubilidad del cobre.

2.2.3. Solubilidad de Azufre

La presencia de azufre soluble en las escorias fayalíticas conlleva a una disolución adicional de cobre en forma oxisulfuro ó sulfuro, en sistemas con baja actividades del $\text{CuO}_{0.5}$ en la escoria.

La disolución sulfídica de cobre está relacionada a la disolución de componentes Cu_2S y FeS de la mata en la escoria. En este punto se puede mencionar el trabajo de Yazawa (YAZAWA, 1974) en escorias fayalíticas en equilibrio con matas de baja ley (<30%Cu) y Fe metálico, los resultados se ilustran en **Figura 1.10**. De acuerdo con estos resultados, la **Figura 1.6** solubilidad de los componentes de la mata (Cu_2S y FeS) disminuye con la adición de SiO_2 en la escoria, al tiempo que la solubilidad del Feo disminuye en la mata.

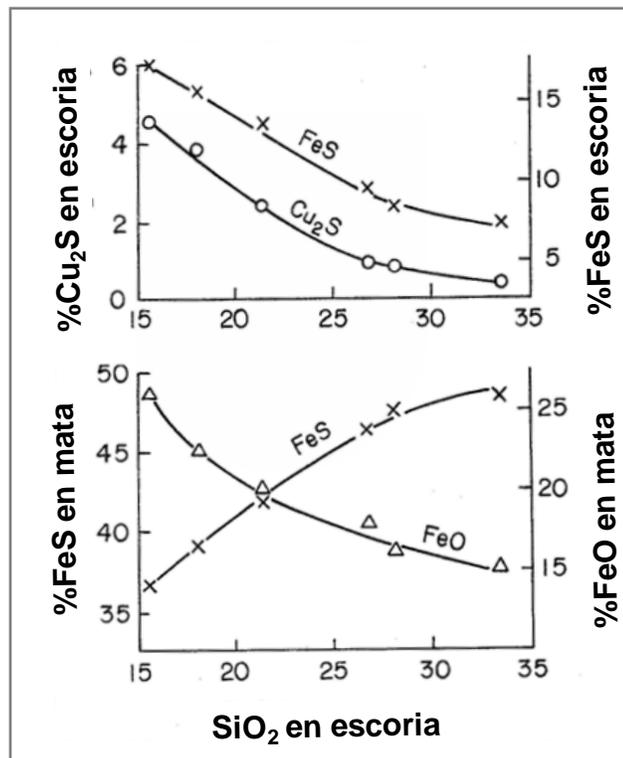


Figura 1.10 Efecto del contenido de SiO_2 en la escoria FeO- SiO_2 en la solubilidad de los componentes de la mata en la escoria y la composición de la mata (Yazawa, 1960 en YAZAWA, 1974)

La solubilidad del azufre es controlada por el contenido de FeS en la mata debido a su mayor solubilidad respecto del Cu_2S , en consecuencia disminuye con el aumento de la ley de mata. Este comportamiento se ilustra a partir de la data experimental revisada en la siguiente figura.

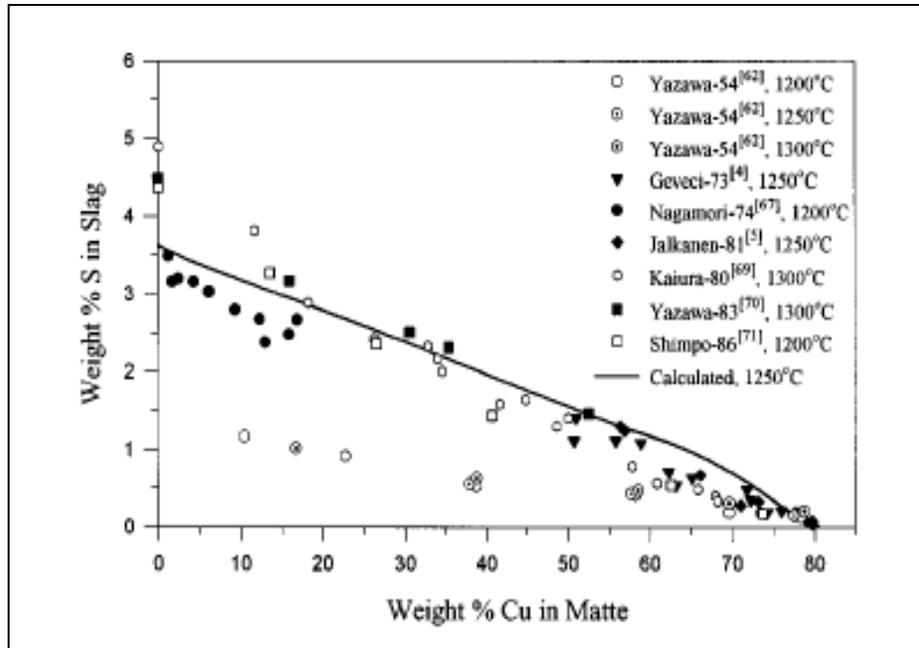


Figura 1.11 Contenido de azufre en escorias saturadas con sílice en equilibrio con mata y Fe o Cu metálico (DEGTEROV and PELTON, 1999)

La disolución sulfídica de cobre se entiende desde el punto de vista iónico como la asociación de iones Cu^+ y S^{2-} en la escoria líquida. Este tipo de disolución es factible en escorias insaturadas con SiO_2 cuando entra en contacto con una mata de baja ley (ej $<60-65\% \text{Cu}$). Las escorias fayalíticas por ejemplo contienen aniones $(\text{SiO}_4)^{4-}$ y $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ y una baja concentración de iones O^{2-} disponible para interactuar con el Cu^+ (Waseda et al, 1980 en WASEDA and TOGURI, 1998), de manera que los aniones S^{2-} pueden ocupar posiciones de O^{2-} e interactuar con los iones Cu^+ .

La disolución sulfídica de iones de cobre en escorias saturadas o cercanas a la saturación de Sílice es baja debido a que la interacción entre pares Si-S^{2-} es más fuerte que entre los pares Si-O^{2-} y esto da lugar a un mayor número de aniones O^{2-} disponibles para interactuar por ejemplo con aniones Cu^+ (WASEDA and TOGURI, 1997).

La capacidad de azufre de la escoria disminuye drásticamente con la adición de SiO_2 ó disminución de la razón Fe/SiO_2 (Bell, 1981). Debido a que la mayoría de estudios de disolución de cobre en las escorias han sido realizados bajo saturación con SiO_2 y los

contradictorios resultados arrojados por estudios de equilibrio con mata (**Figura 1.8**), la disolución sulfídica ha sido poco tenida en cuenta.

La mutua solubilidad entre los componentes de la mata y la escoria disminuye con el aumento del nivel de óxidos CaO, Al₂O₃ y SiO₂ (YAZAWA, 1974). En escorias fayalíticas, la solubilidad del azufre es disminuida por la presencia de óxidos tales como: CaO, MgO o Al₂O₃ (MACKEY, 1981, BELL, 1981, Reddy, 2003 en ANDREWS, 2008). La concentración de azufre en la escoria ferro-silíceo se incrementa fuertemente con el incremento del pSO₂ en un rango de 0.1 a 0.6 (HENAO et al, 2010).

Se han desarrollado varios modelos para la disolución sulfídica de cobre como función del %S en la escoria y las actividades de los componente CuS_{0.5} y FeS (NAGAMORI, 1974) y para la disolución oxisulfídica de cobre escoria como función de la fracción molar del Cu₂S en la mata (Sehnalek and Imris, 1971 en IMRIS et al., 2000). Sin embargo la cuantificación de la pérdida de cobre asociada a este mecanismo, aun es incierta y no se cuenta con modelos que describan satisfactoriamente la disolución oxisulfídica de cobre en las escorias porque aún se desconoce la naturaleza de las interacciones Cu-S en la escoria ferrosilicea (WASEDA and TOGURI, 1997).

2.3. Pérdidas físicas de cobre

El cobre atrapado físicamente se encuentra formando una fase separada y dispersa en la escoria líquida, dicha fase está constituida principalmente por gotas de mata y/o cobre blíster que no alcanzaron a sedimentar hacia la fase mata al interior del reactor (IMRIS et al, 1997, IP and TOGURI, 1992, MINTO and DAVENPORT, 1972, POGGI et al, 2000, GENEVSKI and STEPHANOVA, 2008).

De acuerdo con la literatura consultada (POGGI et al, 1969, MINTO and DAVENPORT, 1972, BARNET, 1977, IP and TOGURI, 1992, GENEVSKI and ESTEFANOVA, 2008) los mecanismos más importantes que inducen la pérdida física de cobre en la escoria son:

1. Transporte y flotación de mata mediante fase gas (SO₂, CO)
2. Suspensión de gotas de mata en flujo turbulento y en flujo viscoso.
3. Atrapamiento de mata debido a fases solidas en suspensión o acumuladas en zonas “frias”.

4. Arrastre de mata durante sangrado de escoria del horno.

Las pérdidas físicas son muy importantes en las escorias de procesos de fusión y conversión, hasta el punto que su recuperación es el objetivo principal de los tratamientos pirometalúrgicos de limpieza posteriores (DAVENPORT et al, 2002). A continuación se describen en más detalle estos mecanismos de atrapamiento físico y posteriormente se describen los tratamientos de limpieza pirometalúrgicos.

2.3.1. Transporte y atrapamiento mediante fase gas

El transporte mediante burbujas de SO_2 generadas en la interface mata/escoria fue identificado como uno de los mecanismos más importantes de pérdida de cobre en los hornos de reverbero (POGGI et al, 1969) y pueden flotar partículas hasta de 2mm (POGGI et al, 1969). Las burbujas de gas CO producto de la combustión del electrodo o el coque reductor son las que más contribuyen a la flotación de gotas de mata en los procesos de limpieza de escorias (Nelson et al, 2005 en ANDREWS, 2008),

De acuerdo con Kozakevich, 1965(en ELLIOT and MOUNIER, 1982) una burbuja pasando entre un film de mata y una capa de escoria puede causar la suspensión de la mata, si la escoria tiene baja viscosidad las burbujas pueden romperse e inyectar pequeñas gotas de mata en el baño (POGGI et al, 1969). Se tienen 3 posibles casos de interacción entre burbujas de mata y gas indicados en la siguiente figura.

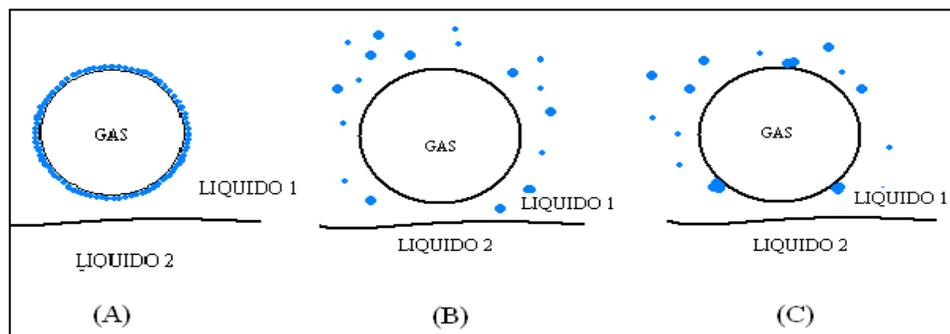


Figura 1.12 Formas de atrapamiento de mata en la escoria (MINTO and DAVENPORT, 1972). (A) film de la mata alrededor de una burbuja de gas, (B) gotas de mata y burbujas

existen separadamente (C) gotas de mata adosadas a la burbuja. Líquido 1=Escoria y Líquido 2= mata.

La capacidad de suspensión de las gotas de mata mediante burbujas de gas es gobernada por las fuerzas de tensión superficial de la mata ($\gamma_{m/g}$) y la escoria ($\gamma_{e/g}$) y las fuerzas de tensión interfacial entre la mata y la escoria ($\gamma_{m/e}$ y $\gamma_{e/m}$). Estas propiedades se relacionan a través del coeficiente de film “ φ ” y el coeficiente de flotación “ Δ ”, definidos Harkins, 1952 y por Minto y Davenport, 1972 respectivamente (en IP and TOGURI, 1992).

$$\varphi = \gamma_{e/g} - (\gamma_{m/g} + \gamma_{m/e}) \quad [22]$$

$$\Delta = (\gamma_{e/g} + \gamma_{m/e}) - \gamma_{m/g} \quad [23]$$

El coeficiente de film es proporcional a la energía de ruptura del film, de manera que un film es estable (**Figura 1.12, (A)**) cuando el coeficiente de film es mayor que cero. El coeficiente de flotación es proporcional a la energía de cohesión de las fases mata y escoria con la burbuja, de manera que cuando éste es positivo se favorece la adhesión entre estas fases (**Figura 1.12 (C)**) y por ende la flotación de gotas de mata. Cuando ambos coeficientes son negativos las gotas de mata pueden no adherirse a la burbuja de gas o romperse y formar una dispersión alrededor de la burbuja (**Figura 1.12 (B)**).

Elliot y Mounier (ELLIOT and MOUNIER, 1982) midieron las tensiones superficiales de matas ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$) y escoria ferro silíceas ($\text{Fe/SiO}_2=1.0 - 2.3$) en equilibrio con γFe y 1200°C empleando el método de presión máxima de burbuja en tubo doble (BMP). Encontraron que las tensiones superficiales de las matas con leyes entre 20 y 60%Cu están en torno a $0.32-0.36 \text{ J/m}^2$, las tensiones superficiales de la escoria disminuyen con la presencia de azufre y aumentan con la adición de CaO hasta 10% en peso.

Las tensiones interfaciales entre mata-escoria (ELLIOT and MOUNIER, 1982), mata-escoria-gas y cobre-escoria-gas en condiciones de $p\text{O}_2$ de 10^{-8} a 10^{-12} atm y 1200°C (IP and TOGURI, 1992) fueron medidas con el método de la gota Sésil (SD) e imágenes de RX. Los resultados mostraron una dependencia directa (no lineal) de la tensión interfacial mata-escoria con la ley

de Cu en la mata para valores menores que 60% Cu. Las tensiones interfaciales entre la escoria con razón $Fe/SiO_2 \sim 1.2$ y mata de 20 a 80% Cu aumentan de $0.022 J/m^2$ a $0.11 J/m^2$ (ELLIOT and MOUNIER, 1982).

Los coeficientes de film y de flotación para el sistema mata-escoria- gases obtenidos en estos estudios se presentan en la siguiente figura.

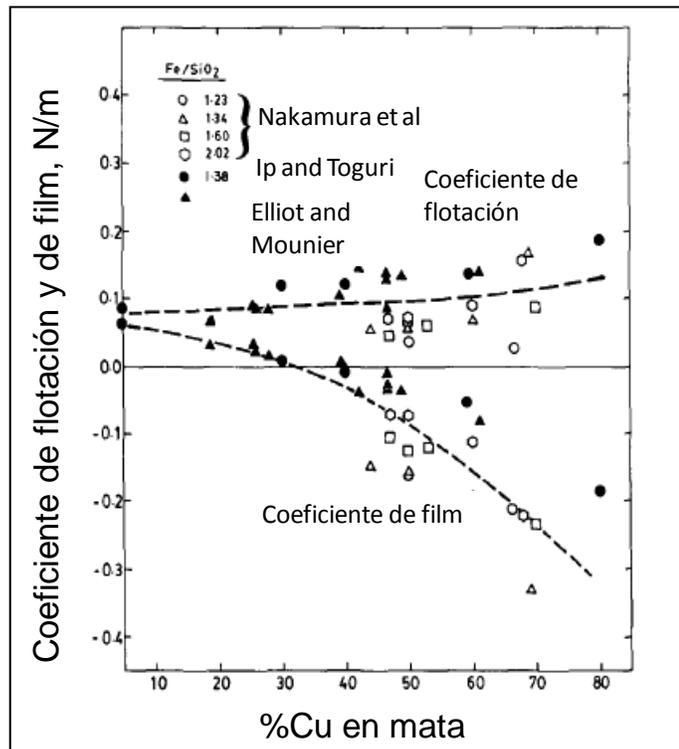


Figura 1.13 Coeficientes de Film y de flotación en los sistemas mata-escoria-gas a $1200^{\circ}C$ (en IP and TOGURI, 1992).

Los coeficientes de flotación positivos en la **Figura 1.13** indican que la flotación de mata mediante burbujas de gas es ampliamente favorecida en todas las composiciones de mata, Las gotas de baja ley ($\%Cu < 30\%Cu$) mojan la escoria y tienden formar filmes estables alrededor de burbujas ascendentes.

Un estudio más reciente de modelación de la formación de la mata y escoria en el settler de un HFF a escala de laboratorio (FAGERLUND and JALKANEN, 2000) indicó que la flotación con burbujas de SO_2 es independiente de la ley de mata y ocurre a partir de un determinado

valor de FeS en la mata. Según los autores el fenómeno de flotación de gotas de mata es más favorable a la coagulación y aumento de la tasa de sedimentación a través de la escoria que a la emulsificación y atrapamiento de las gotas de mata en el settler. De acuerdo con Shahrokhi and Shaw, 2000 (en ANDREWS, 2008), las burbujas ascendentes a través de la escoria favorecen el crecimiento de las gotas de mata y aumentan la frecuencia de colisiones entre gotas de mata.

Adicionalmente, las tensiones interfaciales entre matas de cobre y escoria son poco afectadas por la temperatura en el rango de operación de los hornos industriales (CUCHARSKI et al, 1994).

2.3.2. Suspensión de gotas de mata en flujo turbulento ó viscoso

La alta turbulencia generada por la inyección de aire de combustión y la presencia de sólidos en los hornos de fusión en baño (CT y reactor Noranda) provoca la suspensión de gotas de mata (NAGAMORI and MACKEY, 1978, IMRIS et al, 2000) en un amplio rango de tamaños (Ej. 0-1mm). Las partículas finas (<0.1 mm) pueden permanecer suspendidas en la escoria cuando no alcanzan a sedimentar hacia la fase mata. La presencia de gradientes de temperatura y de composición en el baño favorece la formación de sólidos, creación de capas de fluido estancado y cambios locales de viscosidad que afectan las trayectorias y velocidades de sedimentación (UTIGARD and WARCKZOK, 1995), favoreciendo la suspensión de la mata en la escoria.

El comportamiento de las gotas de mata líquida sedimentando en escoria puede ser descrito por un modelo líquido-Líquido. La velocidad límite de sedimentación libre de una gota de mata esférica a través de la escoria líquida sometida a fuerza estática de empuje y fuerzas dinámicas de fricción es descrita por la ecuación [24] asumiendo estado estacionario y flujo reptante.

$$\underbrace{\frac{4}{3}\pi\rho_m \cdot g}_{\text{Peso de partícula esférica}} = \underbrace{\frac{4}{3}\pi\rho_e r^3 \cdot g}_{\text{Fuerza de empuje de la escoria}} + \underbrace{6\pi\mu_e r_m \cdot v_s}_{\text{Sumatoria de fuerzas dinámicas de fricción}} \quad [24]$$

v_s es la velocidad de sedimentación, ρ_m y ρ_e son las densidades de mata y escoria respectivamente, μ_e la viscosidad de la escoria líquida. La velocidad terminal se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$v_s = \frac{2(\rho_m - \rho_e)gr_m^2}{9\mu_e} \quad [25]$$

La ecuación [25] corresponde a la fórmula de Stokes (Stokes, 1850) para la sedimentación de esferas rígidas en un fluido con flujo laminar ($Re < 1$, esferas con $r < 0.5$ mm). Una expresión similar es propuesta por Hadamard y Rybeczynski, 1911 considerando esferas fluidas viscosas, donde μ_m es la viscosidad de la mata fundida.

$$v_s = \frac{2(\rho_m - \rho_e)gr_m^2}{3\mu_e} \frac{\mu_e + \mu_m}{2\mu_e + 3\mu_m}$$

Si $\mu_e \gg \mu_m$ [26]

$$v_s = \frac{(\rho_m - \rho_e)gr_m^2}{3\mu_e}$$

Es claro de las expresiones [25] y [26] que la suspensión de la mata en la escoria depende principalmente del tamaño de gotas de mata ó metal (ERIC, 2004). Las pequeñas partículas de mata (ej. $r < 0.1$ mm) pueden permanecer atrapadas en una escoria por largos períodos de tiempo al interior del reactor, como ejemplo se tiene que las partículas de cobre de 0.01 a 0.001 mm requieren de 3 a 300 h para sedimentar a través de 10 mm de escoria estática. Los tiempos de sedimentación pueden acortarse cuando se tiene flujos convectivos y leve agitación del baño favorable a la coalescencia de las gotas de mata (POGGI et al, 1969, HURMAN, 2006, Amman et al, 1979 en ANDREWS, 2008)

La suspensión de pequeñas gotas de mata es favorable en flujos muy viscosos (YAZAWA, 1977, IMRIS, 2003, VARTIANEN, 1998) y con poca diferencia entre las densidades de mata y escoria. Estas propiedades dependen esencialmente de la temperatura y la composición química de las fases, en particular la densidad de la mata aumenta con el aumento de la ley de Cobre (KUCHARSKI et al, 1994).

Fagerlund y Jalkanen derivaron una expresión para la velocidad de sedimentación de gotas de mata en condiciones similares a las del “settler” de un horno de fusión flash basada en la fórmula de Stokes ([25]). Esta expresión emplea modelos semi-empíricos para la viscosidad y densidad de la escoria fayalítica (UTIGARD and WARCKZOK, 1995) y para densidad de la mata Cu₂S-FeS. (KUCHARSKI et al, 1994).

$$v_s = \frac{2.18 \left[3.897 + 1.2655X_{\text{Cu}_2\text{S}} \right] - 5 - 0.03(\text{SiO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3) - 0.001(T(^{\circ}\text{C}) - 1200) + \text{Me}}{\mu_{\text{UW}}} r^2 \quad [27]$$

Con

$$\text{Me} = -0.02(\text{CaO} + \text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O}) + 0.03\text{Cr}_2\text{O}_3$$

Donde $X_{\text{Cu}_2\text{S}}$ representa la fracción en peso de Cu₂S en la gota de mata y Me agrupa el efecto de los óxidos menores en la viscosidad de la escoria fayalítica. La viscosidad de la escoria es definida de acuerdo al modelo de Utigard y Warckzok (UTIGARD and WARCKZOK, 1995).

De acuerdo con los experimentos realizados por Fagerlund y Jalkanen, 1998 con diferentes matas, temperaturas de 1300 a 1350°C y razones Fe/SiO₂ de 1.4 y 1.7, las velocidades de sedimentación de las gotas son menores en escorias con mayor contenido de SiO₂. Las partículas menores que 20µm son difícilmente recuperables en los tiempos comúnmente empleado (50 – 100 min) por los hornos Flash comerciales.

2.3.3. Efecto de sólidos en el baño

Los sólidos en el baño contribuyen a las pérdidas de cobre, directamente debido al atrapamiento de gotas de mata o partículas con cobre (IP and TOGURI, 1992) o

indirectamente debido al aumento de la viscosidad efectiva del fundido y alteración las condiciones de flujo del baño (KONDRATIEV et al, 2002). Pueden provenir de la saturación de la escoria, sólidos reactantes (ej. reductores sólidos) ó circulantes con alto punto de fusión.

Los hornos de fusión en baño (CT, RN) y convertidores Peirce Smith operados en el rango de temperaturas de 1200 a 1250°C con cierta cantidad de sólidos en el baño, lo cual es requerido para mantener una capa protectora del refractario del horno (COURSOL et al, 2007, RODRIGUEZ et al, 2005). Una excesiva generación de sólidos puede causar un rápido incremento en la viscosidad de la escoria (KONDRATIEV, 2001) y afectar la separación de fases metal-escoria en el horno.

Cuando las escorias están completamente fundidas exhiben un comportamiento newtoniano, este comportamiento se conserva cuando el contenido de sólidos es menor que 5% vol (KONDRATIEV et al, 2002) hasta un 10% en vol., con fracciones mayores la escoria comienza a comportarse como fluido pseudo plástico o plástico de Bingham (WRIGHT et al, 2000). Se tiene relativamente pocos modelos matemáticos disponibles para describir el comportamiento de sistemas solido/líquido, en particular las ecuaciones de Einstein-Roscue (Einsten, 1956, Roscue, 1952 en FORSBACKA, 2007) se aplican a escorias con comportamiento newtoniano. Se define la viscosidad efectiva (μ_e) como sigue:

$$\mu_e = \mu (1 - R\Phi_s)^n \quad [28]$$

Donde μ es la viscosidad de la fracción líquida, R y n son parámetros empíricos, con valores de 1.35 y 2.5 para esferas rígidas de igual tamaño, 1 y 2.5 para esferas rígidas de diversos tamaños.

Taylor extendió la ecuación de Newton reemplazando las esferas rígidas por fluidos newtonianos (en TOSCANO, 2001). Kondratiev y Jak calcularon la viscosidad efectiva de una escoria parcialmente cristalizada compuesta por Al_2O_3 -CaO-FeO-SiO₂, aplicando un modelo modificado de Urbain para predecir la viscosidad del líquido y cálculos de equilibrios con software FactsageTM para determinar la fracción de sólidos. Se obtuvo un buen ajuste con data experimental para las viscosidades calculadas con R=2.04 y R=1.29 y fracciones de sólidos menores de 30% (KONDRATIEV and JAK, 2001).

2.3.4. Arrastre o dragado de mata en el sangrado de escoria

El arrastre de mata ó metal blanco durante el sangrado de la escoria en los hornos puede ser evitado mediante un efectivo programa de medición de niveles de líquidos y control de frecuencias y volúmenes descargados.

En el caso del HFF, resulta muy importante establecer la zona de interface metal-escoria y el orden de sangrado de líquidos, de manera de minimizar arrastre mecánico o dragado de la fase mata en el sangrado de escoria. Furuta y colaboradores detectaron un aumento de 0.87 a 0.93% Cu en el contenido de la escoria del HFF de la fundición Tamano, cuando esta fue descargada antes del sangrado de la mata (FURUTA et al, 2006).

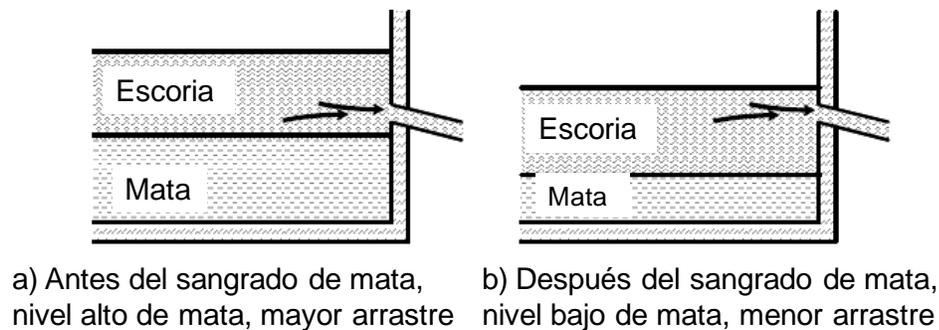


Figura 1.14 Sangrado de escoria desde diferentes niveles del HFF (FURUTA et al, 2006).

3. Limpieza pirometalúrgica de escorias

Con el desarrollo de los procesos de fusión intensivos y altamente eficientes, se hizo necesario la implementación del tratamientos de limpieza de escorias como un proceso separado; para mantener la recuperación metalúrgica de cobre sin incurrir en mayores costos operacionales.

Actualmente la limpieza de escorias se realiza principalmente a través de dos vías: La de procesamiento mineral y la vía piro metalúrgica. En el primer caso se lleva a cabo la solidificación lenta de escorias, reducción de tamaños y flotación espumante, se obtienen colas de 0.3-0.5%Cu dependiendo de la escoria alimentada (FLOYD and MACKEY, 1981, SARRAFI et al, 2004). En los hornos de limpieza utilizan electrodos o quemadores de combustible fósil para los soportes térmicos y reductores de óxidos de hierro, los contenidos de cobre en las escorias finales son de 0.7 a 1%Cu (LOOS and LOSSIN, 2007, DEMETRIO et al, 2000, SNELGROVE and TAYLOR, 1981).

En el caso de Chile, 6 de las 7 fundiciones operando actualmente poseen hornos de limpieza de escorias: Dos fundiciones tienen Horno eléctrico (HE) y cinco tienen horno rotatorio de limpieza tipo teniente (HLT), solamente la fundición Altonorte realiza enfriamiento en pilas y flotación espumante (MAST et al, 2007). Por tal razón se revisó con mayor detenimiento la literatura relacionada al tratamiento pirometalúrgico de escorias, con énfasis en los hornos HE y HLT, a continuación se describen aspectos operacionales y fisicoquímicos de estos procesos.

3.1. Aspectos operacionales

Algunas de las características comunes de los procesos pirometalúrgicos de limpieza son (BARNET, 1979, SNELGROVE and TAYLOR, 1981, FLOYD and MACKEY, 1981).

- Se emplea de combustibles fósiles como agentes reductores: coque ó un quemador a base de combustible sub-estequiométrico (Petróleo), eventualmente se adicionan compuestos con azufre (concentrados ó pirita) que actúan como colectores y para reducción adicional (IMRIS, 1998, LOOS et al, 2007). Otros reductores empleados son: gas natural, carburo de Silicio, chatarra de Aluminio, hierro ó arrabio, (WARCZOK and RIVEROS, 2007, LANGBERG et al, 2006). La teoría acerca de los mecanismos y reacciones químicas que ocurren en la reducción en HE y HLT han sido desarrollada con base en los principios de reducción de óxidos de hierro aplicados a las escorias de acería (UTIGARD, 1997, BARATI et al, 2004, WARCKZOK and UTIGARD, 1997, 2002, MORENO et al, 2003, WARCKZOK et al, 2002, TOMINEM et al, 2007).
- El diseño del horno debe proveer suficiente tiempo para que se lleven a cabo las reacciones de reducción de óxidos y la sedimentación de las gotas de mata/cobre. Los gradientes locales de temperatura y acción de campos eléctricos ó magnéticos en los HE favorecen el mezclado y sedimentación de gotas de mata (POGGI et a, 1969, WARCKZOK and UTIGARD, 1995, WARCKZOK and RIVEROS, 2003, MONTENEGRO et al, 2003, ERIC, 2004 HURMAN, 2006, XIA et al, 2003, KOLEY et al, 2009). Flujos turbulentos o exposición del baño al aire pueden resultar en la re-oxidación de la escoria, la posición de los orificios de descarga en relación con los electrodos puede afectar el flujo de la escoria en las zonas cercanas (ERIC, 2004), la configuración de dos ó más hornos en línea aumentar el tiempo de residencia de la escoria, en el caso de la fundición BCL se emplean 2 HE y la escoria es descargada con un promedio de 0.4% de Cu (TRIPATHI et al, 2011).

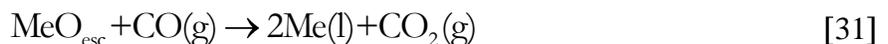
- El proceso de limpieza de escorias es llevado a cabo en un rango de temperaturas de 1170 a 1300. La eficiencia de la limpieza de escoria es favorecida cuando se el sistema fundido se aproxima al equilibrio termodinámico o se logra equilibrio entre las fases escoria-metal ó mata-gas en el sistema (FLOYD and MACKEY, 1981).

3.2. Reducción de óxidos

Los estudios fisicoquímicos y cinéticos de la limpieza de escorias con cobre se basan en los principios de la reducción de óxidos de hierro con coque desarrollados para las escorias de acería. La reducción de óxidos de hierro puede proceder en forma directa con el coque reductor o en la superficie de los electrodos en el caso del horno eléctrico según reacción [29] o a través de mecanismos indirectos.



La reducción indirecta del óxido de hierro líquido con carbón (coque) ocurre a través de una capa intermedia de gas (CO y CO₂) que se forma alrededor de las partículas de coque (BARATI et al, 2004), este film se forma debido a que el coque no es “mojado” por la escoria (UTIGARD, 1997). La reducción mediante el CO gas procede a través de dos mecanismos (HAYES et al, 1995, WARCKZOK et al, 1997).



El ciclo se completa cuando el CO₂ retorna y reacciona nuevamente con el Coque para regenerar el CO (reacción de Bouduard).

Si la gasificación del coque es lenta comparada con la reacción gas/escoria, el gas producido se aproxima al equilibrio gas/carbón, de lo contrario (la combustión es limitante) la composición del gas se aproxima al equilibrio gas/escoria. Si todo el CO₂ producido se convierte a CO, entonces la reacción global de reducción corresponde con la reacción directa de óxidos representada por la ración [32], cuando $\alpha=0$.



Donde el coeficiente α representa la proporción de CO/CO₂ (0 a 1) en el gas de salida de la ecuación y M es la especie metálica.

En escorias conteniendo altos niveles FeO (>50%) como es el caso de las escorias de procesos de fusión y conversión, el hierro puede estar en más de un estado de oxidación (férrico Fe³⁺ y ferroso Fe²⁺). La reacción global de reducción de óxidos de hierro en la escoria con el coque comprende los siguientes pasos intermedios (BARATI et al, 2004):

- Difusión de iones Fe²⁺, Fe³⁺ y O²⁻ desde el seno de la escoria hacia la interface escoria/gas.
- Reacción química en la interface escoria/gas



- Difusión del gas CO₂ de la interface escoria/gas hacia la interface gas/carbón.
- Reacción química en la interface carbón/gas de acuerdo a la ecuación [30].
- Difusión del gas CO fuera de la interface carbón/gas hacia el seno de la escoria.

3.3. Sedimentación de gotas de mata

Las ecuaciones [25] y [26] descritas en la sección 2.3.2 para la sedimentación de esferas de tamaño constante en condiciones de fluido estacionario y laminar son aplicables a la sedimentación de gotas de mata en el baño del HE (ERIC, 2006, LOOS et al, 2007) en el cual se dan condiciones cercanas a un régimen de flujo laminar. En el caso de los hornos de limpieza HLT, se tiene en cuenta el efecto de fuerzas de tensión interfacial mata-escoria y la sedimentación obstaculizada con base en el modelo Richardson y Zaki (GOÑI et al, 2009).

$$v(\phi) = \frac{2\Delta\rho g r_m^2}{9\mu_e} (1-\phi)^a \quad [35]$$

Donde $\Delta\rho$ es la diferencia de densidades entre mata y escoria, μ_e es la viscosidad de la escoria, r_m es el radio de la partícula de mata, ϕ es la fracción de mata y “a” parámetros que se ajustan experimentalmente.

Xia y colaboradores (XIA et al, 2004) en su estudio de modelación del flujo magneto-hidrodinámico para gotas de mata con níquel en diferentes sitios de un HE de escala industrial mostraron que la trayectoria y velocidad de sedimentación varía de acuerdo al tamaño de las gotas de mata, la velocidad aumenta cuando hay a colisión entre gotas. El radio de sedimentación (masa de gotas de mata sedimentadas respecto de la masa de de gotas alimentada), incrementa drásticamente cuando el tamaño de partícula es mayor que $100\mu\text{m}$ como se muestra en la

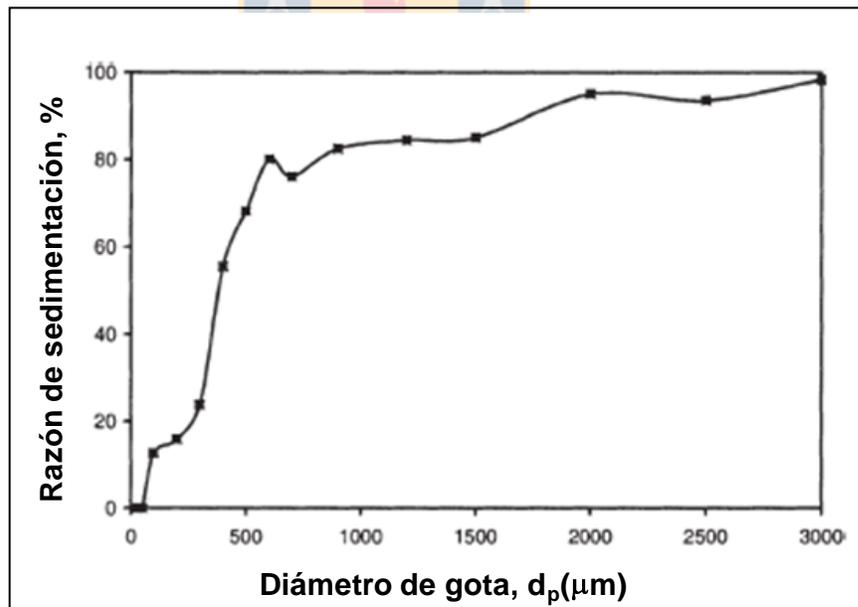


Figura 1.15 Cambio de la razón de sedimentación con el diámetro de partícula (XIA et al, 2004)

De acuerdo con la simulación numérica de Xia y colaboradores (XIA et al, 2004), el 80% de las partículas de tamaño mayor que $1000\mu\text{m}$ y el 20% de partículas menores que $100\mu\text{m}$ pueden ser recuperadas, la mayoría sedimenta en la parte central del HE de tres electrodos

favorecida por fenómenos de coalescencia. Las partículas con tamaños menores que $50\ \mu\text{m}$ tienden a quedar suspendidas en la escoria ya que requieren tiempos de sedimentación muy largos (sobre 5000 s).

La sedimentación de mata en los hornos de limpieza es favorecida por la coalescencia de las gotas de mata. En la **Figura 1.16** se aprecia que los contenidos de cobre en la escorias final son menores cuando se tiene coalescencia en comparación con la sedimentación gravitacional.

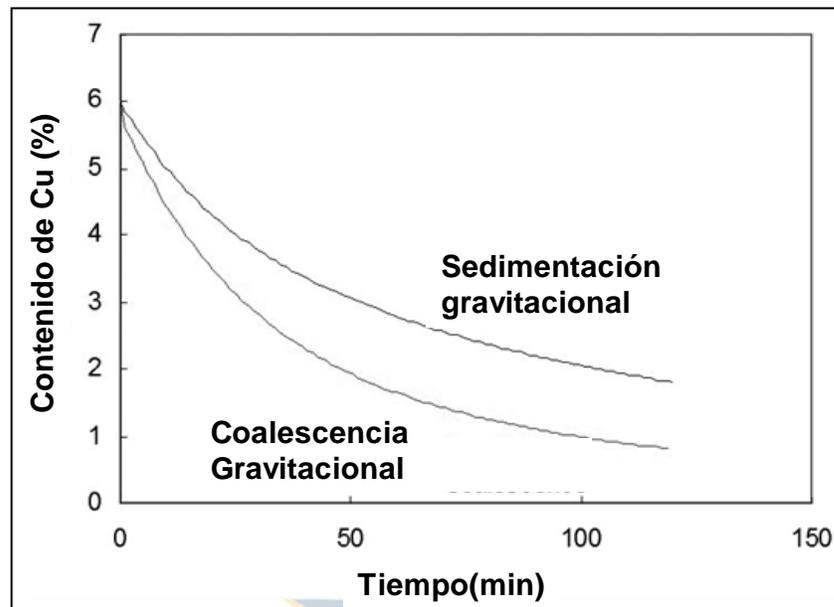


Figura 1.16 Sedimentación de cobre en HE, cálculos realizados con modelo de Hadamard-Rybczynski para sedimentación simple y modelo de coalescencia gravitacional de Warczok et al, 2007 (en CABALLERO et al, 2009).

La coalescencia se produce cuando los films de mata que recubren las burbujas se rompen o drenan (Shahrokhi and Shaw, 2000 en ANDREWS, 2008). Eric y Heja, observaron que la coalescencia de gotas en el baño de escoria del HE ocurre debido a diferencias de temperatura, fuerzas de empuje o boyantes y efectos electromagnéticos (ERIC and HEJIA, 1995, 1996), también es favorecida por el mezclado y la baja viscosidad de la escoria (ERIC, 2004), la frecuencia de colisión de gotas disminuye con el aumento de la viscosidad cinemática de la escoria (Saffman y Turner, 1956 en ANDREWS, 2008).

La agitación del baño de escoria incrementa la probabilidad de coalescencia de gotas de mata (Amman et al, 1979 en ANDREWS, 2008). En el caso de los hornos HE circulares, la

turbulencia que se genera alrededor de los electrodos disminuye la distancia entre estos y el piso del horno, favoreciendo la sedimentación en esta zona. Sin embargo un exceso de mezcla también puede incrementar la fracción de gotas pequeñas en suspensión (ERIC, 2004).

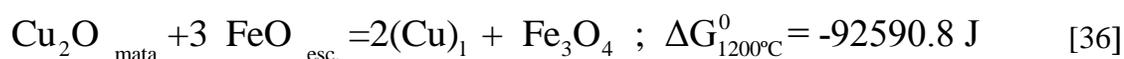
4. Pérdidas de cobre en escorias solidificadas

A continuación se describen los fenómenos asociados a la solidificación de escoria que afectan el estudio de las pérdidas de cobre en escorias solidificadas, estudios relacionados con la mineralogía de fases en escoria y mata atrapada y proporción de pérdidas de cobre en escorias industriales.

4.1. Precipitación de cobre durante la solidificación de la escoria

Durante la solidificación de escorias ferro-silíceas, el cobre disuelto puede precipitar como cobre metálico y /ó como sulfuros en forma de mata (EGUCHI and YAZAWA, 1977, MACKEY, 1981, Victorovich et al, 1980 en DAVENPORT et al 2002, WASEDA and TOGURI, 1997, IMRIS, 1998, ZAMALLOA et al, 1999, JALKANEN et al, 2003, GENEVSKI and STEFANOVA, 2008). Eguchi y Yazawa observaron partículas finas de cobre formadas en escorias ferro-silíceas saturadas con sílice que fueron fundidas y equilibradas con metal blanco y cobre metálico (EGUCHI and YAZAWA, 1977).

La ocurrencia de éste fenómeno afecta directamente la recuperación de cobre en escorias tratadas mediante flotación (NUBRAMANIAN and THEMELIS, 1972, MACKERROV et al., 1977, SARRAFI et al, 2004), sin embargo son pocos los estudios fisicoquímicos y cinéticos que se encuentran publicados. Uno de los estudios más conocidos es el de Victorovich y colaboradores (en DAVENPORT et al, 2002 y JALKANEN, 2003). De acuerdo con los autores, la precipitación de cobre en la escoria líquida puede suceder a través de una reacción de intercambio de electrones entre iones Cu^+ y Fe^{2+} con producción de cobre metálico y oxidación a ion Fe^{3+} Este mecanismo puede representarse en términos de óxidos como muestra la siguiente reacción:



$$K_{36} = \frac{a(\text{Cu})_1^2 * a(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{a(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{esc}} a(\text{FeO})_{\text{esc}}^3} \quad [37]$$

La ex solución del cobre es termodinámicamente favorecida con la disminución de la temperatura como puede verse de un análisis simple de la constante de equilibrio, la cual es menor a la temperatura de 1250°C (K=938) que a 1000°C (K=5888) y con las actividades de Cu₂O (ó CuO_{0.5}) y del FeO en procesos dentro de la pirometalurgia del cobre. El fenómeno es favorecido cuando las escorias son enfriadas lentamente como puntualizó Mackey y otros (MACKEY, 1981, DAVENPORT et a, 2002), sin embargo también ocurre con enfriamientos bruscos (JALKANEN et al, 2003). Las observaciones microscópicas de partículas de cobre rodeadas con Magnetita, se han usado como soporte para la reacción [36] sin embargo debe notarse que la Magnetita precipita inevitablemente desde el fundido ferro silíceo (con iones Fe²⁺ y Fe³⁺) debido a la disminución de su solubilidad a menores temperaturas.

En una investigación acerca de la limpieza de escorias CT en la fundición de Ventanas (MORENO et al, 2003) se reportó que un 5-10% del total de Cu (6-10 % en peso) en la escoria CT se encontraba en la forma de pequeñas inclusiones metálicas de 3- 30 μm producto de la precipitación del cobre disuelto en la escoria. Los autores explicaron la formación de estas inclusiones a partir de la siguiente reacción



$$K_{38} = \frac{a(\text{CuO})_{\text{esc}} * a(\text{Cu})_1}{a(\text{Cu}_2\text{O})_{\text{esc}}} \quad [39]$$

Este mecanismo es conocido como “exsolución”, no es favorable termodinámicamente en el estado fundido Este mecanismo puede ocurrir en el estado sólido cuando se tiene un enfriamiento lento, a temperaturas menores de 451°C (ΔG⁰ = -16.6 J) debido mayor estabilidad del CuO a baja temperatura.

Los mecanismos de precipitación de cobre expuestos anteriormente no consideran la presencia de azufre en la escoria, cuya disolución es favorecida en operaciones con matas de leyes intermedias y bajas (%Cu < 65) como explicó Nagamori (NAGAMORI, 1974). Debido a la

afinidad entre los iones azufre (S^{2+}) y cobre (Cu^+), éste puede precipitar en la forma de sulfuro como indica la reacción [40] en vez de precipitar como cobre metálico.



$$K_{37} = \frac{a_{Cu_2S_{mata}} * a_{(FeO)_{esc}}}{a_{(Cu_2O)_{esc}} * a_{(FeS)_{esc}}} \quad [41]$$

La reacción [40] es favorable termodinámicamente durante la solidificación, como se espera del análisis de la constante de equilibrio la cual es menor a 1250°C (K=162790) que a 1000°C (K=18207), tomando como referencia el estado líquido (base de datos de FactSageTM). Este análisis ilustra la fuerza impulsadora de la reacción con el descenso de la temperatura, a pesar que las actividades de los componentes no son unitarias.

Las inclusiones producto del enfriamiento y solidificación de escorias se identifican con un examen microscópico (alta magnificación) y microanálisis (EPMA), sin embargo el análisis composicional es limitado a la resolución de las técnicas analíticas. En la se presenta la composición de las fases precipitadas reportada en la literatura consultada.

Se destaca el estudio de Imris y Colaboradores (IMRIS et al., 2000, 2004) realizado con escorias de la fundición Caletones; en muestras de escoria CT identificaron “pequeñas inclusiones de calcocita ($\beta-Cu_2S$) formando una fina dispersión en la matriz de vítrea de espinel” y “pequeñas partículas de cobre metálico (“copper prills”) al interior de cristales de Magnetita”; en muestras de escoria HLT encontraron “inclusiones de Calcocita ($\beta-Cu_2S$) asociados a una matriz vítrea de espinel con cristales aciculares de Fayalita”. Aunque no se especificó el procedimiento de muestreo, la descripción de la microestructura obedece a la solidificación de muestras obtenidas mediante el uso paleta plana, que normalmente se utilizan las operaciones de la fundición.

A nivel de laboratorio Achura y otros (ACHURA, 1999) identificaron finas inclusiones de 30 a 5 μm en escorias producto de experimentos de limpieza con reductor coque, donde las más pequeñas (<5 μm) fueron asociadas a cobre precipitado.

Los tamaños de partículas precipitadas disminuyen con el aumento de la tasa de enfriamiento, como se aprecia en el estudio de Imris et al (IMRIS et al, 1998). Las medidas de tamaños de inclusiones de sulfuros (β -calcocita) y cobre metálico formadas con diferentes tasas de enfriamiento en escorias de convertidor KONTI se presentan en la siguiente figura.

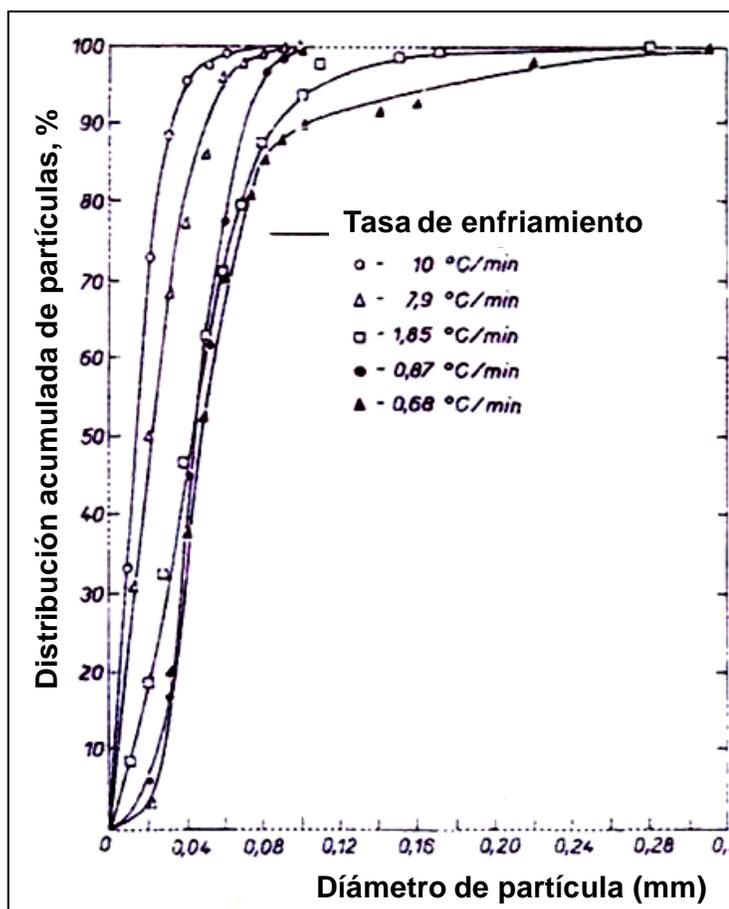


Figura 1.17 Relación de la tasa de enfriamiento de la escoria y distribución relativa de tamaños de partículas de mata-cobre precipitadas (IMRIS , 1998).

Se aprecia en la **Figura 1.17** que el 80 % de las partículas tiene tamaños menores que 0.02 mm cuando la tasa de enfriamiento es de 10°C/min, con enfriamientos mas bruscos a una tasa 0.68°C/min las partículas son menores que 0.08mm.

Si el enfriamiento del líquido es lo suficientemente brusco, el cobre y otros metales disueltos en el líquido pueden encontrarse formando parte de la estructura vítrea de la escoria en la forma de ferritas (Tretyakov, 1967 en IMRIS, 2004). Sin embargo la obtención de una

microestructura vítrea libre de inclusiones producto de la ex solución o precipitación el cobre es bastante difícil, aún en muestras enfriadas bruscamente. Jalkanen y colaboradores (JALKANEN, et al. 2003) reportan estudios para escorias generadas en experimentos de equilibrio con cobre y mata de cobre (75-80%Cu) a temperaturas (250-1270°C) y atmósferas controladas (pO₂ 10⁻⁸-10⁻⁹ atm), se probaron diferentes procedimientos de enfriamiento (lento en el horno, con gas nitrógeno, en agua) donde el enfriamiento mas brusco fue obtenido mediante “quenching” en agua, técnica comúnmente conocida como “granallado”, en este caso se identificaron inclusiones menores que <1µm.

4.2. Mineralogía de fases en escoria solidificadas

La mineralogía de las escorias solidificadas ha sido reportada en muchos estudios de pérdidas de cobre en procesos de fusión, las técnicas mineralógicas más empleadas son microscopia óptica (LOM), difracción de Rayos X (DRX), microscopía de barrido electrónico SEM y microsonda electrónica EPMA. Una descripción de la mineralogía y asociaciones de fases se resume en la Tabla 1. 2.

4.2.1. Mineralogía de la mata atrapada

Generalmente se ha asumido que la composición de la mata atrapada es similar a la mata del horno, esto es cierto cuando se tiene un estado cercano al equilibrio termodinámico al interior del reactor, lo cual se aplica en los hornos de fusión en baño (IMRIS et al, 2004, NAGAMORI and MACKKEY, 1978, NUÑEZ et al, 1998). En el caso de las escorias de horno HFF, se observó diferencias en la composición química (contenido de azufre) de la mata atrapada respecto de la mata del fondo (FAGERLUND and JALKANEN, 2000, GENEVSKI and STEFANOVA, 2008) que fueron interpretadas como consecuencia del desequilibrio entre las gotas de mata atrapada y las fases mata, escoria del horno.

La mineralogía de la mata atrapada solidificada de ley intermedia (>55 % en peso Cu) puede ser entendida a partir de los estudios mineralógicos y de relaciones de fase dentro del sistema Cu-Fe-S En éste sistema (600°C), existen tres campos de soluciones solidas (ss): Calcocita-Digenita-Bornita (cc-dg) con soluciones intermedias (iss) y Pirrotita (po). A más baja temperaturas la Bornita (ss) se extienden desde la junta Cu-S de solubilidad con alta Digenita

y Calcocita hasta composiciones con mas Fe y S que la estequiometria Cu_5FeS_4 , adicionalmente la Pirrotita (ss) acepta hasta 4.5 % en peso Cu en su estructura.

El enfriamiento de composiciones intermedias entre la Digenita y la Bornita da lugar a la formación de fases metaestables (CRAIG, 1976). La composición de la Bornita incluye estequiometrias tales como $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, Cu_2S y Cu_5FeS_4 (RAGHAVAN, 2004). A bajas temperaturas ($<500^\circ\text{C}$) se tiene una limitada solubilidad del Cu_2S y la Bornita (Cu_5FeS_4), dando lugar a la separación en de fases.

La **Figura 1.18** muestra la separación de Cu_2S de la Bornita ($\text{CuFeS}_{3.08}$) durante el enfriamiento de una mata (Cu-Fe-S) con un contenido de FeS menor 20 % en peso. Estas fases fueron reportadas en la mata atrapada de escoria de reverbero como mezclas de Bornita intercrecida con Calcocita y venillas de cobre (HERREROS, 1998).

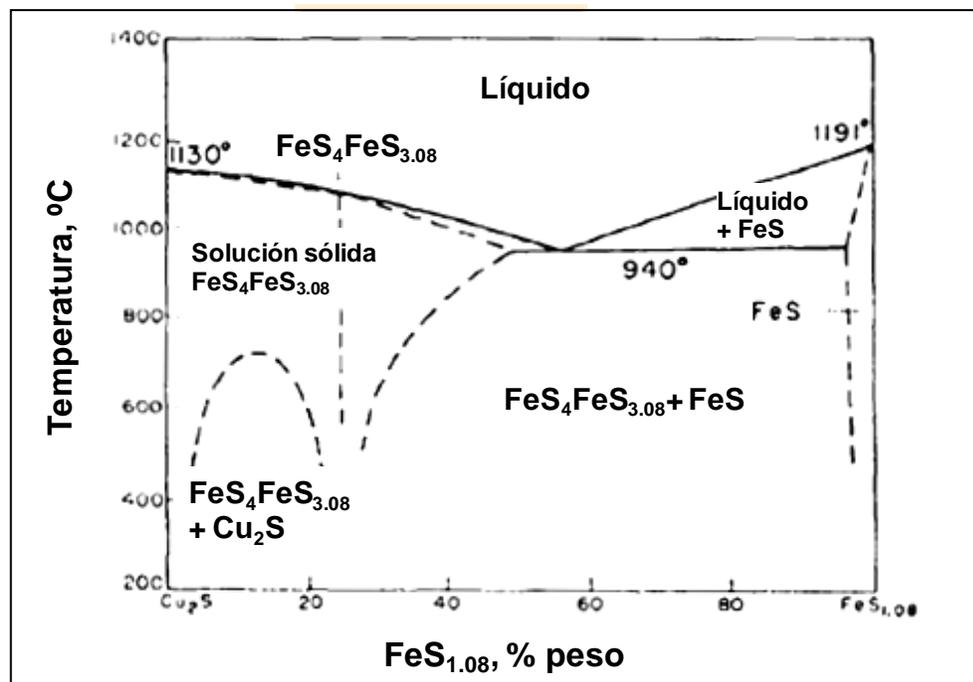


Figura 1.18 Diagrama de fases del pseudobinario Cu_2S - FeS (según Schltingel and Schuller, 1952 en DAVENPORT, 2002).

Las fases solidas producto del enfriamiento de la mata de alta ley ($>75\%$ Cu) pueden estudiarse desde el sistema Cu-S, las relaciones de fase a la temperatura de 500°C encontradas en este

sistema (Rosebom, 1966 en CRAIG, 1976) antes del estudio de la anilita ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$) se presentan en la siguiente figura.

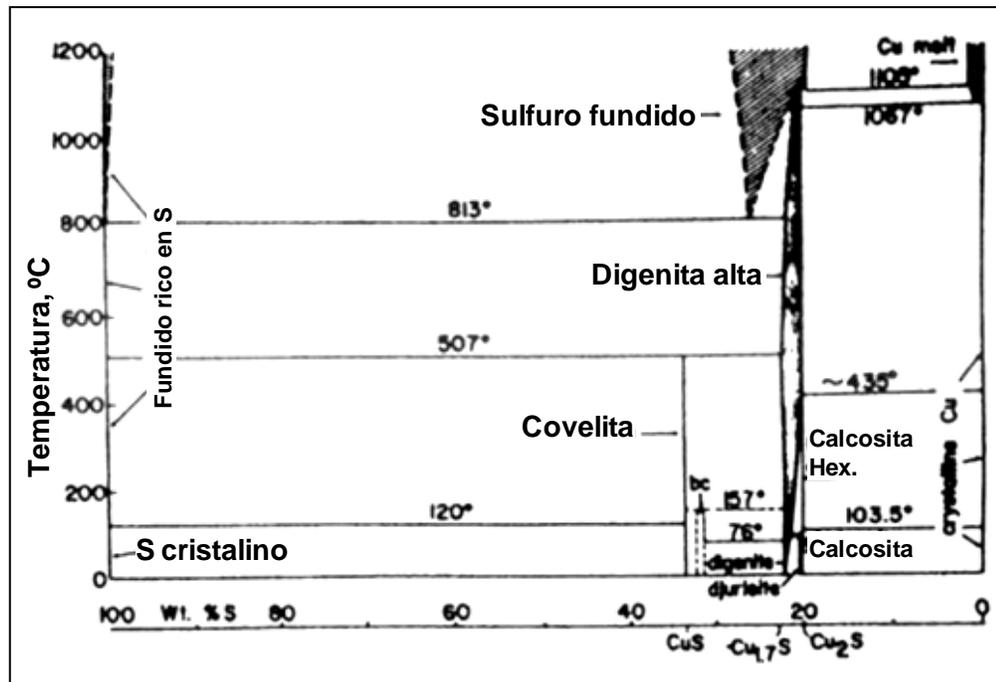


Figura 1.19 Relaciones de fase en el sistema Cu-S (ROSEMBOOM, 1966)

El sistema Cu-S (Figura 1.19) está conformado por una serie de soluciones solidas cuya composición varia de la Calcocita (Cu_2S) a la Digenita ($\sim\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) y la Covelita (CuS) la cual es estable hasta 570°C (CRAIG, 1976). Las formas de alta temperatura de la Calcocita y la Digenita tienen solución solida que se extiende hasta $\text{Cu:S} \sim 1.75:1$ (CRAIG, 1976).

Las soluciones tipo Digenita con composiciones entre $\text{Cu}_{1.7}\text{S}$ - $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (MORIMOTO and KOTO, 1970) son inestables a temperatura ambiente y se descomponen en una mezcla de Anilita ($\text{Cu}_{1.75}\text{S}$)-Djurleita ($\text{Cu}_{1.97}\text{S}$) las cuales son difíciles de distinguir. La Digenita como mineral (Cu_9S_5) solo es estable cuando contiene una pequeña cantidad de Fe ($\sim 1\%$ en peso Fe), a temperaturas superiores a $76\text{-}80^\circ\text{C}$ se transforma en su forma cúbica de alta temperatura la cual es isoestructural con la Calcocita de alta temperatura (cc-dg) (CRAIG, 1976, RAGHAVAN, 2004). Algunas digenitas con exceso de Cu o también un exceso de S se invierten fácilmente en: “Calcocita lamelar” con llenado intersticial de Bornita ó Digenita residuales (RAMDOHOR, 1980).

Los estudios mineralógicos de gotas de mata atrapadas en escorias de CT han reportado β -Calcocita (IMRIS et al, 1998) y mezclas de Calcocita y Digenita intercrecidas (CARDONA et al, 2010).

4.2.2. Proporción de pérdidas de cobre en escorias industriales

Las pérdidas por atrapamiento físico pueden representar entre el 90% y un 25% del total del cobre en las escorias industriales (MINTO and DAVENPORT, 1972, MACKEY, 1981, IMRIS et al, 1988), en el caso de los hornos de fusión reverbero y Flash pueden representar hasta el 50% del total (WASEDA and TOGURI, 1974). La gran variación en la proporción de pérdidas físicas de cobre se explica en parte por las limitaciones de las técnicas de caracterización (microscopía y DRX principalmente) y por cambios en la micro estructura que ocurren durante el enfriamiento y solidificación de la escoria (WASEDA and TOGURI, 1997). Por tal razón es más usual que la proporción de mata atrapada se estime como la diferencia entre el contenido total de cobre y el contenido de cobre disuelto medido en experimentos de equilibrio mata-escoria-metal (SRIDHAR et al, 1997).

La **Figura 1.20** muestra la distribución de pérdidas de cobre escoria de fusión en horno HFF como función de la ley de la mata, el cobre soluble fue estimado con base modelos de disolución oxídica y sulfídica (FURUTA et al, 2006) los valores de cobre total corresponden a data operacional (fundición Tamano en Japón).

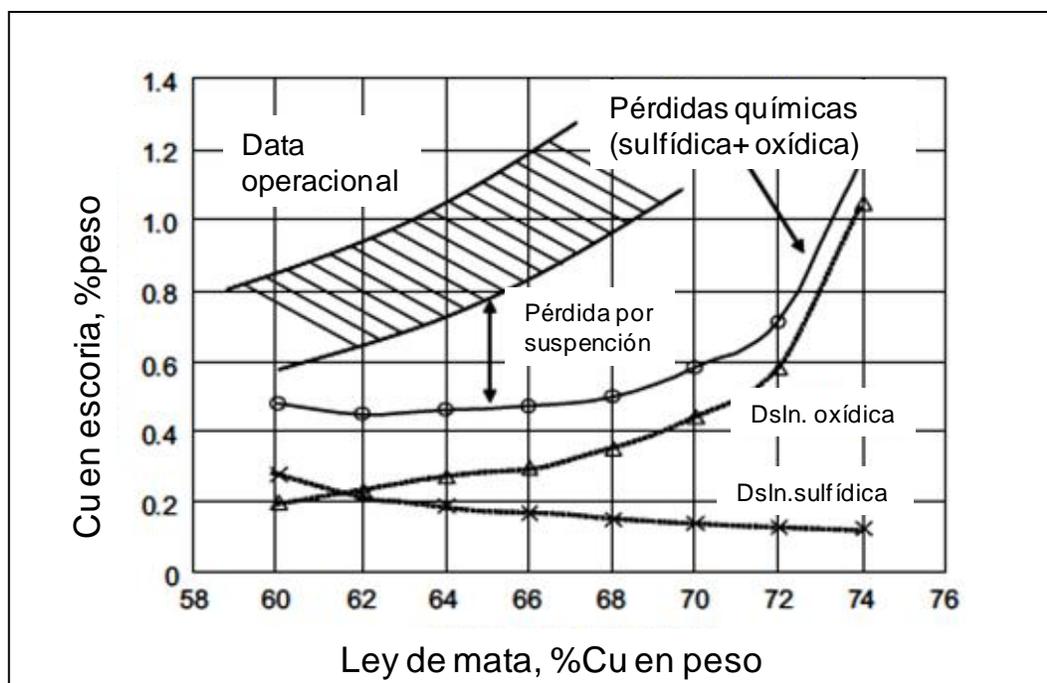


Figura 1.20 Pérdidas de cobre en escoria del horno de fusión Flash (FURUTA et al 2006).

De acuerdo con la **Figura 1.20**, las pérdidas por disolución química pueden constituir entre 52 y 62% del total de pérdidas de cobre en las escorias del HFF (ley de cobre promedio anual de 68% de Cu), el balance está constituido por mata atrapada.

Los estudios más recientes de que reportan medidas de solubilidad y proporción de pérdidas de químicas y físicas de cobre en escorias se resumen en la tabla 1.3. El trabajo de Imris y colaboradores (IMRIS et al 2000, 2004) se basa en la aproximación del % de mata atrapada con base en el análisis de las colas de experimentos de flotación (0.8-1.05 % en peso Cu). La proporción química fue estimada como del 87.7 – 90.7% por diferencia con el cobre total.

Genevski y Estefanova (GENEVSKI and ESTEFANOVA, 2008) cuantificaron la composición de las diferentes gotas de mata (atrapadas o primarias y precipitadas o secundarias) en muestras de escorias solidificada provenientes de operaciones de horno Flash en dos rangos de leyes de mata 60 – 63% Cu (modo A) y 72-75% Cu (modo B). Las muestras fueron enfriadas con aire (tasa de enfriamiento lento) y con nitrógeno (tasa de enfriamiento brusco). Para cuantificar la distribución del cobre en las escorias se realizó microanálisis (con WDS) representativos de todas las fases cristalizadas en la escoria y de las gotas de mata atrapada

con posterior balance de cobre. Los autores aproximaron en 0.89% el contenido Cu soluble en la escoria HFF operada en modo A y 3.07% en la condición mas oxidante (modo B), la diferencia respecto del contenido total en la muestra fue estimada como la mata (y/ó cobre) atrapada. La medición de pérdidas de cobre en escorias industriales de esta manera resulta bastante precisa pero muy dependiente de la resolución de la técnica de microanálisis.



Tabla 1. 2 Mineralogía de fases en escorias de fusión y limpieza piro metalúrgica

Horno	Mata del horno, %Cu	Escoria	F. atrapadas	F. precipitadas	Mineralogía y asociaciones.	Técnicas	Referencia
Reverbero	<50	No reporta	Calcocita- Bornita, >10µm	Sulfuros (<1µm)	Matriz escoria formada por dos fases silicatadas, grandes cristales y dendritas de Magnetita	LOM, DRX, A.Quimico	JACKMAN et al, 1933
Reverbero-Refinet	<50	1.22% Cu, 32.24% Fe, 7.58% Fe ₃ O ₄	Calcocita-Bornita <10µm y asoc. Con Magnetita (5-40µm), Cobre metalico. (Cu-Fe-Zn,S, Ag-Cu-S), <5 µm	Sulfuros con aleación metálica (Cu,Zn,S,Fe), dispersos en matriz, <2µm	Matriz de silicatos (Fe, K, Al, Zn, Cu), con Fayalita (5-20µm). cristales equiaxiales y dendritas de Fe ₃ O ₄ (5- 50µm)	SEM-EDS, DRX EPMA (WDS),	HERREROS et al, 1998
HFF-Chuquicamata	No informa	1.61% Cu, 35.8% Fe, 7.35% Fe ₃ O ₄	Calcocita- Bornita (1-250 µm) y cobre en venillas	No informa	Matriz silicato de Fe, K, Ca, Zn, Cu, y Fayalita dendrítica con Zn y Cu(1-20µm), Cristales poligonales y dendritas de Magnetita (2-20 µm)		

CT-Caletones	75	7.2%Cu, 2,38%S, Fe/SiO ₂ ~1.0 38.11%FeO,	β-Calcocita	Cobre metálico "copper prills", <10 μm	Matriz Silicato de Fe, Al, Ca, Mg, Cu, S con cristales aciculares de Fayalita (Ca, Al, Mg,S) y Magnetita octaedral (Al, Si, Cu tamaños <1000μm) y dendrítica.	LOM, SEM-EDS, EPMA	IMRIS et al, 2002
Reactor Noranda (enfriamiento 2 dias)	No informa	4.7%Cu, 2%S, 4.4%Zn, Fe/SiO ₂ =1.6	No informa	Glóbulos de sulfuros (calcocita, galena, calcopirita) y cobre metálico.	Cristales de Fayalita, Magnetita en cristales y esqueletos, matriz vítrea silícea con Fe, Ca, Na,Pb, Zn, Cu	LOM, EPMA,	BERUBE et al, 1987 Enfriamiento (2 dias?)
HLT-Caletones	67.35	0.79%Cu, 31.75%FeO, 11.25%Fe ₃ O ₄ , 37,13%SiO ₂ , 0.11%S	No informa	Glóbulos finos de mata (Bornita??) <5μm	Cristales aciculares de Fayalita(Ca,Al, Cu,S) y matriz silicato(Cu, Ca, Al)	LOM, SEM-EDS, EPMA	IMRIS et al, 2002

Tabla 1. 3 Proporción de pérdidas de cobre en escorias de fusión y limpieza pirometalúrgica(estudios 2000-2008)

Horno	Mata	Escoria	Fases atrapadas		Fases precipitadas		Pérdida química		Estudio
	%Cu	Comp. Química	Mata /metal blanco	Cobre metálico	Cobre metálico	Mata	%Cu disuelto	% relativo	Referencia
HHF	60 – 63 (62.6)	1.02-4.31 %Cu (1.86%Cu)	%Cu: 59.8 – 64.87 (62.3),%Fe: 12.43-14.61 (13.29); %S=23.9-25.35 (24.25)			%Cu: 24.11-64.9 (53.67)	0.89 %Cu	47.8	GENESVSKI and STEFANOVA , 2008
HHF	72 - 75 (73)	3.63-3.99 %Cu (3.81%Cu)	Mata: 64.18 77.43 (71.9), %Fe:13.61-18.03, %S:15.2-19.2 (17.18)	85.33-97.4 (90.31)	80.53-97.86 (91.09)		3.07 %Cu	80.6	
CT	75	7.2%Cu, 2,38%S Fe/SiO ₂ ~1.0	75.15%Cu,4.9%Fe , 18.4%S	73.7%Cu, 5.8%Fe, 16.9%S	92.3%Cu, 1.8%Fe,3.4 %S		~1.0 %Cu	9.3 - 14	IMRIS et al, 2000
HLT	67.35	0.79%Cu, 0.11%S, Fe/SiO ₂ ~1.1	66.5Cu,6.5%Fe, 17.3%S			11.5%Cu, 45.9%Fe, 3.7%S, 26.3%Si	n.d	n.d	

Conclusión

El efecto de variables tales como la composición química, temperatura del baño, el pO_2 en la solubilidad del cobre se conoce desde los resultados de experimentos de estudios en el sistema Cu-Fe-S-O-SiO₂, experimentos de equilibrio gas-mata-escoria-metal (Cu ó Fe) bajo saturación de SiO₂, cuyos resultados son muy contradictorios, en especial cuando se trata de explicar la disolución oxisulfídica la cual es favorable en escorias fayalíticas operadas con matas de baja a intermedia ley de cobre. También se han estudiada las propiedades fisicoquímicas de las fases que inciden en el atrapamiento físico de gotas de mata, falta validación de los modelos y la inclusión de mecanismos de reacción entre la mata y la escoria.

Las pérdidas de cobre en les escorias de procesos industriales son de origen químico y físico, la predominancia de uno u otro mecanismo dependen de cada proceso. Por tal razón resulta muy importante tener herramientas que permitan cuantificar las pérdidas y establecer que mecanismos se favorecen según las condiciones de operación y diseño del horno. A pesar de la importancia que tiene el tema en las fundiciones, son pocos los estudios de cuantificación de pérdidas de cobre disponibles en la literatura (ver Tabla 1. 3), solamente uno reporta un trabajo sistemático de medición directa de los contenidos solubles en escoria del HFF (GENEVSKI and STEFANOVA, 2008). En general se cuenta con caracterizaciones mineralógicas muy completas de las fases solidificadas (Tabla 1. 2), pero no se hace análisis fisicoquímico de los procesos ni se relacionan con el estado fundido para establecer alternativas de minimización de las pérdidas de cobre, esto permite entonces plantear un objetivo de investigación, el cual será abordado en esta tesis.

CAPITULO 2: PROPUESTA DE INVESTIGACIÓN

Introducción

Chile es líder mundial en la producción primaria de cobre (34%) y aporta del 11.1% de la producción mundial de cobre anódico, a cargo de 7 fundiciones ubicadas en el norte y centro del país. Cinco de ellas son estatales (CODELCO y ENAMI) y dos restantes son privadas (de Xtrata y Angloamerican PLC). La mayoría de las plantas realizan fusión en baño con temperaturas de 1200-1250°C en reactores tipo Convertidor Teniente (en Chuquicamata, Caletones, Potrerillos, Ventanas, Paipote) y reactor Noranda (en Altonorte), también se utiliza la fusión en suspensión en horno Flash Outokumpu (en Chuquicamata y Chagres) con temperaturas de escoria en torno a 1300°C. Estos procesos tienen sistemas de alimentación continua de concentrados calcopiríticos y piríticos con contenidos de cobre de 28-36%, emplean sílice fundente y aire enriquecido en oxígeno (35-60%) y producen matas con leyes de cobre intermedias a altas (60-76 %Cu).

Para cumplir con las metas de producción y control de calidad del producto final, las fundiciones primarias de cobre deben ajustar sus operaciones a la calidad de los concentrados de sulfuros de cobre (por ejemplo: presencia de ganga silícea, impurezas metálicas como As, Sb, Bi) manteniendo estrictos programas de mezcla de concentrados (con mayor complejidad en las fundiciones maquila de Paipote y Altonorte, también se controlan los flujos de circulantes sólidos ó líquidos en las diferentes etapas del proceso. El uso intensivo del oxígeno, altas temperaturas y la producción de matas de alta ley en las etapas de fusión tiene problemas inherentes tales como: Mayores volúmenes de escoria en comparación con las operaciones de producción de mata de baja ley, desgaste del refractario de los hornos, generación excesiva de Magnetita sólida, difícil control de impurezas y aumento de las pérdidas de cobre en las escorias.

Para mantener la recuperación global de cobre en las fundiciones se implementaron etapas de limpieza principalmente por la vía piro metalúrgica, en horno de limpieza tipo Teniente

(Chuquicamata, Caletones, Potrerillos, Chagres) y Horno eléctrico (Paipote, Ventanas). Actualmente solo la fundición Altonorte cuenta con una planta de flotación espumante. A pesar de la alta eficiencia de los procesos con recuperaciones globales de cobre, de 97 -98% (DEMETRIO et al, 2000), la incorporación de metales de la mata debido al atrapamiento físico o disolución en la escoria líquida, sigue siendo la fuente principal de pérdida de cobre en el proceso productivo de las fundiciones de cobre. Considerando que las 7 fundiciones chilenas tienen una producción anual aproximada en 1.8 millones de cobre blíster, con una generación de 4 millones de toneladas de escoria conteniendo un promedio de 1%(REYES et al, 2010), la pérdida de cobre por esta ruta es de al menos 40kton de cobre por año, que representa un monto aproximado de \$US 340 millones al año considerando un precio promedio de \$US 4.3/libra (a partir de datos de COCHILCO para semestre 01-2011).

Para encontrar alternativas de optimización de los circuitos de tratamiento de escoria existentes o proponer nuevos procesos de limpieza de escorias resulta muy pertinente realizar una evaluación crítica de las operaciones de los hornos de fusión y limpieza piro metalúrgica enfocada a establecer la proporción de pérdidas de cobre debidas al atrapamiento físico de mata y disolución química en la escoria líquida producida. Para realizar este análisis en los sistemas industriales se cuenta actualmente con herramientas tales como la modelación termodinámica que permite determinar el líquido y calcular los contenidos de metales solubles óptimos que corresponden a condiciones de equilibrio termodinámico (COURSOL et al, 2007, 2010, TASKINEN et al, 2005, ANDREWS, 2008, etc.). También se tienen técnicas de caracterización mineralo-gráficas y químicas aplicables a materiales sintéticos como son las escorias solidificadas (HERREROS et al, 1998, GENEVSKI and STEFANOVA, 2008, etc.) cuyos análisis se realizan en superficies pulidas de muestras representativas de las corrientes fundidas de los hornos.

En este estudio se buscó desarrollar una metodología evaluación de pérdidas de cobre en escorias producidas bajo diferentes condiciones de operación en los hornos de fusión y limpieza en una fundición de cobre, que no requiere de la realización de experimentos a escala de laboratorio. Se propone complementar la caracterización y análisis cuantitativos de muestras industriales con el análisis fisicoquímico de los sistemas fundidos en equilibrio

termodinámico, con el fin de establecer la proporción de pérdidas de cobre distribuido como mata atrapada y soluble en el líquido y realizar un diagnóstico de la operación de los circuitos de tratamiento de escorias. El estudio fue realizado en dos fundiciones chilenas con procesos representativos de la producción chilena de cobre, la fundición Paipote y de Chagres con capacidad para producir cobre anódico de 100 y 184Kton/año respectivamente. El estudio contempló la realización de cálculos termodinámicos con el software Fact-SageTM y caracterización mineralo-química de muestras obtenidas en los circuitos de tratamiento de escorias de estas fundiciones.

1. Planteamiento del problema

Las pérdidas de cobre en las escorias ha sido considerado como un problema severo en la industria del cobre tal como sugirió Yanouopoulos en los años 70's. En los últimos años ha cobrado mayor importancia este problema debido a la mayor generación de volúmenes de escoria producto de la fusión intensiva de concentrados para producir matas de alta ley. Los procesos de fusión son cada vez más eficientes en el consumo de energía y otros insumos (aire, reductores, etc.) requeridos en la producción de cobre. Sin embargo las fundiciones no cuentan con el conocimiento fisicoquímico suficiente de los niveles de solubilidad que limitan la recuperación global del cobre en sus procesos ni como se distribuyen las pérdidas en sus escorias, tampoco se tienen cuantificado el efecto de variables que afectan la distribución del cobre entre la mata y la escoria. De manera que un estudio que permita caracterizar los sistemas fundidos y cuantificar las pérdidas de cobre en las escorias de fundiciones de cobre es de especial interés para los metalurgistas, además permite obtener pautas para el control ó plantear alternativas para optimización de los procesos.

Existe un gran número de trabajos publicados de corte empírico y termodinámico relacionados con el estudio de los mecanismos de pérdidas de cobre en las escorias y variables fisicoquímicas implicadas. Sin embargo, en la práctica operacional las fundiciones no conocen realmente como se distribuyen las pérdidas de cobre (químico y físico) en sus escorias y su control se dificulta porque se desconoce el efecto de cambios en la alimentación o de los parámetros de operación en la calidad de la escoria que afectan la recuperación global de cobre. Esto se debe a que no cuentan con protocolos de medición y análisis de pérdidas de

pérdidas que involucre tanto parámetros operacionales como fisicoquímicos de los sistemas fundidos.

El establecimiento de los mecanismos predominantes de pérdida de cobre en las escorias industriales y la cuantificación directa de la proporción de pérdidas por disolución química y atrapamiento físico en resulta muy complejo realizar desde el laboratorio, ya que no se puede incluir todas las variables implicadas que van desde la química de las escorias y mata hasta el factor humano, por ello resulta más práctico abordarlo a nivel industrial. Adicionalmente el análisis de las pérdidas de cobre en los sistemas industriales requiere de la incorporación de parámetros fisicoquímicos cuyo efecto ya ha sido estudiado bajo condiciones específicas. Se debe tener en cuenta los siguientes aspectos:

- Los resultados de laboratorio que tienen aplicación a los procesos industriales provienen de experimentos de equilibrio de escorias con mata a saturación de algún componente (SiO_2 , Fe, Cu), sin embargo sus resultados tienen alta dispersión y falta de precisión en la medición del cobre (PELTON et al, 1999). Por tal razón los modelos termodinámicos son basados en estudios realizados bajo condiciones de $p\text{O}_2$ específicas y saturación de alguna fase, con resultados más confiables pero de difícil aplicación a las condiciones específicas de un proceso industrial.
- A nivel operacional se cuenta con data de contenidos químicos totales de los elementos de interés y composición de algunos óxidos en muestras tomadas de las descargas fundidas de los hornos, esta información resulta insuficiente al momento de valuar las pérdidas de cobre, por cuanto no permite distinguir el tipo de pérdida y mucho menos establecer una proporción. Las relaciones entre contenidos químicos (Cu, S, Fe_3O_4 , razón Fe/ SiO_2) en las escorias y mata son difíciles de establecer y deben ser analizadas con cuidado ya que la data usualmente presenta alta variabilidad, presencia de datos extremos y bajos coeficientes de correlación (R^2).
- Las pérdidas de cobre no pueden ser cuantificadas en el estado fundido, cualquier análisis debe realizarse a partir de muestras solidificadas. La obtención de muestras representativas y el efecto de fenómenos que ocurren durante la solidificación, son aspectos que han sido poco abordados por las publicaciones relacionadas con las pérdidas de cobre en escorias.

Teniendo en cuenta los anteriores puntos, se planteó este estudio cuya principal motivación es contribuir al estudio de las pérdidas de cobre en los sistemas industriales, poniendo en relación el conocimiento fundamental de los fenómenos fisicoquímicos con la práctica operacional. El estudio se enfocó principalmente en el desarrollo de una metodología de medición directa de pérdidas de cobre en escorias industriales y el uso de modelación termodinámica de los sistemas en equilibrio teniendo en cuenta información operacional. Como resultado de este estudio se espera realizar un diagnóstico completo de la operación de los hornos desde un punto de vista fisicoquímico y dar pautas del manejo de las variables de operación y diseño de los hornos enfocadas a controlar las pérdidas de cobre en las escorias de las fundiciones de estudio.

2. Objetivos

2.1. General

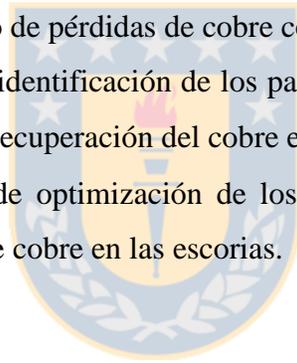
Estudiar el problema de las pérdidas de cobre en escorias de procesos de producción primaria de cobre aplicando herramientas de modelación termodinámica y técnicas de caracterización mineralo-química en muestras industriales, que permitan relacionar el conocimiento fundamental con la práctica operacional y proponer alternativas de optimización para el tratamiento de escorias.

2.2. Específicos

- Desarrollar una metodología de caracterización mineralógica que permita evaluar las pérdidas de Cu en escorias generadas en diferentes procesos de producción primaria y con diferentes condiciones de operación.
- Aplicar la modelación termodinámica de sistemas multicomponente con apoyo del software FactSage™ para evaluar el efecto de variables fisicoquímicas y parámetros de operación en el líquido y solubilidad de cobre en las escorias.
- Proponer alternativas de optimización de los procesos enfocadas al control y/o minimización de las pérdidas de cobre en las escorias considerando cambios de composición química de las escorias, uso de reductores, control del fundente ó mejoramiento de las prácticas operacionales

3. Plan general de trabajo

- Revisión de las operaciones en torno a la producción de cobre y circuitos de limpieza de escoria de las fundiciones, mediante estadía en las plantas y análisis estadístico de data de parámetros de operación y composición química de los materiales.
- Diseño y elaboración de campañas de muestreo de las escorias fundidas en torno a los circuitos de limpieza de escorias, bajo condiciones representativas de la operación normal de los hornos.
- Caracterización química y mineralógica de escorias industriales obteniendo la distribución de fases minerales y proporción de pérdidas de cobre.
- Modelación termodinámica de la escoria líquida multicomponente empleando software FactSageTM para las condiciones específicas de operación de los hornos.
- Realizar un diagnóstico de pérdidas de cobre con base en el cálculo de la proporción de pérdidas de cobre y la identificación de los parámetros operacionales y fisicoquímicos que pueden afectar la recuperación del cobre en los circuitos de limpieza.
- Proponer alternativas de optimización de los procesos de limpieza para controlar o minimizar la pérdida de cobre en las escorias.



CAPÍTULO 3: REVISIÓN DE PROCESOS

Introducción

En la siguiente sección se describe el proceso productivo de las fundiciones Paipote y Chagres, cuyas etapas fueron conocidas por el autor durante su estadía en las plantas en los años 2008 y 2009. A continuación se describen el diagrama de flujo así como aspectos operacionales y tecnológicos particulares de cada fundición, características de diseño de los hornos, flujo de materiales, control de procesos, data promedio de parámetros de operación y de composición química.

1. Generalidades de la fundición Paipote

La fundición Paipote, también conocida como Hernán Videla Lira (FHVL) está localizada 8 km al sur este de la ciudad de Copiapó, Chile. La planta fundada en 1951 cuenta con capacidad para tratar 340 kton/año de concentrados secos y de producir hasta 100 kton /año de cobre anódico dependiendo de la ley de concentrados. En el 2009 se produjo 84 kton de cobre anódico. Es parte de la empresa nacional de Minería (ENAMI) que tiene como misión “fomentar y desarrollar la pequeña y mediana minería de Chile”. Por tal motivo, recibe y trata una amplia variedad cantidades y calidades de concentrados provenientes de pequeñas y medianas empresas mineras de la región de Atacama, Chile.

1.1. Descripción del diagrama de flujo

La **Figura 3. 1** presenta el diagrama de flujo para el proceso productivo de la fundición actualizado a 2008. La planta recibe materiales provenientes de la región de Atacama (más de 100 productores) y las propias plantas de ENAMI (M. A. Mata, O. M. Salado, J.A. M. Taltal y Vallenar), con tonelajes variables desde 20 ton/mes 5000-10000 ton/mes. Estos materiales poseen calidades químicas y mineralogía muy variable, con dispersiones de 5% en el contenido de cobre en concentrados de oro hasta más de 50% en los concentrados de Calcocita-Bornita (SANHUEZA et al, 2007).

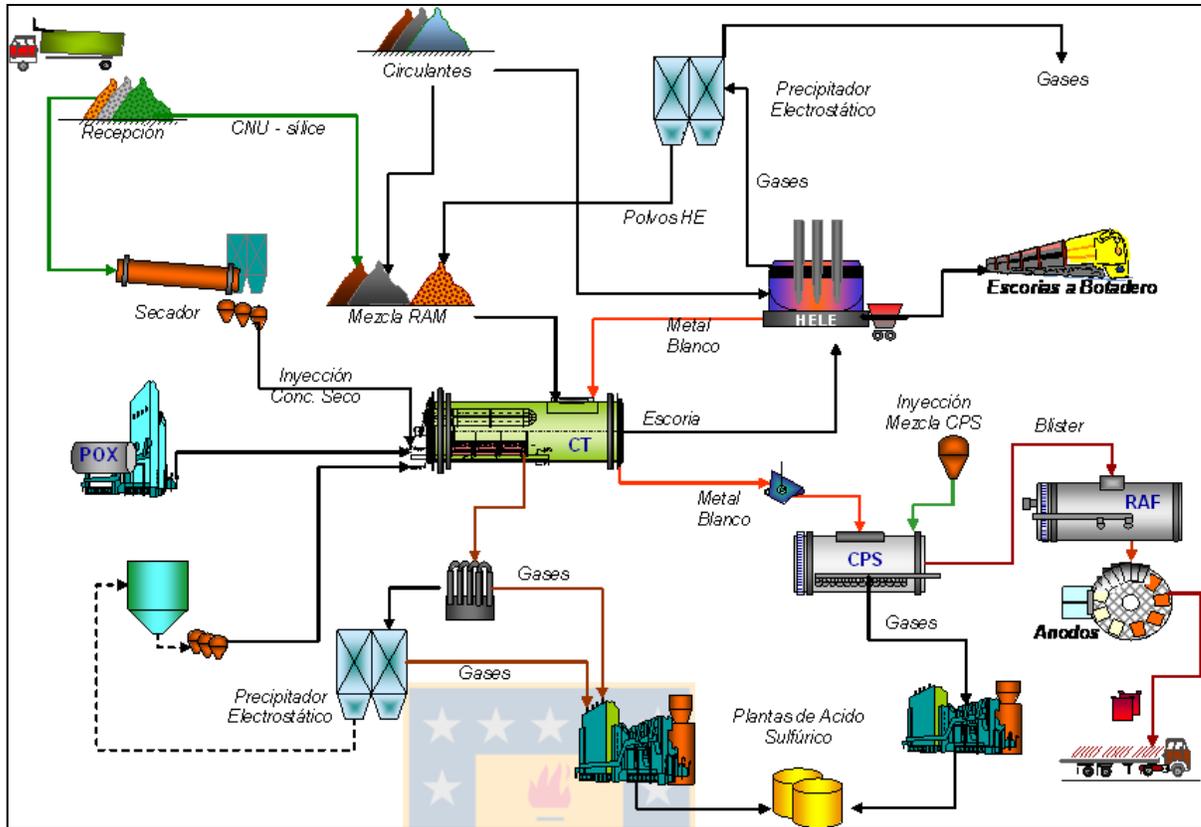


Figura 3. 1 Diagrama de flujo de la fundición Paipote (NAVARRO et al, 2007).

La preparación de la alimentación al proceso de fusión es realizada en la nave de mezclas de acuerdo a programas de planificación anual, semestral y trimestral que consideran los siguientes aspectos: Abastecimiento Base (pequeña y mediana minería), Calidad químico-mineralógica de los productos; capacidad de fusión de concentrados; restricciones ambientales (emisiones de azufre y As) y calidad química de los ánodos (límites de As, Sb de la refinera Ventanas). La planificación se revisa mensualmente de manera de garantizar el stock y calidad necesarios para cumplir las metas productivas, también se hace revisiones ocasionales para períodos de detención y puesta en marcha.

Los concentrados se reciben y se clasifican en 7 grupos o conjuntos (SANHUEZA et al, 2007) de acuerdo a su composición mineralógica, contenidos de impurezas (Sb, As) y sílice. Estos grupos de concentrados se almacenan en lotes de 500 a 5000 ton para posteriormente hacer tres mezclas de alimentación: La mezcla llamada CNU-PICS de concentrados con 27-28% Cu

es destinada al secado para posterior inyección en el convertidor Teniente (CT), la mezcla CNU-GG de concentrados húmedos, circulantes y sílice la cual se alimenta a través del Garrun del CT y la mezcla CPS constituida por precipitados de cobre (70-75%Cu) y concentrados de alta ley (50-55%Cu) se alimenta en los convertidores Peirce Smith.

La mezcla de concentrados con humedad de 8-10% es secada en un secador rotatorio mediante intercambio de calor con gases de combustión de petróleo. El concentrado seco (0.2-0.3% de humedad) es transportado hacia la tolva de almacenamiento con capacidad para 440ton. Desde esta tolva, los concentrados se transportan a través de un sistema de tuberías y vasos presurizados y se distribuyen en dos toberas de inyección dentro del baño del CT. La composición de la CNU-PICS se presenta en la siguiente tabla.

Tabla 3. 1 Composición de los concentrados secos (Comp. mensuales CNU-PICS, Paipote 2008-2009).

Óxido/elemento, % en peso	Rango		Promedio
Cu	25,50	27,30	26,40
Fe total	26,80	31,20	29,15
Fe ₃ O ₄	0,90	1,40	1,11
SiO ₂ total	3,80	13,26	6,84
SiO ₂ libre	1,42	6,46	3,84
Al ₂ O ₃	0,75	3,18	1,53
CaO	0,17	0,66	0,36
MgO	0,26	1,07	0,39
S	30,48	35,18	33,03
Cl	0,02	0,28	0,09
Sb	0,01	0,03	0,01
As	0,02	0,06	0,03
Zn	0,29	1,73	0,82
Pb	0,02	0,10	0,06
Bi(ppm)	1,00	114,00	28,12
Ni(ppm)	1,73	220,00	170,63
Ag(ppm)	1,00	12,00	5,47
Au(ppm)	5,07	7,60	6,05

En el CT se lleva a cabo la fusión de concentrados en baño. Como productos finales se tiene escoria, metal blanco y gases conteniendo SO₂. La escoria es transportada en ollas hacia el

horno eléctrico (HE) para recuperación adicional de cobre, la escoria final es conducida en ollas hacia los botaderos. El metal blanco del CT es descargado en ollas y transportado hacia los convertidores Peirce Smith (CPS) para generar cobre blíster. Aunque se cuenta con tres hornos con capacidad para tratar 600tpd cada uno, se opera con un solo horno en línea (SANHUEZA et al, 2007) en campañas que duran de 20- 21 días antes de salir a mantenimiento.

En el proceso de conversión a cobre también se alimenta circulante de la nave de conversión (150tpd) y carga nueva útil (mezcla CPS, 40tpd) que se inyecta a través de un sistema de dos vasos presurizados. Se realizan 8 a 11 ciclos de soplado por día en el CPS, como productos se obtiene cobre blíster (98.5 % en peso Cu), escoria (39.8 % en peso Cu) y gases con 8.5% vol. en de SO₂ (según datos de SANHUEZA et al, 2003).

El cobre blíster (~98.8 % Cu) es transportado en ollas hacia el horno de refino a fuego (RAF) en el cual se obtiene el cobre anódico en ciclos de 3.5-4horas (MARDONES, 2009). , consistentes de una etapa de oxidación mediante la inyección de aire (350Nm³/min) para la remoción del azufre y otros metales, y una etapa de desoxidación mediante la inyección de petróleo para obtener cobre anódico de 99.6% de pureza. Las escorias que se producen en los hornos CPS y etapa de oxidación en RAF retornan como circulantes sólidos triturados a los hornos CT y HE.

El cobre anódico (~99.6 %Cu) es moldeado en una rueda de 16 moldes operada automáticamente, posteriormente el cobre es enfriado con duchas de agua hasta unos 600°C. Los ánodos de cobre con un peso de 275 son revisados por el laboratorio de control de calidad y enviados a la refinería de Ventanas de la empresa CODELCO.

Los gases generados en el CT pasan a través de un sistema de enfriamiento radiativo y convectivo (hasta 400°C) y por un precipitador electrostático donde se recuperan los polvos, se mezclan con los gases enfriados del CPS y finalmente alimentan las plantas de producción de H₂SO₄. Se tiene dos plantas de simple absorción, con capacidad para tatar de 85000Nm³/h y 50000Nm³/h de gases conteniendo 9.5 y 8.5% en vol. de SO₂ respectivamente.

1.2. Convertidor Teniente

El Convertidor Teniente así como el reactor Noranda son parte de las tecnologías modernas de fusión en baño (más específicamente “fusión intensiva en baño agitado”) desarrolladas en la década de los años 60 y 70 (MACKEY y CAMPOS, 2001). El CT fue desarrollado en la fundición de Caletones, Chile en los años 1984-1988 (CAMPOS et al, 1991). Este reactor es considerado como extensión de la aplicación del convertidor Peirce Smith a la fusión de concentrados (DAVENPORT et al, 2002), en sus inicios se adicionaba metal fundido de otro horno llamado “eje semilla” (CAMPOS et al, 1991), posteriormente con el aumento del enriquecimiento en oxígeno del aire de combustión (de 31-32% a 36-39%), esta práctica fue descartada (CARRASCO et al, 2007).

Un esquema del reactor y sus instalaciones auxiliares es mostrado en la **Figura 3. 2**. Típicamente la línea de toberas (de 30 a 50 toberas) está instalada horizontalmente ocupa el 65% del largo del reactor, el 35% restante corresponde a la zona de sedimentación de metal, al final de esta zona se encuentra la sangría de escoria.

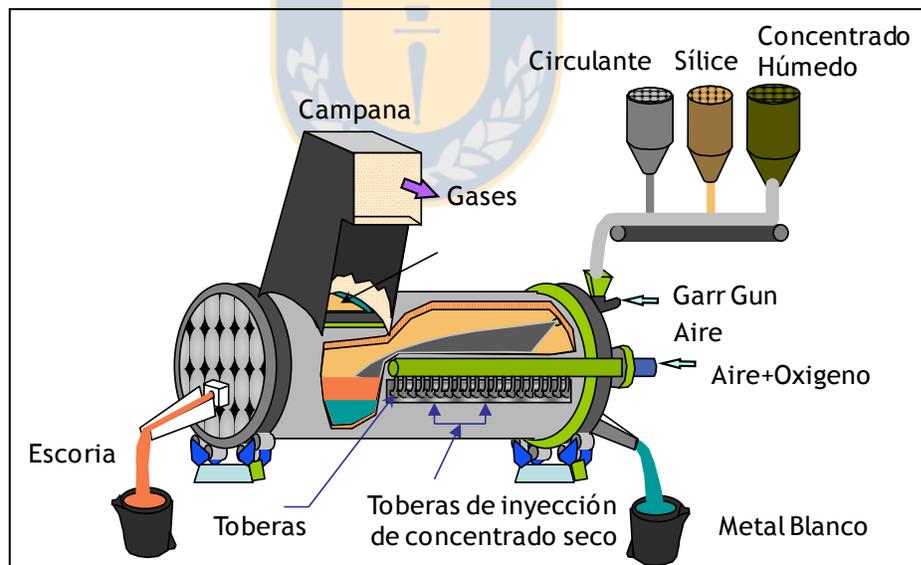


Figura 3. 2 Esquema del Convertidor Teniente.

El CT de Paipote fue instalado en 1998 como reemplazo del antiguo horno de reverbero que estaba operando desde 1952. El reactor es cilíndrico con 3.8m de diámetro y 14.9m de largo, tiene capacidad para tratar 1000 TPD de concentrados, 100TPD de circulantes sólidos y

150TPD de metal fundido proveniente del HE. Cuenta con 35 toberas de alta presión, 33 de ellas para inyección de aire (50.8mm de diámetro) y dos toberas de inyección de concentrado (de 80mm de diámetro).

El 95 % de concentrados es inyectado directamente en el baño mientras que el 5% restante es adicionado junto con circulantes y fundente de grano grueso a través del Garr-gun en la zona de mezclado del reactor. Durante el proceso de fusión, los concentrados secos reaccionan con aire enriquecido en oxígeno (38-39%) inyectado a una tasa específica nominal de 380-520 Nm³/ton de concentrado (275-290 en 2008-2009) generando calor necesario para mantener el baño fundido a temperaturas de 1200-1250°C. Adicionalmente se tienen tres quemadores aire-petróleo (QAP) para ajustar en el balance de calor del horno. Los valores típicos de los parámetros del CT para el año 2008 se presentan en la Tabla 3. 2.

Tabla 3. 2 Parámetros de operación del CT (Paipote 2008)

Parametros de operación	Rango
Tasa de alimentación, TPD	850-1100
Circulantes, TPD	60-100
Tasa de fusión, TPH	35 - 55
Enriquecimiento de oxígeno en aire de soplado, %	36-39
Tasa específica de soplado (Nm ³ aire/ton concentrado)	275-290
Producción de escoria, TPD	530 – 640
Temperatura de scoria, °C	1180-1250 (prom.1220)
Producción de metal, TPD	250 - 320
Temperatura del metal, °C	1080-1150

Los líquidos mata y escoria producidos en el CT son sangrados periódicamente (12 sangrados/turno) y descargados en ollas. La escoria se transporta a la canal de retorno del HE como indica la **Figura 3.3**.



Figura 3. 3 Descarga de escoria del CT (izquierda) y alimentación al HE (derecha), Paipote, 2008.

La composición típica de la escoria y metal blanco del CT se muestra en la Tabla 3. 3. Se ha encontrado que los contenidos de Magnetita total medidos con balanza Satmagan® menores entre 18- 21% en la escoria son aceptables para la operación de limpieza en los hornos HE de las fundiciones Paipote y Ventanas (SANHUEZA et al, 2003, PONCE y SANCHEZ, 1999).

Tabla 3. 3 Composición de Escoria y metal del CT (comp. mensuales, Paipote 2008-2009)

Corriente	Elemento/óxido, % peso	Rango	Promedio
Escoria	Cu	4,28 8,43	6,19
	Fe _T	40,40 44,40	42,29
	S	0,99 2,20	1,58
	SiO ₂	23,16 28,94	25,68
	Al ₂ O ₃	2,31 4,26	3,39
	ZnO	0,90 3,61	1,98
	CaO	0,31 1,70	0,71
	MgO	0,57 1,07	0,74
	Cr ₂ O ₃	- -	-
	Otros (As, Sb, Pb, Ag, Au)	0,05 1,62	0,27
	Fe/SiO ₂	1,4 1,8	1,7
	Fe ₃ O ₄ (Satmagan [®])	19,35 24,50	21,42
Metal Blanco	Cu	72,80 76,00	74,56
	FeT	2,80 6,80	4,06
	S	19,77 21,66	20,90
	SiO ₂	0,02 1,96	0,94
	Sb	0,01 0,03	0,01
	As	0,03 0,09	0,05
	Pb	0,05 0,23	0,13
	Zn	0,09 0,37	0,21
	Otros(Ag, Au)	0,02 0,05	0,03

1.2.1. Control de niveles en el baño del CT

El control del volumen de escoria y metales producidos se realiza a través de la medición del nivel de metal blanco mediante la introducción de una barra a través de una de las toberas de inyección, excepto en posición de toberas sumergidas, con lo cual se obtiene el número de ollas por encima de la placa de la sangría.

1.2.2. Ley de metal blanco.

La ley objetivo está en torno a una ley de $75 \pm 1\%$ Cu, el control se realiza con base en análisis de contenidos de cobre y de hierro en muestras tomadas durante los sangrados de metal (mediante espectrómetro de Rx, Venus 200[®]), adicionalmente se realiza inspección visual de la fase metálica a través de una barra que se introduce por una de las toberas. El control de la ley de metal blanco para una composición específica de alimentación (CNU) se realiza mediante

el ajuste del coeficiente de oxígeno (Ecuación [42]) y la tasa de adición de circulantes. También se adiciona circulante un rango de 60 a 100tpd para aumentar la ley de metal y para el ajuste del balance de calor del horno.

$$\text{Coef. Oxígeno}(\text{Nm}^3\text{O}_2 / \text{Ton}) = \frac{\text{Flujo de oxígeno puro } (\text{Nm}^3\text{O}_2/\text{h})}{\text{Tasa de alimentación } (\text{Ton}/\text{h})} \quad [42]$$

1.2.3. Temperatura de líquidos

La temperatura del baño se mide a través de pirómetros ópticos (marca Raytek®.) instalados cerca de las sangrías. La temperatura del baño se mide instantáneamente a través de un pirómetro óptico tipo Noranda instalado en el lugar de una de las toberas de inyección. El control de la temperatura de los líquidos se hace mediante el ajuste de la tasa de adición de circulantes y el enriquecimiento del aire de soplado (ecuación [43]).

$$\text{Enriq.}(\text{Nm}^3/\text{Nm}^3) = \left[\frac{\text{Vol de O}_2 \text{ en aire} + \text{Vol O}_2 \text{ en Oxígeno técnico}}{\text{Vol de aire} + \text{Vol de Oxígeno técnico}} \right] \times 100 \quad [43]$$

Los valores típicos de temperatura y enriquecimiento de oxígeno reportados en 2008 y 2009 se muestrearon en la Tabla 3. 2, pg. 97.

1.2.4. Adición del fundente y razón Fe/SiO₂ en la escoria

La razón Fe/SiO₂ en la escoria es ajustada a través de la tasa adición del fundente silíceo (cuarzo principalmente). La composición de la escoria (Cu, S, Fe, Fe₃O₄) es medida a partir de muestras tomadas durante los escoriados. Con base en esta información, se realizan ajustes en la adición del fundente y de la formulación de la mezcla de concentrados para mantener la razón de Fe/SiO₂ en torno a 1.6-1.7. Esos valores fueron sugeridos a partir del análisis de la data operacional realizado en el 2008 buscando disminuir la proporción de mata atrapada en la escoria, la razón promedio estaba en torno a Fe/SiO₂ de 1.5 (MARDONES, 2008).

La adición de fundente silíceo en el horno CT se basa en el balance de SiO₂ en la entrada del horno, es determinado con base en la siguiente expresión:

$$\text{Requerimiento Sílice} = \frac{\text{Requ. Teórico (ajustado)} - \text{Sílice en CNU}}{\text{Sílice en Fundente}} \left[\frac{\text{ton SiO}_2}{\text{ton CNU}} \right] \quad [44]$$

Se considera una pureza de 88% de SiO₂ en el fundente (esencialmente cuarzo), la sílice del CNU es la sílice contenida en la mezcla de concentrados frescos, el requerimiento teórico es la sílice necesaria para formar Fayalita (Fe₂SiO₄) con el Fe del concentrado más un “excedente de sílice” el cual es calculado desde la data de composición de la escoria, por ejemplo para la razón de 1.65 el excedente es de 10% (respecto del teórico para formar Fayalita). Se considera este “exceso de sílice” para tener en cuenta factores cinéticos como la velocidad de digestión de la sílice en el baño y el consumo por otros óxidos presentes en el concentrado (Al₂O₃, CaO, etc.). Normalmente se adiciona una cantidad de fundente de 100tpd, sin embargo esta cantidad puede ser tan baja como 60tpd dependiendo del contenido del contenido de SiO₂ en los concentrados.

1.3. Horno Eléctrico

EL horno eléctrico de Paipote fue instalado en 2001 (SANHUEZA et al, 2003) y tiene una capacidad para tratar 800tpd de escoria líquida y 150tpd de circulantes. La **Figura 3. 4** muestra un plano con las dimensiones del crisol y paredes del horno.

El horno tiene sección circular con diámetro 9.94m en el crisol y 10.31m en la cámara de gases. Opera con tres electrodos de pasta Söderberg de 0.89m de diámetro alimentados con corriente eléctrica alterna. El crisol del horno está cubierto con una capa de refractario tipo espinel (MgCr₂O₄) de espesor variable para la zona de líquidos y gases, el techo está protegido por refractario de mullita (3Al₂O₃·2SiO₂), material menos sensible a los cambios térmicos. Las paredes del crisol (hasta 1.7m) y los principales componentes auxiliares (placas de sangrías, cables y láminas de contacto con electrodos, etc.) están refrigerados con agua, el piso es refrigerado con aire mediante 8 ventiladores.

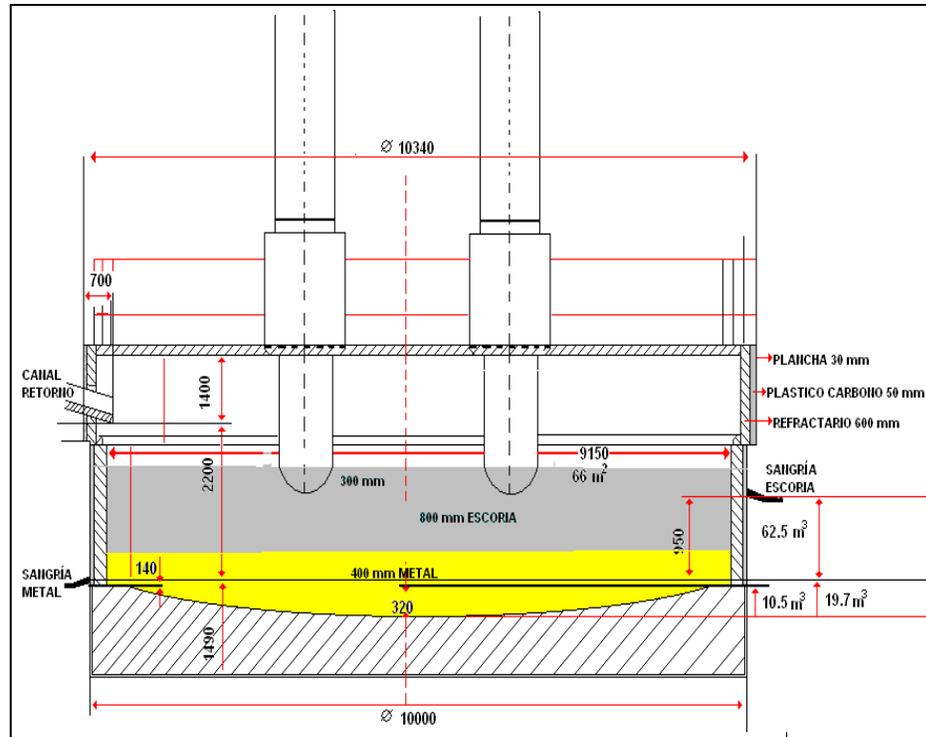


Figura 3. 4 Esquema del Horno eléctrico de Paipote. (SANHUEZA, 2003).

Los ciclos de limpieza tienen una duración aproximada de 0.85-1h desde el cargue de escoria a través de la canal de retorno, ubicada en el lado opuesto a la sangría de escoria) hasta el sangrado de escoria y metal, incluyen etapas de reducción de óxidos (principalmente Magnetita) y sedimentación de gotas de mata atrapada ó cobre a través del líquido. Los parámetros de operación se describen en la Tabla 3. 4.

Tabla 3. 4 Parámetros de operación del HE (Paipote, 2008)

Parámetros de operación	Rango
Tonelaje de escoria,TPD	700-1000
Tonelaje de circulantes solidos,TPD	90-135
Consumo de coque, kg/ton (escoria + circulantes)	12-14
Potencia nominal del transformador, MW	11
Potencia promedio de los electrodos, MW	3.5 – 5 (prom. 4.6)
Corriente de electrode, kA	18.5 - 20.65
Profundidad de inmersión de electrodos, m	0.53 – 0.67
Consumo específico de energía kWh/ton escoria + circulantes)	134-175
Consumo de pasta electródica kg/ton (escoria +circulantes)	0.95
Producción de scoria,TPD	520 610
Temperaturas de scoria, °C	1180-1270 (prom. 1220)
Producción de metal, TPD	90-120
Temperatura del metal, °C	1100-1180 (prom.1130)

La escoria del CT se alimenta en forma discontinua, mientras que circulante es adicionado en forma continua, La composición química promedio del circulante adicionado en el año 2009 es mostrada en la **Tabla 3. 5**.

Tabla 3. 5 Composición química del circulante HE (compositos mensuales, Paipote 2009)

Elemento/Óxido, % en peso	Rango	Promedio
Cu	47,20 29,57	37,45
Fe	30,00 20,00	24,56
ZnO	1,66 0,50	0,91
Fe3O4	24,30 11,30	15,82
Otros (Au, Ag, Pb, As, Sb)	0,60 0,07	0,35

El coque empleado como reductor en el HE tiene granulometría gruesa (tamaños >1”) y se consume a una tasa de 12-14 kg/ton, similar al horno HE de Ventanas (~15 kg/ton según DEMETRIO, 2000). Parte del coque flota en la superficie del baño de escoria formando una capa (0.2 m espesor.) que actúa como aislante térmico, para evitar la combustión directa del coque con el aire que se infiltra a través del techo (WARCKZOK, 2002) se adiciona mezclado con el circulante.

Las reacciones de reducción ocurren principalmente en las interfaces electrodo de carbón /escoria y escoria/capa de carbón en la superficie del baño (WARKZOK et al, 2002). El consumo específico de pasta electrodica está en torno a 0.95 kg/ton de alimentación, inferior al consumo estimado para el HE (1-3kg/ton) de la fundición de Ventanas (PONCE, 1999).

La escoria y el metal son sangrados de placas de cobre refrigeradas. La sangría de escoria se encuentra 0.95m por encima del orificio de salida del metal (0.75m del piso). Durante el sangrado de metal y escoria se toman muestras con una paleta de acero plana y se analizan mediante fluorescencia de RX en equipo Venus 200 (contenidos de Cu, S, Fe, SiO₂) y Satmagan (contenido de Fe₃O₄). También se analizan muestras de compósitos mensuales.

1.3.1. Composición química de circulantes, mata y escoria

La **Tabla 3. 6** presenta los valores de composición promedio mensual de la escoria y metal para el 2008 y 2009. Finalmente, el metal blanco es descargado en ollas que retornan al CT y la escoria es descargada a una canal y posteriormente transportada en ollas al botadero.

Tabla 3. 6 Composición química de Escoria y mata del HE (Comp. mensuales, 2008-2009)

	Óxido/elemento, % peso	Rango	Promedio
Escoria	Cu	0.77-1.05	0,82
	Fe	44.80-48.80	46,47
	S	0.500-71	0,59
	SiO ₂	23.50-31.32	27,99
	Al ₂ O ₃	2.56-4.71	3,63
	ZnO	0.83-3.32	1,83
	CaO	0.36-1.94	0,89
	MgO	0.70-1.20	0,83
	Cr ₂ O ₃	0.01-0.05	0,03
	Others (As, Sb, Pb, Ag, Au)	0.06-0.61	0,25
	Fe/SiO ₂	1.4-2.1	1,6
	Fe ₃ O ₄ (SAT)	6.10-9.10	7,00
	Metal blanco	Cu	69.54-74.94
Fe		5.20-9.40	7,07
S		19.56-21.75	20,92
SiO ₂		0.02-2.55	1,29
Sb		0.02-0.09	0,05
As		0.07-0.19	0,13
Pb		0.11-0.37	0,21
Zn		0.09-0.41	0,25

Los análisis químicos reportados por la fundición indican que la mata que se produce en el HE es deficiente en azufre (contiene menos azufre que el estequiométrico requerido para formar sulfuros con los cationes metálicos presentes), adicionalmente los contenidos de As y Sb son muy altos en comparación con el metal producido por el CT, de acuerdo con lo reportada por Navarro y otros (NAVARRO, 2007). Debido a la metalización de la mata, ocasionalmente se forma una fase metálica rica en cobre denominada “cobre negro” también conocida como “speiss” (SANHUEZA et al., 2003).

La adición de circulantes sólidos con alto contenido de cobre oxidado y metales provenientes de la nave de conversión y refino favorece la formación de cobre metálico en la mata del HE (WARCKZOK, 2002). En términos operacionales, la formación excesiva de cobre negro en el fondo del HE puede causar problemas tales como infiltración y bloqueos en las descargas (MORENO et al, 2003). Antiguamente se recirculaba la mata del HE en los convertidores, pero debido al aumento de la concentración de metales (AS, Sb) y la proporción del cobre negro optó por recircularlo al CT (NAVARRO et al, 2007) para disminuir su efecto en calidad de los ánodos.

1.3.2. Nivel de líquidos

El espesor de capa de escoria en el crisol (antes de un escoriado) es de 0.8m y del metal es de 0.55m, donde la altura máxima que se puede alcanzar es 1.7m. El control de niveles de líquidos previo al sangrado se realiza mediante la introducción de una barra graduada en el baño y posterior examen visual (4 veces por turno). El calentamiento del baño se obtiene mediante efecto Joule, causado por la interacción de la escoria resistiva con los electrodos alimentados por corriente eléctrica alterna suministrada por un transformador de 11MW, se alcanzan temperaturas del baño hasta de 1270°C. Los electrodos se sumergen en el baño hasta una profundidad de 0.35m y cambian automáticamente su posición cuando se alimenta escoria CT para mantener la temperatura del baño.

1.3.3. Temperatura del baño y en la zona de gases

La medición de temperaturas de líquidos se hace a través de la introducción de una termocupla de sacrificio de 400mm en el baño y posterior lectura. Los valores de temperaturas de escoria y metal reportadas en 2008 y 2009 se mostraron en la Tabla 3. 4.

El control de las temperaturas en el baño de escoria se hace a través de la variación de la potencia eléctrica (se controla el voltaje ó impedancia con el variador de taps) que a su vez cambia la profundidad de inmersión del electrodo. De acuerdo con Tseider (en WARCKZOK et al, 2002) con una menor profundidad de inmersión de electrodo, se genera mayor calor y por ende un aumento de la temperatura del baño. La potencia alimentada por el generador es limitada por el incremento de la temperatura de la escoria hasta 1300°C determinado por la línea de refractario (CABALLERO et al, 2009). Para aumentos adicionales en la temperatura de la mata se cambia el set point de corriente de los electrodos.

Las temperaturas del baño de escoria tienden a formar un gradiente a lo largo de la profundidad como ilustra el esquema de la **Figura 3. 5**. En el caso de Paipote la diferencia entre las temperatura de la escoria y de la mata en el HE es de 80- 100°C aproximadamente.

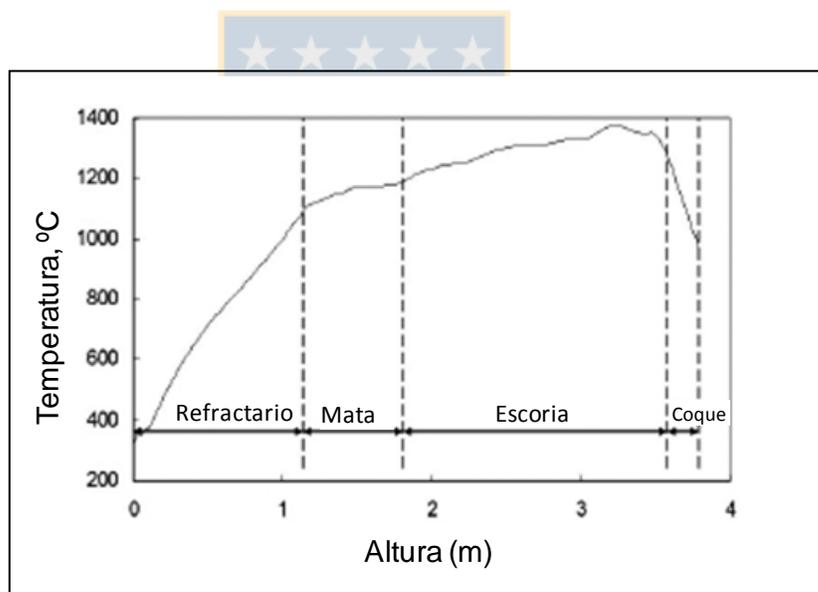


Figura 3. 5 Distribución vertical de temperaturas en el centro del HE (modelación de Codelco Norte en CABALLERO et al, 2009).

El HE de Paipote es operado con una ligera presión negativa, para evitar el escape de gases y permitir la combustión completa del monóxido de carbono con el oxígeno del aire, manera que la temperatura en la zona de gases se mantiene en torno a 1200°C. Las temperaturas en la zona del techo se miden regularmente para detectar problemas operacionales (infiltración de aire, operación de los electrodos, aislamiento térmico en la superficie del baño, etc.). Los gases que

salen del horno son extraídos a través de una campana y enfriados hasta 350°C para pasar por un precipitador electrostático donde se recuperan los polvos con alto contenido de Zn (más de 50% en peso) que son retornados al CT junto con los concentrados húmedos, el gas limpio sale finalmente a la atmósfera (SANHUEZA et al, 2003).

1.4. Consumo de energía eléctrica y fusión de circulantes

La fundición está sometida a restricciones en el consumo de energía eléctrica por parte de la empresa suministradora del servicio en Copiapó (Chilectra) en los meses de abril a septiembre, correspondiendo a los períodos de “demanda máxima de energía” desde 18:00 a las 23:00. Durante estos períodos, se opera sin adición de circulantes, ahorrando en promedio 0.75-1MW por día. A nivel operacional se ha visto que la recuperación de cobre en el proceso puede ser afectada cuando no se adicionan circulantes, debido probablemente a la falta de mezclado del reductor con la escoria. El consumo de energía eléctrica específica del HE en los períodos sin restricción de energía es de 134-175kWh/ton (escoria+circulante) con corrientes en cada electrodo de 18.5-20.6kV. Representando aproximadamente el 30% del total de los costos del tratamiento de escorias (SANHUEZA, 2003).

El consumo de energía eléctrica en el proceso, está directamente relacionado con la tasa de reducción de la Magnetita según mostró Warckzok desde sus experimentos (WARCKZOK et al, 2002), la cual a su vez depende del contenido inicial de Magnetita en el baño y de la temperatura del baño. Por ello resulta muy importante el control del inventario de escoria del horno HE y de la composición química de la escoria del CT alimentada de modo que el exceso de Magnetita pueda ser tratada en el horno eléctrico, sin generar pérdidas adicionales de cobre.

2. Generalidades de la fundición Chagres

La fundición Chagres se encuentra ubicada en la V región, comuna de Catemu a 80Km al norte de la capital, Santiago de Chile y 400 msnm. Inició sus operaciones en el año 1917, en 1958 fue comprada por la Compañía Minera Disputada de Las Condes y desde el año 2002 hace parte de la división de metales básicos de Angloamerican PLC.

La fundición tiene capacidad para procesar 600kton de concentrados, produce normalmente 184kton/año de cobre anódico con un tiempo de operación de 93% y una tasa de fijación de

azufre cercana al 97% en sus plantas de ácido sulfúrico. En el año 2009 se fundió 525 kton de concentrados, produjo 137.6 kton de cobre anódico y 457.6 kton toneladas de ácido sulfúrico grado A. La producción de escoria de botadero fue de aproximadamente 347 kton con una ley promedio (medida en los botaderos de escoria) de 1.03 % peso.

2.1. Descripción del diagrama de flujo

Los concentrados provienen principalmente de las divisiones Anglo American Chile, El Soldado y Los Bronces (planta “Las Tórtolas”), también de otras compañías mineras tales como Andina, Pelambres y Mantoverde. Se reciben dos tipos de fundentes: El “Cuarzo Migrin” (85-88%SiO₂) de tamaño fino (90% > 100µm) que se emplea en la fusión y el “Cuarzo San Pedro” (96% SiO₂) de granulometría gruesa (90% >1/4”) para la conversión . La composición química de concentrados y fundentes se presenta en la Tabla 3. 7 y la Tabla 3. 8

Tabla 3. 7 Composición química concentrados de El Soldado y Los Bronces (Chagres, 2009)

Óxido/Elemento	El Soldado			Los Bronces		
	Rango		Promedio	Rango		Promedio
Cu total.	20.81	26.23	25.67	22.99	31.02	27.08
S total.	18.53	23.76	21.58	31.38	35.32	32.1
Fe total.	15.40	21.30	18.35	25.30	33.20	25.5
SiO ₂	16.80	22.80	19.25	4.60	8.70	7.95
MgO	0.75	8.20	0.68	0.17	3.44	0.32
Al ₂ O ₃	4.16	6.65	5.06	1.56	2.76	2.81
CaO	1.49	3.05	1.18	0.16	0.36	0.25
Na ₂ O	0.41	1.78	0.9	0.09	0.32	0.3
K ₂ O	0.52	0.83	0.42	0.41	0.96	0.58
Zn	0.02	0.49	0.08	0.07	0.27	0.11
Mn	0.05	0.10	0.06	0.01	0.02	0.02
Ag, ppm	50.00	75.00	54.41	36.00	55.00	52.28
As, ppm	108.00	251.00	296.33	697.00	1848.00	1192.67
Pb, ppm	119.00	979.00	241.0	139.00	588.00	166.00
Mo, ppm		< 40	3	119.00	6992.00	1257.5

La **Figura 3. 6** muestra un diagrama de flujo con el proceso productivo de la fundición, actualizado al año 2009.

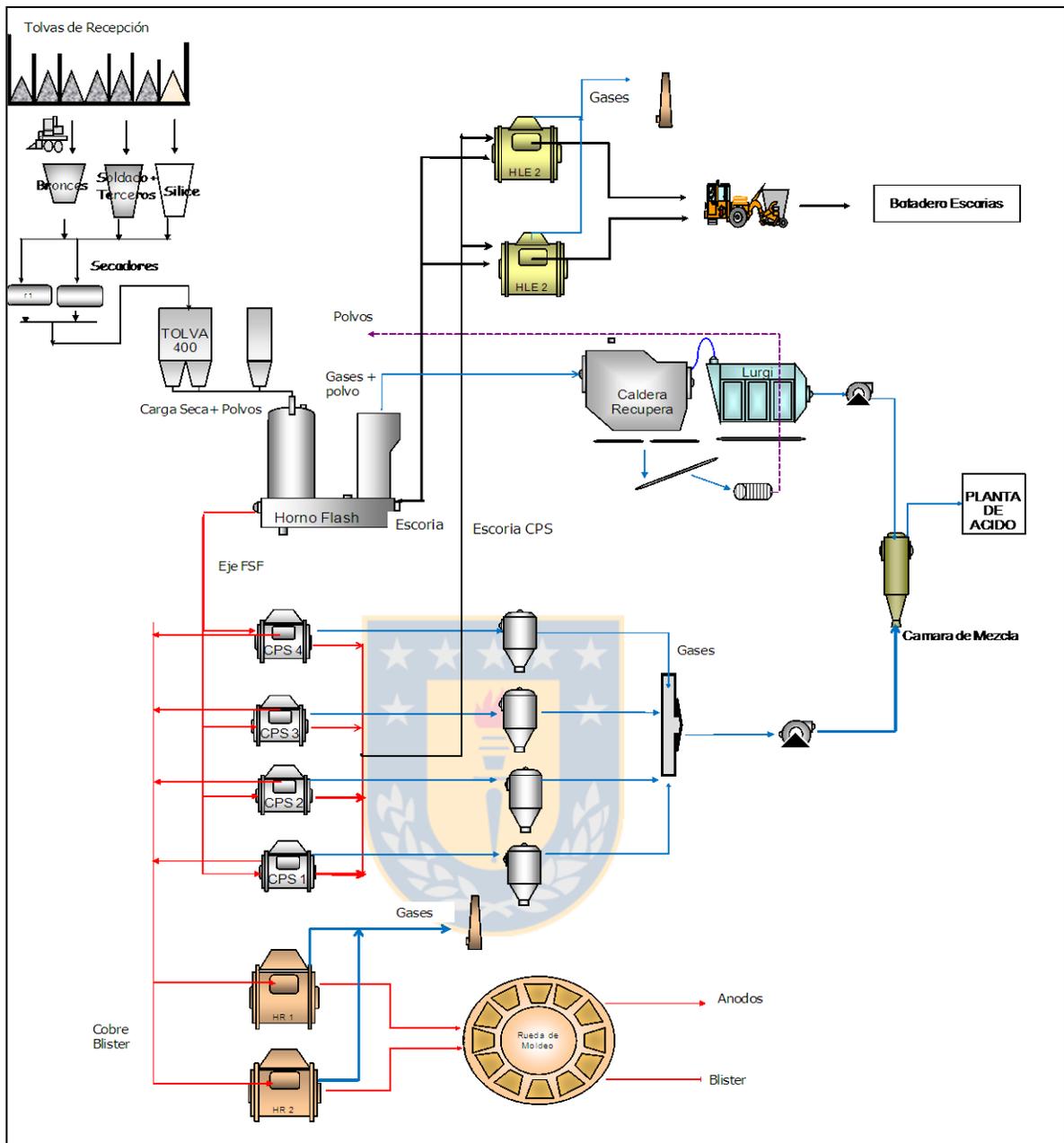


Figura 3. 6 Diagrama de flujo de la fundición Chagres (Chagres, 2009).

Los concentrados se pre mezclan de acuerdo a su origen y calidad química (%Cu, %As, razón S/Cu) y se almacenan en 3 tres silos, posteriormente se incorporan los circulantes y el fundente (Cuarzo Migrin) para preparar la carga de fusión de acuerdo a un programa periódico. La mezcla es transportada y clasificada en un harnero, el material fino se transporta hacia dos hornos secadores rotativos, el rechazo va a la planta de chancado y regresa al proceso de fusión como circulante. La carga seca producto de los secadores (con 0.2%de

humedad) se almacena en una tolva de 400 Ton y de allí se dosifica a través de dos tornillos sin fin a una correa que también recibe los polvos recirculados; esta correa alimenta el “airslide” que transporta neumáticamente la mezcla hacia el quemador de concentrados del horno Flash (HFF). Los rangos y promedio de la data de composición química de carga seca reportados en el 2009 se presentan en la Tabla 3. 9.

Tabla 3. 8 Composición química de fundentes (Chagres 2009)

Fundente	Cuarzo Migrin (HFF)		Cuarzo Sn Pedro (CPS)		
	Rango	Promedio	Rango	Promedio	
Al ₂ O ₃	3.33 7.08	4.67	0.40 7.17	1.87	
CaO	0.04 1.17	0.75	0.03 0.95	0.17	
Fe	0.48 2.18	0.84	0.22 1.95	0.76	
SiO ₂	82.28 96.56	89.90	85.08 97.74	93.99	
MgO	0.17 0.67	0.42	0.07 0.63	0.35	
Na ₂ O	0.97 1.01	0.99	0.11 0.66	0.39	
K ₂ O	0.89 1.44	1.17	0.01 0.17	0.09	

Tabla 3. 9 Composición química de Carga seca (Chagres 2009)

Óxido, elemento. % peso	Rango. % peso		Promedio. % peso
Cu total	19.70	43.41	25.52
S total	17.60	29.30	25.12
S/Cu	0.39	1.49	1.10
Fe total	17.12	34.20	27.95
SiO ₂	7.10	17.70	12.52
H ₂ O	0.11	11.04	1.09
Al ₂ O ₃	2.88	2.910	2.895
CaO	0.30	0.71	0.51
MgO	0.39	0.41	0.40
Na ₂ O	0.39	0.52	0.46
K ₂ O	0.30	0.52	0.41
Zn	0.26	0.27	0.26
As	0.03	0.38	0.11
Mo	0.18	0.21	0.20

Como productos de la fusión se tienen líquidos (eje, escoria) y gases con alto contenido de SO₂. La escoria se descarga a una canal que la conduce hacia los hornos rotatorios de

limpieza (HLT) en donde es mezclada con la escoria de los convertidores (CPS), y tratada para en ciclos de limpieza. La mata producto de la limpieza de escoria se retorna a los convertidores y la escoria final es transportada en ollas hacia los botaderos.

El sangrado de mata inicia antes del sangrado de escoria y se hace en dos tiempos (cada uno de 2 ollas), las ollas de mata son transportadas hacia el CPS. La conversión de mata a cobre blíster en los CPS se realiza a través de dos etapas, una de “soplado a Fe” y otra de “soplado a Cu”. En la prima etapa se adiciona sílice de grano grueso (Cuarzo Sn Pedro) a través de la boca y escoria “óxido” del soplado a Cu y se inyecta aire enriquecido en oxígeno (23-28%) durante dos períodos de 15-20 minutos (“bogas”), la escoria se descarga en ollas que son transportadas hacia los hornos de limpieza. En la etapa de “soplado a cobre” se agrega circulante solido y/o mata proveniente de los HLT y se inyecta aire para generar escoria “óxido” con altos contenidos de cobre y cobre blíster.

El cobre blíster es transportado en ollas hacia los hornos de refino (RAF) en los cuales disminuye el contenido de oxígeno a niveles aceptables en los ánodos de cobre. En la etapa de oxidación se adiciona fundente alcalino (70% CaCO_3 y 30% de NaCO_3) para formar escoria,, en la etapa de desoxidación se inyecta petróleo (ENAp-6) por 60-90 min. En este proceso se disminuye el contenido de oxígeno en el cobre desde 1617 ppm hasta 742 ppm. El cobre anódico es llevado a través de canales hacia la Rueda de Moldeo para el colado de ánodos y solidificación mediante inyección de agua a presión. Los ánodos se venden a la refinería de Ventanas de Codelco (90-95% de la producción) y a otras refinерías tales como: Phelps Dodge (EE.UU.), Cobre de México (México) y Cumerio (Bélgica).

Los gases con alto contenido de SO_2 (40-50% SO_2) y cierta cantidad de polvo son arrastrados a través de la torre up-take del horno hacia la caldera recuperadora de calor y posteriormente hacia precipitadores electrostáticos. Los polvos son retornados al proceso de fusión mientras que los gases (del HFF y del CPS) son enfriados y conducidos hacia la cámara de mezcla y de allí a dos plantas de ácido de doble absorción con una capacidad de recuperación de azufre del 95% Se tiene como producto un ácido de alta calidad denominado ácido A (98% H_2SO_4) y uno de grado comercial denominado ácido C (35% H_2SO_4).

2.2. Horno Flash Outokumpu (HFF)

La siguiente **Figura** muestra un esquema general de la fusión flash Outokumpu.

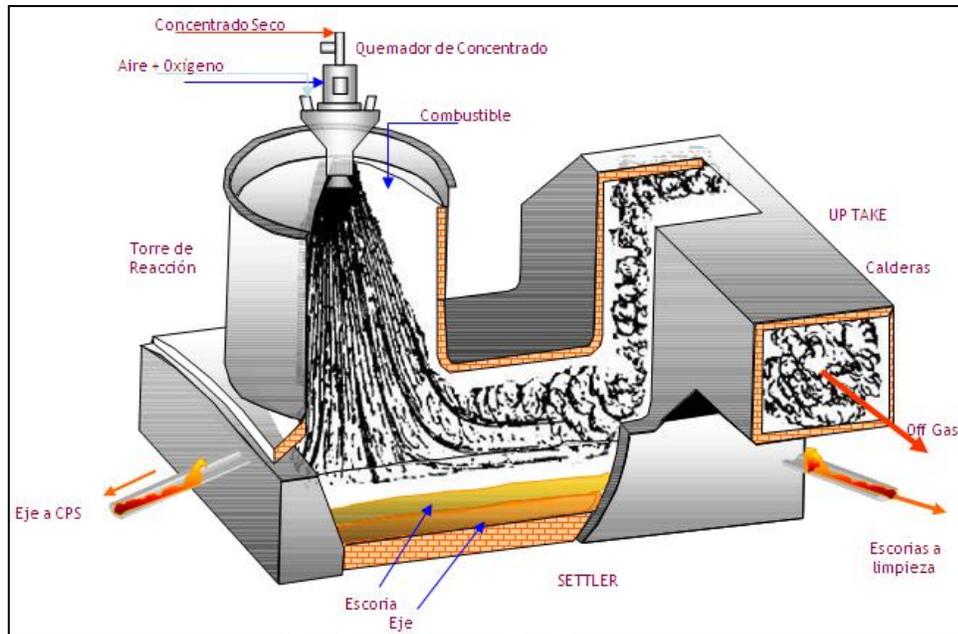


Figura 3. 7 Esquema general de Horno Flash Outokumpu

La fusión Flash consiste básicamente en “la dispersión y oxidación de partículas de concentrados (sulfuros) secos en una corriente de aire enriquecido en oxígeno” (Parada et al, 2004). Estas dos corrientes son inyectadas a través del quemador hacia la cámara de reacción en forma de torre (“reaction shaft”), la cual es conectada a un receptáculo rectangular (“settler”) que actúa como sedimentador estático de las fases fundidas.

El HFF de tecnología Outokumpu inició sus operaciones en 1996 y terminó su primera campaña 2005, período en el cual aumentó la capacidad de producción anual en un 40% por encima de la capacidad de diseño (Bonifaz, 2007), en el 2006 se instaló un nuevo quemador de concentrados que opera actualmente con una tasa instantánea de alimentación de 78-80 t/h. El reactor cuenta con una torre de reacción (reaction shaft), una cámara denominada setter y una torre para la salida de gases (Uptake shaft) .

La torre de reacción tiene la forma de cono truncado de 4.5m de diámetro interior y 5.5m de altura. Las paredes de acero son refrigeradas externamente mediante un sistema de rociado de agua. En la parte superior de esta torre, se ubica el quemador de concentrado y dos

quemadores de oxígeno petróleo (QAP) para soporte térmico. La carga seca y los polvos alimentados son distribuidos con una corriente de aire alrededor de la lanza central para formar un jet aspersor en la salida del quemador. En la periferia del quemador se inyecta aire enriquecido con oxígeno de una pureza de 90-96% proveniente de la planta de oxígeno, se denomina aire de proceso.

En la salida del quemador se mezclan la carga seca con el aire de proceso formando una nube, dentro de la cual ocurren las reacciones de oxidación de sulfuros y formación parcial de fases fundidas (Jorgensen and Koh, 2001). A través del centro de la lanza central se inyecta oxígeno (5 - 7% del oxígeno técnico que ingresa al horno) y petróleo para el inicio de la ignición. La razón S/Cu de los concentrados es en torno a 1, así como una granulometría suficientemente fina (<100 μ m) en la alimentación garantizan que el proceso de combustión en la torre de reacción sea autógeno. El concentrado parcialmente fundido desciende a través de la torre de reacción hacia el “settler” y los gases continúan hacia la torre “up-take” arrastrando polvos.

El “settler” está constituido por un crisol de 5.3m de ancho, 17.9 m de largo y 1.9m de alto (dimensiones externas) con una bóveda metálica suspendida en la parte superior. Las paredes del “settler” se encuentran refrigeradas con agua (circuito cerrado) y recubiertas en el interior por una pared de ladrillos refractario base Cr-Magnesita de 1.2 m de alto, con espesores 30.5 cm en los laterales y 15.2 cm en las frontales del crisol. Contiene 8 sangrías constituidas por placas refrigeradas de cobre. Las dos sangrías de escoria están ubicadas a 0.50m del piso del horno en la pared frontal cerca de la torre de reacción, 5 sangrías de eje están ubicadas en una de las paredes laterales a 0.20-0.25m del piso, mientras que la 6ª sangría está en la pared opuesta cerca de la torre de reacción a 0.10m del piso.

La tasa de fusión es en torno a 80 TPH de acuerdo a las metas de producción para el año 2009, puede verse afectada por la disponibilidad de concentrados en la tolva de 400 ton, la disponibilidad de los hornos en procesos posteriores (conversión y limpieza de escorias), capacidad de la planta de ácido y la planta de oxígeno. La

Tabla 3. **10** presenta rangos y promedio de los flujos de materiales y de las principales variables de operación del HFF.

Tabla 3. 10 Parámetros de operación del HFF (Chagres 2009)

Parámetro	Rango		Promedio
Tasa de fusión, TPH	50	83	73
Coefficiente de oxígeno, Nm ³ / Ton	90	159	135
Enriquecimiento de Oxígeno, %O ₂	46	78	60
Nivel eje respecto de piso, cm	55	65	60
Nivel escoria respecto de piso, cm	30	45	35
Producción eje, TPD	190	950	640
Temperatura Eje, °C	1230	1280	1260
Producción Escoria, TPD	200	1310	730
Temperatura Escoria, °C	1270	1330	1300

2.2.1. Ley de mata objetivo

El control de las operaciones en el HFF se basa en la fijación de una ley de cobre objetivo de 60 ± 3 , que permita sostener el proceso de conversión y maximizar la evolución de SO₂ en los gases. Esta ley está de acuerdo con la composición química de mezcla de concentrados calcopíricos y piríticos provenientes de los Bronces y el Soldado y la proporción de circulantes (cerca de 7% de la mezcla), la cual es controlada para mantener una concentración de cobre de 27-30 % Cu con una razón S/Cu cercana a 1 (0.9-1.2). Con base en esta alimentación el control directo en la composición de la fase eje se realiza manteniendo el coeficiente de oxígeno (ecuación) en un rango de 130-140 Nm³/ton.

2.2.2. Control de niveles y sangrado de líquidos

Durante la operación del HFF se realiza un seguimiento del nivel de líquidos cada hora, mediante la introducción de una varilla de acero desde un punto ubicado cerca de la torre de salida de los gases, el nivel total de líquidos no puede superar 1m, para evitar contacto con los elementos refrigerados. Una vez se tiene el nivel de aceptable para sostener la operación de los convertidores CPS se realiza la descarga de eje y posteriormente la descarga de escoria. La frecuencia de descarga de los líquidos es de 1.5h (tiempo de residencia en el horno). Todas las sangrías se utilizan diariamente a fin de mantener el piso relativamente uniforme (con un espesor constante de 0.06-0.08m) que permita el flujo del eje a través del “settler”.

2.2.3. Control de las temperaturas

La temperatura de los líquidos se mide con pirómetros ópticos de alta temperatura y termocuplas de sacrificio que se aplican directamente en el flujo. Las temperaturas de la escoria están usualmente 40-50°C por encima de las temperaturas de eje. El control de la temperatura de los líquidos (eje y escoria) se lleva a cabo mediante el ajuste del enriquecimiento en el aire de combustión (ecuación [43]) y tasa de adición de circulantes en el quemador. La temperatura de la escoria puede ser incrementada mediante el uso de los quemadores de soporte térmico instalados en el setter.

2.2.4. Composición química de mata y escoria

Durante el sangrado de los líquidos, se toman muestras en la canal mediante el uso de un pequeño cucharón. Las muestras son enviadas al laboratorio de control de calidad para el análisis de Cu y SiO₂ en la escoria y Cu en mata mediante fluorescencia de Rayos X (FRX) y el contenido de Fe₃O₄ en la balanza Satmagan®. Durante el 2009 se midió también contenidos de Al₂O₃ (FRX) y contenidos de S (LECO). La composición química promedio anual de las corrientes escoria y eje analizado en muestras diarias y niveles de óxidos medidos en muestras de compósitos mensuales se presenta en la **Tabla 3. 11**

Tabla 3. 11 Composición química eje y escoria en el horno HFF (Chagres 2009)

Producto	Elemento/ óxido,% en peso	Rango		Promedio
Escoria	Cu Total	1,04	6,05	2,1
	S Total	0,59	2,92	1,08
	Fe	34,75	45,96	41,07
	Fe ₃ O ₄ (Satmagan [®])	7,74	14,67	10,62
	SiO ₂	25,81	32,16	29,78
	Al ₂ O ₃	4,28	8,42	6,81
	CaO	1,32	1,98	1,70
	MgO	0,68	1,12	0,90
	K ₂ O	0,69	1,38	1,02
	Na ₂ O	0,53	1,22	0,80
	ZnO	0,16	0,23	0,30
Fe/SiO ₂	1,19	1,67	1,38	
Mata (Eje)	Cu	51,59	68,40	60,52
	Fe	19,4	9,11	15,40
	S	22,5	22,49	24,10
	As	0,07	0,24	0,15
	Zn	0,03	0,22	0,11

2.3. Horno de limpieza de escorias tipo Teniente (HLT).

La fundición cuenta con dos hornos cilíndricos rotatorios de 7.9 m de largo y 3.9 m de diámetro y capacidad para tratar 90 ton de escoria, operando en forma alternada. Las paredes están recubiertas por una capa de refractario (MgCr₂O₄) de 0.46 m y 0.53 m de espesor. La **Figura 3. 8** presenta un esquema del HLT utilizado en la fundición Chagres.

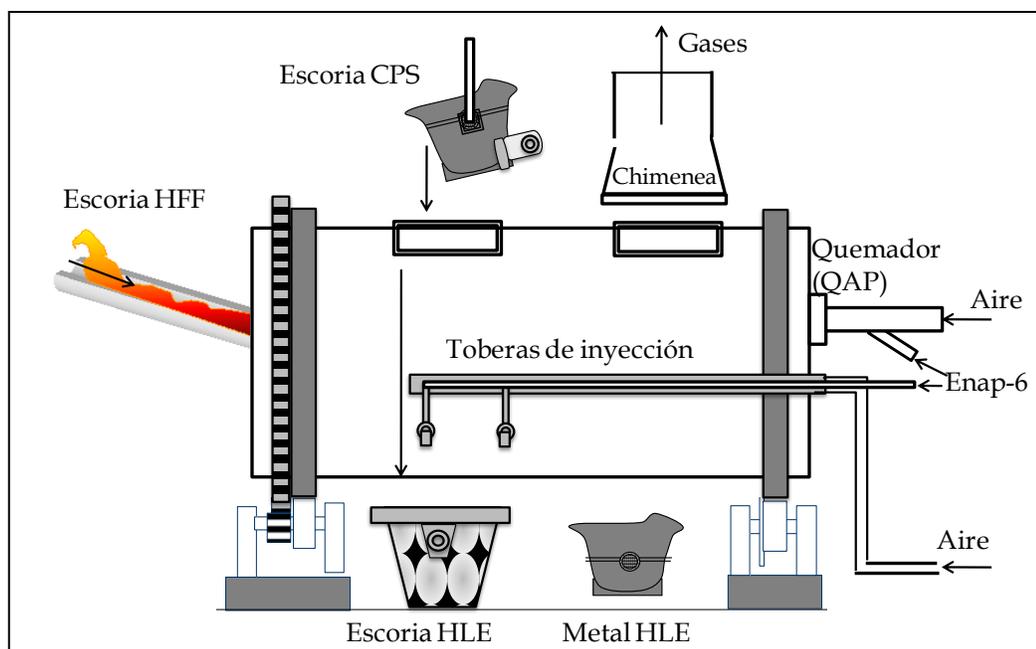


Figura 3. 8 Horno de limpieza de escorias, tipo Teniente (HLT).

El tratamiento de escorias se realiza a través de ciclos de limpieza con una duración de 1.6-1.8h en cada horno, consiste de las siguientes etapas: Carguío de escoria, reducción, sedimentación, descarga de escoria. La Tabla 3. 12 presenta los rangos de las variables de operación más importantes de los hornos de limpieza, reportados en el año 2009.

Tabla 3. 12 Parámetros de operación de los hornos HLT (Chagres 2009)

Parámetros promedio HLT #1 y 2, 2009	Rango	Promedio
Tiempo de reducción, h	20 40	30
Consumo de Enap-6, lt/ton	2 5	3
Razón Aire/Petróleo, Nm ³ /lt	1 2	2
Tiempo de sedimentación, h	30 65	40
Producción de escoria , TPD	264 1584	1027
Temperatura Escoria, °C	1210 1260	1240
Producción de metal, TPD	29 244	86
Temperatura Metal, °C	1170 1225	1190

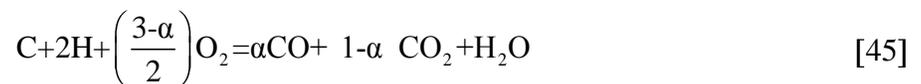
La alimentación a un ciclo de limpieza está constituida por proporciones variables de 75% a 100% de escoria HFF y el resto es escoria de los CPS. La escoria de convertidores se carga a

través de la boca de los hornos como indica la **Figura 3. 9** y la escoria del horno HFF entra por una apertura en la cara opuesta al quemador (**Figura 3.8**)



Figura 3. 9 Carguío de escoria CPS en HLT (Chagres, 2009).

En la etapa de reducción se inyecta una mezcla de aire y petróleo (ENAP-6) a través de dos toberas generando una alta agitación y calentamiento del baño, propiciando la combustión del petróleo según la reacción [45].



Donde el coeficiente α representa la proporción de CO/CO₂ en el gas de salida.

La reducción de la Magnetita ocurre principalmente mediante reacción con el gas CO. Otras reacciones posibles en este tipo de horno, son descritas por Achura y colaboradores (ACHURA et al, 1999).

Al término de la etapa de reducción, se gira el horno en posición vertical para la sedimentación, la cual tiene una duración de 0.5 a 1h. El soporte térmico del horno es proveído por un quemador aire-petróleo (QAP) instalado en una de las caras laterales del

reactor, las temperaturas del baño son menores que 1250°C y se tiene 50°C de diferencia respecto de la temperatura de la mata en el fondo.

La escoria es descargada a través de la boca en dos ollas de 14m³ que son conducidas hacia botaderos específicos para cada olla y otro para líquido del fondo. Durante el llenado de las ollas se mide la temperatura con una termocupla de sacrificio y se toman muestras con una paleta plana (10 incrementos para cada olla), las muestras son enviadas al laboratorio de control de calidad. La Tabla 3. 13 presenta los rangos de composición química promedio diaria de las fases escoria y metal para en el año 2009.

Tabla 3. 13 Composición química de Escoria y metal del HLT (Chagres 2009)

Producto	Elemento/Óxido, % en peso	Rango	Promedio
Escoria	Cu Total	0,68 1,34	0,9
	S Total	0,22 2,45	0,57
	Fe	39,00 48,05	43,32
	Fe ₃ O ₄ (SAT)	3,30 13,72	6,47
	SiO ₂	25,20 34,16	29,58
	Al ₂ O ₃	4,70 7,61	6,25
	CaO	1,07 1,94	1,70
	MgO	0,57 1,87	0,86
	K ₂ O	0,63 1,73	1,1
	Na ₂ O	0,96 1,18	1,0
	ZnO	0,11 0,51	0,23
	Fe/SiO ₂	1,2 1,8	1,5
Metal Blanco	Cu,	51,8 79,1	72,2
Gas	SO ₂ (% en volumen)		0.002

Después de cada descarga de escoria se mide el nivel del metal en el fondo del horno mediante introducción de una varilla a través de la tobera central, para decidir en qué momento sangrar el metal, este se sangra generalmente cada 5 o 6 ciclos consecutivos de limpieza. El metal es descargado a una olla de 4m³ y es transportada hacia el convertidor CPS. Durante el sangrado de metal se toma muestra para control de calidad.

CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS INDUSTRIALES

Introducción

Con el objetivo de caracterizar las corrientes en torno al circuito de tratamiento de escorias en la fundición de Paipote y Chagres se realizaron varias campañas de muestreo y se diseñó una metodología general de caracterización de fases y cuantificación de pérdidas de cobre en escorias solidificadas. Los procedimientos de muestreo de materiales sólidos y fundidos se realizaron de acuerdo a las normas de seguridad de las fundiciones, se diseñaron dispositivos de muestreo para las diferentes corrientes y se probaron varios tipos de enfriamiento. En este capítulo se describen las campañas de muestreo, procedimientos y técnicas analíticas empleadas.

1. Campañas de muestreo en circuito CT-HE de la fundición Paipote

El muestreo de las escorias fundidas de los hornos se realizó durante eventos de escoriado en diferentes turnos de operación de los días 25 y 28 de marzo, 12 y 14 de noviembre de 2008, 7 y 15 de mayo de 2009, bajo condiciones de operación normales en los hornos CT y HE.

1.1. Muestreo de descargas fundidas

La Figura 4.1 presenta una parte del diagrama de flujo con los puntos de muestreo en el circuito CT-HE de Paipote.

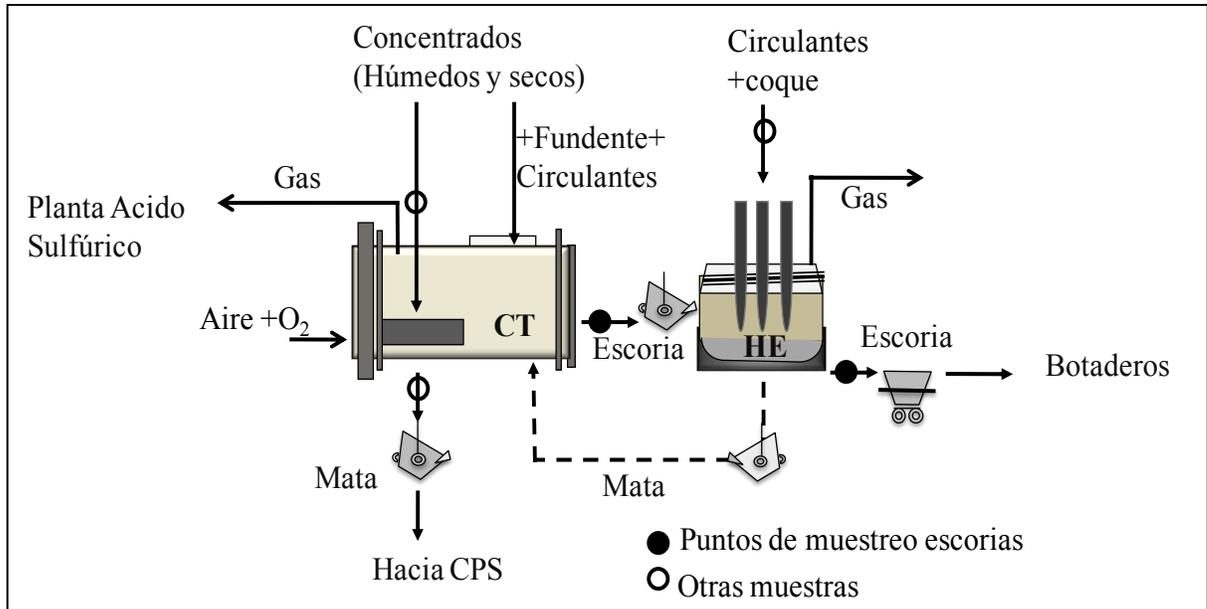


Figura 4.1 Muestreo de escorias en circuito CT-HE fundición Paipote (2008-2009).

Las muestras de escoria CT se tomaron en la primera porción del horro de escoria durante el llenado de la primera olla y una olla intermedia como se aprecia en la **Figura 4.2**. En el HE, las muestras fueron tomadas en la canal previo al llenado de 2 ollas (primera y una intermedia) que van a botadero, como se aprecia en la **Figura 4.3**. En cada caso se extrajo 2 incrementos haciendo cortes transversales del chorro o flujo en canal



Figura 4.2 Muestreo de escoria fundida del CT (Paipote, 2008)



Figura 4.3 Muestreo de escoria fundida del HE (Paipote, 2008)

Se tomaron dos tipos de muestra de acuerdo al artefacto empleado:

a) Muestra de cucharon: Las muestras fueron tomadas con un cucharon de acero de 500cc, se expuso inicialmente al aire (por seguridad) y posteriormente se sumergió en agua obteniéndose la solidificación completa en un tiempo variable de 30 a 40 min. Este tipo de enfriamiento fue cualificado como de tipo “moderado lento”. Las muestras tomadas se catalogaron como de “**Tipo A**”.

b) Muestreo de paleta: Las muestras fueron obtenidas con una paleta plana de acero con espesor de 2cm se utiliza en el muestreo estándar de planta. El líquido se enfría en contacto con la superficie metálica y se alcanza solidificación completa en tiempos variables de menos que 5 hasta 10 min. Las muestras se catalogaron como de “**Tipo B**”.

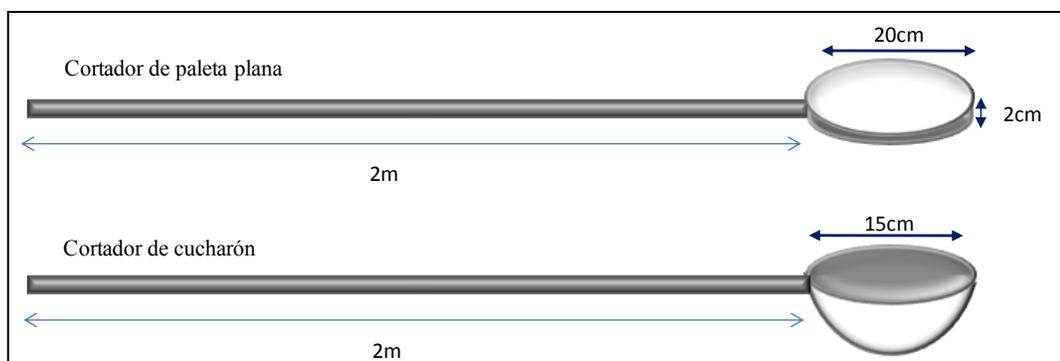


Figura 4.4 Muestreadores empleados para la escoria fundida de los hornos CT y HE.

En la Tabla A.1 y la (págs. 277-279) de los anexos se describen las condiciones de operación asociadas los escoriados y la identificación de las diferentes muestras para los hornos CT y HE.

1.1. Muestreo de concentrados, circulantes y mata fundida

Se tomó muestras de la mezcla de concentrados alimentada al CT (mezcla CNU-PICS) en la salida del secador. Adicionalmente se tomó muestra de circulante alimentado al HE alimentado en el turno correspondiente a la campaña de muestreo realizadas el 12 de mayo de 2009.

Las muestras de mata fundida se tomaron durante eventos de sangrados de los hornos CT y HE efectuados en el periodo correspondiente a las campañas de muestreo de escoria del 12 de noviembre de 2008. Las muestras fueron tomadas con un cucharón semiesférico de acero utilizado por los operadores de la planta como se aprecia en la siguiente figura.



Figura 4.5 Muestreo de mata fundida en la canal de descarga del CT (Paipote, 2008)

Las muestras de concentrados, mata y circulante fueron identificadas de acuerdo al horno de procedencia y al tipo de producto como se aprecia en la Tabla A.4 pg. 280.

2. Campañas de muestreo en el circuito HFF-CPS-HLT de la fundición Chagres

En esta sección se describen las campañas de muestreo realizadas en la fundición Chagres durante los meses de julio, agosto de 2009 y enero de 2010. La **Figura 4.6** presenta una parte del diagrama de flujo de Chagres con los puntos de muestreo en el circuito HFF-HLT.

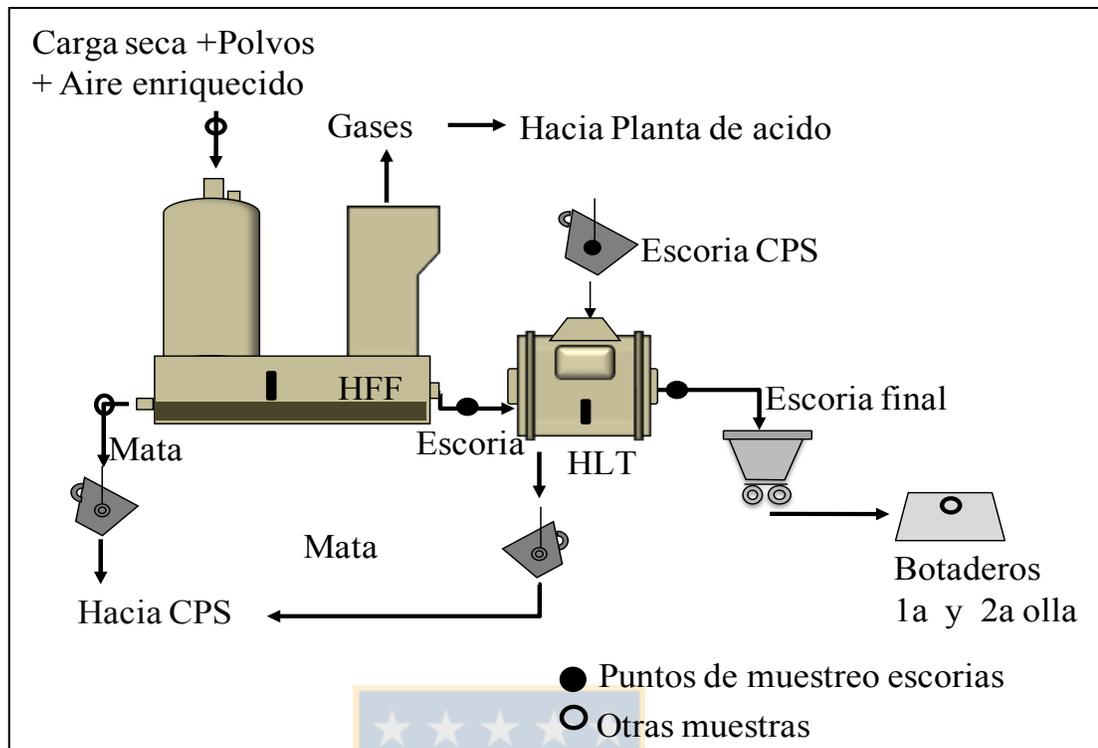


Figura 4.6 Muestreo de escorias en circuito HFF-HLT fundición Chagres (2008-2009)

2.1. Muestreo de escoria al interior del “settler” del HFF

Se realizaron 3 campañas de muestreo en el “settler” del HFF los días 5 y 6 de diciembre de 2009 y 25 de enero de 2010. Los muestreos fueron realizados justo antes del sangrado cuando altura de la capa de mata estaba en torno 60 ± 1 cm respecto del fondo, este nivel de mata es típico cuando los hornos HFF y convertidores CPS operan en condiciones normales.

Las condiciones de operación imperantes en el HFF y niveles de líquidos medidos al inicio de cada sondaje se presentan en la Tabla 4. 1. Durante la realización de los sondajes se tuvo alimentación continua de carga seca y polvo al quemador.

Tabla 4. 1 Condiciones de operación del HFF (Chagres, 2009, 2010)

Campana de muestreo	1er sondaje	2° sondaje	3er sondaje
Fecha	05/12/2009	06/12/2009	25/01/2010
Hora	11:25	11:15	12:35
Tasa fusión, TPH	78	80	80
Enriquecimiento de oxígeno, %	58.6	60.3	-
Nivel Eje en Punto de Muestreo, cm	53	51	55
Nivel escoria en punto de muestreo, cm	48	55	45
Ley de mata del horno *, %Cu	64.7	63.3	61
Temperatura eje, °C	1284	1285	1268
Temperatura escoria, °C	1305	1300	1310

*Data de operación

Los muestreos fueron realizados mediante la introducción de una sonda graduada a través de un orificio ubicado cerca de la torre de reacción, como se aprecia en el plano de la **Figura 4.7**, seguido de una rápida extracción de la sonda y posterior retirada de la muestra.

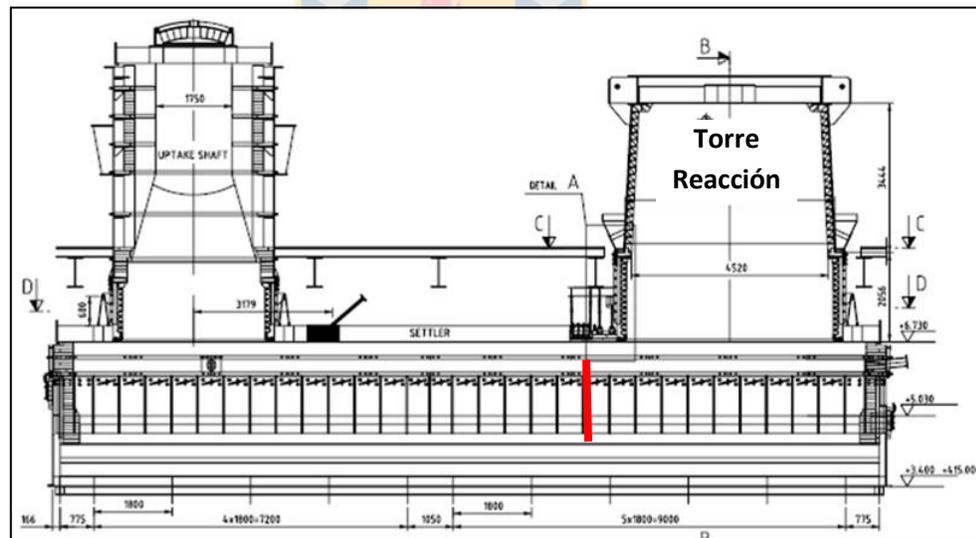


Figura 4.7 Vista en planta de horno HFF, indicando el sitio del sondaje (Chagres, 2009)

Para la realización de los sondajes se construyó un dispositivo de muestreo graduado como el que se presenta en la **Figura 4.8**, se instaló mediante un sistema de polea y cadena cerca de la torre de reacción. Este dispositivo permite obtener muestras de 5 alturas del baño de escoria con un espesor hasta de 30cm a partir de una altura de referencia de 60cm desde el fondo. La tapa evita la contaminación de la muestra durante el ingreso y extracción n en el baño del

“settler”, además favorece un rápido enfriamiento de la escoria en el contacto con las paredes de acero, lográndose una solidificación completa en tiempos de 5-10 min. Las muestras obtenidas se catalogaron como de tipo B (enfriamiento moderado brusco).

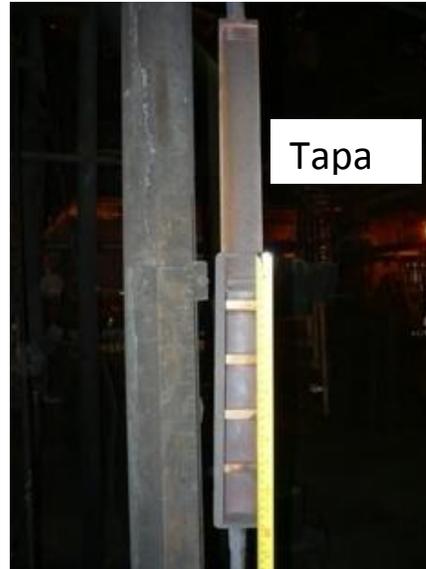


Figura 4.8 Sonda graduada para el “settler” del HFF (Chagres, 2009).

Las muestras obtenidas en los 3 sondajes se identificaron como 1Fi, 2Fi y 3Fi donde i: 1-5 corresponde a profundidades del baño medidas desde el piso del horno, i=1 es la más cercana a la superficie. En la Tabla A.5, de los Anexos (pg. 281) se indican sus respectivas profundidades.

2.2. Muestreo de escoria al interior del HLT#2

Se realizaron dos campañas de muestreo en el interior del HLT#2 considerando dos condiciones típicas de operación, en las cuales se tomó muestra del baño en diferentes tiempos.

- a) Sedimentación de escoria HFF.** Se realizó seguimiento durante la etapa de sedimentación con toma de muestra al inicio (5min) en un tiempo intermedio y al final de la sedimentación.
- b) Ciclo completo de limpieza de mezcla de escorias HFF y CPS.** Se tomó muestras al final del carguío de escoria HFF justo antes de iniciar la reducción y se realizó seguimiento de la sedimentación con toma de muestra en tres tiempos.

Las condiciones de operación y características de los sondajes realizados en el HLT se resumen en la siguiente tabla.

Tabla 4.2 Condiciones de muestreo para sondajes en el baño del HLT#2 (Chagres, 2009)

Campaña	Sondaje 1	Sondaje 2
Fecha	22-Julio 2009	29-30 de agosto 2009
Carrera HLT#2	830	1124
Tasa de fusión HFF	76 TPH	78 TPH
Período de muestreo	2.5h	4h
Carga a HLT	100% escoria HFF (1284°C)	27% Escoria CPS (1200°C) y 73% escoria HFF (1280°C)
Reducción	No se realizó	33 min, 2.5 lt Enap-6/ton esc. razón aire/Enap-6 =1.73
Sedimentación, min	60	45
T Escoria Final, °C	1250	1244
Ley de mata HLT, %Cu	76.9	72.8
Eventos de muestreo	t1= 5 min de sedimentación t2=30 min de sedimentación t3=60 min de sedimentación	t1= Inicio reducción t2=5 min sedimentación t3=20 min sedimentación t4=45 min de sedimentación.

La sonda de muestreo consistió en una varilla de acero de sección circular con diámetro 1.9 cm. La barra contiene ranuras rectangulares practicadas a lo largo de la sección sumergida en el baño (1.5m) para obtener muestra a diferentes profundidades del baño.

Para tomar las muestras se introdujo la sonda a través de una de las toberas de inyección como indica en **Figura 4.9** seguido de una rápida extracción y solidificación. La **Figura 4.10** presenta un operador extrayendo la sonda de muestreo del HLT2#2 y la sonda graduada.

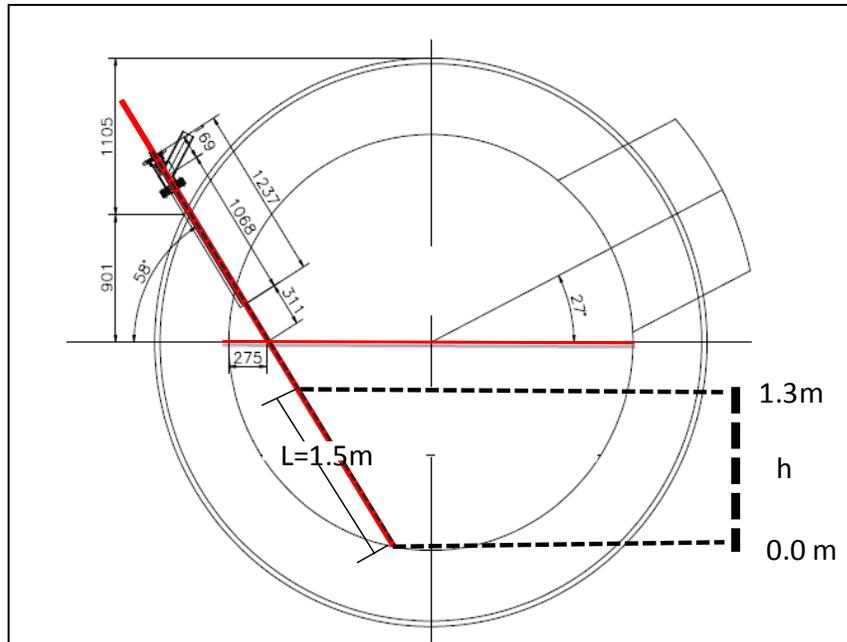


Figura 4.9 Vista frontal del HLT #2 indicando posición de sonda de muestreo y alturas de baño (Chagres, 2009).



Figura 4.10 Sondaje del baño del HLT #2(Chagres, 2009). a) Toma de muestra b) Sonda graduada.

La solidificación de la escoria adherida a la barra y en contacto con el aire se obtiene en pocos minutos (5-10 min), por lo que estas muestras también fueron catalogadas dentro del tipo B (enfriamiento moderado brusco).

Las muestras se identificaron con etiquetas SCi-j y 2SCi-j, donde i corresponde al tiempo y j a la altura, como se indica en la Tabla A.6 de los anexos (pg.281).

2.3. Muestreos de descargas fundidas de los hornos HFF, HLT, CPS

Se tomaron varias muestras en las descargas de escoria fundida del HFF y HLT de los ciclos de limpieza muestreados en el HLT2 y sondajes del “settler” del HFF. También se tomaron muestras durante eventos de escoriado de los hornos en los meses de julio y agosto, durante los turnos se verificó condiciones normales de operación en los hornos.

Las muestras de escoria HFF fueron tomadas en un tiempo intermedio durante el escurrimiento del fundido a través de la canal que conduce hacia los HLT como indica la siguiente imagen.



Figura 4.11 Muestreo de escoria HFF (Chagres, 2009)

La escoria producto de 1ª y 2ª boga de la etapa de soplado a Hierro de los CPS fue muestreada en las ollas antes de ser alimentadas al HLT#2 como se presenta en la **Figura 4.12**.

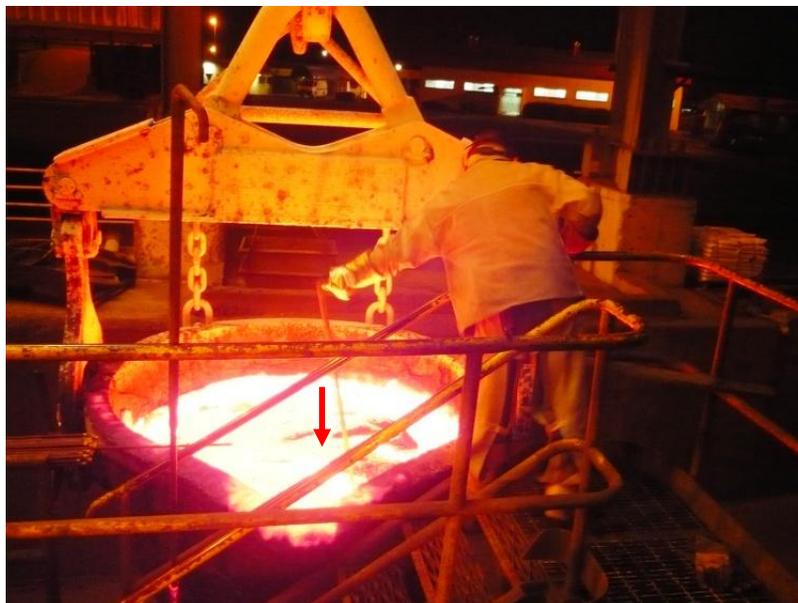


Figura 4.12 Muestreo de escoria CPS (Chagres, 2009).

Las muestras de escoria HLT fueron tomadas en la descarga fundida en un tiempo intermedio durante el llenado de la 1ª y 2ª olla, cortando transversalmente el flujo de escoria como indica la siguiente figura.



Figura 4.13 Toma de muestra en la descarga del HLT #1(Chagres, 2009)

Para el muestreo de escoria en las descargas fundidas de los diferentes hornos se empleó dos técnicas con característicos procedimientos de enfriamiento.

a) **Granallado:** Para la toma de muestra de escoria HFF se utilizó un cucharón de acero semiesférico (**Figura 4.14- a**) y para la escoria del HLT se utilizó un cortador de acero con cucharón cilíndrico semi-abierto (**Figura 4.14- d**) con capacidad para 500cc de líquido. El enfriamiento se hizo por inmersión en agua, obteniendo solidificación en menos de 5 min (1-2 min), cualificado como un enfriamiento brusco. Las muestras así obtenidas se catalogaron como de “**Tipo C**”.

b) **Muestreo estándar:** Se utilizó los muestreadores que normalmente ocupan los operadores para el control de procesos. En el caso de escoria HFF se empleó un pequeño cucharón semiesférico (**Figura 4.14-b**), para la escoria HLT se utilizó un paleta plana de acero de 2cm de espesor, **Figura 4.14-e**). El líquido en contacto con la superficie de la paleta alcanza solidificación completa en tiempos de 5-10 min, las muestras así obtenidas fueron catalogadas como de “**Tipo B**”, en forma similar a las escorias de Paipote.

c) **Muestreo en olla:** Se utilizó dos varillas provistas con dos receptáculos cada una, para obtener muestra en profundidad, se dejaron enfriar un corto tiempo al aire (por seguridad) y posteriormente se sumergieron en agua. El líquido en los receptáculos alcanzó solidificación completa en tiempos variables de 15 a 20 min. Las muestras de olla se catalogaron como de “**Tipo B-1**”.

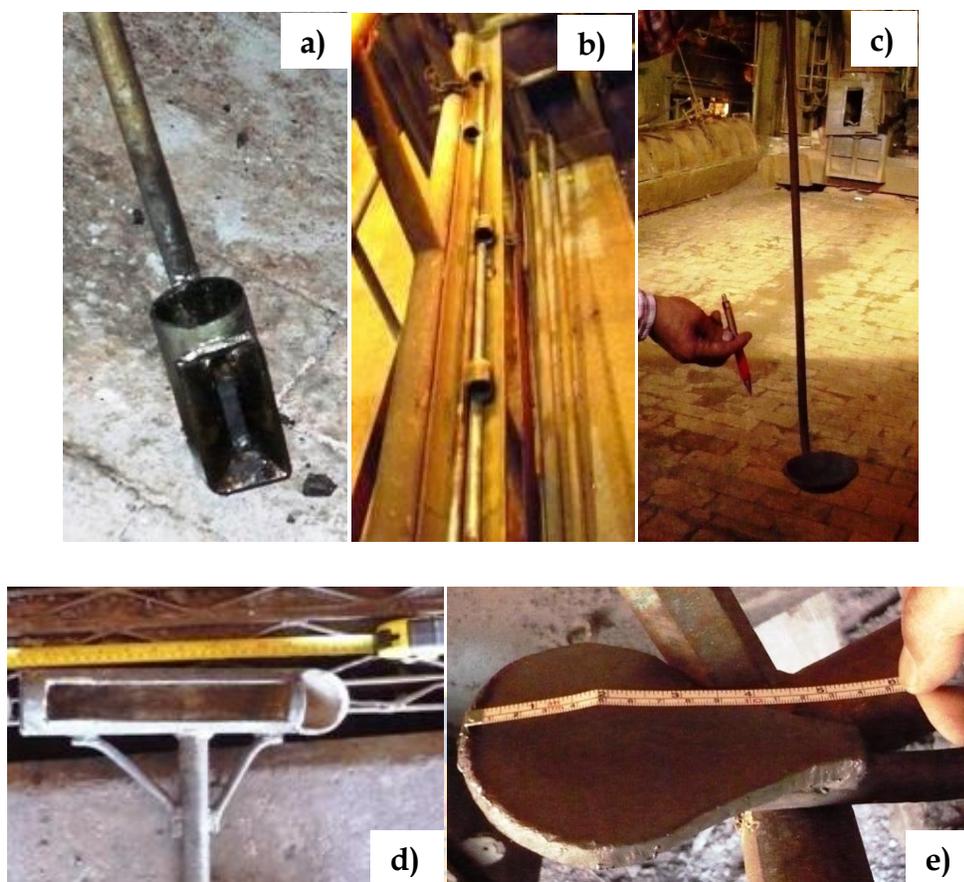


Figura 4.14 Muestreadores de escoria (Chagres, 2009). a) Cilindro ranurado, b) Cucharón semiesférico, c) varillas para muestreo en olla, d) Cortador de cuchara cilíndrica, e) Cortador de paleta plana.

Las muestras de escoria se identificaron de acuerdo al horno de origen como: FSi, PCSi, SCSi para horno flash, convertidor Peirce Smith y horno de limpieza respectivamente, “i” es el número de la muestra. En la Tabla A.7 de los Anexos (pg. 282282) se presentan las condiciones de operación de los hornos y la identificación de las muestras de escoria.

2.4. Muestreo de materiales en circuito HFF-HLT

Se tomó muestra de la carga seca alimentada al quemador del HFF al inicio de las campañas de muestreo al interior del horno. Las muestras se tomaron en la descarga del secador utilizando una pala JIG y formando un compósito con 3 incrementos.



Figura 4.15 Muestreo de carga seca alimento del HFF (foto cortesía de Chagres, 2009)

Se tomó varias muestra durante el sangrado de mata correspondiente a las campañas de muestreo de interior del HFF (campana 1), mediante el uso de un cucharón semiesférico de acero (en forma similar a la **Figura 4.5**), las muestras de mata del HLT se tomaron en algunos sangrados realizados en junio de 2009.

También se tomó una muestra de la escoria de botadero correspondiente a las primeras ollas descargadas el 7 de mayo de 2009, como se indica en la siguiente figura.



Figura 4.16 Muestreo de escoria triturada en botaderos (Chagres, 2009)

Las muestras tomadas fueron identificadas de acuerdo al horno y tipo de material. La identificación y condiciones de operación de los hornos se presentan en la tabla de los anexos Tabla A.8 de los Anexos (pg.283).

3. Preparación de muestras

Las muestras de concentrados, mata, circulantes fueron pulverizadas (tamaños 100% menor que 100 μ m) para ser sometidas a análisis químicos (AQ) y difracción de rayos X (DRX).

Los especímenes de muestras de escoria tomadas con paleta (tipo B) presentaron el aspecto de plaquetas u hojuelas con espesores hasta de 5mm, los especímenes correspondientes a muestras de cucharón tienen el aspecto de trozos con espesor de 1cm-2cm. En la **Figura 4.16** se aprecian especímenes de muestras de escoria CT, nótese que en estas muestras se aprecian pequeños puntos brillantes que corresponden a mata atrapada.



Figura 4.17 Aspecto de especímenes antes de pulido, muestras escoria CT a) tipo A y b) tipo B (Paipote, 2009).

La **Figura 4.18** presenta el aspecto de una de las muestras de escoria HLT obtenidas mediante sondeo, cada sección (de 10cm de largo) correspondiente a una altura de baño está constituida por pequeños trozos de 10mm de espesor. Las muestras granalladas presentaron un aspecto de granalla vítrea o pequeños trozos hasta de 10mm.



Figura 4.18 Aspecto muestras recuperadas de la sonda del baño del HLT

La preparación de las muestras de escoria para análisis químicos y mineralográficos se realizó a través de los siguientes pasos:

- Corte o Seccionado (en el caso de trozos grandes), selección de dos especímenes al azar para montaje de briquetas para cada muestra.
- Pulverizado y tamizado para análisis químicos y DRX ($100\% > 100\mu\text{m}$)
- Montaje briquetas de resina epoxi
- Pulido de las superficies para análisis mineralo-gráficos se realizó través una etapa de desbaste con papeles de carburo de silíceo ($125\mu\text{m}-10\mu\text{m}$)
- Pulido fino empleando pulpa de alúmina fina ($\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, $0.3\mu\text{m}$) en disco rotatorio (300rpm) con paño de napa (Struers®) hasta obtener brillo especular,
- Limpieza con alcohol y ultrasonido.

Las muestras de concentrados y mata fueron pulverizadas ($100\% > 100\mu\text{m}$) para realizar análisis químicos vía húmeda y DRX.

4. Metodología de caracterización mineralo-química de escorias solidificadas

La muestra la secuencia de aplicación de las técnicas mineralógicas y químicas para la caracterización de escorias y pérdidas de cobre en muestras industriales.

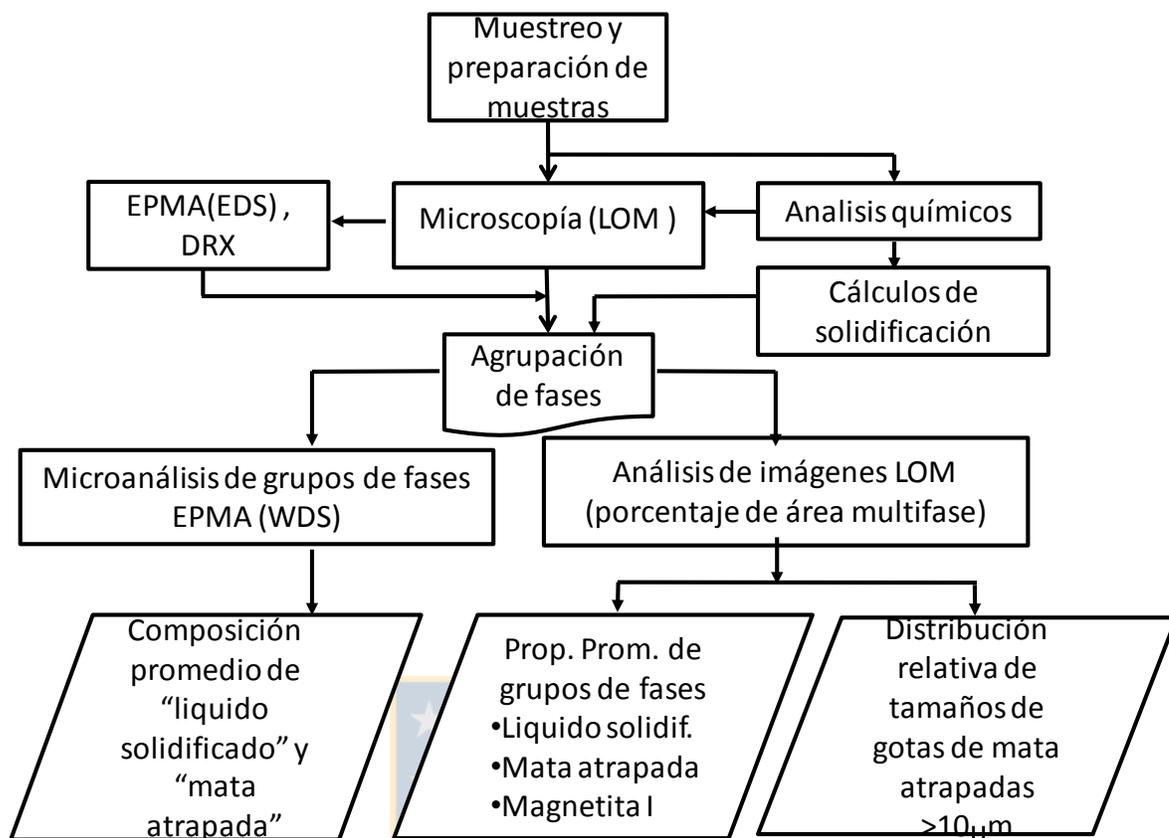


Figura 4.19 Secuencia metodológica y técnicas empleadas en la caracterización mineralógica de escorias industriales.

A continuación se describen los principios y técnicas empleadas para realizar la agrupación de fases minerales y cuantificación de pérdidas de cobre en las escorias solidificadas.

4.1. Agrupación de fases minerales

Una fase puede ser definida “como una porción del sistema cuyas propiedades y composición son homogéneas y físicamente distinguibles de otras partes del sistema” (PORTER and EASTERLING, 2004). En el caso del sistema escoria en el estado fundido se tienen fases líquidas (escoria y mata atrapada) pero también se puede tener fases sólidas (por ej. Fe-espinel ó Magnetita). Cuando el líquido solidifica se forman fases distinguibles por sus características físicas (observables al microscopio) y también por su composición química.

Con el fin de conocer la distribución de fases solidificadas a partir de un sistema líquido en equilibrio termodinámico, se realizó cálculos de solidificación de la escoria líquida

proveniente de un procesos de fusión y uno de limpieza partiendo del liquido en las condiciones de temperatura y composición química promedio observadas durante las campañas de muestreo, hasta obtener la completa solidificación. La metodología de cálculos utilizada para modelar la solidificación de la escoria de CT y HE y distribución de fases obtenidas se presentan en el anexo B.pg. 308

Con base en la modelación de la solidificación de las escorias y las relaciones de fases minerales identificadas en las muestras industriales mediante microscopía óptica (LOM), EDS y la interpretación de imágenes BSE, se realizó una agrupación de fases minerales representativa del sistema fundido:

- Mata o mata-cobre atrapados: Sulfuros de Cu, Fe, fases metálicas
- líquido solidificado: Silicatos, Fe-espinel (Magnetita II), sulfuros de Cu, Fe
- Sólidos de alta temperatura: Fe-Espinel (Magnetita I), Cr-Espinel.

La subdivisión de las fases con Fe espinel fue realizada para tener en cuenta los sólidos que se forman en el baño fundido cuando la escoria ferro-silíceo es operada bajo la temperatura líquidas del espinel, los cristales de Magnetita I pueden ser distinguidos en muestras sufren enfriamientos brusco y presentan diferencias morfológicas respecto los cristales (Magnetita II) formadas durante la solidificación de la escoria ferro-silíceo.

La agrupación de fases propuesta es aplicable a escorias provenientes de procesos de fusión, conversión y limpieza piro metalúrgico a partir de concentrados de sulfuros de cobre, y es independiente del tipo de enfriamiento sufrido por la muestra.

4.2. Cuantificación de pérdidas de cobre

En esta sección se describe el principio metodológico utilizado para realizar cuantificación de pérdidas de cobre en las escorias fundidas a partir de la caracterización mineralo-química de muestras representativas de escoria solidificadas.

La ecuación [46] representa el balance de cobre para una muestra de escoria solidificada, donde una porción del cobre total se distribuye en los sulfuros la mata atrapada y en las fases que forman el líquido solidificado:

$$Cu_{\text{escoria}} \approx Cu_{\text{"liquido solidificado"}} + Cu_{\text{"mata atrapada"}} \quad [46]$$

$$Cu_{\text{total}} = \% \overline{Cu}_{\text{liquido solidif}} X_{\text{liquido solidif.}} + \% \overline{Cu}_{\text{mata atrapada}} X_{\text{mata atrap.}} \quad [47]$$

Donde:

$$X_{\text{mata atrapada}} + X_{\text{liquido solidif.}} + X_{\text{sólidos}} = 1 \quad [48]$$

Donde X es la fracción en peso y $\% \overline{Cu}$ es el contenido promedio de Cobre en el grupo de fases. La proporción de mata atrapada se obtiene por diferencia entre el total de cobre medido en el volumen de la muestra de escoria y la proporción de cobre en el líquido solidificado.

En la expresión no se considera el cobre contenido en fases identificadas como sólidos de alta temperatura de composición Fe-espinel denominados “Magnetita I” y Cr-espinel, debido a la baja solubilidad del cobre en estas fases, esto se verificó con microanálisis de algunos cristales.

Asumiendo que los análisis en superficies pulidas de escoria son representativos del volumen de la muestra (siempre que las fases se distribuyen aleatoriamente) se puede obtener una estimación de la proporción de pérdidas de cobre en la escoria analizada. Los contenidos de cobre en el líquido solidificado y mata atrapada se obtienen mediante análisis con técnicas de EPMA. La proporción en peso relativa de los sólidos, “líquido solidificado”, “mata atrapada” se obtienen mediante análisis superficial con técnicas de análisis de imágenes LOM, los dos últimos también se pueden obtener en forma indirecta mediante el balance de cobre en las muestras.

5. Técnicas analíticas

5.1. Análisis químicos

Los análisis químicos fueron realizados en los laboratorios de control de calidad de las fundiciones de Chagres y Paipote (FHVL), laboratorio de análisis químicos del DIMET y laboratorio de Química vía húmeda del instituto GEA en la Universidad de Concepción

Los análisis químicos elementales (Cu, Fe, Zn, Mg, Pb, As, Bi, Cr) en las muestras de escorias fueron obtenidos mediante ataque ácido y posterior lectura en espectrómetro de Absorción atómica marca GBC-905 (límite de detección 0.5mg/l). Se realizó digestión completa con ácidos (HNO_3 , HCl , HClO_4 y HF) y temperatura de 140°C en vaso de teflón para determinar la mayoría de elementos (Cu, Fe, Zn, Al, Mg). Para medir la SiO_2 , se realizó este ataque en reactor cerrado (Bomba Par) evita la volatilización de los fluoruros (BAILEY and WOOD, 2001), algunas medidas de SiO_2 fueron verificadas con el método de fusión con metaborato de litio anhídrido $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ en crisol de platino y posterior disolución con molibdato de amonio y HNO_3 . Para la determinación de Ca, K, Na se empleó ataque simple con HNO_3 , HClO_4 y dilución con HCl y H_2O , esto para evitar reacciones de la solución conteniendo fluoruros con aditivos empleados (Lantano, KCl , NaCl) para la lectura en equipo de Absorción Atómica

Los análisis realizados por los laboratorios de las fundiciones (FHVL y Chagres) emplearon el método de fusión con Na_2O_2 en crisol de platino y disgregación con HCl y H_2O para la determinación de SiO_2 , Fe, Al y Cu.

El contenido de azufre en las escorias fue obtenido mediante ignición de muestras de polvo en crisol con aceleradores estándares de Cu, Fe en horno LECO, con posterior medición del contenido de SO_2 en el gas. Se empleó de métodos para la lectura: Titulación con KI con un error de 3% sobre la medida y detección de emisiones de energía IR con un error de 0.5% para medidas en rango de 1-10% de S y de 0.01% en medidas en rango de 0.1-1% de S. En las muestras de mata y concentrados se analizó azufre mediante ataque ácido y lectura mediante gravimetría (Límite de detección 1.5mg/g).

Los contenidos de Magnetita fueron medidos en balanza SATMAGAN (SATuration MAGnetization ANalyser) modelo 135, calibrada con estándares de Magnetita pura y mezclas

de Magnetita-sílice, con un error máximo de 0.4% respecto del valor medido. El principio de este análisis es medir la fuerza actuando en la muestra de polvo cuando esta es sometida a un campo magnético con un gradiente espacial, ese campo es suficientemente fuerte para saturar la componente magnética de la muestra.

En las escorias se asume que todo el material magnético corresponde a óxidos de hierro de estructura Fe-spinel tipo Magnetita formados en el fundido y durante el enfriamiento de la escoria. Este análisis fue preferido en vez de analizar los contenidos de Fe^{3+} y Fe^{2+} (Ej. Análisis químico o espectroscopia de Mössbauer) debido a disponibilidad y facilidad obtener en planta. Los niveles de Magnetita en muestras enfriadas bruscamente (Ej. Granalladas con agua) han sido usadas como una medida indirecta del grado de oxidación de la escoria (SRIDHAR et al, 1997).

5.2. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de fases mayoritarias cristalinas presentes en muestras de escoria solidificadas lentamente, concentrados y mata fue apoyada en técnicas de difracción de rayos X.

Los análisis de DRX en para la escoria, mata y concentrados fueron realizados en el laboratorio de DRX del GEA (UdeC) en muestras de polvo de granulometría $100\% < 100\mu\text{m}$, se empleó el difractómetro de marca Rigaku® Rad-II-C equipado con goniómetro horizontal de ángulo ancho. Se utilizó radiación $\text{Fe } K\alpha (\lambda=1.9360)$ y filtro de Mn, velocidad de $1^\circ/\text{min}$ y rangos de 2θ variable (entre 3 y 90°). Las intensidades de Radiación y distancias interatómicas de los espectros de Rx obtenidos, fueron comparadas con minerales naturales o sintéticos de la base de datos de JCPDS (Comisión Mixta de Estándares de Difracción de la ASTM).

5.3. Microscopía óptica de luz reflejada (LOM)

Las briquetas pulidas de escoria fueron examinadas en microscopios metalográficos invertidos: Olympus® CK40M con objetivos MDPL (5X a 50X) y ocular de 10X y Olympus® GX51 con objetivos MPLN (5X-100X) y ocular de 10X. El segundo microscopio tiene acoplados una cámara de 5Mpx y software Micrometrics®, para la captura de

micrografías de alta resolución (2592x1920px). Para el análisis de muestras de escoria CT de tipo A se empleó una magnificación de 50X debido a su micro estructura más gruesa.

Los tamaños de partículas de mata fueron caracterizados mediante el uso del diámetro óptico de Feret (en WALTON, 1948), para lo cual se utilizó el software Motic[®], con una resolución mínima 1.3μm (mínimo tamaño posible de medir). Para otras fases se empleó longitudes características tales como: Ancho de los cristales tabulares (Fayalita), largo del brazo primario de dendritas (Magnetita II), Diagonal máxima de cristales poligonales (Magnetita I).

Junto con el examen microscópico de las superficies pulidas, se realizó la selección de un de campos de vista para la captura de imágenes LOM. Debido a la heterogeneidad de las fases que forman las escorias industriales no se puede aplicar procedimientos simples de muestreo (simple aleatorio o sistemático), ya que se requieren un número muy grande de imágenes. Por lo tanto se diseñó un procedimiento de barrido y captura de imágenes LOM basado en la estratificación de la superficie de análisis. La superficie de análisis con aun área fija se dividió en dos estratos (S_1 y S_2) conteniendo todas las fases minerales de la escoria. El estrato S_1 corresponde a la suma de campos de vista (máximo 30) que contienen partículas de mata grandes, el estrato S_2 corresponde al “background” de la muestra incluyendo la porosidad y de mata fina dispersas. Para la medición del área promedio de fases contenidas en el estrato S_2 , se utilizó una submuestra de 10 campos de vista obtenidos seleccionados mediante barrido sistemático de la superficie de escoria.

5.4. Análisis de imágenes microscópicas (AI)

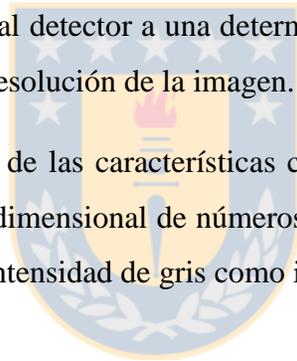
El análisis de imágenes es usado comúnmente para asistir estudios cuantitativos de metalografía y material grafía (RUSS, 2002), en particular es usada para evaluar características morfológicas y cuantificar la proporción de una determinada fase presente en una matriz multifase. La técnica de evaluación de fracción de volumen a través del análisis de superficies fue introducida por A. Delesse en 1848 (en FRIEL et al, 2000). La equivalencia entre la fracción puntual (P_p), fracción de área (A_A) y fracción de volumen (V_v) constituye uno de los principios básicos de las medidas estereográficas.

$$P_p = L_l = A_A = V_v \quad [49]$$

La fracción volumétrica de algún constituyente ó fase es equivalente a la fracción de área, siempre que el plano de la muestra intercepte los constituyentes del volumen de la muestra en forma aleatoria. En este a estudios e asume que los constituyentes de la escoria fundida están distribuidos al azar y los enfriamientos utilizados fueron suficientes para evitar la segregación durante la solidificación. De esta manera el análisis de superficies es válido para obtener la proporción en volumen y en peso de las fases presentes en las muestras de escoria industriales.

Existen procedimientos automáticos y semiautomáticos de análisis de imágenes LOM que permiten obtener el porcentaje de área de una fase o múltiples fases (FRIEL et al, 2000). El procedimiento general de análisis automatizado de imágenes consiste en la captura de imágenes digitales, procesamiento binario de imágenes (Escala de grises), segmentación, medida y análisis estadístico de data. Las imágenes digitales son compuestas por pequeños elementos cuadrados llamados pixeles, donde la intensidad de cada pixel es relacionada al número de fotones que llegan al detector a una determinada posición dentro de la cámara y el tamaño es relacionado con la resolución de la imagen.

Para realizar la cuantificación de las características contenidas en una imagen LOM, ésta es procesada como un arreglo tridimensional de números representando pixeles con coordenadas espaciales (x, y) y valores de intensidad de gris como indica la **Figura 4.20 Imagen ó** .



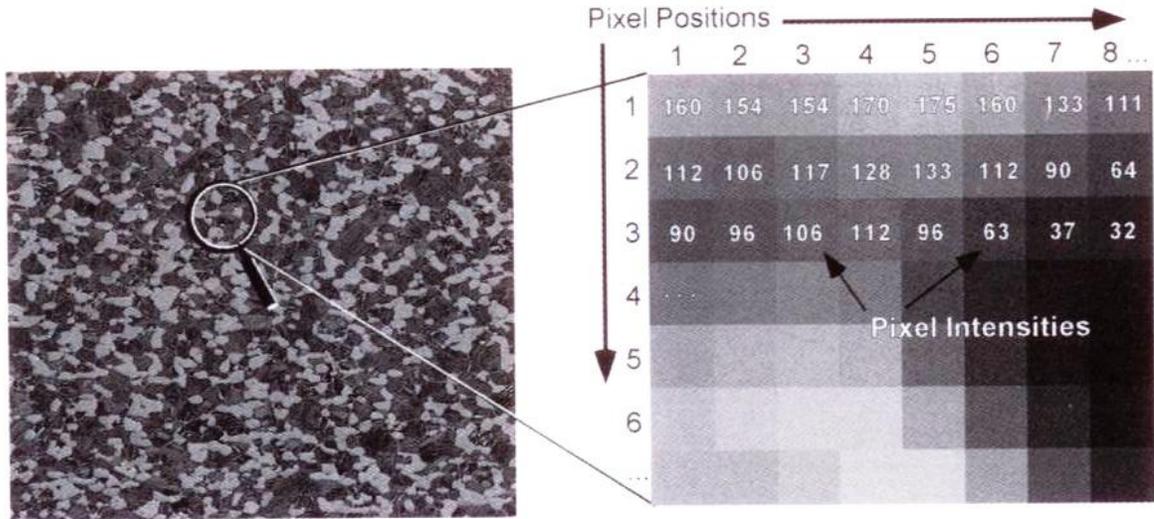


Figura 4.20 Imagen ó Campo de vista y detalle del arreglo de los pixeles de acuerdo con las intensidades en escala de grises (ASM, 2000).

En este estudio se empleó imágenes con formato de 5Mpx y aumentos de 5X y 10X, con resoluciones de $1.124\mu\text{m}/\text{px}$ y $0.5621.124\mu\text{m}/\text{px}$ respectivamente, esto es el tamaño mínimo de pixel cuadrado posible de medir, de manera que las partículas con tamaños menores que el tamaño del pixel no pueden ser medidas en forma precisa y la cuantificación del área de fase tiene asociada mayor error. Por tal razón partículas finas de mata identificadas como precipitadas durante el enfriamiento (la mayoría con tamaños menores que $1\mu\text{m}$) fueron incluidas en la fase matriz vítrea a la cual están íntimamente asociadas.

Figura 4.1 Características de micrografías ópticas empleadas para AI

Objetivo/Magnificación	Formato foto(px ²)	Resolución ($\mu\text{m}/\text{px}$)	Campo de vista (μm^2)
5X/50X	2592x1920	1.124	6268815.8
10X/100X	2592x1920	0.562	1566454

La intensidad de cada pixel puede ser medida en una escala de grises, las cámaras y software comerciales ofrecen escalas de grises desde 64 (2^6) a 65536 (2^{16}) niveles, también referidas a imágenes de 6 bit, 8 bit and 16 bit (RUSS, 2002). En este estudio se empleó un software

semiautomático de análisis de imagen creado por Struers®, que ocupa imágenes de 256 niveles de grises y que permite la cuantificación simultánea de hasta 5 áreas de fase.

Para realizar la cuantificación del área multifase, las imágenes LOM fueron transformadas a imágenes de 8-bits en escala de grises. Posteriormente se realiza la segmentación de fases que consiste en delimitar cada fase en un histograma de niveles de grises. En la **Figura 4.21** se aprecia la delimitación de fase mata que corresponde a píxeles con intensidades de 177 a 219 en la escala de grises. Los límites de niveles de grises típicos determinados en las muestras de escoria de este estudio se encuentran en la Tabla A.9, de los anexos (pg. 284) Esta tabla también incluye los errores relativos debidos a la superposición de fases.

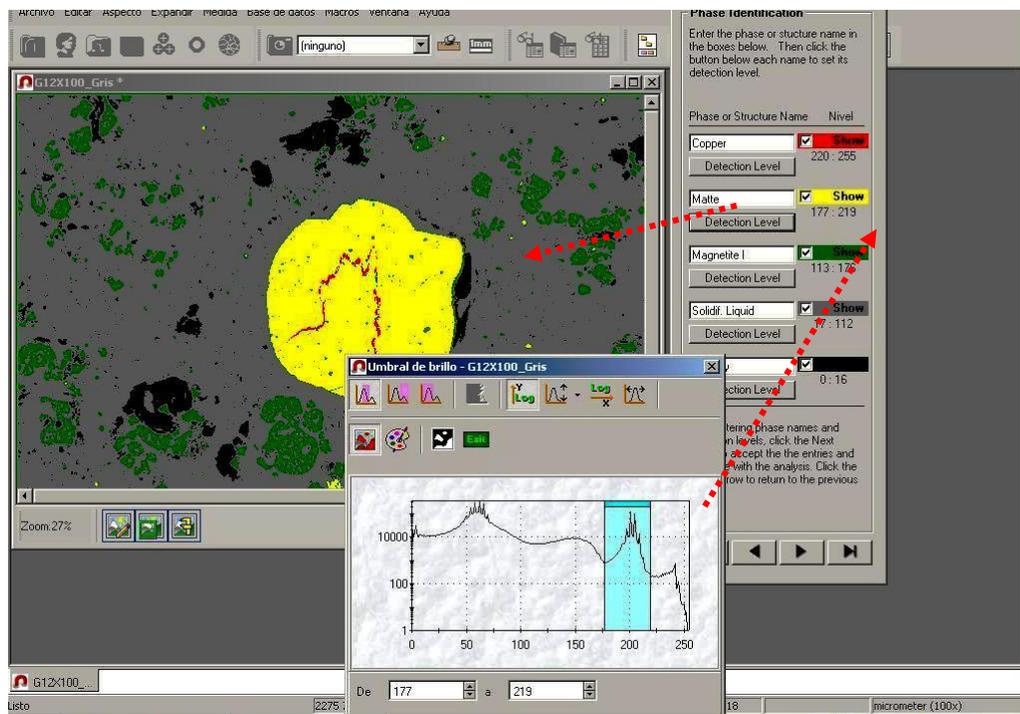


Figura 4.21 Selección de límites de fases en histograma de intensidades de niveles de gris (Software Scantis de Struers®).

Finalmente se calcula la proporción relativa cada fase que corresponde a la suma de píxeles comprendidos en un determinado rango de grises respecto del total de píxeles en cada campo de vista, el proceso se realiza automáticamente en todas las imágenes o campos de vista seleccionados para cada espécimen y se reportan los resultados en formato de tablas de datos (*txt, Excel)

El área cubierta por la mata atrapada fue medida en los campos de vista del estrato S₁, mientras que el resto de fases fueron analizadas en los campos de vista del estrato S₂, los valores fueron normalizados y ponderados por la fracción de área de cada estrato respecto del total de la superficie de análisis. La fracción de área de cada fase es considerada equivalente a la fracción en volumen, así que los valores son transformados a porcentajes en peso mediante la multiplicación por densidades de fases puras asumidas como sigue: Magnetita (5.15g/cm³), Cr-espínel (4.79), Fayalita (4.39), Calcocita (5.6g/cm³), Digenita(5.6), Bornita (5.09) y líquido solidificado (3.6 - 3.9 g/cm³), ésta última se calculó empleando un método aditivo (Mills and Keene, 1987 en EISENHÜTTENLEUTE, 1995) y la composición química obtenida mediante EPMA en muestras de los diferentes tipos de escoria.

5.5. Microsonda Electrónica (EPMA)

La teoría y aplicaciones de las técnicas de EPMA han sido descritas por varios autores (Vljoen and Johnson, 1983, Goldstein et al, 1981, Reed, 1996 en ANDREWS, 2008). Se tienen dos sistemas de detección de los rayos característicos, el sistema de dispersión de energía (EDS) el sistema dispersor de longitud de onda (WDS). Con el primero se obtiene el espectro de intensidades de energía de los rayos característicos emitidos por los elementos presentes, permite hacer una identificación rápida de los elementos en concentraciones mayores que 500 ppm. Con el WDS se adquiere el espectro secuencial de longitudes de onda de elementos específicos, tiene mayor resolución espectral que el EDS y permite detectar concentraciones hasta de 100ppm.

5.5.1. Identificación de inclusiones finas

Se empleó el equipo de microsonda electrónica JEOL JXA-8600 del Instituto GEA (UdeC), el cual cuenta un espectrómetro de EDS y tres espectrómetros de WDS, además sistema de captura de imágenes de electrones retrodispersados (BSE). Los análisis fueron realizados en muestras de escoria del tipo A. Las condiciones del EDS fueron: Haz de electrones con corriente de 20nA, voltaje de aceleración 20keV y tiempo máximo de conteo de 120s.

Para la detección de pequeñas inclusiones de sulfuros y metales en el líquido solidificado (en muestras con tasas de enfriamiento moderado) se realizó análisis en partículas con tamaños mayores 5µm. Se empleó sistema WDS con haz de electrones con corriente de 20nA, voltaje de

20kV, 5 μm de diámetro, tiempo de conteo promedio por elemento de 25s y corrección ZAF de efecto de matriz. Se calibró con estándares sintéticos de calcopirita y aleaciones Sb-Te y Ga-As

5.5.2. Microanálisis de fases oxidadas

El microanálisis de cristales de Fayalita, Fe-espinel, Cr-espinel se realizó con sistema WDS en equipo JEOL JXA- 8600 con las siguientes condiciones analíticas: haz de electrones con 5 μm de diámetro, Corriente de 20nA, voltaje de 20kV, tiempo de conteo promedio por elemento de 25s y corrección ZAF de efecto de matriz. Se calibró con los mismos estándares del líquido solidificado excepto para la fase Cr-espinel, para la cual se calibró con estándar de cromita Smithsonian. Los límites de detección de los diferentes óxidos se resumen en la siguiente tabla.

Figura 4.2 Límites de detección de EPMA (WDS) en fases oxidadas

Óxido,% peso	Fayalita	Fe-espinel(max)	Cr-espinel
SiO ₂	0.0496	0.0419	0.0419
TiO ₂	0.0584	0.0674	0.0674
Al ₂ O ₃	0.0302	0.0327	0.0438
Cr ₂ O ₃	0.0407	0.0559	0.0818
V ₂ O ₃	0.0503	0.0646	0.0646
FeO	0.0369	0.0979	0.0660
MnO	-	0.0469	0.0469
MgO	0.0252	0.0325	0.0326
CaO	0.0162	0.0180	0.0180
ZnO	0.0599	0.0911	0.0912
Cu ₂ O	0.0258	0.0259	-

Microanálisis de grupos de fases solidificadas

El microanálisis de grupos de fases minerales identificados como: “líquido solidificado” y “mata solidificada” fueron realizados en superficies pulidas de muestras de escoria tipo B (excepto en muestra TCS-1, del grupo A). A continuación se describe el procedimiento y condiciones analíticas seguido.

Microanálisis del líquido solidificado

El microanálisis del líquido solidificado fue realizado en el laboratorio de EPMA de la Universidad de Mc Gill en equipo JXA JEOL-8900L que cuenta con 5 espectrómetros de WDS y en el laboratorio de EPMA del GEA con un JEOL JXA- 8600 con 3 espectrómetros de WDS. Para obtener análisis representativos aplicables a la escoria líquida, se realizó microanálisis (sistema WDS) en sectores con textura uniforme previamente identificados en la superficie pulida de las muestra mediante examen microscópico ó mediante captura de imagen BSE.

El analisis se realizó en ventanas de $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ seleccionadas al azar en áreas de textura uniforme (en imágenes BSE), libre de gotas de mata atrapada y cristales de “Magnetita I”. La técnica de escaneo fue utilizada por Henao y colaboradores para el análisis de la fase líquida de escorias obtenidas en laboratorio debido a su segregación durante la solidificación (HENAO et a, 2007), el enfriamiento se realizó mediante “quenching” con un jet de argón. A continuación se presentan algunas imágenes BSE de la superficie de muestras industriales de escoria HE y HLT obtenidas con enfriamiento moderado a brusco (tipo B y tipo C) y ejemplo de una ventana de análisis.

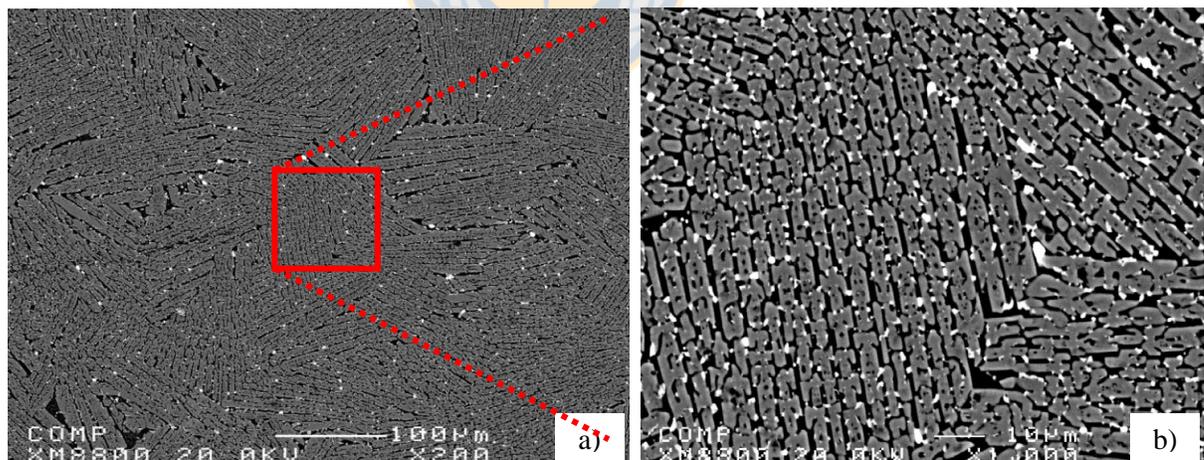


Figura 4.22 Aspecto general de la superficie pulida de muestras de escoria. Aspecto general a) escoria HE (tipo B) b) Escoria HLT (tipo C); ventana de $100\mu\text{m}\times 100\mu\text{m}$ para microanálisis del “líquido solidificado”.

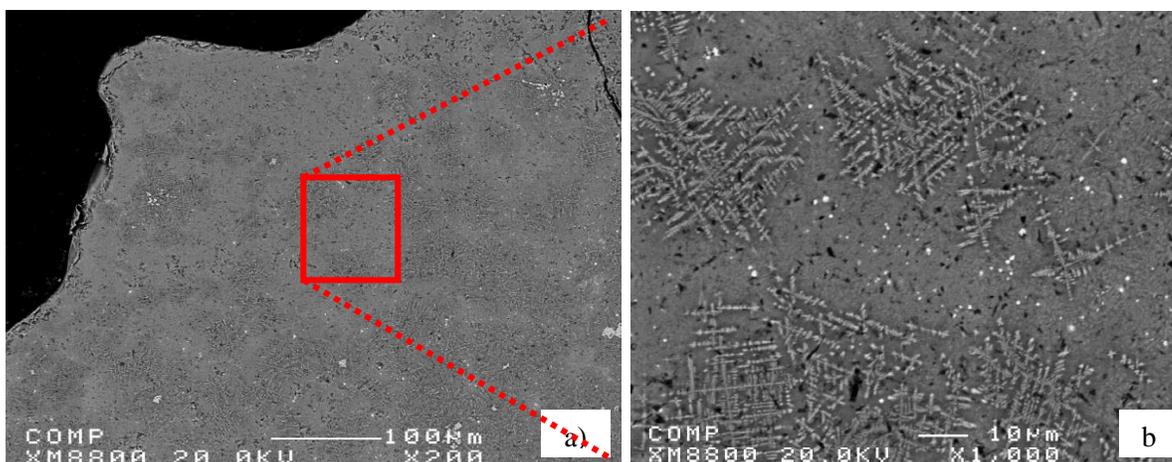


Figura 4.23 Aspecto general de la superficie pulida de muestras de escoria. Aspecto general a) escoria HE (tipo B) b) Escoria HLT (tipo C); ventana de 100 μ m x 100 μ m para microanálisis del “líquido solidificado” en a) escoria HE, b) escoria HLT.

Las condiciones analíticas del haz de electrones fueron: Voltaje 20keV, 20nA, diámetro de 3 μ m y tiempo de conteo de 20s para cada elemento. En la Figura 4.2 se presentan los estándares usados y los límites de detección máximos para cada elemento u óxido. Se aplicó factor ZAF para corregir efecto de matriz.

Microanálisis de de mata y cobre metálico

Para obtener la composición promedio de las gotas de mata atrapada se realizó microanálisis con sistema WDS en varias gotas de mata expuestas en las superficies de las muestras de escoria, también se hizo microanálisis de la fase metálica en gotas de mata atrapada de escoria HE.

Las condiciones analíticas fueron: Voltaje de aceleración 20keV, corriente de 20nA, el diámetros de haz se ajustó a los tamaños de gotas entre 5 y 20 μ m, tiempo de conteo por elemento 20. Los compuestos usados como estándares y límites de detección máximos se presentaron en la Figura 4.3, la Las medidas de WDS fueron corregidas con el método PRZ (también conocido como CTIZAF) para tener en cuenta efectos de la matriz de sulfuros.

Figura 4.3 Condiciones usadas para WDS en líquido y mata solidificadas

Grupo de fases	Óxido/Elemento	Estándar	LMD máx.% en peso
Líquido solidificado	MgO	Cromita	0.0476
	S	Calcopirita	0.0230
	FeO	Hematita	0.0605
	Al ₂ O ₃	Chromita	0.0443
	SiO ₂	Piropo	0.0507
	CaO	Diopsido	0.0271
	Cu ₂ O	Calcopiritq	0.0523
	ZnO	Willemita	0.0655
	Na ₂ O	Albita	0.0269
	K ₂ O	Ortoclasa	0.0201
Mata solidificada	Cu	CuS	0.0648
	Fe	Calcopirita	0.0567
	S	CuS	0.0350
Cobre Blister/Speiss	Cu	Metal	0.0353
	Sb	Sb ₂ S ₃	0.0526
	As	Co-Ni-As	0.2688
	Fe	Fe ₂ O ₃	0.0233
	Pb	PbS	0.0673
	S	CuFeS ₂	0.0215

CAPÍTULO 5: MODELACIÓN TERMODINÁMICA

Introducción

La modelación termodinámica es una interesante herramienta para caracterizar la escoria líquida, relaciones de fase en sistemas bajo condiciones semejantes a los hornos industriales, además permiten evaluar un amplio rango de composiciones químicas de fases y parámetros de operación., sin necesidad de realizar complejos experimentos para la obtención de las fases primarias y la fijación de los estados de equilibrios.

En esta investigación se empleó el software FactSageTM y modelo quasi químico modificado para realizar los cálculos de equilibrio termodinámico de la escoria líquida de los hornos HFF, CT, HE y HLT. Se evaluó en forma independiente el efecto de parámetros de operación y composiciones químicas de las fases en el líquido y la solubilidad de algunos componentes de interés para el estudio de las pérdidas de cobre. A continuación se presenten los antecedentes teóricos, descripción de modelos herramienta computacional y metodología de cálculos.

1. Modelación termodinámica de sistemas multicomponentes

El desarrollo de bases de datos de propiedades termodinámicas de interés en la pirometalurgia ferrosa y no ferrosa durante los últimos 30 años ha sido posible gracias a la aplicación de los modelos para soluciones líquidas y sólidas (TASKINEN et al, 2005, PELTON and BLANDER; 1986, PELTON, 1999, etc.). Dentro de los modelos de soluciones líquidas se destacan: Polinomiales para soluciones regulares (GASKELL, 1984), cuasi químicos y de subredes (PELTON, 1997). Los parámetros de los modelos de soluciones son obtenidos a través de la evaluación crítica y optimización de data experimental disponible de los sub-sistemas binarios y/o ternarios (líquidos, data de equilibrios de fase, actividades químicas de compuestos, entalpías de mezcla) mediante la técnica conocida como “método Calphad” (PELTON, 2006).

Los modelos polinomiales tienen más aplicación a sales fundidas con ion común, aleaciones simples, también se han usado para el desarrollo de diagramas de fases y bases de datos para sulfuros y óxidos (CATTHNER, 1997, KARLEMO et al, 2002, TASKINEN, et al, 2005), los

modelos cuasi químicos se han encontrado más apropiados para describir soluciones con fuertes interacciones ácido-base u ordenamiento de corto alcance que se alejan de un comportamiento regular como es el caso de los sulfuros en la mata y silicatos de la escoria (PELTON and BLANDER, 1986, PELTON, 1997), con la ventaja de que las propiedades termodinámicas de las soluciones multicomponente pueden obtenerse mediante extrapolación de los sistemas binarios con un mínimo de parámetros obtenidos de sistemas ternarios y cuaternarios.

En el presente estudio se empleó el modelo cuasi químico modificado “MQM” para soluciones multicomponente con diferente grado de ordenamiento (PELTON and BLANDER, 1986, PELTON and CHARTRAND, 2001 CHARTRAND and PELTON, 2001, PELTON et al, 2001) para describir las propiedades termodinámicas de las soluciones líquidas: Escoria, mata y cobre. Este modelo está incorporado en el software termodinámico FactSage™ (PELTON et al, 2001, BALE et al, 2002, 2008).

1.1. Soluciones líquidas mata y escoria

Las propiedades termodinámicas de las soluciones mata fundida y aleaciones cobre líquido (Ej. ”speiss”) cuyos componente principales son Cu, Fe, S son descritas por el modelo “MQM” en un amplio rango de composiciones y temperaturas dentro de los límites de error experimental, con base en parámetros optimizados de sistemas binarios Cu-S, Fe-S, Cu-Fe (PELTON, 1997, DEGTEROV and PELTON, 1999, KONGOLI et al, 1998, DEGTEROV and PELTON, 1999).

El modelo “MQM” (PELTON and CHARTRAND, 2001) para la escoria líquida considera un amplio rango de grados de ordenamientos en los silicatos líquidos y asume una distribución aleatoria de pares de cationes actuando como segundos vecinos cercanos (PELTON, 2006 y PELTON and BLANDER, 1986). Los parámetros del modelo fueron obtenidos mediante optimización de toda la data termodinámica disponible y diagramas de fases para los sistemas CaO-FeO-Fe₂O₃-SiO₂ a las presiones de oxígeno (10⁻³ a 10⁻¹² atm.) relevantes en la producción de cobre (DEGTEROV and PELTON, 1999) y otros sistemas de óxidos CaO-MgO-SiO₂, FeO-Fe₂O₃-MgO-SiO₂, MgO-Al₂O₃-SiO₂(DEGTEROV et al, 2004, JUNG et al, 2004, 2005, PELTON, 2006).

Los fundamentos del desarrollo de los modelos y características de la base de datos de propiedades termodinámicas de soluciones de óxidos ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$) y componentes diluidos (S, SO_4 , PO_4 , CO_3 , H_2O , OH, F, Cl, Br, I) empleados en la descripción de sistemas de escoria líquida y soluciones sólidas han sido publicados por Pelton (PELTON, 2006)

1.2. Solubilidad de Cu y S en la escoria líquida

En el modelo cuasi químico de la escoria se considera la solubilidad del cobre como Cu^+ ya que el Cu^{2+} no se forma a las condiciones de oxidación consideradas (10^{-3} a 10^{-12} atm), las propiedades termodinámicas de los binarios Cu_2O con CaO, FeO, Fe_2O_3 y SiO_2 fueron revisadas por Dessereault, 1993 y la energía libre del Cu_2O líquido fue tomada de JANAF, 1985 (en DEGTEROV and PELTON, 1999), en el modelo se agregaron parámetros de interacción ternarios para representar la data experimental correspondiente a equilibrios mata-escoria libre de azufre y el efecto de óxidos menores (DEGTEROV and PELTON, 1999).

La solubilidad de azufre en la escoria líquida de los hornos CT y HE fue calculada con base en el modelo modificado de Reddy-Blander “RBP” para capacidad de sulfuro en el marco del modelo “MQM” (PELTON et al, 1993). Este modelo fue validado con data de equilibrios mata-escoria encontrándose buen acuerdo dentro del error experimental (DEGTEROV and PELTON, 1999), está disponible en la base de datos FACT y software FactSageTM desde 1998 (PELTON et al, 1998) y emplea las propiedades termodinámicas del componente Cu_2S y FeS de la base de datos FACT para compuestos puros.

El modelo desarrollado por Kang y Pelton para la disolución de sulfuros basado en una aproximación cuádruple dentro del marco del modelo “MQM” (KANG and PELTON, 2009), considera la escoria como un líquido compuesto por oxi-sulfuros y es aplicable a líquidos con altas concentraciones de sulfuros, permite hacer una mejor aproximación en sistemas con un amplio rango de composiciones de mata. La data re-evaluada y re-optimizada con base en este modelo fue incorporado en las soluciones FToxid-SLAGA (con S disuelto <10 % en peso) y FToxid SLAGB (con SO_4 disuelto <10% en peso) de la base de datos FToxide, disponible en la última versión del software FactSageTM (versión 6.2, 2010). Este modelo fue utilizado en los cálculos de la escoria HFF y HLT.

1.3. Soluciones solidas

Las propiedades termodinámicas de las soluciones sólidas tales como espinel, olivino y piroxenos son descritas mediante modelos de sub-red basados en el formalismo de energía de compuesto (CEF) desarrollado inicialmente por Hiller y otros, 1988 (en JUNG et al, 2004). En estos modelos se asume que los cationes se distribuyen en dos sub redes (puede haber más), dentro de los cuales se mezclan aleatoriamente (PELTON, 2006). En el caso del Olivino se tiene dos distintas subredes con sitios tetraedrales llamados M2 y M1. El Espinel tienen los cationes de distinta valencia agrupados en subredes octaedrales (O) y tetraedrales (T) y sus miembros van desde la Magnetita, Fe_3O_4 hasta la Magnesio-ferrita, $MgFe_2O_4$ (JUNG et al, 2004). El Piroxeno forma 4 soluciones solidas (de acuerdo a la celdilla unidad), denominadas orto, proto y clino, con distintos sitios octaedrales (M1, M2) y tetraedrales (A, B), su formación ocurre a bajas razones de Fe/SiO_2 y bajas temperaturas ($<1160^\circ C$) condiciones menos típicas en los hornos de fusión, sin embargo fue considerada en la modelación del líquidus para cubrir un amplio rango de composiciones.

Más detalles sobre la optimización de los sistemas de óxidos y propiedades de estas soluciones solidas pueden encontrarse en los estudios de JUNG et al (JUNG et al, 2004, 2005). La incorporación de los parámetros relacionados con el sistema Zn-Fe-Si-O en las soluciones sólidas se hizo a partir de la optimización de data termodinámica y experimentos de Degterov y otros (JAK et al, 2008).

En el caso de la Tridimita (SiO_2 pura), sus propiedades termodinámicas fueron tomadas de la base de datos FACT para compuestos puros del software FactSageTM (BALE et al, 2002).

2. Herramienta computacional

Existen varios programas disponibles en el mercado para llevar a cabo cálculos de equilibrios termodinámicos y elaboración de diagramas de fases, se tiene información de los software MTDATA, FactSage, Thermo-Calc y PANDAT en las publicaciones de CALPHAD (BALE, et al, 2002, 2009, TASKINEN; 2005, CHEN et al, 2008, ANDERSON et al, 2002, HUANG; 2008). En particular el FactSage y MTDATA se han aplicado en la realización de cálculos termodinámicos de equilibrios de soluciones escoria, mata y aleaciones (TASKINEN, et al. 2005, MÄKINEN, 2010, PELTON, 1997, DEGTEROV and PELTON, 1999, JAK et al, 1998,

2001). Los programas tienen diferentes rutinas o subprogramas disponibles para cada tipo de cálculo: Diagramas de fase, equilibrio termodinámico, balances de calor, creación de soluciones, etc.

En modo general, las ecuaciones de equilibrios termodinámicos son resueltas mediante operaciones de minimización de la energía libre de Gibbs que consisten en encontrar proporción y composición de fase o conjunto de fases que tiene la menor energía libre de Gibbs del sistema (KETTNER, 1997, PELTON, 2006). Para tener una mayor precisión en los resultados se requiere disponer de apropiada data termodinámica de sustancias puras y modelos de solución, dentro de los cuales el usuario puede seleccionar para la modelación de un proceso ó sistema en particular.

En este estudio se empleó el software FactSageTM (versiones 6.1 y 6.2), con el modulo “Equilib” de cálculos de minimización de energía libre de Gibbs, el cual permite obtener las concentraciones de especies químicas cuando elementos o compuestos (ingresados en ventana de reactantes) reaccionan para alcanzar un estado de equilibrio químico (BALE et al., 2009). El software opera con ambiente Windows®, tiene incorporadas bases de datos de propiedades termodinámica de cerca de 8000 compuestos puros (grupos F.A.C.T y SGPS) y bases de datos para soluciones (líquidas y solidas) aplicables al estudio de las escorias multicomponente (BALE, et al., 2002, 2009).

Para la realización de los cálculos de los hornos CT y HE (Paipote), se empleó la antigua base de datos “FACT” para compuestos puros y soluciones (en BALE et al, 2002, 2008), la cual se encuentra disponible en la versión de FactSageTM 6.1, las soluciones que se consideraron para la modelación se describen en **Tabla A.11** de los Anexos (pg286).

Los cálculos para sistemas HFF y HLT(Chagres) fueron realizados en la última versión FactSage 6.2 con la base de datos para compuestos puros “FACT53” y bases acopladas “FTmisc” y “FToxide” de soluciones (en BALE et al, 2009). Las soluciones empleadas en la modelación termodinámica se describen en **Tabla A.12** de los Anexos (pg.287).

3. Definición de los sistemas de estudio

Para fijar los equilibrios termodinámicos en los sistema multicomponente (Cu-Fe-S-Si-O-Al-Ca-Mg-Zn-Na-K) para los hornos de fusión y limpieza, todos los grados de libertad fueron fijados de acuerdo a la regla de fases de Gibbs (Gibbs, 1876 en MORRIS and WADSLEY, 2008) teniendo en cuenta valores de referencia obtenidos de base en data operacional e información de muestreos. Los siguientes grados de libertad fueron considerados para ser fijados: [%Fe]_{mata}, [%Cu]_{mata}, [%S]_{mata}, [%Fe/SiO₂]_{esc.}, [%Al₂O₃]_{esc.}, [%MgO]_{esc.}, [%CaO]_{esc.}, [%ZnO]_{esc.}, [%Na₂O]_{esc.}, p(SO₂), Temperatura y presión total igual a la atmosférica (P_{total}=1 atm).

En el cálculo de las temperaturas líquidas y solubilidad de componentes (Cu, S) se consideraron todas las fases solidas que podrían formarse (Espinél, Olivino, Clino-piroxeno, Tridimita) en los diferentes sistemas industriales (CT, HFF, HE, HLT). Donde la fase de saturación del líquido y composición corresponde a la configuración que da lugar a la menor energía libre de Gibbs del sistema.

El efecto de los parámetros de operación y composición química de la escoria fue evaluado en forma independiente mientras que los otros grados de libertad se fijaron de acuerdo valores de referencia que se presentan en la **Tabla 5.1**. Estos valores corresponden al promedio de la data de composición química y del balance de masa provista por las fundiciones, también se consideraron algunos resultados de la caracterización química de muestras industriales realizada en este estudio.

Tabla 5.2 Composición típica normalizada de escorias para cálculos termodinámicos

Parámetro	Componentes	Paipote. 2008-2009		Chagres. 2009	
		CT	HE	HFF	HLT
Escoria	%wt, atm				
	FeO	62.7	61.9	56.5	58.1
	SiO ₂	29.5	30.4	31.9	30.8
	Cu ₂ S	0.0	0.0	0.0	0.0
	FeS	0.0	0.0	0.0	0.0
	Al ₂ O ₃	4.0	4.0	7.3	6.6
	ZnO	2.1	2.0	0.0	0.0
	CaO	0.8	0.9	1.8	1.8
	MgO	0.8	0.9	1.0	0.9
	Na ₂ O	0.0	0.0	0.9	1.1
	K ₂ O (eq. Na ₂ O)	0.0	0.0	0.7	0.8
	Fe/SiO ₂	1.7	1.6	1.4	1.5
Mata	Cu	74.9	72.1	60.1	72.2
	Fe	4.1	6.7	14.9	6.0
	S	21.0	20.8	24	21.7
	O*	0.0	0.3	0	0
Gas	P SO ₂ (v/v.)	0.2	-	0.43	0.03

Considerando la complejidad de los sistemas se hicieron algunas simplificaciones en cuanto a los componentes, para facilitar la convergencia de las operaciones de optimización de la energía libre de Gibbs:

1. Los componentes metálicos: Arsénico, Plomo, Antimonio, Bismuto, Cromo y Níquel, los cuales están en bajas concentraciones en las fases mata y escoria de los hornos, fueron despreciados, esta simplificación es justificada por el hecho de que estos elementos tienen poco efecto en el líquidus y en las actividades de los componentes que determinan la solubilidad del cobre.
2. Para efectos de convergencia del modelo “MQM” de escoria en la determinación del líquidus de HFF y HLT, el porcentaje K₂O fue convertido a su equivalente molar en Na₂O, de manera que el efecto del Na₂O total corresponde a la suma de óxidos Na₂O y K₂O.
3. La escoria de entrada en los cálculos no contiene cobre y azufre, estos elementos son aportados por los componentes de la mata equilibrada con la escoria. Las actividades de los componentes Cu₂S, FeS y Fe (en la escoria HE) en el sistema fueron calculados

con el modelo MQM para mata de composición Cu, Fe, S y sus valores fueron usados en los cálculos de solubilidad de Cobre y azufre en la escoria.

4. La composición de la mata en equilibrio con la escoria hornos CT y HLT fue asumida como compuesta por Cu_2S -FeS. En el del HE se utilizó una mata compuesta por Cu, Fe, S con un deficiencia de azufre constante.

3.1. Deficiencia de azufre en la mata del HE de Paipote

En el sistema HE se optó por fijar la actividad del Fe en la mata en lugar de la presión parcial de SO_2 en el gas. La razón de esto es que la $p\text{SO}_2$ en el HE es muy baja y la mata del horno presenta cierto grado de metalización debido a la deficiencia de azufre, condición que fija la actividad del Fe en el sistema Cu-Fe-S. De acuerdo con la data industrial reportada por Paipote (data promedio mensual 2008 y 2009), los niveles de azufre son inferiores a los requeridos para tener todos los metales de la mata en la forma de sulfuros. En la Figura 5. 1 se comparan los niveles de azufre requeridos para una mata teórica simplificada (Cu_2S -FeS) y la data industrial.

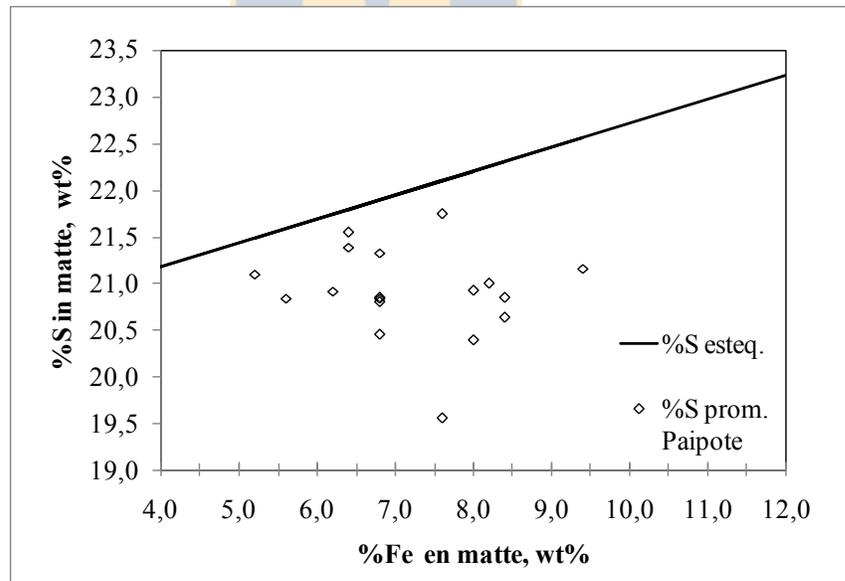


Figura 5. 1 Niveles de azufre en una mata teórica (FeS - Cu_2S) y en mata del HE (Paipote, data mensual de 2008 y de 2009).

Las matas deficientes en azufre contienen exceso de metales en relación al azufre disponible, los átomos de metales no enlazados tienen altos potenciales y pueden unirse con los átomos

mas electronegativos presentes como son As y Sb que entran a ocupar los sitios no metálicos en la mata (LYNCH et al, 1991). Esto da lugar a la formación de una fase metálica conteniendo Cu, Fe, As, Sb denominada cobre negro o “speiss”, cuya presencia ha sido reportada en el HE de Paipote (SANHUEZA et al, 2003).

La siguiente expresión fue usada para calcular la deficiencia de azufre (DS) en la mata del HE:

$$DS_{\text{mata}} \text{ (molar)} = - \left(X_S - \frac{X_{\text{Cu}}}{2} - X_{\text{Fe}} + X_{\text{O}} \right) \quad [50]$$

Donde X_i = fracción molar de la especie i (S, Cu, Fe, O).

La ecuación [50] se basa en la expresión presentada por Lynch y otros (LYNCH et al, 1991) pero con un término adicional para incluir la solubilidad del oxígeno, teniendo en cuenta que el oxígeno (S^{2-}) y el azufre (O^{2-}) son iones mutuamente reemplazantes en la estructura de la mata como puntualizó Nagamori (NAGAMORI, 1974). En este estudio se utilizó un contenido de oxígeno disuelto de 0.35% para la mata del HE (con 72%Cu) el cual fue interpolado a partir de data de solubilidad de oxígeno en matas con diferente ley (BOR and TARASSOFF, 1971, DEGTEROV and PELTON, 1999).

La deficiencia de azufre para la composición promedio normalizada de contenidos de Cu, S, Fe en la mata del HE, se aproximó en $DS_{\text{mata}} \sim 0.25$ % en peso (a partir del cálculo de la fracción molar obtenido en la ecuación [50]). Para simplificar el volumen de cálculos termodinámicos requeridos para la evaluación de diferentes composiciones de mata se asumió este valor como constante en matas ($\text{Cu}_{2+x}\text{S-FeS}$) para niveles de Fe en el rango de 0 a 16 % en peso.

Las actividades de los componentes Fe, Cu_2S y FeS calculadas en la mata líquida, se usaron como parámetro de entrada para los cálculos del líquido y relaciones de fases en la escoria líquida a temperatura y presión constantes.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS PARA LA FUNDICIÓN PAIPOTE

Introducción

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización mineralo-química de muestras industriales y modelación termodinámica de la escoria líquida de los hornos CT y HE. Se incluyen resultados de análisis químicos, mineralogía de fases, distribución de grupos de fases y composición de pérdidas de cobre. Se presentan y discuten diagramas de temperatura líquidus respecto de la razón Fe/SiO₂ y % Fe en mata, fracción de sólidos y solubilidad de componentes en la escoria en el rango de temperaturas de operación de los hornos. Al final se presenta un diagnóstico de la operación de los hornos.

1. Caracterización de materiales en el circuito CT-HE

Los contenidos químicos de las muestras de concentrado, mata solidificada y circulante HE se presentan en la Tabla A.13, de los Anexos (pg. 288). Los resultados del análisis mineralógico con DRX se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 6. 1 Mineralogía de materiales en circuito CT-HE de Paipote (*JPDS, USA)

Horno	Material	Muestra	Especies Predominantes*	Especies* Minoritarias/probables
CT	Concentrado	C-2	Calcopirita (CuFeS ₂) Pirita (FeS ₂) Esfalerita (ZnS) Cuarzo (SiO ₂)	Microclina (KAlSi ₃ O ₈) Caolinita (Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄)
	Metal blanco	TCM-1	Calcocita-Q (Cu _{1.96} S) Sulfuro de Cobre(Cu _{1.81} S)	Bornita (Cu ₅ FeS ₄) Magnetita (Fe ₃ O ₄)
HE	Circulante	EFR-1	Magnetita (Fe ₃ O ₄) Fayalita (Fe ₂ SiO ₄) Calcocita (Cu ₂ S)	
	Metal Blanco	EFM-2	Calcocita-Q (Cu _{1.96} S) Sulfuro de Cobre (Cu _{1.92} S) Sulfuro de Cobre (Cu _{1.81} S)	Djurleita (Cu ₆₂ S ₃₂) Pirrotita (FeS)

Los concentrados que se alimentan al CT están constituidos principalmente por calcopirita y pirita, los contenidos de Cu (~26.6 %) y S (~28.4 %) en las muestras están dentro del rango de valores típicos que maneja la fundición (Tabla 3. 1pg.94) El 11% de Silicio en la mezclas es aportado por el cuarzo (SiO₂) y en menor proporción por silicatos de Al, Mg, Ca (probablemente caolinita y microclina) que acompaña los concentrados. Estos silicatos entran a formar escoria junto con la sílice fundente (constituida por cuarzo principalmente) que se adiciona a través del Gar-Gun.

Las muestras de mata solidificada del CT y HE se componen de sulfuros de cobre y Fe cuyas estequiometrias varían desde el tipo Calcocita (Cu₂S) hasta la Digenita (Cu₉S₅ ó Cu_{1.8}S). Estas fases son completamente solubles a temperaturas superiores a 435° (CRAIG and SCOTT, 1976). Otras especies probables son la Djurleita (Cu₆₂S₃₂ , Cu_{1.97}S) y la Pirrotita (FeS). Las muestras de mata del HE con un promedio de 70.6%Cu y 6.8 % Fe contienen menos azufre (~20.11 %S) que el requerido para una composición basada en Cu₂S-FeS. Contiene cerca de 3 % en peso de metales como As, Sb, Fe, condición favorece la formación de cobre metálico, como se pudo apreciar en la muestra EFM-1, en la cual se formó una “retalla” metálica con alto contenido de Cu (88.9%Cu), Fe, As y Sb.

La **Figura 6. 1** presenta una micrografía (100X) de la superficie pulida de una muestra del circulante alimentado al HE. La presencia de grandes cristales de magnetita (hasta de 100 μm) indican que la escoria líquida estaba saturada con fases Fe-Espinel, la muestra contiene altos niveles de cobre los cuales se distribuyen en gotas de mata con cobre (13-1200 μm), cobre (10-20μm) y pequeñas gotas de cobre (<5μm) dispersas en la matriz.

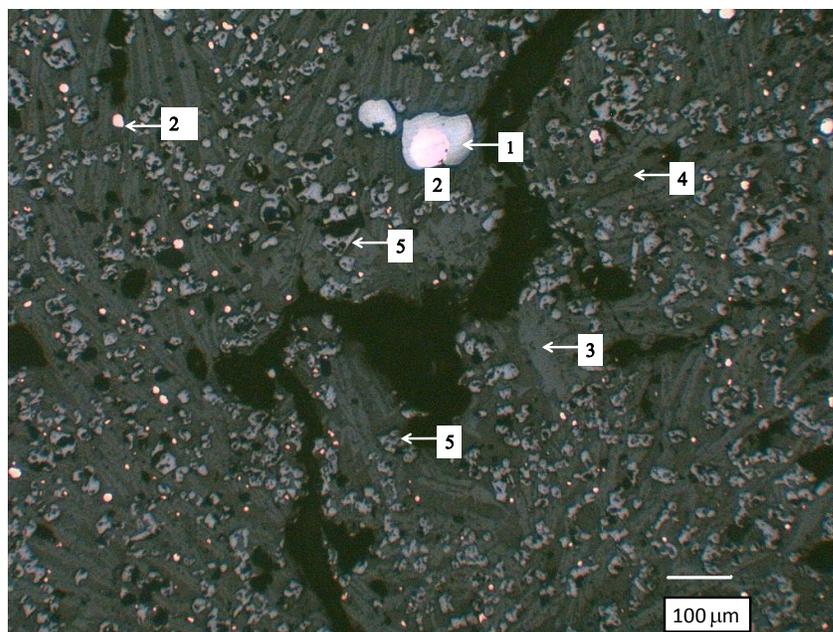


Figura 6. 1 Micrografía (2Mpx) de superficie pulida en muestra de circulante tomada en correa alimentadora del HE, 1) Mata, 2) Cobre blíster, 3) Fayalita, 4) Matriz de silicatos, 5) Fe-espinel.

2. Caracterización de escorias solidificadas

2.1. Composición química

Los análisis químicos de las muestras de escoria CT y HE de “tipo A” y “tipo B” se presentan en la Tabla A.14, pg.289 y la Tabla A.15, pg.290. A continuación se presenta un resumen.

Tabla 6. 2 Contenidos químicos en muestras escoria CT (Campañas 2008-2009)

Elem./óxido, % en peso	Muestras tipo A		Muestras tipo B	
	Rango	Promedio	Rango	Promedio
Cu total	1.93 - 5.55	3.35	3.75 - 8.60	6.37
S total	0.64 - 1.71	1.00	0.92 - 2.59	1.90
FeO	38.86 - 44.99	42.17	36.15 - 43.33	38.27
Fe ₂ O ₃	12.55 - 15.86	14.32	13.59 - 17.33	15.67
SiO ₂	25.80 - 32.90	29.18	23.46 - 32.90	26.44
Al ₂ O ₃	2.69 - 3.32	2.93	1.81 - 4.24	3.04
CaO	1.54 - 2.45	2.01	0.85 - 1.80	1.26
MgO	0.85 - 1.01	0.90	0.74 - 1.46	0.91
ZnO	2.66 - 3.21	3.03	1.32 - 3.10	2.44
Fe/SiO ₂	1.35 - 1.68	1.48	1.30 - 1.71	1.55
Fe ₃ O ₄ (SAT)	18.2 - 23.00	20.77	19.70 - 25.13	22.71

Tabla 6. 3 Contenidos químicos en muestras escoria HE (Campañas 2008-2009)

Elem./óxido,% en peso	Muestras tipo A		Muestras tipo B	
	Rango	Promedio	Rango	Promedio
Cu total	0.58 - 0.95	0.77	0.73 - 0.76	0.75
S total	0.59 - 1.07	0.84	0.59 - 0.64	0.71
FeO total	51.74 - 57.15	55.40	53.47 - 58.82	55.87
Fe ₂ O ₃	2.69 - 5.86	4.33	3.68 - 5.68	4.87
SiO ₂	24.62 - 28.77	27.02	28.20 - 29.70	29.15
Al ₂ O ₃	0.67 - 5.74	2.80	1.90 - 2.81	2.26
CaO	0.43 - 3.16	1.18	0.97 - 1.97	1.45
MgO	0.43 - 1.01	0.74	0.71 - 0.98	0.86
ZnO	0.80 - 2.27	1.85	2.50 - 3.25	2.94
Fe/SiO ₂	1.52 - 1.92	1.71	1.54 - 1.67	1.61
Fe ₃ O ₄ (SAT)	3.90 - 8.50	6.28	5.34 - 8.23	7.07

Los contenidos de cobre en las muestras de escoria CT (tipo A y B) varían en rangos de 3.8-8.6% en peso Cu y 1.9-5.6 % en peso. Las razones Cu/S son cercanas a las correspondientes razones en la mata del horno (3.6 ± 0.2). Esto sugiere que la mayoría del cobre presente en las escorias del CT está en la forma de mata atrapada.

Las razones Fe/SiO₂ en muestras de escoria CT varían en un rango de 1.3-1.7 y los niveles de Magnetita total en un rango de 19.7 a 25.1 % en peso en muestras tipo A y levemente inferiores (8.2 y 23 %) en muestras tipo B. También se observó en muestras provenientes de misma olla (1 ó 3^a) que los mayores contenidos de magnetita están asociados a altas razones de Fe/SiO₂. Las muestras son representativas de la escoria descargada de los hornos, por cuanto sus contenidos químicos se encuentran dentro de los rangos reportados por la fundición (Tabla 3.3, pg.99) para operaciones con leyes de mata un rango de 72.3-76.7 % en peso Cu.

Los niveles de Cu y razones Fe/SiO₂ de las muestras de escoria HE en se encuentran dentro del rango de composición normales que opera la fundición (Tabla 3.6pg. 104). En cuanto a los niveles de Fe₃O₄ total medidos con la balanza Satmagan® se tienen valores cercanos en las muestras a pesar de que el enfriamiento fue diferente.

2.2. Microestructura de solidificación y mineralogía de fases

La Tabla 7.4 describe las características morfológicas y mineralogía de fases agrupados según el origen fundido (ver Capítulo 4, pg.136), para las muestras de tipo A y B de escoria CT y HE.



Tabla 6. 4 Mineralogía de fases y grupos de fases identificados en muestras de escorias CT y HE

Grupo (origen)	Fases	Mineralogía y comp.qca.	Morfología y asociaciones	Escoria CT(μm)*		Escoria HE(μm)*	
				Tipo A	Tipo B	Tipo A	Tipo B
Cr-Espinel (sólidos)	Cr-Espinel(ss)	Base Cr-Espinel(Cr_3O_4) con Fe, Mg, Al, Zn, Ca	Cristales regulares asociados con Magnetita	70-300		50-300	
Magnetita (sólidos)	I Magnetita I,(ss)	Base Fe-Espinel (Fe_3O_4) con Al,Ti,Zn , Cr	Cristales aislados o formando agregados	70-315	20-375	100-140	n.i
Líquido solidificado	Magnetita II, (ss)	Base Fe-Espinel (Fe_3O_4) con Al, Ti, Zn y trazas de Si	Granos disperses (tipo A), dendritas (tipo B) en matriz vítrea.	<20	5-90	<40	0-50
	Fayalita(ss)	Fe_2SiO_4 con Zn,Ca, Mg	Cristales tabulares, dendritas en matriz vítrea intersticial.	12-220	<23	8-180	<40**
	Matriz vítrea (líquido residual)	Silicatos de Fe, con Al, Ca, Zn, K, Mg, Na ,Cu , S	“Background” con pequeños granos o dendritas (mata, Fayalita y Magnetita II)	>10*	n.a	>5*	n.a

	Cobre (ss)	Aleación con alto contenido de Cu, con As, Sb, Fe	Partículas esféricas con borde de sulfuro de cobre	<10	<5	n.i	n.i
	Mata precip.(ss)	Bornita(ss) con 11.7-20% Fe, trazas de As, Sb,	Partículas con bordes irregulares en matriz vítrea (tipo A), Finas inclusiones en líquido solidificado (tipo B)	<15		<20	n.i
		Pirrotita(ss), FeS con %Fe > 60% wt		n. d.		<5	n.i
Mata atrapada solidificada	Metal blanco CT	Mezclas de sulfuros tipo: Digenita- Calcocita [(Cu, Fe) _{1.8} S ₂], algunas con Cu (Pb).	Partículas esféricas con textura lamelar (tipo A) ó uniforme (tipo B), venillas metálicas	5-1000			
	Metal blanco HE	Mezclas de sulfuros tipo: Digenita- Calcocita [(Cu, Fe) _{1.8} S _{2.1} S], Bornita ((Cu, Fe) ₉ S ₂ , Cu ₃ FeS ₄)	Partículas con tendencia esférica con textura lamelar (tipo A) ó uniforme (tipo B), venillas e inclusiones metálicas.			5-600	5-70
	Cobre negro(ss) "Speiss"	Aleación de cobre con As, Sb, Fe, S	Sectores esféricos en partículas de mata del HE	n.i	n.i	<30	<40

* Longitud característica: Ancho de cristal tabular, largo brazos de dendritas, diagonal máxima en cristales poligonales.

n. i.: No identificado, n. a: No aplica, ¿?: Se requiere verificación, ss: Solución sólida

En la **Figura 6.2**, se distinguen dos fases de composición Fe-Espinel: La “Magnetita I” corresponde a sólidos formados en el baño fundido y la “Magnetita II” a las fases que precipitadas durante la solidificación de la escoria líquida. Cabe aclarar que esta terminología no se relaciona con la usada para diagramas de fase porque la solidificación de la escoria no se realizó en equilibrio termodinámico (Ej. Fases primarias y secundarias). La Figura 6.2 presenta micrografías LOM de superficies pulidas indicando los grupos de fases y fases minerales identificadas en muestras de escoria tipo A y B.”.

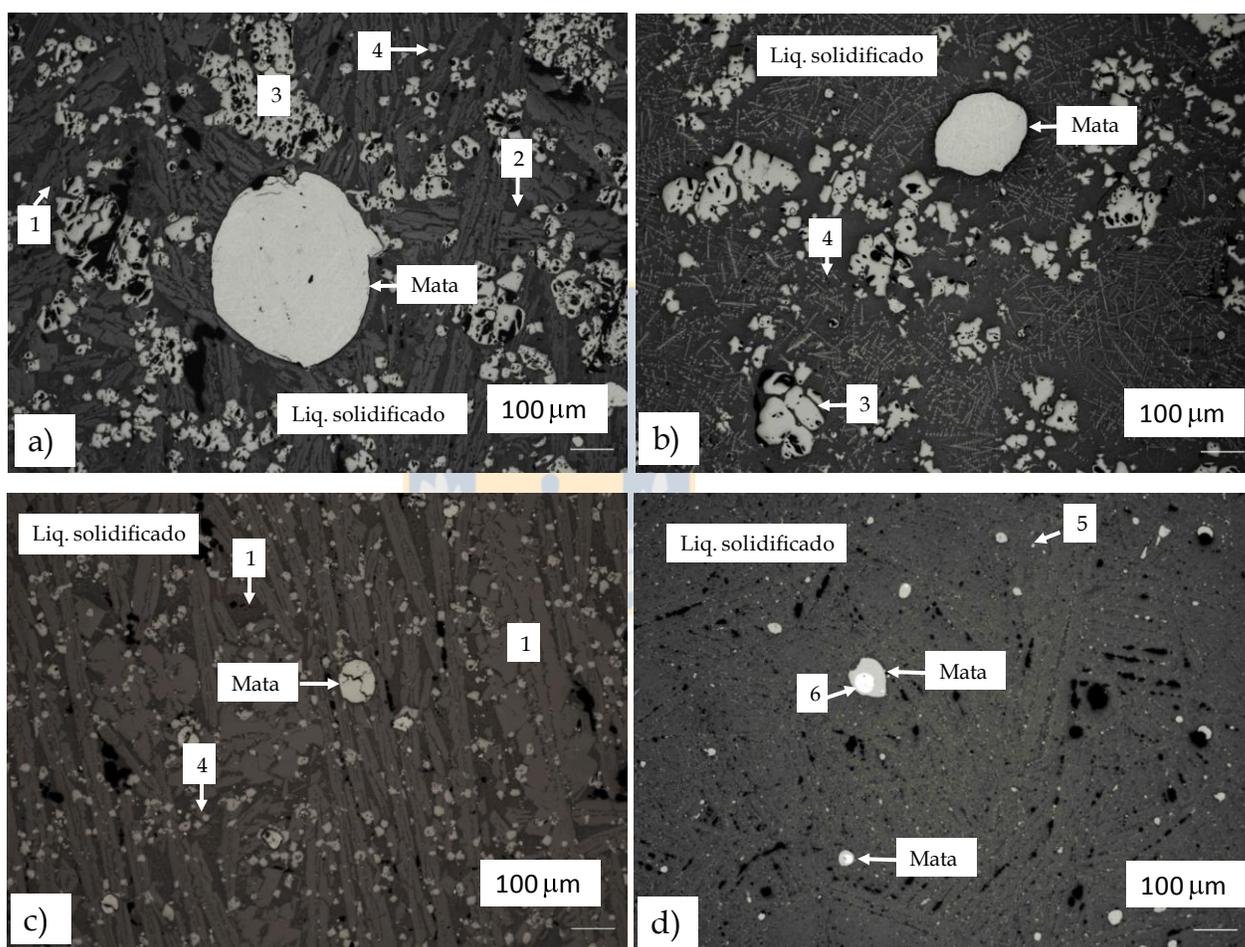


Figura 6.2 Micrografías (5Mpx, 100X) mostrando aspecto general de superficies pulidas de escorias obtenidas con dos rangos de velocidades de enfriamiento industriales. a) Escoria CT grupo A, b) Escoria CT tipo B, c) Escoria HE, tipo A, d) Escoria HE tipo B. Fases minerales: 1: Fayalita, 2) Matriz vítrea intersticial, 3) “Magnetita I”, 4) “Magnetita II”, 5) Mate precipitado 6) Aleación de cobre.

Algunas características comunes en cuanto a micro estructura de solidificación y tamaños de fases se describen a continuación.

a) Micro-estructura de solidificación en muestras Tipo A (enfriamiento “moderado lento”):

En la **Figura 6.2, - a)** se aprecian agregados de cristales de “Magnetita I” y gotas de mata rodeadas por “líquido solidificado” y cristales tabulares de composición tipo Fayalita separados por una matriz intersticial de textura heterogénea y pequeños cristales de “Magnetita II”. En la **Figura 6.2, -c)** se aprecia la textura de la escoria HE donde el “líquido solidificado” es constituido por cristales tabulares tipo Fayalita más delgados que en las muestras del CT, con una matriz intersticial de textura heterogénea con pequeños cristales dispersos de “Magnetita II”.

Los cristales de composición Fe-Espinel denominados “Magnetita I” y “Magnetita II” se distinguen por sus tamaños, lo cual dificulta su cuantificación con técnicas de AI. En el caso de las muestras HE se observó una mínima cantidad o ausencia de cristales de “Magnetita I” mientras que los cristales de “Magnetita II” se presentan en forma de dendritas o aciculares.

b) Microestructura de solidificación en muestras Tipo B (enfriamiento “moderado brusco”):

El “líquido solidificado” de la escoria CT en la **Figura 6.2, - b)** se aprecia constituido por una matriz homogénea con pequeños cristales dendríticos de “Magnetita II”. El líquido solidificado de las escoria HE - d) se aprecia constituidos por finos cristales tabulares de Fayalita con una fina matriz intersticial con pequeños cristales de Magnetita (tipo II) y de sulfuros.

En este tipo de muestras se distinguen claramente los cristales de “Magnetita I” y “Magnetita II”, por cuanto los primeros se presentan como grandes granos regulares (tamaños mayores que 30 μm) con bordes redondeados y los segundos se presentan como dendritas. Las características morfológicas de los cristales “Magnetita I” son similares en muestras con diferente tipo de enfriamiento.

Los cristales de “Magnetita II” son comunes en muestras del tipo B de ambas escorias, aunque difieren en tamaños (<50 μm en escorias CT y <20 μm en escoria HE). El arreglo espacial de

estos cristales en la escoria solidificada se asemeja a la microestructura dendrítica típica de la solidificación de soluciones solidas con un “alto grado de super-enfriamiento del líquido” (BOETTINGER, 1998). La composición química de las dendritas de “Magnetita II” es similar a la de los cristales poligonales de “Magnetita I”, con excepción de menores niveles de CaO, Al₂O₃, MgO and ZnO, como se aprecia en la .

Tabla 6. 5 Microanálisis fases Fayalita y Fe-Espinel en muestras CT y HE (tipo A)

% en peso	Escoria CT		Escoria HE		
	Fe-Espinel (“Magnetita	Fayalita	Fe-Espinel (“Magnetita II”)	Fayalita	Cr-Espinel
SiO ₂	0.08	30.02	0.13	29.91	0.02
TiO ₂	0.78	0.06	2.15	0.01	0.45
Al ₂ O ₃	5.05	0.13	11.97	0.21	14.48
Cr ₂ O ₃	0.08	0.03	6.45	0.00	45.37
V ₂ O ₃	0.03	n.d	0.33	n.d	0.17
Fe ₂ O ₃ *	63.53	n.d	43.31	n.d	7.80
FeO	24.26	64.51	31.63	63.31	12.18
MnO	0.02	0.16	0.02	0.12	0.18
MgO	0.52	2.75	0.74	3.39	10.46
CaO	1.14	0.65	1.80	0.80	0.02
ZnO	0.01	1.84	0.05	1.44	5.74
Cu ₂ O	0.03	0.03	0.02	0.02	n.d
Total	93.08	100.17	94.25	99.23	96.89

* Contenidos calculados según Drop, 1987, n. d: No determinado

La composición de las fases de composición Fe-Espinel, Cr-Espinel y Fayalita, reportada en la corresponde al promedio de 3 medidas puntuales realizadas con sistema WDS en equipo JEOL JXA- 8600, en las muestras CTS-1 y EFS-1. El contenido de Fe₂O₃ de los Espineles fue recalculado utilizando la metodología de Drop (DROP, 1987). Nótese que fases Fe-Espinel (Magnetita) tienen bajos contenidos de cobre (<0.03 % en peso), por lo cual su aporte fue despreciado en la cuantificación de pérdidas de cobre.

Las gotas de mata atrapada en la escoria del CT se encontraron constituidas por mezclas de soluciones de sulfuros de cobre en proporciones no estequiométricas, tipo Calcocita (~Cu₂S) y tipo Digenita (~Cu_{1.78}-S). La composición de la mata atrapada en muestras CT y HE enfriadas

bruscamente corresponde a soluciones solidas de la forma $(\text{Cu, Fe})_{1.9-2} \text{S}$ en muestras del CT y $(\text{Cu, Fe})_{1.8-2.1} \text{S}$ para muestras del HE.

Las partículas identificadas como fases precipitadas con cobre, se observaron como nubes de pequeños puntos con tamaños menores que $5 \mu\text{m}$ diseminados en el líquido solidificado de muestras enfriadas bruscamente (Tipo B) ó como pequeños agregados de sulfuros concentrados en la matriz intersticial en muestras con enfriamiento más lento (tipo A), con tamaños hasta de $15 \mu\text{m}$ en escoria CT y hasta de $20 \mu\text{m}$ en escorias HE (ver también **Figura 4.22** , pg. 148). Microscópicamente este tipo de partículas se diferencian de las de mata atrapada porque presentan formas irregulares y tonalidades mas opacas que los sulfuros de cobre del grupo de la Calcocita (RAMDOHOR, 1980).

La **Figura 6.3 a)- d)** presenta imágenes BSE de partículas de sulfuros de cobre, asociadas a la matriz intersticial de las muestras tipo A de escoria CT (a, b)) y HE (c, d)) La - b) muestra un agregado de mata de alta ley (Calcocita) con aleación base cobre (78.8% Cu, 10.5 % S, 7.7 % As, 2.6 Fe, 1.6 % Sb) identificado en el líquido solidificado de una muestra de escoria proveniente de una campaña de alta ley (Ley de Cu en mata del horno ~76 % en peso). Las partículas en la **Figura 6.3 d)** son agregados de sulfuros de baja ley, tipo Bornita con proporciones no estequiométricas ($\text{FeS-Cu}_{1.87}\text{S}$) y Pirrotita (FeS) con Cu-Pb metálicos.

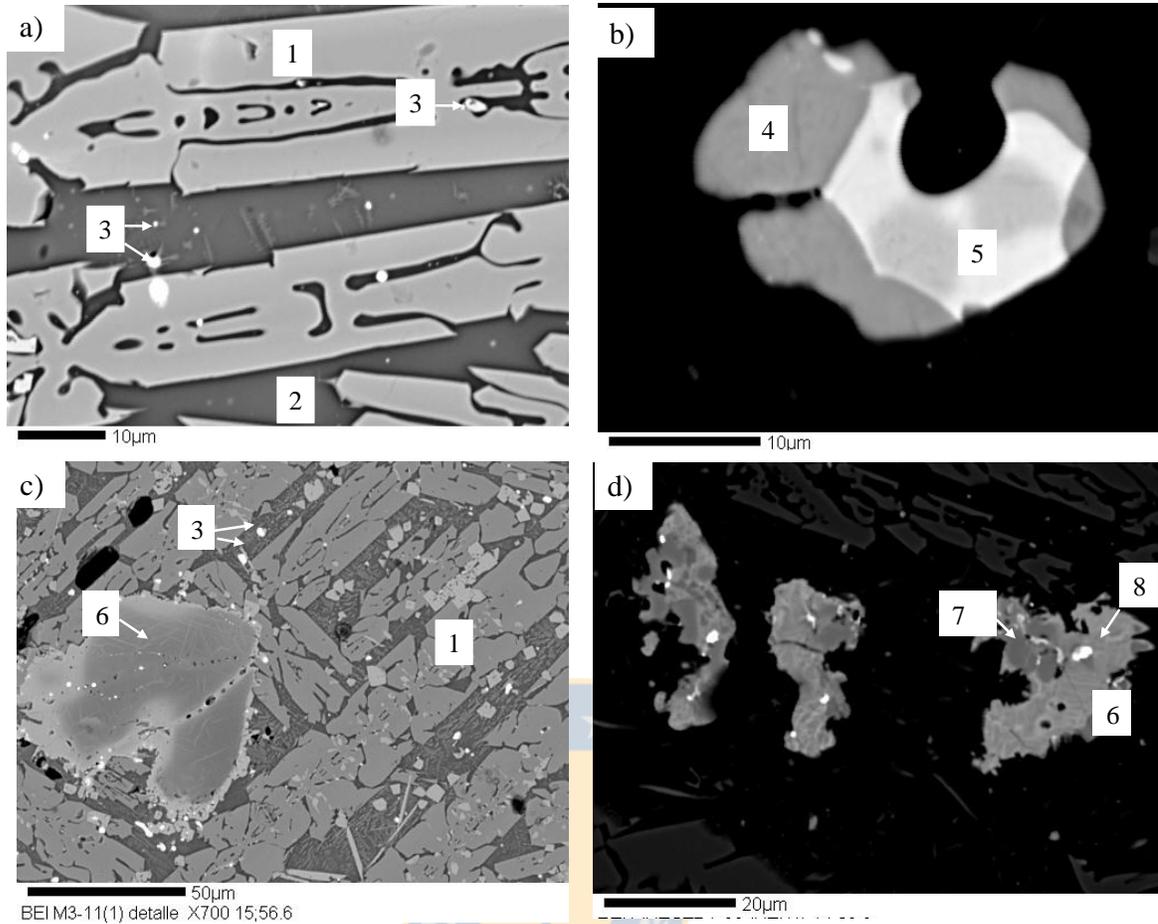


Figura 6.3 Imágenes BSE de partículas de mata formadas durante enfriamiento y solidificación de escoria líquida (tipo A). a). Sulfuros en matriz, b) Partícula de mata con aleación de Cu-As-Sb, c) Sulfuros en matriz intersticial y cristal Cr-Espinel, d) Partículas de mata precipitada. Fases minerales: 1) Fayalita, 2) Matriz intersticial, 3) Mata precipitada (Cu-S), 4) Sulfuro de Cobre(Cu_2S), 5) Aleación de Cu con Fe, As, Sb, 6) mata precipitada de baja ley, 7) Sulfuro de cobre ($\text{FeS-Cu}_{1.87}\text{S}$), 8) Pirrotita(FeS).

2.3. Proporción relativa de grupos de fases minerales

La proporción relativa normalizada de grupos de fases obtenida mediante AI de imágenes con resolución mínima de $0.5\mu\text{m}/\text{px}$ ($1.1\mu\text{m}/\text{px}$ para escorias CT tipo A) para las diferentes muestras se presentan en la

La cuantificación de fases “Magnetita II” se dificultó debido a limitaciones en la segmentación de fases (límites de grises se superponen con fayalita) y detección de partículas finas ($<10\mu\text{m}$),

por lo cual fueron incluidas en la fayalita de muestras tipo A y el líquido solidificado en muestras tipo B. Las partículas finas de mata precipitada (menores que 10 μ m), fueron incluidas en la matriz de muestras tipo A y en el líquido solidificado de muestras tipo B.

En la siguiente tabla se presentan los rangos las proporciones de grupos de fases en muestras tipo A y tipo B de escorias del CT y HE.

Tabla 6. 6 Proporciones de grupos de fases ene escorias CT y HE, tipo A y B

Escoria	Proporción Relativa. en peso,	CT		HE	
		A	B	A	B
Mata+ Cu	Rango	1.3 - 5.2	0.1 - 7.4	0.1-1.08	0- 0.5
	Prom. \pm LC _{0.95}	2.8 \pm 0.63	2.2 \pm 2.2	0.5 \pm 0.32	0.1 \pm 0.1
	CV	0.4	1.3	0.73	1.9
Magnetita I	Rango	10.5 - 15.9	10.6 - 6.1		
	Prom. \pm LC _{0.95}	13.7 \pm 1.1	8.1 \pm 1.5		
	CV	0.1	0.2		
Fayalita +Magnetita II	Rango	37.1 - 58.3			
	Prom. \pm LC _{0.95}	49.6 \pm 4.1			
	CV	0.1			
Matriz + mata precip.	Rango	26.4 -45.2			
	Prom. \pm LC _{0.95}	34.0 \pm 3.7			
	CV	0.2			
Líquido solidificado	Rango		85.7 - 93.3	98.9 – 99.9	99.5 - 100
	Prom. \pm LC _{0.95}		89.7 \pm 2.4	99.5 \pm 0.3	99.9 \pm 0.1
	CV		0.03	0	0

*Es parte del líquido solidificado

Los valores \pm LC_{0.95} representa los límites de la banda de confianza del 95% para la media de los datos, CV es el coeficiente de variación, las formulas empleadas para el cálculo de estos parámetros estadísticos se encuentran en el Anexo C, pg. 339.

Las proporciones de las fases Fayalita, matriz, líquido solidificado y “Magnetita I” en las muestras industriales (tipo A y B) se caracterizan por tener bandas de confianzas estrechas y con bajos coeficientes de variación indicando homogeneidad en la distribución de estas fases en la escoria solidificada.

Los contenidos de mata atrapada en la escoria CT, están en torno a $2.8 \pm 0.63 \%$ y 2.2 ± 2.2 en peso medidos en muestras de tipo A y B respectivamente. En la escoria HE los contenidos son bajos, en torno a 0.2-2% y 0-0.6% en muestras tipo A y B respectivamente. Las bandas de confianza amplias y altos coeficientes de variación (CV) de los datos indican una alta heterogeneidad en la distribución espacial y tamaños de las gotas de mata en la escoria, para tener una mejor estimación de la proporción de mata atrapada se precisa de evaluar un gran número de muestras por olla, lo cual no fue posible hacer en este estudio.

Los contenidos de mata atrapada resultaron muy bajos en relación a los contenidos totales de Cu y S en las muestras de escoria CT. Esto se debe a la menor adherencia de las gotas de mata ($\mu\text{m} \ll \mu\text{e}$) a la superficie de la paleta cuando el líquido escurre durante la toma de muestra. El muestreo con paleta permite la solidificación del líquido y formación de una capa homogénea en contacto con la superficie plana de acero, sin embargo no se alcanza a retener suficientes gotas que representan la mata atrapada en el líquido.

Durante el proceso de análisis de imágenes, los contenidos de “Magnetita I” de la escoria CT, se cree que fueron sobreestimados en las muestras de tipo A debido a la inclusión de cristales de “Magnetita II” con características ópticas similares. En las muestras de tipo B la fácil distinción de las dendritas de “Magnetita II” y segmentación de los cristales de “Magnetita I”, permitió obtener medidas más confiables con un error menor que 10% sobre el valor obtenido. Los contenidos de “Magnetita I” obtenidos en muestras de escoria CT tipo B con un de la medida, fueron encontrados similares a los valores calculados para condiciones típicas del horno CT en equilibrio termodinámico para temperaturas de 1200°C-1220°C.

2.4. Composición y proporción de las pérdidas de cobre

Los resultados del microanálisis del líquido solidificado y gotas de mata atrapada realizado en muestras de tipo B se presentan en la **Tabla A.19** y la **Tabla A.20** de los anexos (pg. 294 y pg. 295). La **Figura 6. 7** presentan los rangos de contenidos de cobre y azufre distribuidos en los grupos de fases solidificadas, también se presentan los contenidos totales analizados las muestras de escoria y la mata del horno correspondiente.

Tabla 6. 7 Microanálisis fases solidificadas en escorias CT y HE (Paipote, 2009)

% en peso	Horno	CT		HE		
	No Olla	1a	3a	1a	4a	1a
	Muestra	TCS-15	TCS-16	EFS-13	EFS-14	TCS-17
Líquido solidificado	Cu	0.59 ± 0.08	0.71 ± 0.09	0.54 ± 0.04	0.53 ± 0.04	0.63 ± 0.35
	S	0.41 ± 0.04	0.35 ± 0.04	0.56 ± 0.03	0.58 ± 0.02	0.55 ± 0.09
	Fe/SiO ₂	1.35	1.32	1.61	1.61	
Mata atrapada	Cu	72.84 ± 0.74	74.13 ± 0.64	72.82	71.67 ± 0.74	6.31 ± 4.2
	S	21.45 ± 0.19	21.59 ± 0.11	18.91	19.76 ± 0.45	21.29
	Fe	4.04 ± 0.35	4.82 ± 0.42	6.43	5.73 ± 0.45	7.21 ± 0.43
Cobre negro (“speiss”)	Cu				64-71 ± 1.77	
	Fe				0.32 ± 0.19	
	S				1.5 ± 0.61	
	As				25.23 ± 0.77	
	Sb				7.12 ± 0.46	

Puede verse en la de los anexos (pg. 294), que las medidas de Cu y S solubles presentan bajos coeficientes de variación y bandas de confianza estrechas, indicando que estos elementos se distribuyen homogéneamente en el líquido solidificado, en contraste con el comportamiento heterogéneo de la mata atrapada (pg. 295).

El nivel de Cu y S solubles en las escorias del CT son bajos en comparación con el total de la muestra (5.55-3.7 % Cu, 1.71-1.07 % S), indicando un mayor aporte de la mata atrapada. En la escoria del HE disolución de cobre en el líquido es el mecanismo más importante de pérdida de cobre en el HE. Las medidas en las muestras también indican una mayor solubilidad en la escoria HE respecto de la escoria del CT, a pesar de las razones de Fe/SiO₂ similares.

Las razones Fe/SiO₂ en el “líquido solidificado” son levemente inferiores a las razones totales en las muestras de escoria CT, esto es debido al aumento de la concentración de sílice posterior a la separación de sólidos de Fe-espinel. En el caso del HE, las razones Fe/SiO₂ del líquido solidificado y la muestra son similares y con valores dentro del rango que opera el CT, indicando que el líquido solidificado representa bien la escoria líquida del HE.

Teniendo en cuenta la proporción de sólidos “Magnetita I” , los contenidos de Cu totales y promedio de cobre en mata atrapada y líquido solidificado analizados en las muestras

industriales (tipo B), se realizó un balance de cobre para determinar la proporción de mata atrapada y líquido solidificado los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 6. 8 Proporción de pérdidas de Cu en escorias descargadas por hornos CT y HE

Horno	ID	Contenidos de Cu, % en peso			Distribución de fases promedio			Proporción relativa de pérdidas, %	
		Total en muestr	Prom. liq. Solidif.	Prom. Mata trapada	% sólidos	% Mata atrapada	% líquido solidif.	Perdida química	Pérdida física
CT	TCS-15	5.55	0.59	72.84	6.8	6.86	86.3	9.2	90.8
	TCS-16	3.70	0.71	74.13	4.0	4.07	89.3	17.2	82.8
HE	EFS-13	0.76	0.61	72.82	0.3	0.29	99.7	71.6	28.4
	EFS-14	0.74	0.54	71.67	0.3	0.28	99.7	72.3	27.7
	EFS-18	0.75	0.69	69.31	0.2	0.17	99.8	84.1	15.9

De acuerdo con la Tabla 7.8, el cobre en la escoria CT se encuentra principalmente como mata atrapada (83-91 % sobre un contenido de Cu total de 0.74-0.76%), como se espera para los reactores de fusión en baño y conversión de mata (IMRIS et al, 2000, NAGAMORI and MACKEY, 1978).

En el HE se tiene una alta recuperación de las gotas de mata como se deduce de los bajos contenidos de mata atrapada en muestras de la descarga final y rangos medidos con AI, la pérdida química es predominante en este tipo de escoria, en torno 72-84% para contenidos de Cu totales de 0.74-0.76%.

Tomando como base el promedio anual de 0.82 % en peso reportado por la fundición y los niveles de Cu soluble en la escoria líquida reportados en la , la proporción de pérdida por disolución química en la escoria de descarte se estima es de 65-75%.

3. Modelación termodinámica de la escoria fundida en el CT

3.1. Temperatura líquidas de la escoria

3.1.1. Efecto de la razón Fe/SiO₂

La muestra el efecto de la razón Fe/SiO₂ en la curva de temperaturas líquidas de la escoria CT para un rango de Fe/SiO₂ de 0.8 a 2.0, cuando la presión parcial pSO₂, composición de la mata y nivel de óxidos menores son fijos de acuerdo a sus valores de referencia promedio (pg. 157).

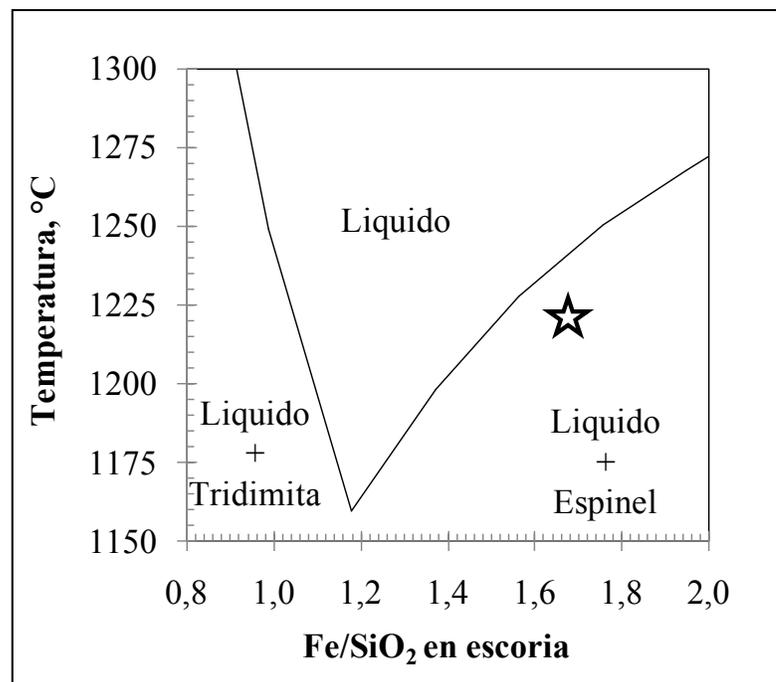


Figura 6. 4 Efecto de la razón Fe/SiO₂ las temperaturas líquidas del CT (p(SO₂)=0.25 atm., [Fe]_{Mata}=4.5%, [Cu]_{Mata}=75.0%, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote para los años 2008 y 2009.

La escoria de los procesos de fusión en baño tales como el convertidor Teniente y reactor Noranda es operada en condiciones de saturación de Espinel (Magnetita). Bajo esta condición opera el CT de Paipote como muestra el símbolo de estrella en la . Las temperaturas líquidas

de la escoria CT aumentan 14°C por cada incremento de 0.1 en este parámetro. Falta sobrecalentamiento

3.1.2. Efecto de óxidos menores

Los óxidos menores tales como Al_2O_3 , CaO , ZnO entran en la escoria del CT durante el proceso de fusión, provienen principalmente de la ganga silíceo que acompaña los concentrados (caolín, clorita, microclina principalmente), en menor proporción por el fundente silíceo y la disolución del refractario de Cr-Mg del horno (FUKUYAMA et al, 1997). Estos óxidos afectan el líquido dependiendo del campo de saturación de la escoria y condiciones de oxidación del sistema (ZHAO et al, 1999, DEGTEROV et al, 2000, COURSOLO et al, 2007, 2010).

La Figura 6. 5 a) – d) presenta diagramas de T líquido vs Fe/SiO₂ para diferentes niveles de Óxidos menores un rango de 0 a 5% en peso del líquido, los otros óxidos y la composición de mata, presión parcial pSO₂ fueron fijados de acuerdo a los valores de referencia (Tabla 5.1, pg. 157).



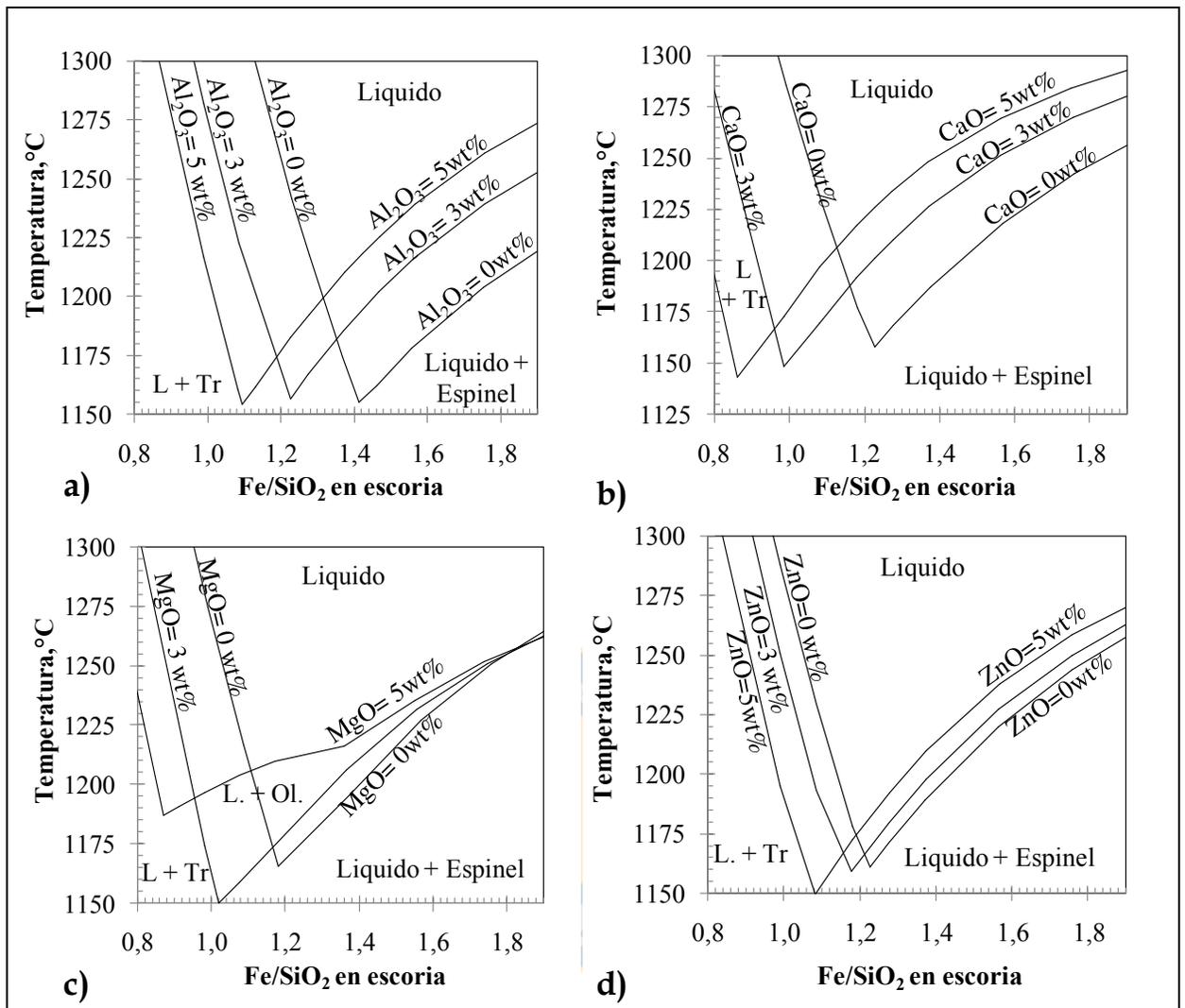


Figura 6. 5 Efecto de óxidos menores en la temperatura líquidus del CT ($p(\text{SO}_2)=0.25 \text{ atm.}$, $[\text{Fe}]_{\text{Mata}}=4.5\%$, $[\text{Cu}]_{\text{Mata}}=75.0\%$), a) Efecto del Al_2O_3 ($[\text{ZnO}]_{\text{Esc.}}=2.1\%$, $[\text{MgO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$, $[\text{CaO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$), b) Efecto del CaO ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=4.0\%$, $[\text{ZnO}]_{\text{Esc.}}=2.1\%$, $[\text{MgO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$), c) Efecto del MgO ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=4.0\%$, $[\text{ZnO}]_{\text{Esc.}}=2.1\%$, $[\text{CaO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$), d) Efecto del ZnO ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=4.0\%$, $[\text{MgO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$, $[\text{CaO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$).

En el rango de bajas razones de Fe/SiO_2 predomina la Tridimita cuyas temperaturas disminuyen con la adición de óxidos menores. Las temperaturas líquidus del espinel aumentan con la adición de óxidos MgO , CaO , Al_2O_3 , para una razón Fe/SiO_2 de 1.7 suben 12°C y 10°C por cada incremento 1% en peso de Al_2O_3 y CaO respectivamente (a-b)). Los óxidos MgO y ZnO también incrementen el líquidus, pero en menor proporción ($<3^\circ\text{C}$) como indican las c) y

d). Con niveles mayores de 4% de MgO se estabiliza la fase Olivino cuyo líquidus es menos sensible al aumento de la razón Fe/SiO₂ en la escoria líquida. El comportamiento de los óxidos menores en las temperaturas líquidus del CT está de acuerdo con los cálculos realizados por Kongoli y Yazawa (KONGOLI and YAZAWA, 2001) y tendencias de data experimental en el campo de saturación del Espinel para potenciales de oxígeno pO₂ de 10⁶-10⁸ atm (HENAO et al, 2006).

Cuando los niveles son mayores que 3% para óxidos Al₂O₃, CaO, ZnO y 4 % en peso de MgO, las acciones operacionales deben ser enfocadas en el ajuste de la razón de Fe/SiO₂ ó el aumento de la temperatura de operación para evitar excesiva generación de sólidos en la escoria descargada del CT, lo cual puede afectar la operación de limpieza HE.

3.1.3. Efecto de la presión parcial de SO₂ y composición de la mata

La presenta el impacto de la pSO₂ y la ley de mata en el líquidus de la escoria CT para una composición química fija de acuerdo a los valores de referencia (pg. 157).

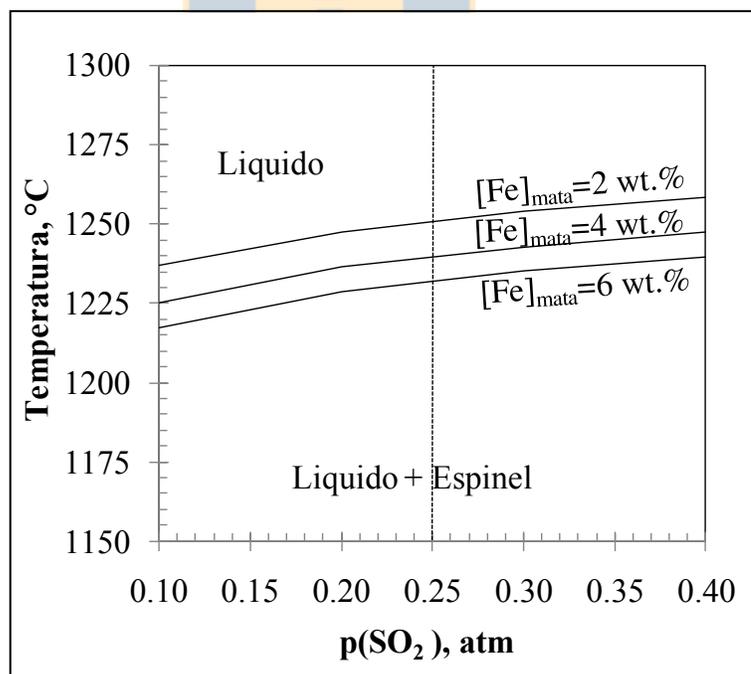


Figura 6. 6 Efecto del pSO₂ en la escoria líquida del CT (Fe/SiO₂=1.7, [Al₂O₃]_{E t p0 sc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). La línea indica el PSO₂ típico de Paipote, 2008-2009.

La temperatura líquidus de la escoria aumenta apenas 20°C cuando la $p\text{SO}_2$ pasa de 0.1 a 0.4 atm, valores extremos para la fusión en el CT. En el caso de Paipote el enriquecimiento en el soplado se mantiene en un rango estrecho de valores (36 a 39% de O_2), con lo cual la presión parcial $p\text{SO}_2$ varía de 0.2 ± 0.5 atm, en tal caso el efecto de este parámetro (4°C por cada aumento de 0.1 atm) está dentro del error de medición industrial de la temperatura de operación ($\pm 5^\circ\text{C}$) y se considera despreciable.

La figura 6.7 presenta el efecto de la composición de la mata (%Cu, %Fe) en la escoria líquida del CT con varias razones de Fe/SiO_2 , cuando los niveles de óxidos menores y $p\text{SO}_2$ son fijos de acuerdo a sus valores de referencia (Tabla 5.1, pg. 157).

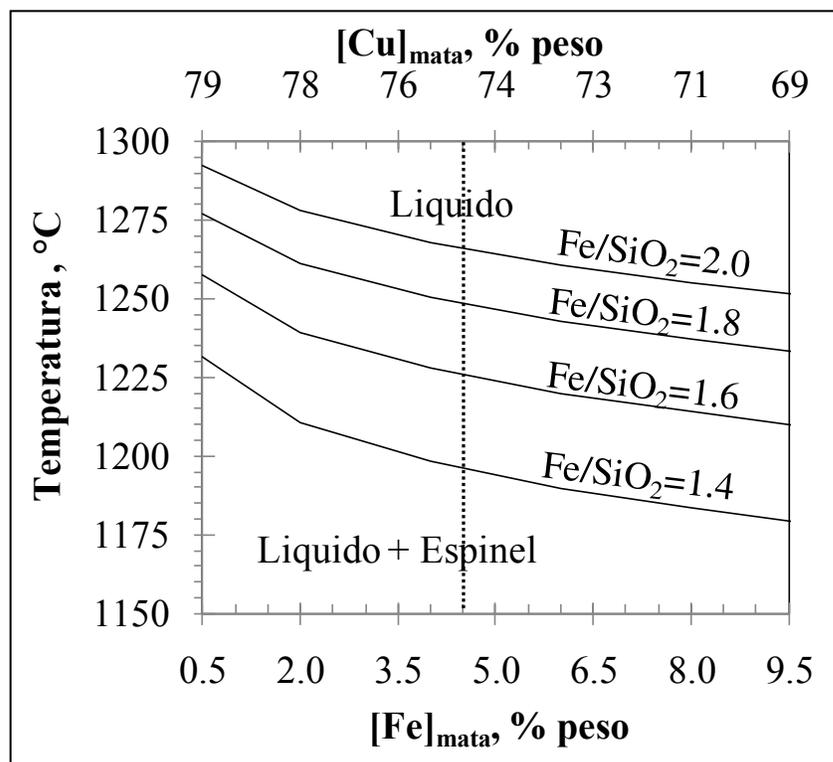


Figura 6. 7 Efecto de la composición de la mata en la temperatura líquidus del CT ($p\text{SO}_2=0.25$ atm $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=4.0\%$, $[\text{ZnO}]_{\text{Esc.}}=2.1\%$, $[\text{MgO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$, $[\text{CaO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$). La línea indica ley promedio de la mata del CT de Paipote, 2008-2009.

Las temperaturas líquidas del Espinel aumentan con el aumento de la ley o la disminución del contenido de Fe en la mata, el impacto es mayor para altas razones de Fe/SiO₂. Según se aprecia en . Se debe tener en cuenta que la medida del contenido de Fe en la mata tiene una menor incertidumbre que la medida del cobre y su variación son más sensible a cambios en la operación (SRIDHAR et al, 1997), por lo tanto es más útil para el control de procesos. De acuerdo con la data operacional del CT de Paipote, los contenidos de Fe en la mata varían de 3 a 7 % en peso, esto implica una variación en la temperatura líquidas de al menos 15°C.

Bajo las condiciones de enriquecimiento del aire de soplado y composición química de la mata (%Cu y % Fe) estables o variando en rangos estrechos, el principal control debe hacerse en la temperatura y la razón Fe/SiO₂ para mantener una razonable fracción de sólidos en suspensión y evitar excesivo atrapamiento de mata que no alcanza a recuperarse en el proceso posterior.

3.2. Niveles de “Magnetita” soluble y fracción de sólidos en la escoria CT

Como se mencionó previamente, la escoria CT de Paipote opera típicamente con un sobrecalentamiento $\Delta T_{liq} = -20^{\circ}\text{C}$, bajo la temperatura líquidas del Espinel, esto significa que la escoria contiene una cierta fracción de sólidos en suspensión. La operación con sólidos en los reactores Noranda y Teniente es una práctica común que permite mantener una capa protectora para el refractario del horno (NAGAMORI and MACKKEY, 1978, COURSOL et al, 2007), sin embargo, una excesiva cantidad de sólidos puede incrementar rápidamente la viscosidad de la escoria (véase sección 2.3.3, Capítulo 1) ocasionando mayor atrapamiento físico de la mata y problemas en el sangrado.

La saturación con fase Espinel es comúnmente relacionada a la formación de Magnetita sólida (Fe₃O₄) debido a la menor proporción de otros elementos (Al, Cr, etc.) solubles en la fase Espinel. El Fe en la fracción líquida se distribuye como FeO y Fe₂O₃ disueltos (en la forma de iones Fe²⁺ y Fe³⁺ en el líquido), la proporción de estos óxidos Fe₂O₃/FeO en el líquido fijan el potencial de oxidación (ver sección 2.2 Capítulo 1 pg. 52). Para una determinada razón Fe/SiO₂ y composición de la escoria, la actividad del FeO en la escoria queda fija, de manera que la formación de Magnetita sólida (aFe₃O₄ es unitaria) depende principalmente del contenido de Fe₂O₃ soluble en el líquido.

Durante la solidificación de la escoria líquida ó fracción líquida de la escoria (por ejemplo en el caso de una muestra con sólidos), la mayor parte del Fe_2O_3 disuelto en la escoria reacciona forma Magnetita sólida así:



Los operadores de planta realizan el control operacional a partir del análisis en muestras de escoria solidificadas, asumiendo que la medida de magnetita total corresponde al nivel de Magnetita sólida del baño. Esto no es del todo cierto, ya que la mayor parte del hierro férrico (Fe^{3+}) del líquido reacciona para formar Magnetita durante la solidificación de la muestra, por lo cual se debe tener cuidado el tipo de muestreo al momento de comparar muestras de diferentes operaciones (SRIDHAR, et al, 1997).

En la literatura de la piro metalurgia del cobre se considera la Magnetita como un componente de la escoria fundida pero no se especifica su estado (soluble ó sólida), también se habla de actividad de Magnetita (LEE, 1999) a pesar de que esta especie no está líquida a las temperaturas de operación de los hornos (1200-1350°C). La composición de los sólidos que se forman en el baño del CT es esencialmente Fe espinel (Fe_3O_4), por lo cual se habla de magnetita solida. En este estudio la “Magnetita soluble” corresponde a la proporción de Fe_2O_3 soluble que forma Fe-Espinel (principalmente Fe_3O_4) durante la solidificación de la escoria líquida. Visto de esta manera, los contenidos de “Magnetita soluble” ó “ Fe_3O_4 soluble” calculados para una determinada condición de equilibrio pueden compararse con las medidas de Magnetita total en muestras de escoria de procesos que operan fuera de la saturación con espinel como es el caso de los hornos HE, HFF y ocasionalmente el HLT.

Desde el punto de vista fisicoquímico, la formación de la Magnetita sólida depende de la siguiente variables (LEE, 1998): Potencial de oxidación representado por la presión parcial p_{O_2} , la presión parcial p_{SO_2} y la temperatura. Como se explicó en la sección 2.2 (pg. 52), en los procesos de fusión el potencial de oxidación se fija mediante la ley de masa y el p_{SO_2} . Adicionalmente la razón Fe/SiO_2 de la escoria se relaciona con la formación de magnetita solida cuando los niveles de óxidos menores son fijos.

Los contenidos de “Magnetita disuelta” y fracción de sólidos (Fe_3O_4) el baño de escoria fueron modelados en equilibrio termodinámico para el rango de temperaturas a que opera el CT de Paipote (1180-1250°C). La composición de la mata, $p\text{SO}_2$ y nivel de óxidos menores se fijaron de acuerdo sus valores de referencia promedio anuales (pg. 157). Los resultados se presentan en la Figura 6.8 a) - b).

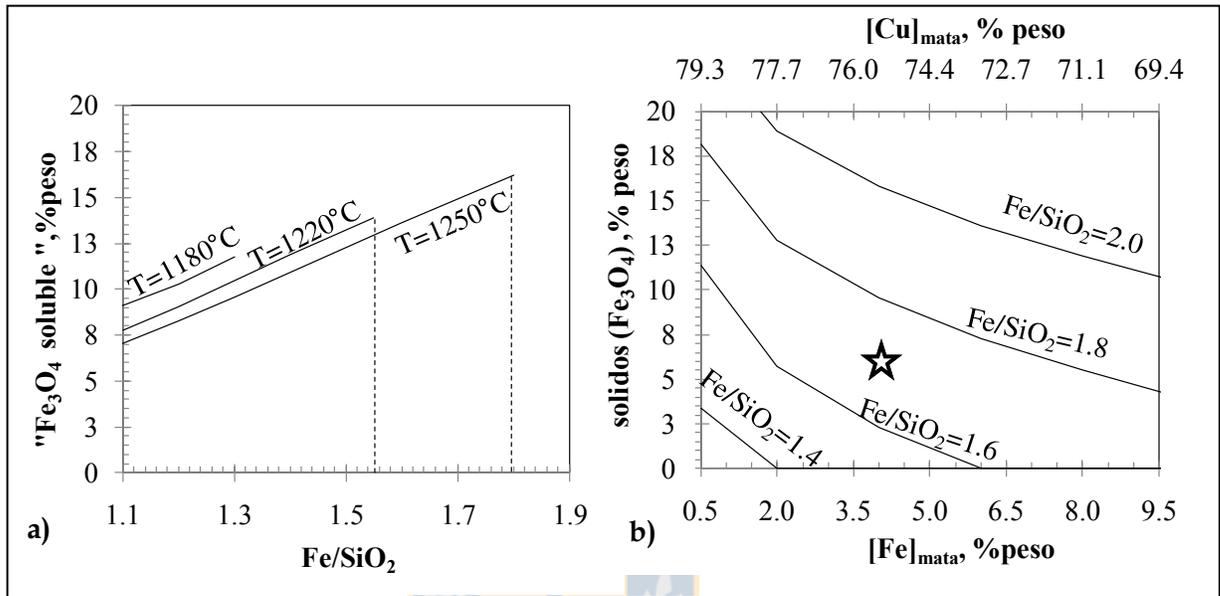


Figura 6. 8 Efecto de la razón Fe/SiO_2 en los contenidos de “Magnetita soluble” y sólidos en escoria CT ($p\text{SO}_2=0.25$ atm, $[\text{Fe}]_{\text{Mata}}=4.5\%$, $[\text{Cu}]_{\text{Mata}}=75.0\%$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=4.0\%$, $[\text{ZnO}]_{\text{Esc.}}=2.1\%$, $[\text{MgO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$, $[\text{CaO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote para 2008 y 2009.

Con el aumento de la temperatura del baño el nivel de “Magnetita soluble” antes de la saturación para una determinada razón Fe/SiO_2 disminuye como muestra la -a), el límite de solubilidad se desplaza hacia mayores razones Fe/SiO_2 . Este comportamiento se debe a que la reacción [50] es más favorable a altas temperaturas y a la menor solubilidad del ion Fe^{3+} . Cuando se alcanza la saturación de Magnetita, contenido de sólidos en el baño aumenta directamente con la razón Fe/SiO_2 (-b)). A la temperatura de 1250°C los niveles de “Magnetita soluble” alcanzan el 16 % en peso, la escoria se mantiene líquida hasta razones de Fe/SiO_2 de 1.8.

Si bien la ventana de operación de la escoria líquida se amplía cuando se incrementa la temperatura de baño, una mayor solubilidad de la magnetita en la escoria pueden afectar la operación del HE por lo que se requiere aumentar la intensidad de reducción y la temperatura del baño.

La presenta el efecto de los contenidos de Fe y Cu en la mata en la formación de Magnetita solida a la temperatura de 1220°C, cuando el nivel de óxidos menores y pSO₂ son fijos de acuerdo a sus valores de referencia (Tabla 5.1. 157).

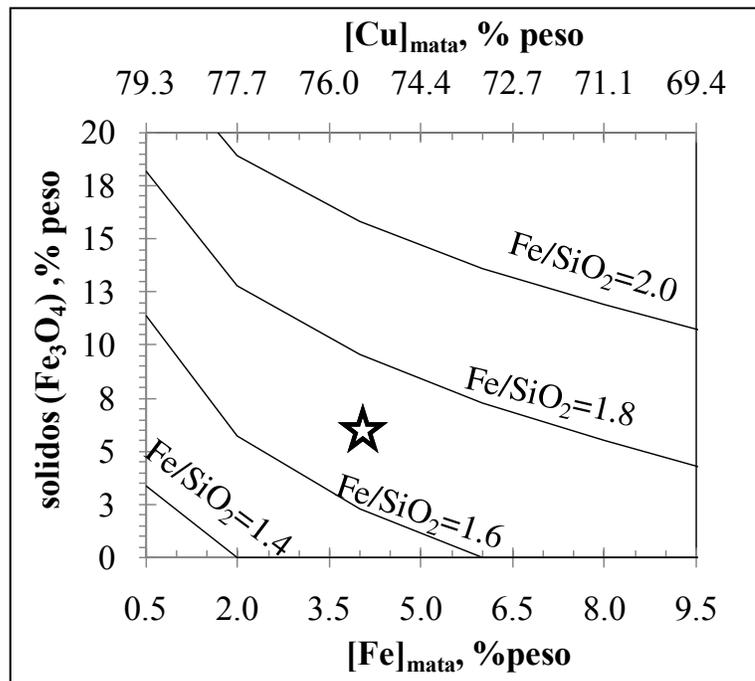


Figura 6. 9 Efecto de la composición de la mata en la fracción de sólidos. (T=1220°C, pSO₂=0.25 atm, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). La estrella indica la condición promedio operacional del CT Paipote en 2008 y 2009.

La fracción de sólidos aumenta con la disminución del contenido de Fe en la mata y en mayor proporción cuando la mata se acerca a la composición de la Calcocita (%Fe<2% en peso). Pequeñas variaciones en este rango pueden afectar significativamente la química de la escoria, favoreciendo la formación de sólidos en el baño incluso a temperaturas tan altas como 1250°C, las cuales pueden darse localmente en sectores cerca de la línea de toberas.

La **Figura 6. 10** presenta un gráfico con la data promedio diaria de niveles de Magnetita total en la escoria del CT para el año 2009. Estos niveles corresponden a medidas de susceptibilidad Magnetita con balanza Satmagan[®] en muestras tomadas con paleta plana.

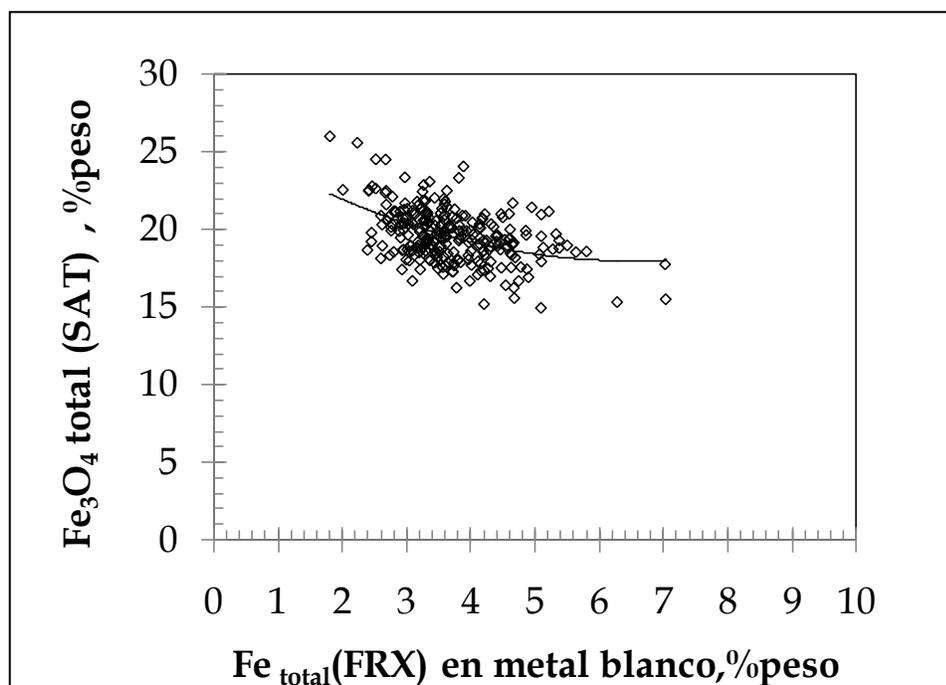


Figura 6. 10 Efecto del %Fe en la mata en el contenido de Magnetita total medido en balanza Satmagan[®]. Data promedio diaria ponderada por cantidad de ollas (Paipote, 2008)

La tendencia de la data de operaciones en un rango de temperaturas de 1180 a 1250°C ratifica el comportamiento de la magnetita soluble respecto del contenido de Fe en la mata. Esto explica que en campañas de “sobre oxidación” del baño del CT (con leyes de mata mayores que 76%Cu y temperaturas hasta de 1250°C), los contenidos de Magnetita total medidos en las muestras industriales lleguen a ser tan altos como 25% en peso (Tabla 3. 3).

En condiciones típicas de operación típicas del CT (75 % Cu ó 4.5% Fe en peso, Fe/SiO₂ de 1.7 y temperatura de 1220°C) se estimó que el contenido de magnetita solida en el baño es de aproximadamente 6 % en peso. Para estas condiciones se calcula que el contenido de magnetita total en la escoria solidificada en equilibrio (suma de Magnetita soluble y sólida) es de 20 % en peso. Este valor está dentro del rango de niveles de 18-21% considerados aceptables para ser tratadas en el HE.

De acuerdo con el análisis de data operacional de Sanhueza y colaboradores (SANHUEZA et al, 2003), escorias con niveles mayores que 21% en Magnetita total en la escoria CT pueden reducirse hasta un 70% (Fe_3O_4 total de 6% en la escoria final), niveles más altos limitan la recuperación metalúrgica de Cu en el circuito de limpieza, generando escorias con contenidos de Cu mayores que 0.8% en peso.

3.2.1. Efecto de la fracción de sólidos en la viscosidad efectiva

Con el fin de evaluar el efecto de la fracción de sólidos en el incremento de la viscosidad del baño del CT se realizaron cálculos de velocidad efectiva asumiendo un comportamiento cercano al de un fluido newtoniano para fracciones de sólidos hasta de 10% en volumen, valor límite propuesto para sólidos tipo Espinel (WRIGHT et al, 2000).

La viscosidad efectiva de la escoria parcialmente cristalizada se calculó con base en la fórmula de Einstein-Roscue (ecuación [28] con $R=1.35$ y $n=2.5$) y fracciones de sólidos iguales a las calculadas en equilibrio termodinámico para temperaturas de operación 1220-1250°C. Las viscosidades de la fracción de escoria líquida de la fórmula se calcularon empleando el modelo de Utigard y Warczok (ecuación [15]), los resultados en función de la razón Fe/SiO_2 de la escoria se presentan en la .

Las fracciones volumétricas de sólidos (Magnetita) en equilibrio en la escoria del CT a la temperatura promedio de 1220°C están entre 3 y 13% para razones de Fe/SiO_2 de 1.6 a 1.8, para estos valores la viscosidad efectiva toma valores de 0.21 y 0.28 Pa.s respectivamente, estos valores se aprecian en la . Estos niveles están cerca del límite para régimen de flujo newtoniano (KONDRATIEV et al, 2002), de manera que pequeños cambios en las condiciones de operación (Ejemplo: disminución de la temperatura, sobre oxidación ó interrupción de la adición de fundente) pueden afectar en forma importante la fracción de mata atrapada en el baño.

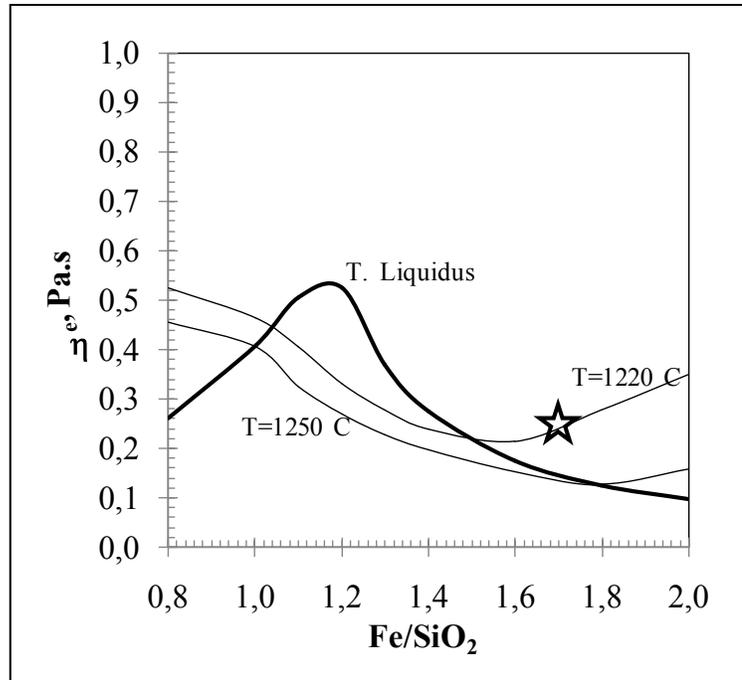


Figura 6. 11 Viscosidad efectiva de la escoria CT con base en la fórmula de Einstein Roscoe, para las temperaturas líquidas y fracción de sólidos en equilibrio a 1180-1250 calculados con Fact-SageTM ($p_{SO_2}=0.25$ atm, $[Fe]_{Mata}=4.5\%$, $[Cu]_{Mata}=75.0\%$, $[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0\%$, $[ZnO]_{Esc.}=2.1\%$, $[MgO]_{Esc.}=0.8\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.8\%$). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote (2008 y 2009).

Los valores de viscosidad aquí calculados requieren ser verificados con medidas de viscosidad de escorias sintéticas de composición similar a la industrial y con temperaturas de 1250-1200, asumiendo por ejemplo una geometría y rangos de distribución de tamaños de los sólidos (WRIGHT et al, 2000). Con este tipo pruebas se puede obtener una mejor aproximación a la viscosidad del fundido parcialmente cristalizado y se pueden evaluar condiciones específicas de operación del CT.

3.3. Contenidos de cobre y azufre solubles en la escoria líquida

La Figura 6. 12, a) y b) muestran el efecto de la temperatura y razón Fe/SiO₂ en la solubilidad del cobre y azufre cuando la presión parcial de SO₂, la composición de la mata y niveles de óxidos menores son fijos de acuerdo a sus valores de referencia (Tabla 5.1, pg. 157).

De acuerdo con la Figura 6. 12, a), para una determinada composición de mata, los niveles de cobre soluble son poco afectados por la razón Fe/SiO_2 y aumentan levemente con la temperatura en el rango de 1220-1250°C. Los contenidos de Cu soluble en la escoria varían entre 0,42 a 0,63 % en peso, con un promedio de 0.53 % para la temperatura de 1220°C. Como muestra la , b).

La solubilidad del S en la escoria del CT es muy baja y por tanto es poco afectada por los parámetros temperatura y razón Fe/SiO_2 , el valor promedio está en torno a 0.2 % en peso. De manera que disolución de cobre en la escoria del CT es principalmente vía oxidica (asociada a O^{2-}), como se ha planteado para escorias de procesos de fusión a mata de alta ley (NAGAMORI et al, 1974, NAGAMORI and MACKKEY, 1978). La identificación de sulfuros precipitados (ver **Figura 6.3**) en las muestras industriales indicó que en la escoria del CT hay una cierta solubilidad sulfídica de cobre aún a pesar de las bajas concentraciones de azufre.

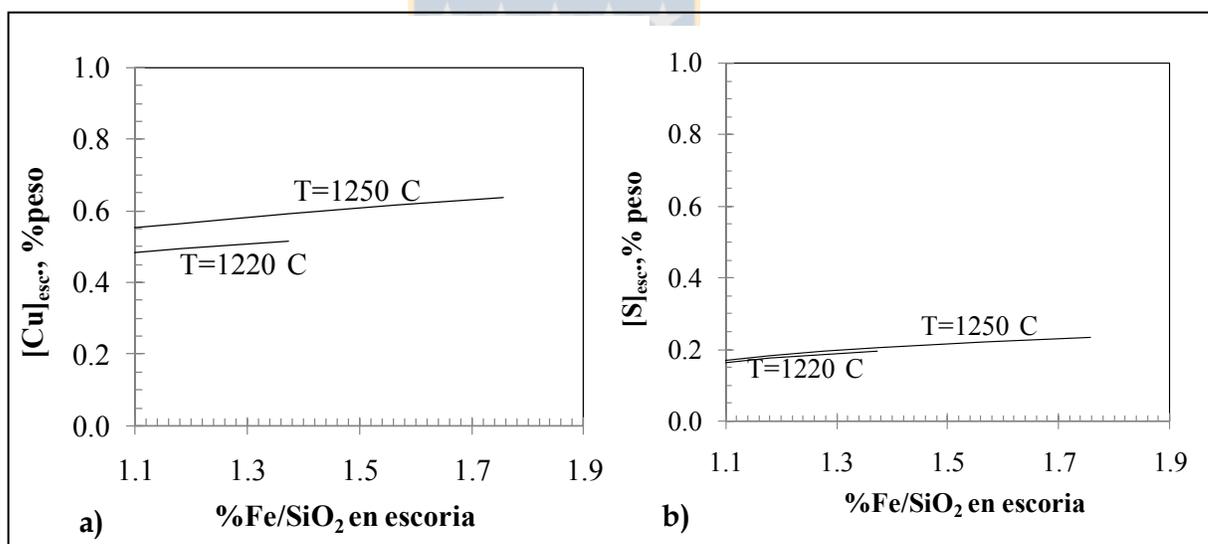


Figura 6. 12 Efecto de razón Fe/SiO_2 en la solubilidad del a) Cobre y b) Azufre, en la escoria líquida del CT ($p_{\text{SO}_2}=0.25$ atm, $[\text{Fe}]_{\text{Mata}}=4.5\%$, $[\text{Cu}]_{\text{Mata}}=75.0\%$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=4.0\%$, $[\text{ZnO}]_{\text{Esc.}}=2.1\%$, $[\text{MgO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$, $[\text{CaO}]_{\text{Esc.}}=0.8\%$).

Considerando el equilibrio mata/escoria (ecuación [20]) para una determinada actividad del FeO fijada por la composición química de la escoria, la solubilidad del cobre en la escoria depende de la ley de Cu ó el contenido de Fe en la mata estequiométrica (se fijan actividades

Cu₂S y FeS). La presenta el efecto de la composición de la mata en la solubilidad de Cu (como Cu₂O) y S (como FeS) en la escoria líquida del CT a la temperatura de 1250°C.

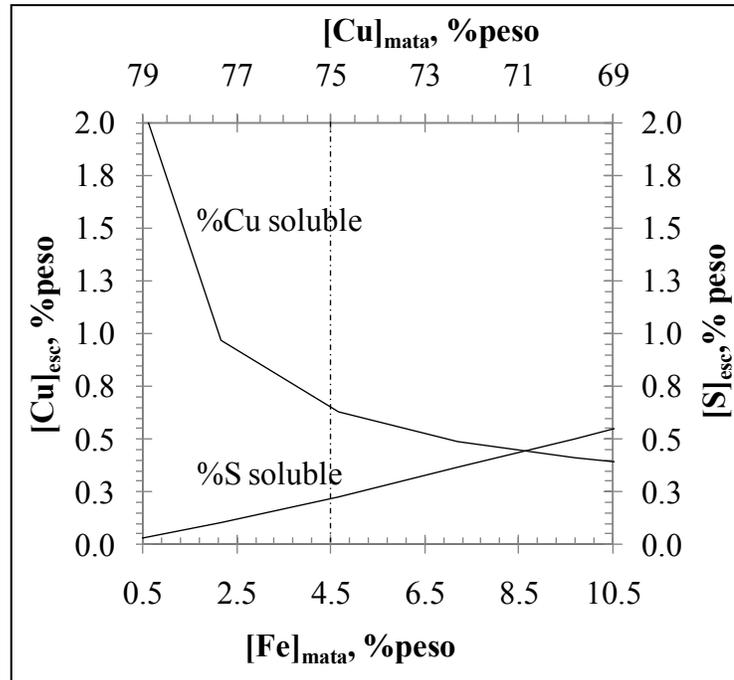


Figura 6.13 Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del CT a 1250°C, valores calculados (T=1250°C, Fe/SiO₂=1.7, pSO₂=0.25 atm, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.1%, [MgO]_{Esc.}=0.8%, [CaO]_{Esc.}=0.8%). Se indica ley de mata típica del CT(2008-2009)

El nivel de cobre soluble calculado para la escoria de composición química promedio a 1220°C en equilibrio con un mata típica de 4%Fe y es de 0.53 % en peso, de manera que la proporción relativa de cobre como soluble representa menos que el 10% del total de pérdidas de cobre (Contenido total de 6.2% Cu para 2008 y 2009), de manera que más del 90% es constituido por cobre en mata atrapada. Estas predicciones están de acuerdo con las proporciones calculadas a partir del balance de contenidos de Cu en muestras de escoria solidificadas (2.3 pg. 171).

De acuerdo con la Figura 6.13, la solubilidad del cobre es mucho mayor cuando se opera con contenidos menores que 3% de Fe en la mata (leyes mayores que 76 % Cu), debido al súbito incremento de la actividad del Cu₂O (YAZAWA el al, 1974), en este caso, los niveles de cobre soluble pueden ser hasta de 2 % en peso. Esta condición puede darse localmente en la

escoria cerca de la línea de toberas, producto de campañas de sobre-oxidación del CT o interrupción de la inyección de concentrados.

El CT de Paipote opera normalmente en un rango de 3 a 7 % en peso de Fe (76 % en peso a 71 % en peso Cu). Esta condición representa un compromiso para obtener alta ley de metal blanco con niveles aceptables de cobre soluble en la escoria y adición controlada de circulantes con alto contenido de Cu (provenientes de la nave de CPS).

4. Caracterización fisicoquímica de la escoria fundida en el HE

4.1. Efecto de la razón Fe/SiO₂ en las temperaturas líquidas

La escoria del CT es transferida en ollas hacia el horno HE para realizar recuperación adicional del cobre (sección 1.3, pg.101). En este horno no se adiciona fundente por lo cual las razones de Fe/SiO₂ de la escoria final se manejan en un rango similar al de la escoria alimentada, la presenta un gráfico de T líquidas como función de la razón Fe/SiO₂, los niveles de óxidos menores y composición de mata se fijaron de acuerdo a los valores de referencia (Tabla 5.1, pg.157) y deficiencia de azufre de 0.25%S.

Como se aprecia en la **Figura 6. 14**, el líquidas de la escoria HE es diferente al de la escoria CT alimentada debido al cambio en las condiciones de oxidación. La primera fase que precipita en la escoria líquida del HE con razones Fe/SiO₂ mayores que 1.1 es el olivino (esencialmente Fayalita), bajo esta condición la escoria es poco afectada por aumentos en la razón Fe/SiO₂. En el rango de bajas razones Fe/SiO₂ (<1.1) las temperaturas líquidas de la Tridimita disminuyen con el aumento de la razón Fe/SiO₂.

El aumento de las temperaturas líquidas de la escoria HE con la adición de SiO₂ en el rango de bajas razones de Fe/SiO₂ está de acuerdo con los resultados experimentales de Henao y colaboradores (HENAO et al, 2010) para el campo de saturación primario de la Tridimita en equilibrio con cobre metálico y pO₂ de 10^{-8.5} atm (similar a la escoria del HE de Codero Norte) Los resultados para Fe/SiO₂ mayores que 1 difieren de los cálculos realizados debido a que se utilizó la fase Espinel como campo de fase primario en lugar del Olivino. El examen microscópico de las muestras industriales indicó la Fayalita (miembro ferroso del Olivino)

como la fase predominante en el liquido solidificado, lo cual ratifica los resultados de la modelación.

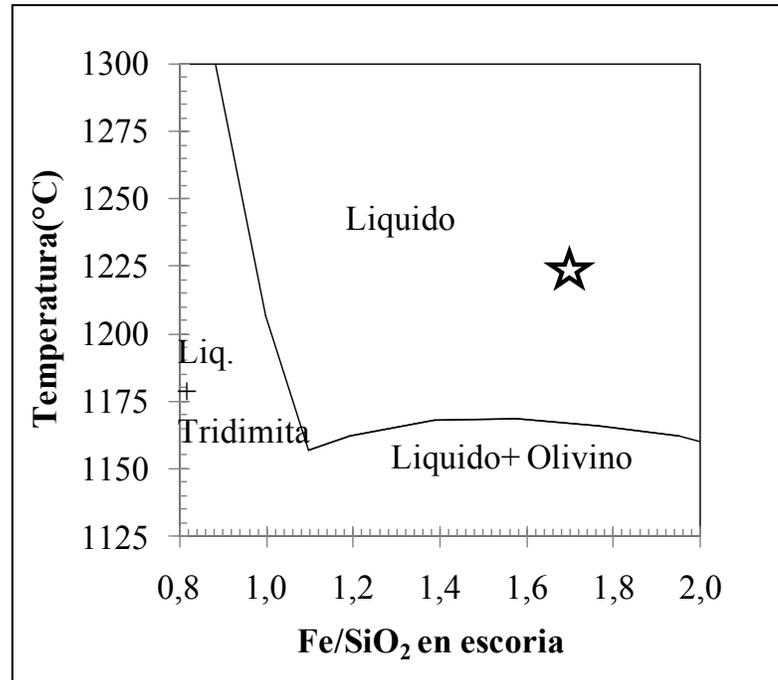


Figura 6. 14 Efecto de la razón Fe/SiO₂ en la escoria líquida del HE, valores calculados ([Fe]_{Mata}=6.5%, [Cu]_{Mata}=72.0%, [S]_{Mata}=21.5%, [Al₂O₃]_{Ex}=4.0%, [ZnO]_{Ex} =2.0%, [MgO]_{Ex} =0.9%, [CaO]_{Ex} =0.9%). La estrella indica la condición promedio operacional del HE de Paipote para los años 2008 y 2009.

La escoria del HE de Paipote opera lejos de la saturación de olivino, como indica la estrella en , y con un sobrecalentamiento ΔT_{liq} de 50 a 100°C, esta condición es suficiente para evitar y/o controlar la formación de sólidos en sectores del baño con menor temperatura por ejemplo en la interface mata-escoria.

4.2. Efecto de óxidos menores las temperaturas líquidas

La a) a d) muestra el impacto de los óxidos: Al₂O₃, CaO, MgO y ZnO en la escoria líquida del HE con razones de Fe/SiO₂ en un amplio rango de 0.8 -2.0 y en equilibrio con mata metalizada conteniendo 75% de Cu y 6.5% Fe.

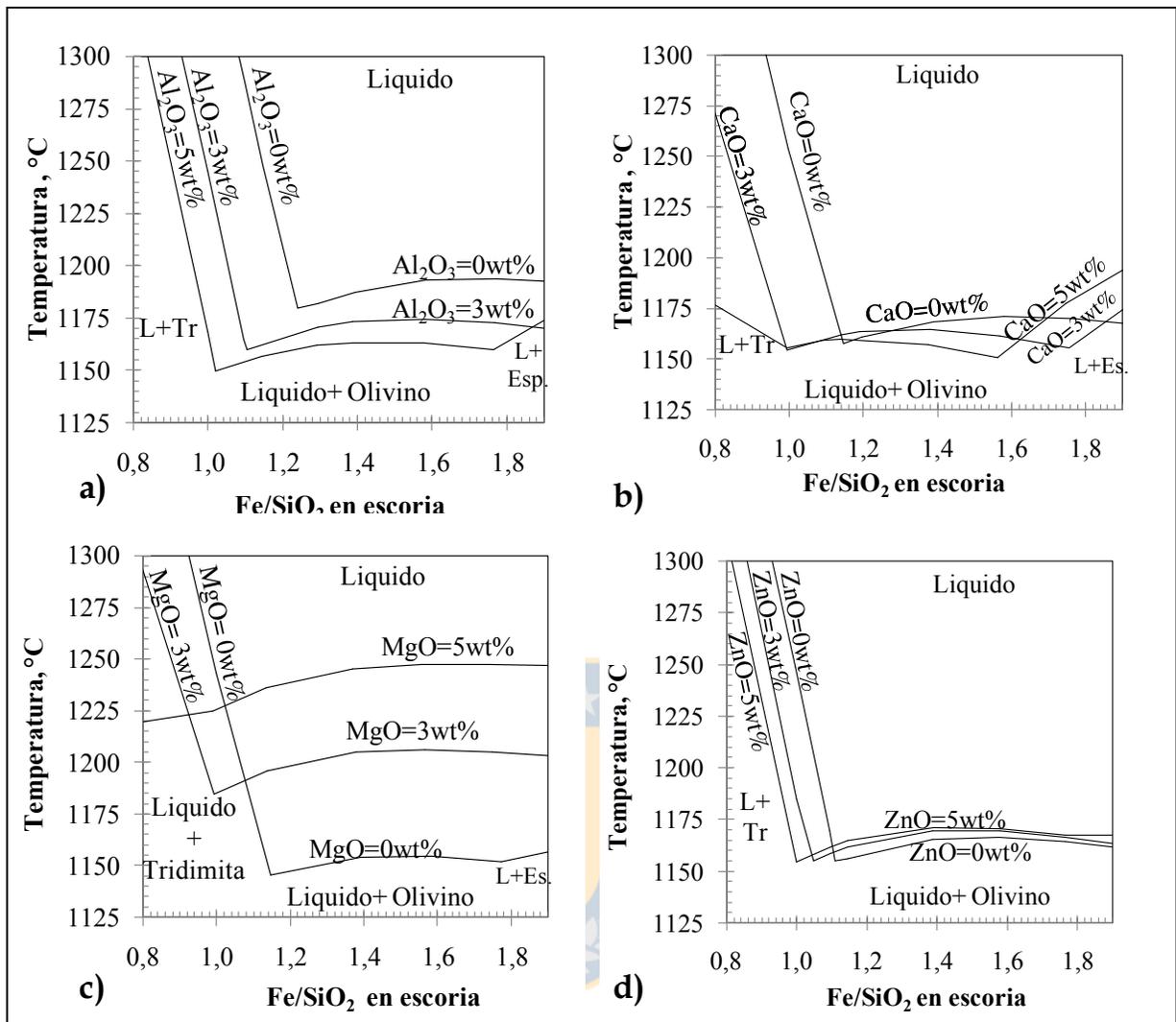


Figura 6. 15 Efecto de óxidos menores en la escoria líquida del HE ($[Fe]_{Mata}=6.5\%$, $[Cu]_{Mata}=72.0\%$, $[S]_{Mata}=21.5\%$). (a) Efecto de $[Al_2O_3]_{Esc.}$ ($[ZnO]_{Esc.}=2.0\%$, $[MgO]_{Esc.}=0.9\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.9\%$). (b) Efecto de CaO ($[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0$, $[MgO]_{Esc.}=0.9\%$, $[ZnO]_{Esc.}=2.0\%$) (c) Efecto de MgO ($[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0$, $[ZnO]_{Esc.}=2.0\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.8\%$). (d) Efecto de ZnO % ($[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0$, $[MgO]_{Esc.}=0.9\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.9\%$). L+Tr: Líquido saturado con Tridimita, L+Sp: Líquido saturado con Espinel.

De acuerdo con a) la temperatura líquidas del olivino disminuye en 7°C por cada adición de 1% en peso de Al_2O_3 en el rango de 0 a 5 % en peso, mayores adiciones favorecen la saturación en Espinel a partir de razones Fe/SiO₂ de 1.8. El efecto positivo del Al_2O_3 en el líquidas del olivino y de la Tridimita se explica por la poca diferencia en el pO₂ del sistema a

saturación de estas fases como lo explicaron Chen y colaboradores para la escorias conteniendo MgO-“FeO”-SiO₂ en equilibrio con Fe metálico (CHEN et al, 2005).

La temperatura líquidus de la escoria bajo saturación de Olivino es disminuida en menor proporción por la adición de CaO (~5°C per 1 % con Fe/SiO₂ de 1.6) como observaron Zhao y colaboradores en el líquidus de la Fayalita en equilibrio con Fe metálico (ZHAO et al, 1999). La adición de CaO puede incrementar la temperatura líquidus a razones de Fe/SiO₂ mayores que 1.6 debido a que la escoria alcanza la saturación con Espinel.

Finalmente se la adición de ZnO en el rango de 0 a 5% en peso no afecta en forma importante el líquidus del Olivino, según la Figura 6. 15-d) el ZnO incrementa la temperatura líquidus en 1 °C por cada 1% (Fe/SiO₂ ratio of 1.6), lo cual está dentro del error de los pirómetros y termocuplas de sacrificio con que se miden de las temperaturas de baño (±5°C).

En las condiciones típicas de temperatura que opera el HE de Paipote, la escoria puede contener hasta 3% en peso de MgO, niveles hasta 5% en peso de Al₂O₃, CaO y ZnO respectivamente sin producir la separación de fase solidas.

4.3. Efecto de la composición de la mata en las temperaturas líquidus

Las temperatura líquidus de la escoria del HE en equilibrio con matas conteniendo 1.75 a 16 % en peso Fe (78 a 60 % en peso Cu) y con deficiencia de azufre constante de DS = 0.25% en peso se presentan en la **Figura 6. 16**

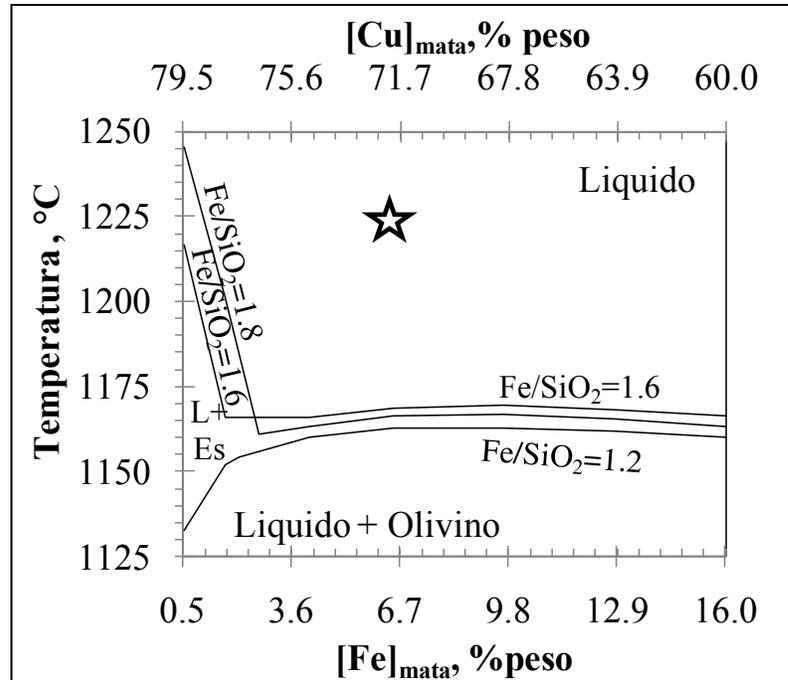


Figura 6. 16 Efecto de la composición de la mata en la escoria líquida del HE, ($DS_{Mata}=0.25\%S$, $[Al_2O_3]_{Esc}=4.0\%$, $[ZnO]_{slag}=2.0\%$, $[MgO]_{slag}=0.9\%$, $[CaO]_{slag}=0.9\%$). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote para los años 2008 y 2009.

Puede notarse que a diferencia de la escoria del CT, el líquidus de la escoria del HE bajo saturación de olivino es poco afectado por la variación de los contenidos de Fe en la mata. Esto no es sorprendente dado la mayoría del Fe en el líquido del HF está como Fe^{2+} y los cambios de Fe en la mata (por ende del potencial de oxidación) afectan principalmente el contenido de iones Fe^{3+} y en menor grado los iones Fe^{2+} , excepto cuando la composición de la mata se acerca al Cu_2S (SHIMPO et al, 1986). Las temperaturas líquidus de la escoria HE con razones de Fe/SiO_2 mayores que 1.4 aumenta drásticamente en el rango de niveles de Fe menores que 3% en peso de la mata.

4.4. Contenidos de “Magnetita soluble” en la escoria líquida

A las condiciones a que opera normalmente el HE, la escoria se encuentra completamente fundida, lo cual implica que todo el hierro (como iones Fe^{3+} y Fe^{2+}) está disuelto en el líquido.

La ausencia de sólidos se verificó a partir del examen microscópico de muestras escoria enfriada bruscamente (tipo B).

En condiciones reductoras y sin adición de azufre al sistema, se favorece el aumento de los potenciales químicos de los metales (Cu, Fe, As, Sb) en la mata (LYNCH et al, 1991). El aumento de la actividad del Fe líquido en el sistema HE es favorecido por la intensiva reducción de óxidos de hierro. Lo cual se cree que ocurre preferencialmente en la superficie de los electrodos y en la interface escoria/coque (Warckzok et al, 2002). En el equilibrio, la coexistencia de iones Fe^{3+} , Fe^{2+} en la escoria líquida y del Fe líquido se puede representar mediante la siguiente reacción.



$$a Fe_2O_3_{esc.} = \left(\frac{1}{K_{51}} \right) \frac{a(FeO)_{esc.}^3}{a Fe_1} \quad [53]$$

Con base en la expresión [52] la solubilidad del Fe_2O_3 en la escoria del HE depende de la actividad del FeO en la escoria (la cual se fija con la razón Fe/SiO₂ y niveles de óxidos menores) y de la actividad del Fe líquido. En el equilibrio, la actividad del Fe (l) del sistema es equivalente a la actividad del Fe en la mata HE (Cu₂S+FeS+Cu+Fe).

Los contenidos de “Magnetita disuelta” en el líquido se calcularon a partir de la concentración de Fe_2O_3 en el líquido (ecuación [50]) para escorias con Fe/SiO₂ constante y temperaturas de 1180-1270°C. Se evaluó el efecto de la temperatura en la solubilidad de la magnetita con Fe/SiO₂ constante y se encontró que este parámetro no es muy importante, lo cual se explica por la estabilidad de la razón Fe^{3+}/Fe^{2+} en el líquido en condiciones reductoras. La muestra que los niveles de “Magnetita soluble” en la escoria HE aumentan con la razón Fe/SiO₂ y la disminución del contenido de Fe en la mata, siendo más altos en el rango de bajos contenidos de Fe en la mata.

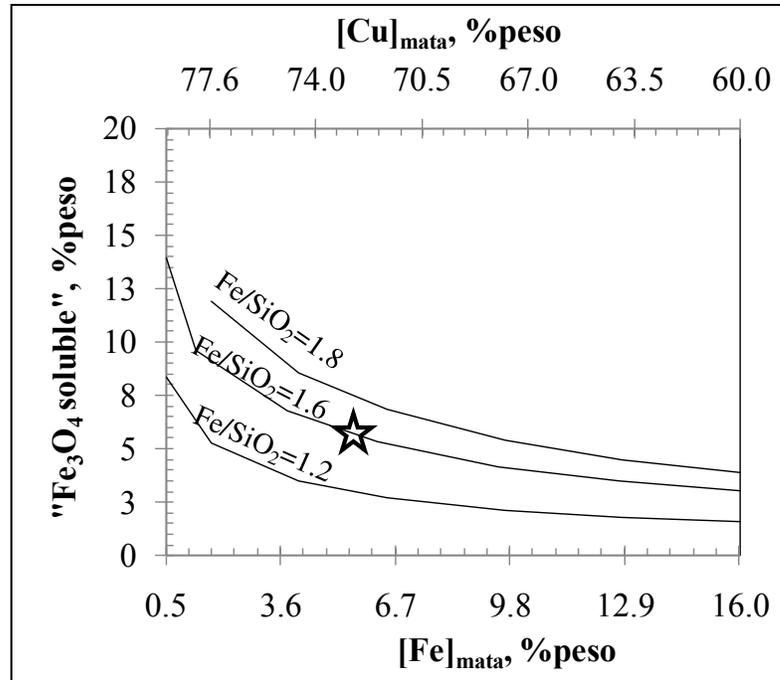


Figura 6. 17 Niveles de “Fe₃O₄ soluble” en la escoria líquida del HE. (T=1220°C, DS_{Mata}=0.25%S, [Al₂O₃]_{Esc.}=4.0%, [ZnO]_{Esc.}=2.0%, [MgO]_{Esc.}=0.9%, [CaO]_{Esc.}=0.9%). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote para los años 2008 y 2009.

En **Figura 6. 18** se representa la data promedio diaria para el periodo de febrero de 2008 a marzo de 2009 de operaciones con temperaturas entre 1180 a 1270°C, razones Fe/SiO₂ de 1.3 a 1.8 y leyes de mata de 65%Cu a 75%Cu. El aumento del contenidos de magnetita total en la escoria final del HE en operaciones con menor Fe en la mata se explica por el mayor aporte de la “magnetita soluble” debido a que en baño del HE no se forman sólidos (o se tiene una mínima cantidad).

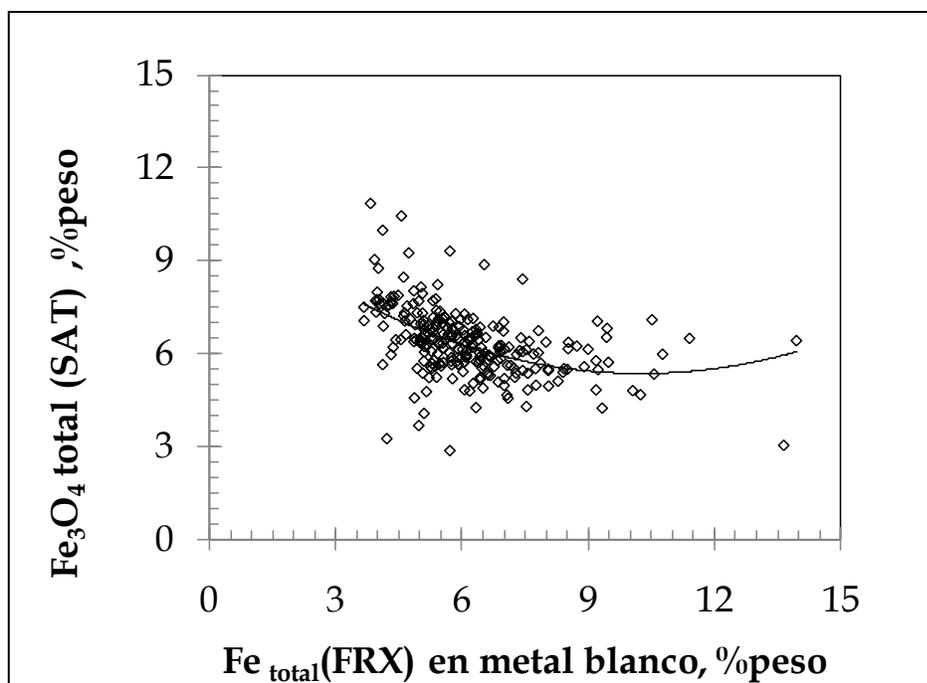


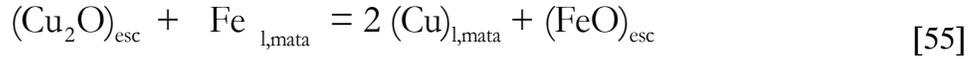
Figura 6. 18 Relación entre contenidos de Fe en la mata y contenido de Magnetita total medido en balanza Satmagan®. Data promedio diaria ponderada por cantidad de ollas (Paipote, 2008-marzo 2009).

4.5. Contenidos de cobre y azufre solubles en la escoria líquida

Bajo las condiciones reductoras a que opera el HE, es factible la reducción de los iones de Cu^{2+} disueltos en la escoria ferro-sílice a su forma metálica con generación de gas CO_2 como se explicó en la sección 3.2 pg.68. Esta reducción puede proceder directamente con el C (sólido), indirectamente con el gas CO ó con ion Carbonato disuelto en el líquido. La ecuación] muestra la reacción global de reducción del cobre oxidado (sin considerar mecanismos intermedios) para dar productos CO_2 y cobre metálico.



El Fe metálico (como gotas de “pig iron”) producto de la reducción intensiva de óxidos de hierro con reductor coque puede actuar directamente como agente reductor del cobre soluble en la escoria según la reacción [54].



Las actividades del Fe y Cu líquidos son referidas a la mata y toman valores bajos en comparación con los componentes mayoritarios Cu_2S y FeS debido a que la deficiencia de azufre en el HE es baja. La reducción del cobre disuelto en la escoria también puede proceder según la reacción [40], la cual es favorecida cuando la actividad de la Magnetita disuelta es baja.

El efecto de la razón Fe/SiO_2 y temperatura en los niveles de cobre disueltos en la escoria líquida a temperaturas en el rango de 1180-1270°C, se presenta en la siguiente figura.

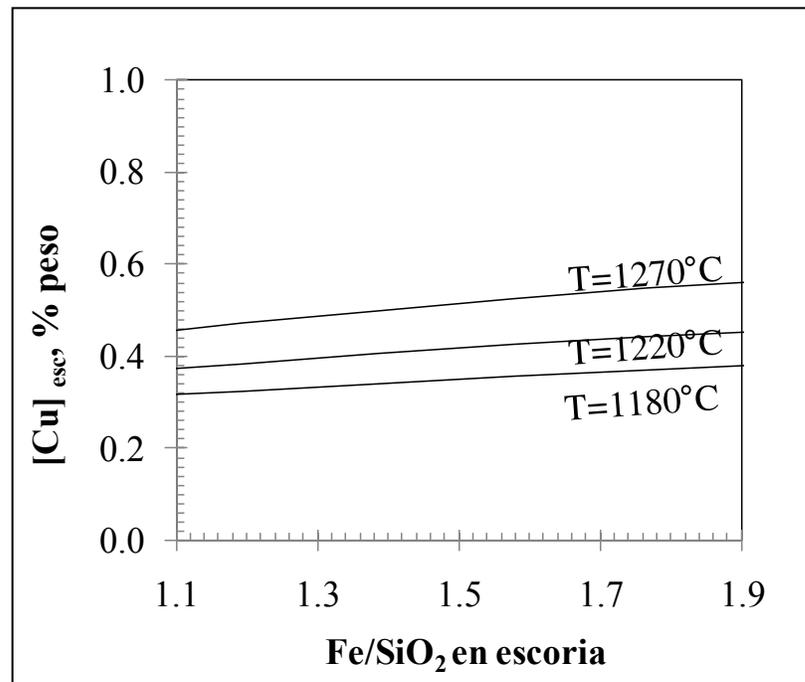


Figura 6.19 Niveles de Cobre solubles en la escoria líquida del HE. ($DS_{\text{Mata}}=0.25\%S$ [$\text{Fe}]_{\text{Mata}}=6.5\%$, [$\text{Cu}]_{\text{Mata}}=72.0\%$, [$\text{S}]_{\text{Mata}}=21.5\%$), [$\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=4.0\%$, [$\text{ZnO}]_{\text{Esc.}}=2.0\%$, [$\text{MgO}]_{\text{Esc.}}=0.9\%$, [$\text{CaO}]_{\text{Esc.}}=0.9\%$).

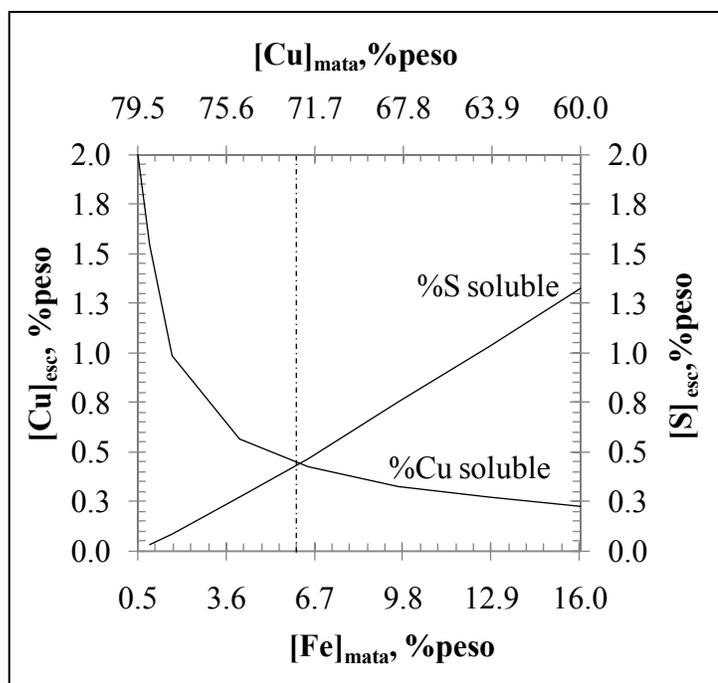
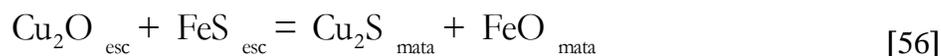


Figura 6. 20 Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HE ($T=1220^{\circ}\text{C}$, $DS_{\text{Mata}}=0.25\%S$, $[Al_2O_3]_{\text{Esc.}}=4.0\%$, $[ZnO]_{\text{Esc.}}=2.0\%$, $[MgO]_{\text{Esc.}}=0.9\%$, $[CaO]_{\text{Esc.}}=0.9\%$). Se indica condición típica de operación (2008-2009).

De acuerdo con la , la solubilidad del cobre es poco afectada por cambios en la razón Fe/SiO_2 y aumenta levemente con la temperatura en el rango de 1180 a 1270°C para una determinada razón Fe/SiO_2 . A la razón Fe/SiO_2 típica de 1.6 , el porcentaje de Cu soluble en la escoria líquida varía de 0.36 a 0.53% en peso cuando la temperatura varía de 1180 a 1270°C . Desde este punto de vista no es recomendable operar la escoria a temperaturas mayores que 1250°C . También se deduce de la que el cobre soluble (como óxido) es más difícil de reducir en el rango de muy bajos contenidos de Fe en la mata.

La escoria del HE es operada lejos de la saturación de SiO_2 y con un rango amplio de contenidos de Fe en la mata ($< 12\%$ en peso Fe) de manera que la disolución de iones de azufre en el líquido es posible en el rango de mas altos contenidos de Fe como explicaron algunos autores (YAZAWA et al, 1974, NAGAMORI, 1974, ROGHANI et al, 2000, COURSOL et al, 2007). Los valores de solubilidad de azufre (como FeS) calculados para diferentes razones de Fe/SiO_2 en la escoria del HE, se presentan en .

El efecto de la solubilidad del Azufre en la escoria del HE es tenido en cuenta debido a que este favorece la formación de mata en lugar de Cu metálico como producto de la reducción del óxido por acción del coque reductor. La reacción global de reducción de óxidos con intervención del S disuelto como FeS en la escoria se presenta en la reacción .



La muestra que los niveles de azufre aumentan linealmente con el contenido de Fe y tienden a un mínimo cuando la mata se aproxima a la composición del metal blanco Cu_2S , esto se debe a la mayor solubilidad del FeS respecto del Cu_2S en la escoria fayalítica como planteó Yazawa (YAZAWA, 1974).

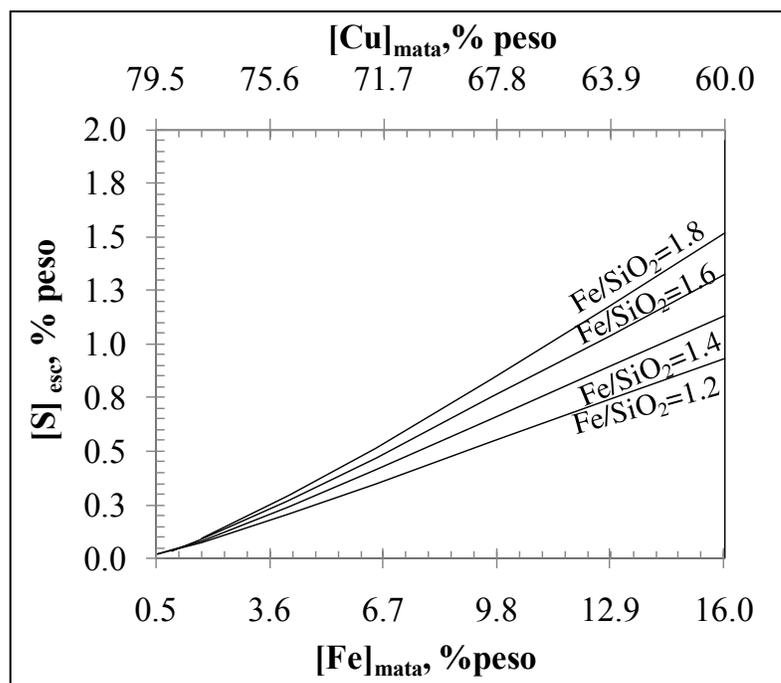


Figura 6. 21 Niveles de S solubles en la escoria líquida del HE a 1220°C. $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{slag}}=4.0\%$, $[\text{ZnO}]_{\text{esc.}}=2.0\%$, $[\text{MgO}]_{\text{esc.}}=0.9\%$, $[\text{CaO}]_{\text{esc.}}=0.9\%$). La estrella indica la condición promedio operacional del CT de Paipote (2008 -2009).

Shimpo y colaboradores (SHIMPO et al, 1986) observaron que cuando el contenido de Fe en la mata se aproxima a 0%, la actividad del FeS y su solubilidad en la escoria disminuye hasta un valor cerca del cero, esto se verifica en la . Adicionalmente la pendiente de las líneas de

solubilidad de S en aumenta con la razón Fe/SiO₂, esto se debe a que cuando se adiciona SiO₂ al líquido conteniendo iones Fe²⁺, SiO₄⁴⁻, S²⁻, la estructura de la escoria se vuelve más “vítrea” y disminuye la solubilidad de aniones S²⁻.

Los cálculos termodinámicos presentados aquí no indican un aumento de la solubilidad asociada al aumento de la solubilidad del S. Por el contrario muestran una disminución progresiva de los contenidos de Cu soluble con el aumento del nivel de Fe en la mata, a pesar del aumento de S disuelto en la escoria, en particular a mayores razones de Fe/SiO₂.

El modelo “RBP” (PELTON et al, 1993) que describe la capacidad de azufre de la escoria multicomponente dentro del marco del modelo “MQM” fue empleado para la modelación de la escoria líquida del CT (base de datos “FACT”), tiene buena aplicación cuando la actividad del óxido es mucho mayor que la del sulfuro de un determinado elemento (ejemplo a (FeO) y a(FeS)). Esta situación es válida para la pareja FeO-FeS pero no necesariamente para la pareja Cu₂S-Cu₂O. A juzgar por el análisis de los resultados obtenidos, el modelo predice bien la solubilidad del azufre (S²⁻) en la escoria como FeS pero no reproduce bien las interacciones entre el azufre soluble (S²⁻) que afectan el cobre soluble (Cu⁺). Al parecer el modelo subestima las interacciones entre estos dos iones, dando como resultado niveles de cobre soluble inferiores a las medidas realizadas en escorias industriales que se presentarán en una sección posterior y valores reportados en experimentos de equilibrio mata-escoria (NAGAMORI et al, 1994, YAZAWA et al, 1983) cuyos valores no fueron tenidos en cuenta para la formulación del modelo.

5. Diagnóstico de pérdida de cobre en escorias de los hornos CT y HE

5.1. Tendencias en la data industrial

La a-b ilustra el comportamiento de la data reportada por la fundición para la escoria final producida en el HE.

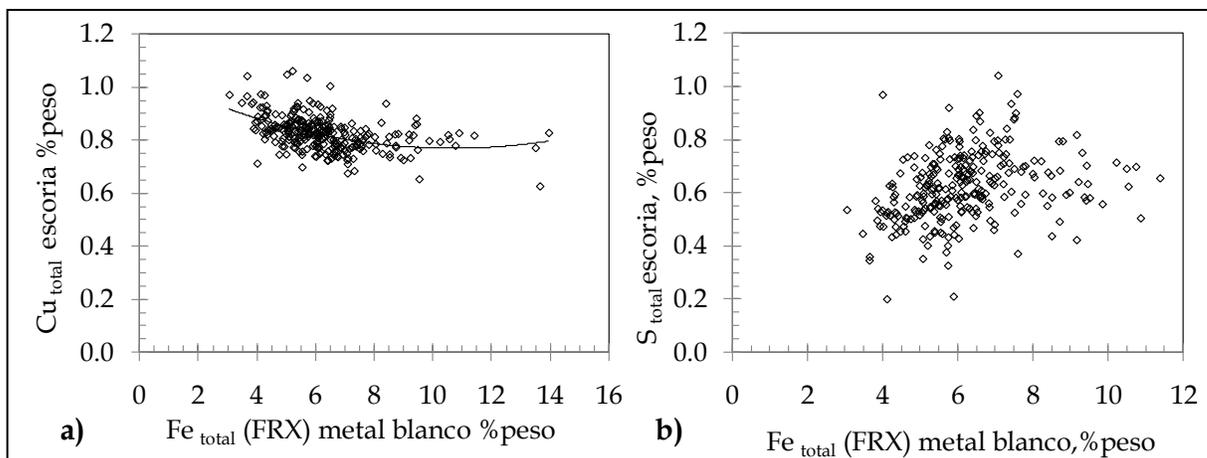


Figura 6. 22 Efecto del contenido de Fe en la mata en a) Contenido de S total en la escoria HE, b) Contenido de S total en la escoria final. Data promedio diaria ponderada por ollas para 2008-marzo de 2009 de análisis químicos de Cu, Fe (FRX) y S (combustión LECO).

Puede verse en **Figura 6. 22** que las mayores pérdidas de cobre en la escoria final se tienen cuando el horno es operado con bajos contenido de Fe en la mata ($Fe < 5\%$ en peso ó $Cu > 74\%$), sin embargo no se mantiene la tendencia decreciente con el aumento del contenido de Fe, en otras palabras la disminución de la ley de la mata no se transmite en una mejor recuperación de Cu en el HE. Una explicación a esta tendencia es que el aumento de de la disolución sulfídica de Cu cuando la mata es operada con mayores niveles de Fe.

Con base en el análisis de la data industrial de S y teniendo en cuenta la baja proporción de mata atrapada estimada a partir de las muestras industriales, se deduce que el azufre total aumenta en la escoria debido a que la componente soluble del azufre aumenta cuando se opera con matas de baja ley (mayor cantidad de FeS), esta disolución podría estar afectando la solubilidad del cobre en la escoria industrial provocando un aumento de las pérdidas.

5.2. Composición de la mata atrapada

En la **Figura 6. 9** se comparan los resultados obtenidos en el microanálisis de gotas de mata atrapada en muestras de escoria tipo B, con la composición de la mata del horno coexistiendo con la escoria descargada en dos escoriados típicos.

Tabla 6. 9 Composición de la mata del horno y de las gotas de mata atrapada

% en peso	Horno	CT		HE		
		ID	TCS-15	TCS-16	EFS-13	EFS-14
Mata del horno	Cu	72.4		70.6		70.9
	Fe	4.4		5.6		5.7
Mata atrapada	Cu	72.84 ± 0.74	74.13 ± 0.64	72.82	71.67 ± 0.74	6.31 ± 4.2
	S	21.45 ± 0.19	21.59 ± 0.11	18.91	19.76 ± 0.45	21.29 ± 1.15
	Fe	4.04 ± 0.35	4.82 ± 0.42	6.43	5.73 ± 0.45	7.21 ± 0.43

La cercanía entre los contenidos de Cu y Fe de la mata atrapada del CT con los respectivos contenidos en la mata del horno sugiere que el sistema se encuentra en condiciones cercanas al equilibrio termodinámico. Esta condición es favorable debido al intenso mezclado en el baño del CT, el cual se caracteriza por tener un régimen de flujo turbulento (ROSALES et al, 2006). Adicionalmente, el soplado través de toberas sumergidas minimiza una potencial sobre oxidación del baño de escoria respecto de la mata del fondo mientras provee mejores condiciones de mezclado de partículas y gases, aumentando así el área de interface para las reacciones químicas (MACKEY and CAMPOS, 2001).

En la escoria del HE también se verificó una condición cercana al equilibrio según se deduce del análisis de la composición de la mata atrapada y mata del horno, en opinión del autor los movimientos de flujo convectivo (XIA et al, 2004) así como mezclas locales con circulantes sólidos favorecen el mezclado de las fases y por ende las reacciones químicas. Algunas gotas analizadas presentaron contenidos bajos de S (menores que 19% en peso) y presencia de fases metálica (Cobre negro) indicando que en el baño se dan condiciones locales más reductoras que la asumida para los cálculos termodinámicos, la cual fue considerada con base en el promedio de la operación.

5.3. Contenidos de Cu y azufre solubles en la escoria líquida

En la se representan los niveles de Cu y S medidos en el líquido solidificado respecto de los contenidos de Fe promedio en la mata atrapada para las muestras TCS-15, TCS-16.

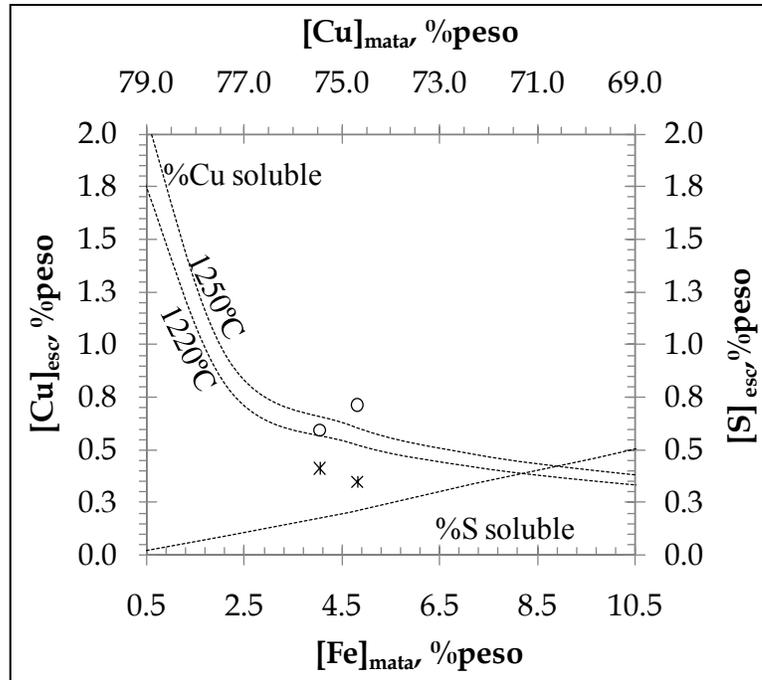


Figura 6. 23 Contenidos de Cu y S solubles en la escoria líquida del CT. Los símbolos “o” para Cu soluble y “*” para S soluble representan las medidas industriales (en muestras TCS-15 y TCS-16). Las curvas contienen los valores calculados ($Fe/SiO_2=1.6$, $pSO_2=0.25$ atm, $[Al_2O_3]_{Esc.}=4.0\%$, $[ZnO]_{Esc.}=2.1\%$, $[MgO]_{Esc.}=0.8\%$, $[CaO]_{Esc.}=0.8\%$).

Puede verse en la **Figura 6. 23** que los contenidos de Cu medidos en las muestras industriales están muy cerca o dentro de la banda que contiene los datos de solubilidad calculados para la escoria líquida entre 1220 y 1250°C con FactSageTM. Los niveles de S levemente superiores indican que la escoria del CT disuelve poco más de azufre que el calculado con base al modelo de la capacidad sulfúrica del azufre (modelo de PELTON and BLANDER, 1986), sin embargo la data obtenida en este estudio no es suficiente como para establecer un comportamiento claro de estos niveles respecto del equilibrio.

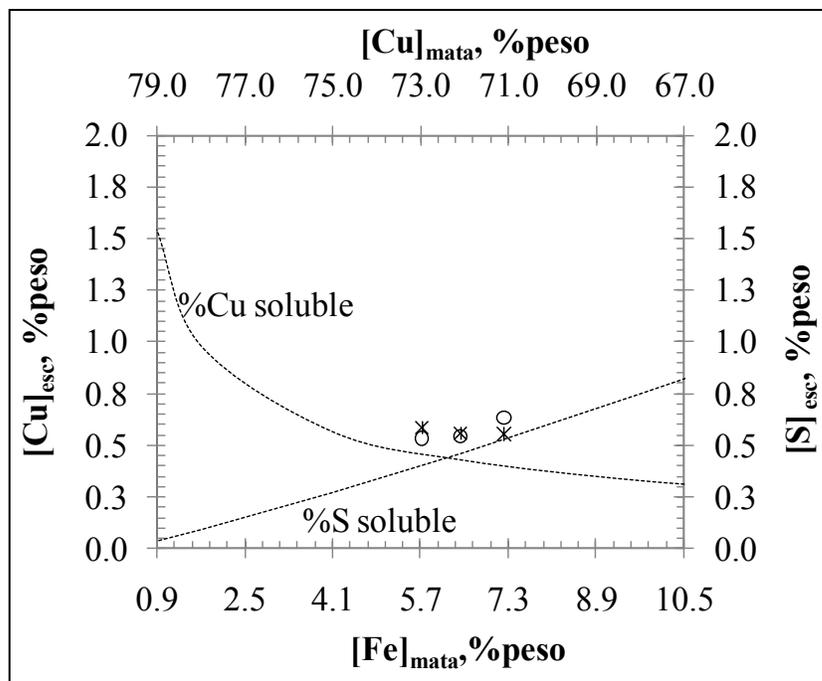


Figura 6. 24 Contenidos de Cu y S solubles en la escoria líquida del HE. Los símbolos “o” para Cu soluble y “*” para S soluble representan las medidas industriales (muestras EFS-13, 14 y 18). La curva contiene los valores calculados ($T=1220^{\circ}\text{C}$, $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.6$, $\text{DS}_{\text{mata}}=0.25\% \text{S}$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{esc.}}=4.0\%$, $[\text{ZnO}]_{\text{esc.}}=2.0\%$, $[\text{MgO}]_{\text{esc.}}=0.9\%$, $[\text{CaO}]_{\text{esc.}}=0.9\%$).

Las medidas de solubilidad industriales en escorias tipo B presentan un razonable acuerdo con la data calculada para el equilibrio entre escoria y mata deficiente en azufre conteniendo niveles de Fe similares a los medidos en la mata atrapada (5.7-7.2 % en peso), indicando que los niveles de Cu y S solubles en la escoria descargada por el HE se encuentran cerca de sus valores óptimos de equilibrio y la pérdida química resulta muy difícil disminuir bajo las condiciones actuales de operación del HE. Por esta razón las alternativas de mejoramiento de la operación del HE están en control los niveles de baño y sangrado de líquidos para minimizar la proporción de mata arrastrada y de este modo aumentar la recuperación de Cobre.

CAPÍTULO 7: RESULTADOS PARA LA FUNDICIÓN CHAGRES

Introducción

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de la caracterización mineralo-química de muestras industriales y modelación termodinámica de la escoria líquida de los hornos CT y HE. Se presenta la distribución de contenidos químicos con la profundidad del baño del HFF y para diferentes tiempos de sedimentación en el baño del HLT, composición mineralógica de concentrados y mata, mineralogía de fases en escorias solidificadas, distribución de grupos de fases y composición de pérdidas de cobre. Los resultados de la modelación termodinámica de la escoria líquida de los hornos HFF y HLT se presentan en la forma de diagramas de temperatura líquidus, porcentaje en peso de sólidos y componentes solubles a temperatura constante respecto de la razón Fe/SiO_2 y % Fe en mata. Al final se presenta un diagnóstico de la operación de los hornos.

1. Caracterización de materiales en el circuito H FF- CPS- HLT

1.1. Composición química y mineralogía de la alimentación y mata de los hornos

Los contenidos químicos de las muestras de carga seca, mata y escoria de botadero se presentan en la **Tabla A.21** de los anexos (pg.296), los resultados del análisis mineralógico con DRX se presentan en la tabla 7.1. **Erreur ! Source du renvoi introuvable..**

La carga seca que se alimenta al quemador del HFF contiene concentrados calcopiríticos y piríticos, también se identificó la presencia de molibdenita. Los contenidos de Cu (~29.8 % en peso) razón S/Cu (~1.04), están dentro del rango aceptable para la fundición (

Tabla 3. **10** pg.114) el Silicio es aportado por el cuarzo Migrin y los silicatos acompañantes del concentrado (micas Biotita y albita principalmente) que también aportan óxidos menores (Al_2O_3 , CaO, MgO, Na_2O , K_2O , ZnO) en porcentaje de 3.5% en peso de la carga cerca.

Como productos de la solidificación de las muestras de mata de los hornos HFF y HLT, se encontró mezclas de sulfuros del grupo de la Calcocita con proporciones Cu: S de 1.81-1.96 variando desde la Digenita ($\text{Cu}_{1.8}\text{S}$) a la Calcocita Q ó Djurleita ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$), en la mata del HFF

también se identificó Bornita (Cu_5FeS_4). Todos estos sulfuros tienen extensiva solución sólida a altas temperaturas como se explicó en la sección 4.2.1 pg. 76. La identificación de sulfuros en las matas mediante DRX se dificultó por la falta de cristalinidad de las muestras y la similitud de los patrones de DRX para los sulfuros sintéticos.

Tabla 7. 1 Mineralogía de materiales en circuito HFF-HLT-CPS de Chagres (muestreo 2009)

Horno	Material	Muestra	Especies Predominantes	Especies Minoritarias ó probables
HFF	Carga seca	FSC-1	Calcopirita (CuFeS_2), Pirita (FeS_2), Cuarzo (SiO_2)	Molibdenita (MoS_2), Biotita ($\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{K}(\text{Mg,Fe})_3$)
	Mata	FSM-1	Sulfuro de Cobre ($\text{Cu}_{1.81}\text{S}$) Bornita (Cu_5FeS_4)	Calcocita Q ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) Sulfuro de Cobre ($\text{Cu}_{1.92}\text{S}$)
HLT	Escoria Botadero	SCB-1	Fayalita (Fe_2SiO_4), Magnetita (Fe_3O_4)	Magnesio -ferrita (Fe, Mg) $_2\text{SiO}_4$
	Mata	SCM-2	Calcocita Q ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$) Sulfuro de Cobre ($\text{Cu}_{1.92}\text{S}$)	Bornita (Cu_5FeS_4) Sulfuro de Cobre ($\text{Cu}_{1.81}\text{S}$)

La escoria de botadero se compone principalmente por cristales de Fayalita y Magnetita. De acuerdo con la **Figura 7.1** la escoria HLT contiene gotas de mata atrapada y cristales de Fayalita separados por una matriz intersticial con pequeños cristales de Magnetita dispersos

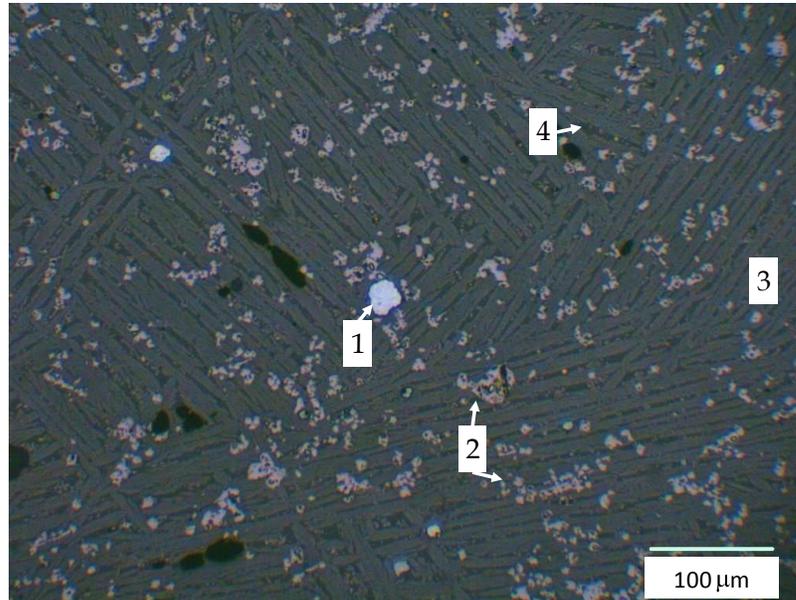


Figura 7.1 Micrografía (2Mpx) de superficie pulida de escoria de botadero HLT, 1) Mata, 2) Magnetita, 3) Fayalita, 4) Matriz de silicatos.

1.2. Composición química de escorias

1.2.1. Contenidos químicos de muestras de escorias

Los análisis químicos de las muestras de escoria alimentada de hornos HFF, CPS y escoria final del HLT se presentan en la Tabla A.25 de los anexos (pg. 300).

El contenido de cobre y razón Cu/S en las muestras de escoria del HFF están en torno a $2.6 \pm 1.2\%$ en peso y 2.4 respectivamente. No se apreció diferencia en los contenidos químicos las muestras por efecto del enfriamiento excepto en los contenidos de Fe_3O_4 los cuales fueron levemente inferiores en muestras tipo C (11.5 % en peso respecto 12.2 % en peso). La razones de Fe/SiO_2 entre 1.3 – 1.4 están dentro de los valores típicos que opera la escoria HFF (Tabla 3. 11, pg.116). La escoria contiene niveles considerables de Al_2O_3 en torno a 7.26 ± 0.26 y en menor proporción CaO (1.55 ± 0.26) y K_2O (1.03 ± 0.13), otros óxidos tales como Na_2O , ZnO , Cr_2O_3 se encuentran en cantidades mínimas.

Los contenidos de Cobre en escorias de CPS está en torno a $5.35 \pm 0.78\%$ en peso, las razones de Fe/SiO_2 varían de 1.6 a 2.4 y los contenido de óxidos menores son bajos (< 2.22 % en peso). Los niveles de azufre varían de 0.18 a 0.86 %, los valores mayores fueron medidos en

muestras con alta razón Fe/SiO₂ (~2.4). En muestras de escoria provenientes de 1a y 2ª bogas del CPS#3 los contenidos de Magnetita resultaron muy altos (~43.8% en peso) debido a problemas asociados a la adición del fundente síliceo (Razones Fe/SiO₂ altas), esta escoria fue alimentada al HLT#2 en el ciclo de limpieza que fue muestreado (2º sondeo).

Las muestras de escoria HLT obtenidas con dos tipos de enfriamiento reportan contenidos de cobre en torno a 0.79±0.08 % en peso y razón Cu/S ~1.8 diferente de la razón encontrada para la mata del HLT. Las razones Fe/SiO₂ varían de 1.31 a 1.58 y los contenidos de óxidos menores son similares a los de la escoria HFF, se destaca la Al₂O₃ (6.8 ± 1.09 %) y CaO (1.39± 0.23%), los otros óxidos constituyen cerca de 1.3 % en peso. Los contenidos de Fe₃O₄ medidos en la Satmagan® son mayores en las muestras con enfriamiento más lento (10.6 % en peso respecto de 8.44 ± 0.75% en peso).

1.2.2. Variación de contenidos químicos en el “settler” del HFF

Los análisis químicos de las muestras obtenidas en los sondajes del baño de escoria en el “settler” (cerca de la torre de reacción) se presentan en **Tabla A.22** Análisis químicos de las muestras de escoria, sondajes en “settler” del HFF (Chagres, 2009)*. **Tabla A.22** los anexos (pg.297)). La distribución de contenidos de Cu, S, Fe₃O₄ y razón Fe/SiO₂ con respecto a la altura del baño de escoria en el “settler” se presenta en la **Figura 7.2**.

Los contenidos de cobre y azufre de muestras del 1er y 2º sondeos aumentan con la profundidad y cerca de la superficie del baño, en el 3er sondeo no se apreció diferencia con la altura. Se encontró poca variación de los contenidos de Magnetita total, azufre y razón Fe/SiO₂ con la profundidad (**Figura 7.2.**) c, d)). Las razones de Fe/SiO₂ de muestras de 1er y 2º sondeos estuvieron en torno a 1.3 y 1.6 para el 3er sondeo. Los mayores valores de Magnetita total en muestras del 2º sondeo se interpretan como resultado de una condición más oxidante en el “settler”. Nótese que en esta campaña los contenidos de Cu en la escoria son más altos, posiblemente debido al incremento de la fracción disuelta.

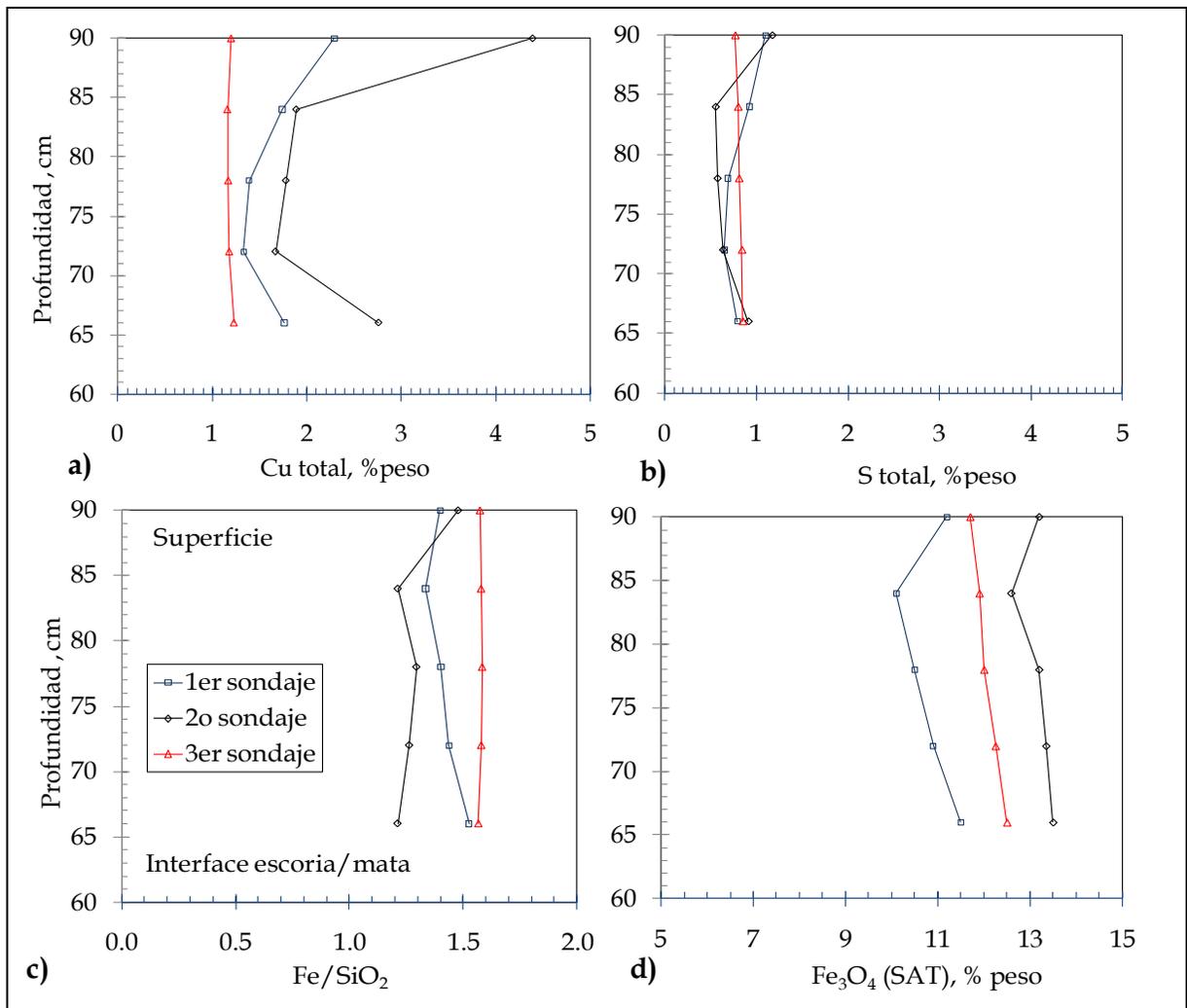


Figura 7.2 Distribución de contenidos de a) Cobre total, b) Azufre total, c) razón Fe/SiO₂ y d) Fe₃O₄ en el baño del “settler” del HFF (Chagres, 2009).

1.2.3. Variación de contenidos químicos en el baño del HLT

Los análisis químicos de las muestras tomadas a diferentes alturas del baño de escoria en el HLT durante la etapa de sedimentación para el ciclo de limpieza de escorias HFF se presentan en la **Tabla A.23** y ciclo completo de limpieza en **Tabla A.24** de los Anexos (pg. 298,299)

a) Sedimentación de escoria HFF en HLT

La distribución de contenidos de cobre con la profundidad del baño en la etapa de sedimentación de escoria HFF (en carrera 830) se presenta en la siguiente figura:

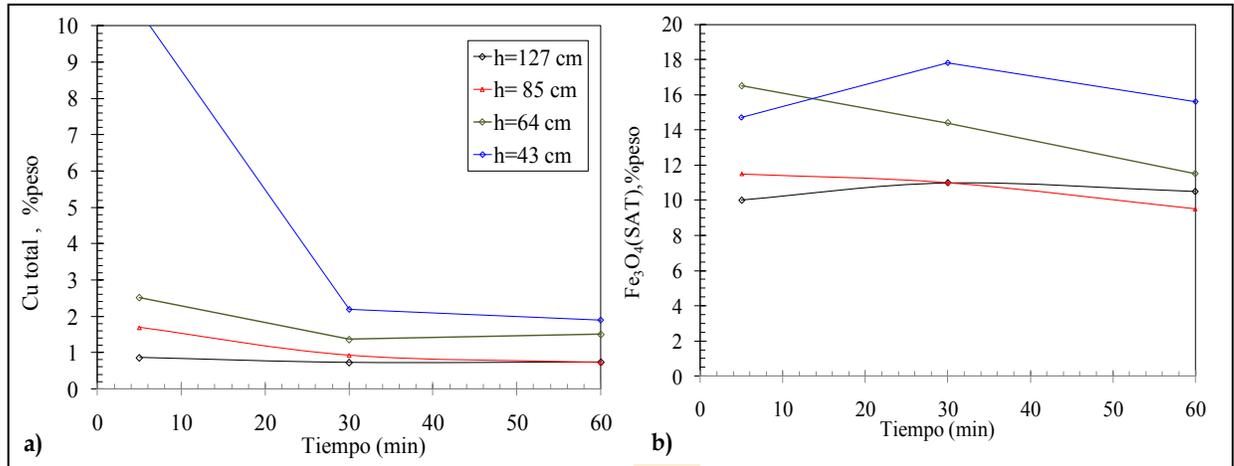


Figura 7.3 Distribución de contenidos químicos en el baño del HLT#2, 1er sondaje. a) Cobre total, b) Magnetita. Ciclo de limpieza de escoria con sedimentación (Chagres, 2009).

Según se aprecia en la **Figura 7.3**, a) con tiempos de sedimentación de 40 min se puede obtener escorias con % Cu menor de 0.8 % en peso para niveles superiores a 80cm, tiempos mayores de sedimentación no derivan en una mayor recuperación de cobre. Los contenidos de Cu altos en los niveles inferiores se explican por la mayor cantidad de mata atrapada, acumulada en ciclos de limpieza previos.

La **Figura 7.2**. b) muestra una disminución adicional de magnetita durante la sedimentación. Esta puede darse por efecto reductor del FeS contenido en las gotas de mata atrapada ó disuelto en la escoria, mediante el contacto con la magnetita sólida (reacción [13]) o con la escoria líquida (con el Fe₂O₃ disuelto) con disminución de la proporción de “magnetita disuelta”..

Al final del ciclo de sedimentación, los contenidos de magnetita en la escoria de los niveles inferiores (h<80 cm) son muy altos en comparación con los de niveles superiores, esto se debe a que en esta parte del baño la escoria supera el límite de saturación de espinel y se produce la rápida formación de sólidos. Como se verá en **Figura 7.28**, pg.244, la escoria líquida del HLT

puede disolver teóricamente hasta un 8.5 % de magnetita (como Fe_2O_3 y FeO), esto implica que los niveles más altos están asociados a una mayor proporción de sólidos en suspensión y a su vez a una menor temperatura de baño como ocurre en la zona de interface mata-escoria (ver **Figura 7.13**pg. 222).

Con base en el los contenidos de Cu y S en profundidad, se explica que la escoria descargada en la 2ª olla (de niveles inferiores) presente mayores contenidos de cobre producto de un mayor arrastre o atrapamiento de mata. En este sentido el control de los niveles de mata en los ciclos de limpieza resulta muy importante para definir correctamente la frecuencia de los escoriados y sangrados de mata que da lugar a una mayor recuperación de cobre. En este sentido se trabajó con los operadores en la elaboración de un protocolo de muestreo y una tabla de cálculo del volumen de mata en el horno a partir de la introducción de una barra por una de las toberas al término del sangrado de escoria.

b) Limpieza de escorias CPS y HFF en HLT

La distribución de contenidos de cobre y Magnetita con la profundidad para muestras obtenidas al inicio de la reducción y durante la sedimentación de escorias del HFF y CPS en el 2º sondaje,

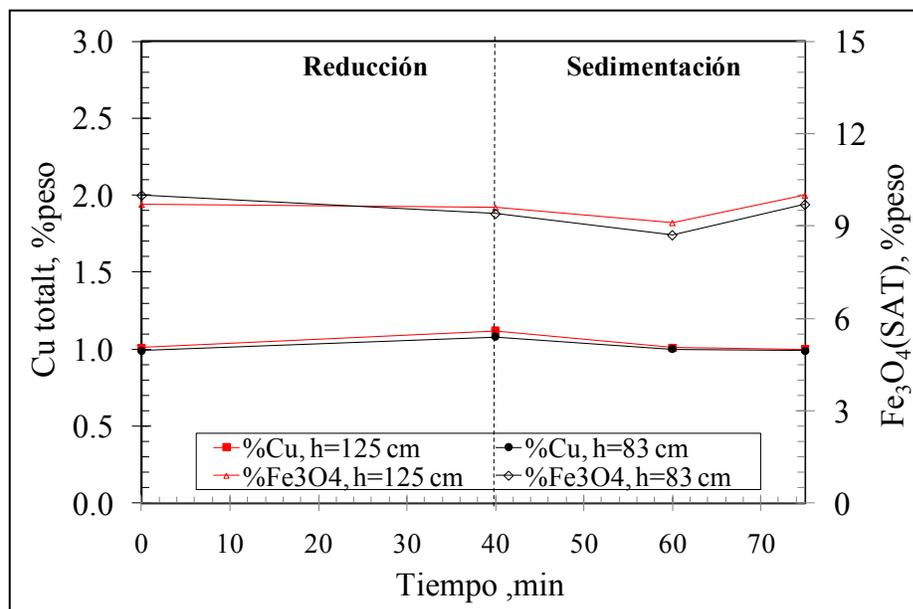


Figura 7.4 Distribución de contenidos químicos en el baño del HLT#2 en alturas superiores, 2º sondaje. Ciclo completo de limpieza de escorias CPS y HFF (Chagres, 2009).

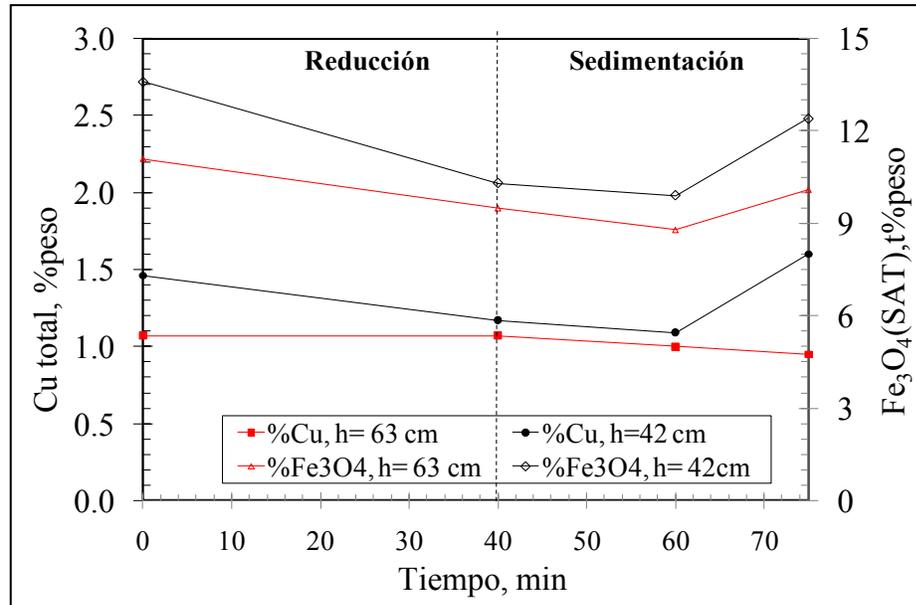


Figura 7.5 Distribución de contenidos químicos en el baño del HLT#2 en alturas inferiores, 2º sondaje. Ciclo completo de limpieza de escorias CPS y HFF (Chagres, 2009).

Al final de la reducción y pasados 5 min de sedimentación, los contenidos de cobre en las alturas superiores del baño ($h > 63$ cm) son altos respecto de la condición inicial debido a la mezcla generada por la inyección del reductor a través de la tobera, los contenidos de Magnetita total disminuyen. En las alturas inferiores, los contenidos de Cu y Magnetita total disminuyen. Durante la sedimentación los contenidos de cobre total en el baño disminuyen durante los primeros 20 min debido a la sedimentación de la mata, los contenidos de Magnetita disminuyen al parecer por la reducción con el FeS (ver reacción [19]).

Al final de la etapa de sedimentación los niveles de cobre en el baño ($h > 63$ cm) se mantienen en torno a 1 wt%, mientras que Magnetita total aumenta debido a la formación de sólidos en la interface mata escoria..

1.3. Mineralogía de fases

La mineralogía y características de las fases y relaciones identificadas en las muestras de escoria de los hornos CT, CPS, HLT se presentan en la Tabla 7. 2.

Tabla 7. 2 Mineralogía de grupos de fases en escorias solidificadas de hornos HFF, CPS, HLT

Grupo	Fases	Mineralogía y comp.qca.	Morfología y asociaciones	Longitud característica (μm)*		
				HFF	CPS	HLT
Cr-espinel (solidos)	Cr-Espinel(ss)	Cr-Espinel con Fe, Al, Mg (No cuant.)	Cristales zonados con bordes redondeados y con cristales de Magnetita	n.i	n.i	200-400
“Magnetita I” (solidos)	Magnetita I,(ss)	Fe-espinel, Fe ₃ O ₄ con Al, Ti, Mg, Ca (en esc. CPS)	Cristales regulares con bordes angulosos o redondeados, aislados o formando agregados	20 -100	30 -150	15-250
Líquido solidificado	Magnetita II, (ss)	Fe-espinel, Fe ₃ O ₄ con Al, Mg, Zn	Dendritas con diferente grado de dlo, granos dispersos.	3-100; <40	15-45; <30	5-120; <20
	Fayalita (ss)	Silicato de Fe , Fe ₂ SiO ₄ (Mg, Zn, Cu, Al)	Cristales tabulares orientados intercrecidos con matriz	8-25	15-100	15
	Matriz vítrea	Silicatos de Fe, con Al, K, Na, Zn, Cu, S, Ti	“Background” con textura heterogénea, corresponde al líquido residual	3-13	5-25	4-20
	Mata precipitada(ss)	Sulfuros de Cu, Fe	Nubes de puntos dispersos en el líquido solidificado o matriz intersticial	<10	n.i	<6
	Cobre (ss)	Cobre metálico con trazas de As, Pb (no cuant.)	Pequeñas inclusiones dispersas en líquido solidif. ó matriz intersticial	n.d	<10	n.d

* Longitud característica: Ancho de cristales tabulares, ancho de brazos en dendritas y ancho de granos, máxima diagonal en cristales poligonales

Tabla 7. 3 Mineralogía de grupos de fases formando mata y/ó cobre atrapados en muestras de escorias HFF, HLT

Escoria	Fases	Mineralogía y comp.qca.	Morfología y asociaciones	Diametro de Feret (µm)
HFF	Mata HFF	Sulfuros de cobre variando desde tipo Bornita (Cu_5FeS_4 , $(Cu,Fe)_9S_4$) hasta Digenita $((Cu, Fe)_{1.8}S)$, proporciones no estequiométricas	Partículas diferente grado de esfericidad: i) Con bordes irregulares, venillas con Cu metálico. ii) Con tendencia esférica con textura de exsolución (tipo B). iii) Con tendencia esférica y con cobre metálico	10-1100
CPS	Metal blanco CPS y Semi-blister CPS	Mezclas sulfuro de cobre tipo Calcocita $[(Cu, Fe)_{2-2.1}S]$ y asociación con Cobre blister	i) Partículas con tendencia esférica y textura de exsolución, ii) Agregados de mata con cobre blister. Dispersos o atrapados en cristales de Magnetita	20-600 10-40 (asoc. a Magnetita)
	Cobre blister CPS	Cobre metálico con trazas de Fe, Pb, As, S	i) Sectores esféricos con periferia de sulfuro; ii) Partículas esféricas dispersas (2ª boga) ó asociadas a cristales de Magnetita	10-165 10-15(asoc. a Magnetita)
HLT	Metal blanco HLT	Sulfuros de Cu tipos Bornita $(Cu,Fe)_9S_4$ y Calcocita $[(Cu,Fe)_2S]$, proporciones no estequiométricas	Partículas tendencia esférica con textura heterogénea y finas inclusiones metálicas. Dispersos o	8-265; 6-30 (asoc a Magnetita)

En la siguiente tabla se presenta la composición de las fases Fe-espinel denominadas en este estudio como “Magnetita I” y “Magnetita II” cuantificadas mediante EPMA en algunas muestras obtenidas con enfriamiento moderado a brusco (tipo B).

Tabla 7. 4 Microanálisis fases Fe-espinel en escorias HFF, CPS, HLT

Fe-espinel*, % en peso	Magnetita I	Magnetita I	Magnetita II	Magnetita II
Horno	CPS	HLT (h=43cm)	HFF	HLT
SiO ₂	0.07	0.36	0.83	1.18
TiO ₂	0.77	2.01	2.00	2.69
Al ₂ O ₃	0.52	7.05	7.43	9.40
Cr ₂ O ₃	0.07	0.55	0.20	0.03
V ₂ O ₃	0.04	0.11	0.11	0.10
Fe ₂ O ₃ *	65.76	55.49	54.11	49.17
FeO	32.37	33.23	33.62	35.08
MnO	0.00	0.04	0.05	0.02
MgO	0.08	0.65	0.64	0.48
CaO	0.34	0.01	0.10	0.13
ZnO	0.00	0.31	0.41	0.36
Cu ₂ O	0.04	<0.03	<0.05	
Total	92.77	99.80	100.59	98.65

* Promedio de 3 medidas puntuales con sistema WDS.

Puede notarse que la “Magnetita I” en la escoria del HLT tiene un importante porcentaje de Al₂O₃, el cual es reconocido como estabilizador del espinel (debido a que el Fe₃O₄ y FeAl₂O₄ son miscibles). Esta fase en la escoria CPS tiene bajas cantidades de óxidos menores debido a la alta pureza (~94%SiO₂) del fundente que se agrega en el soplado a Fe.

La presencia de SiO₂ en las medidas de “Magnetita II” de la escoria HLT puede ser un efecto de la interacción del haz de electrones con la matriz de silicatos dado que el espesor máximo de las dendritas analizadas esta en torno a 3-5µm (diámetro del haz 5 µm).

La **Figura 7.6** a) y b) muestran la microestructura solidificación de muestras de escoria tipo B y tipo C obtenidas en la descarga del HFF. Se aprecia una clara diferencia en las características y tamaños de las dendritas de “Magnetita II” debido al tipo de enfriamiento. En la **Figura 7.6**, a) se aprecian dendritas cortas con cuerpos bien formados (espesor hasta 10µm)

y brazos, mientras que en b) se aprecian un arreglo de finas dendritas y largas agujas que indican un menor crecimiento de estas estructuras en la solidificación.

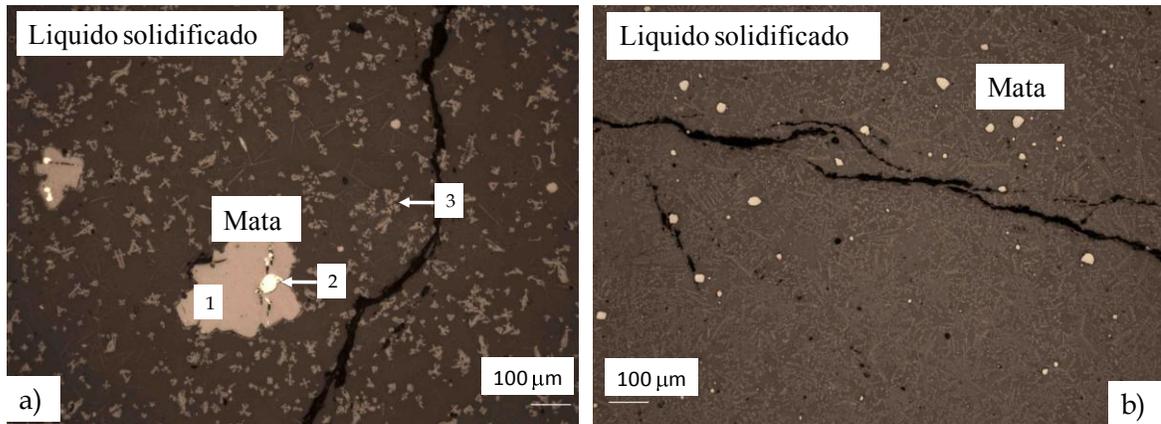


Figura 7.6 Micrografías LOM de superficies pulidas de escoria HFF, diferente enfriamiento. a) Escoria de tipo B (enfriamiento moderado a brusco) b) Escoria de tipo C (enfriamiento brusco). 1) Bornita, 2) Cobre metálico, 3) Magnetita II.

En la en **Figura 7.7** se precian huellas de burbujas de gas dispersas en el líquido solidificado y adheridas a una gota de mata atrapada en una muestra obtenida en sondaje del settler. Estas características son una evidencia del atrapamiento de cobre debido a la flotación de gotas de mata durante la fusión (IP and TOGURI, 1992) la cual es favorecida en un amplio rango de composiciones de matas y razones de Fe/SiO₂ de 1.2-2 (ver **Figura 1.13** pg.61).

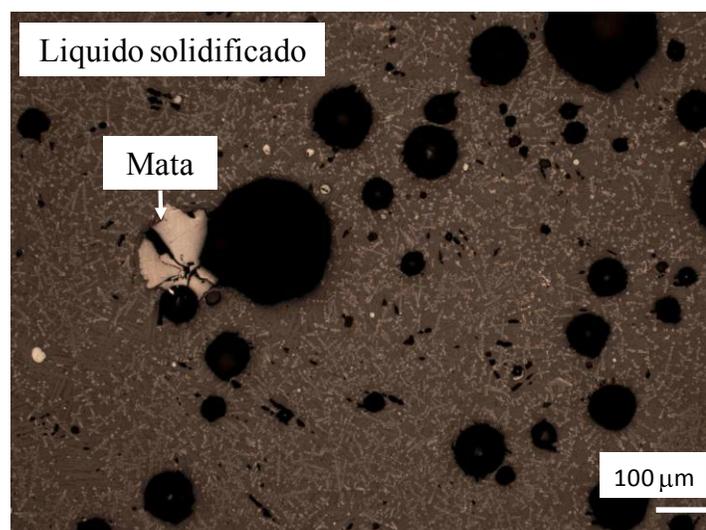


Figura 7.7 Micrografia LOM de escoria proveniente del “settler” (78-84 cm), 1er sondaje

A continuación se presentan micrografías de superficies pulidas de muestras en el “settler” a la profundidad de h=66-72cm. En la **Figura 7.8-a)** se aprecia una gota con bordes irregulares de composición Bornita con una ley de Cu de 60%, también se identificaron pequeñas dendritas de Magnetita y Fayalita incipiente. La gota con tendencia esférica en la **Figura 7.8b)** tiene una ley de 76%Cu que además está asociada a cobre metálico.

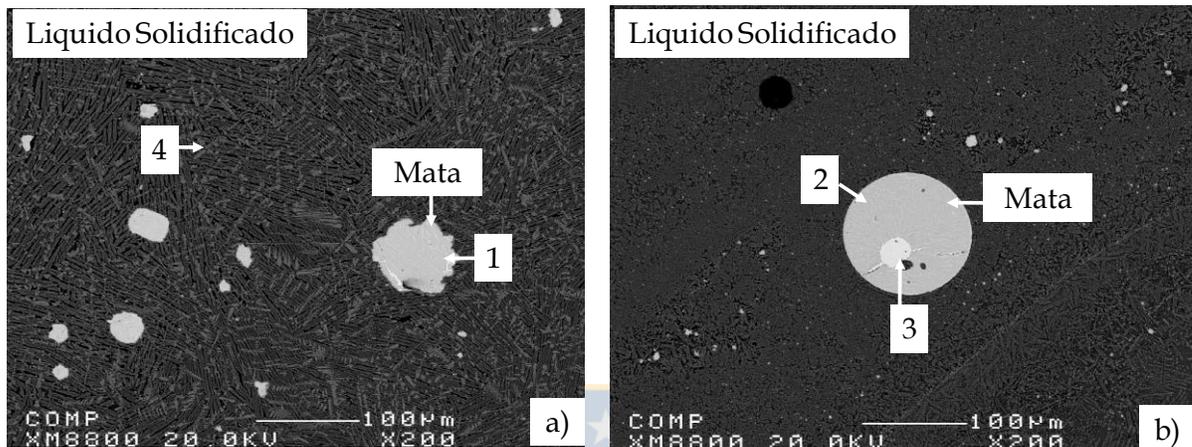


Figura 7.8 Imágenes BSE de superficies pulidas de escoria HFF (h=66- 72cm), 3er sondaje (enfriamiento moderado a brusco). a) Partícula de mata de composición tipo Bornita ((Cu, Fe)₉S₅), b) Partícula de mata de composición tipo Digenita ((Cu,Fe)₈S) con cobre metálico.

La falta de homogeneidad en la composición y mineralogía de las gotas de mata atrapada analizadas indican que en esta parte del baño del HFF de Chagres (cerca de torre de reacción) aun no se han completado las reacciones de formación de la mata. Estas observaciones están de acuerdo con los comentarios de Fugerland y Halkanen en su estudio de mecanismos de formación de escoria y mata en el “settler” a temperaturas de 1300-1350°C(FUGERLUND and HALKANEN, 2000)

1.3.1. Escorias en olla CPS

Las siguientes figuras ilustran el micro-estructura de solidificación y fases formando las partículas de mata atrapada en la escoria producto del 1er y 2º sopladados a Fe en la conversión de eje en los CPS.

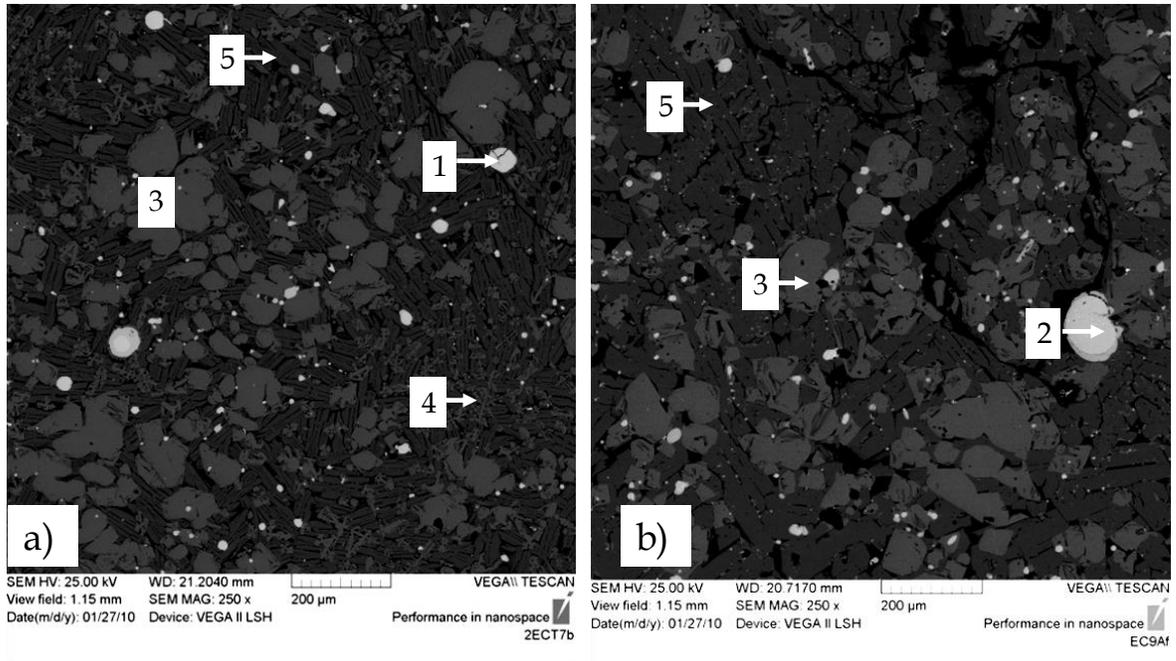


Figura 7.9 Imágenes BSE superficies pulidas de escoria CPS alimentada al HLT#2, a) Escoria de primera boga soplado a Fe, b) Escoria de 2ª boga soplado a Fe. 1) Sulfuro de cobre tipo Calcocita, 2) Cobre blíster, 3) “Magnetita I”, 4) Magnetita II, 5) Fayalita.

Las muestras solidificadas de escoria CPS de 1er y 2º soplado presentaron características similares, con partículas de metal blanco (Calcocita), semiblister y grandes cristales de composición Fe-espinel (Magnetita tipo I) rodeadas por un líquido solidificado constituido de Fayalita, cristales dendríticos de Fe-espinel (Magnetita II) y pequeñas inclusiones de cobre metálico. A partir de la cuantificación mediante AI se encontró que la escoria del 2º soplado contiene mayor número de partículas de semiblister, debido los bajos contenidos de Fe, S producto de la conversión de la mata.

1.3.2. Escoria HLT

a) Escoria finales

Las siguientes figuras ilustran la microestructura de solidificación de escorias descargadas por el HLT y obtenidas con enfriamientos moderados bruscos (tipo B) y bruscos (tipo C). Según se aprecia en la **Figura 7.10-a)** y b) la principal diferencia radica en la proporción y tamaños

de dendritas de Magnetita II, la textura homogénea lograda mediante la técnica granallada se asemeja a la de un vidrio de composición similar a la escoria líquida.

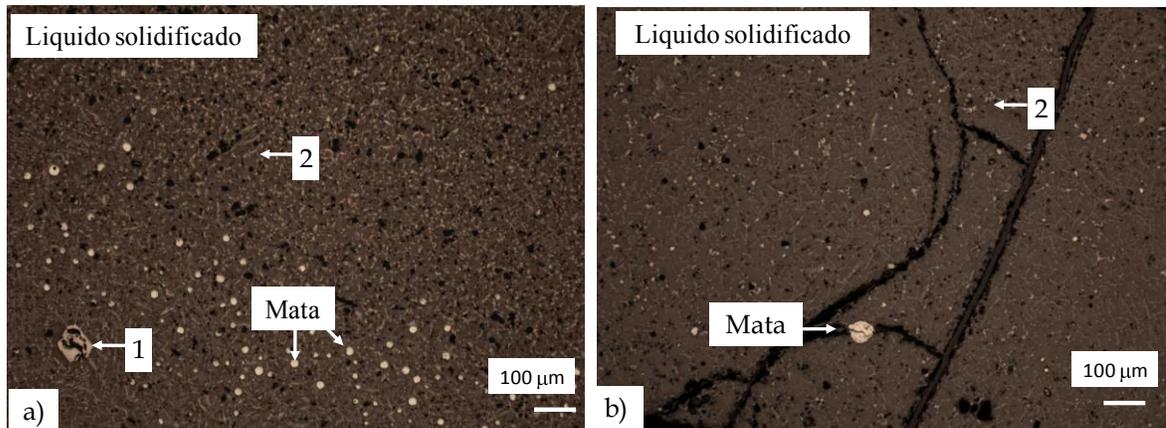


Figura 7.10 Micrográficas LOM de escoria final HLT, diferente enfriamiento. a) Muestra de tipo B (enfriamiento moderado a brusco) b) Muestra de tipo C (enfriamiento brusco). 1) “Magnetita I”, 2) Magnetita II.

En la **Figura 7.11** se aprecian dos imágenes BSE correspondientes a la superficie pulida de una escoria granallada, se aprecian finas inclusiones de sulfuros, pequeños núcleos de Magnetita tipo I (**Figura 7.11-a**) y una gota de metal blanco de 30μm compuesta por sulfuro de cobre tipo Calcocita.

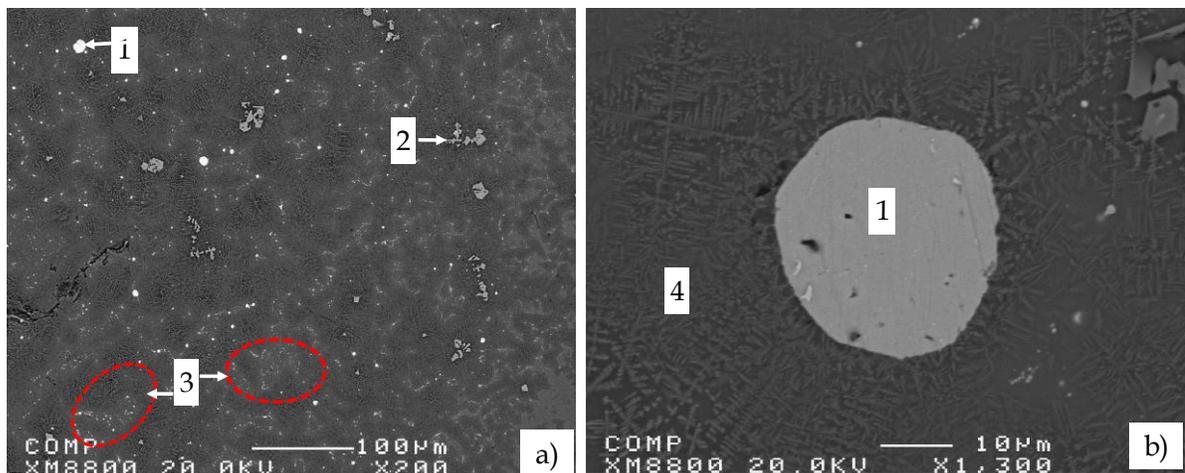


Figura 7.11 Imágenes BSE de superficies pulidas de escoria final 2ª olla, muestra tipo C (SCS-7). a) Aspecto general con mata y Fe-espinel precipitados, b) Partícula de mata atrapada.

1) Sulfuro de Cu tipo Calcocita, 2) “Magnetita I”, 3) Sulfuros de Cu precipitados, 4) Magnetita II.

b) Escoria al interior del HLT

Las siguientes figuras presentan imágenes BSE de superficies pulidas de escorias obtenidas en el baño del HLT para dos ciclos de limpieza: En **Figura 7.12**, a y b) **Figura 7.13** a), b) se presentan imágenes BSE de superficies pulidas de muestras del 1er sondaje para un tiempo intermedio y al final de la sedimentación. La **Figura 7.14** a) y b) presenta las imágenes BSE de muestras obtenidas en el 2º sondaje, al final de un ciclo completo de limpieza en que se alimentó escoria CPS y HFF.

Las imágenes BSE en **Figura 7.12** b y a) corresponden a una profundidad de baño de 104 cm. La presencia de pequeños cristales de Magnetita tipo I y dendritas de Magnetita tipo II bien desarrolladas en una importante concentración, da cuenta de la solubilidad de la Magnetita en esta escoria favorecida por una condición menos reductora en el ciclo..

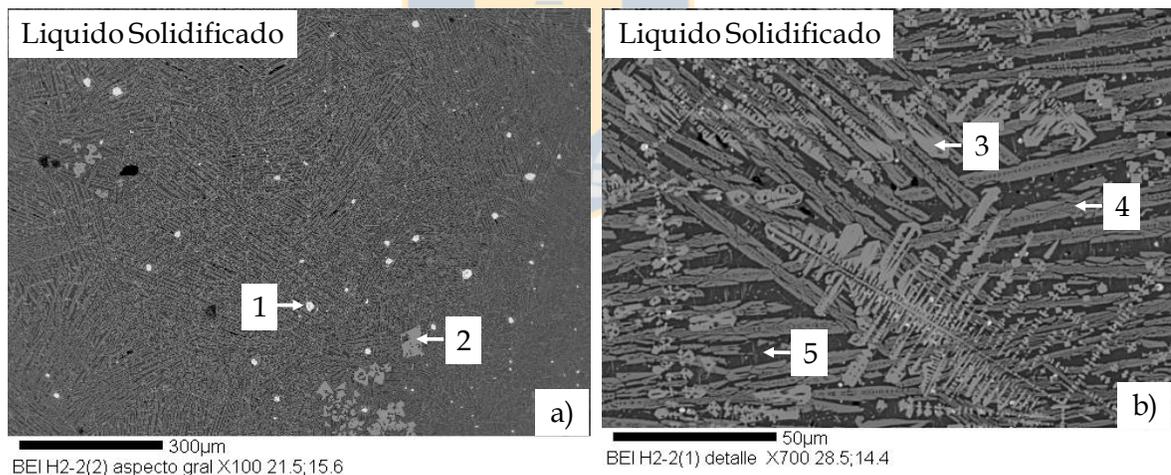


Figura 7.12 Imágenes BSE de superficies pulidas de escoria HLT en un tiempo intermedio de la sedimentación (h=104cm), 1er sondaje. a) Aspecto general de la escoria b) Aspecto general de la escoria, b) detalle mostrando dendritas de Magnetita tipo II. 1) Mata precipitada, 2) “Magnetita I”, 3) Magnetita II, 3) Fayalita, 4) Matriz vítrea intersticial.

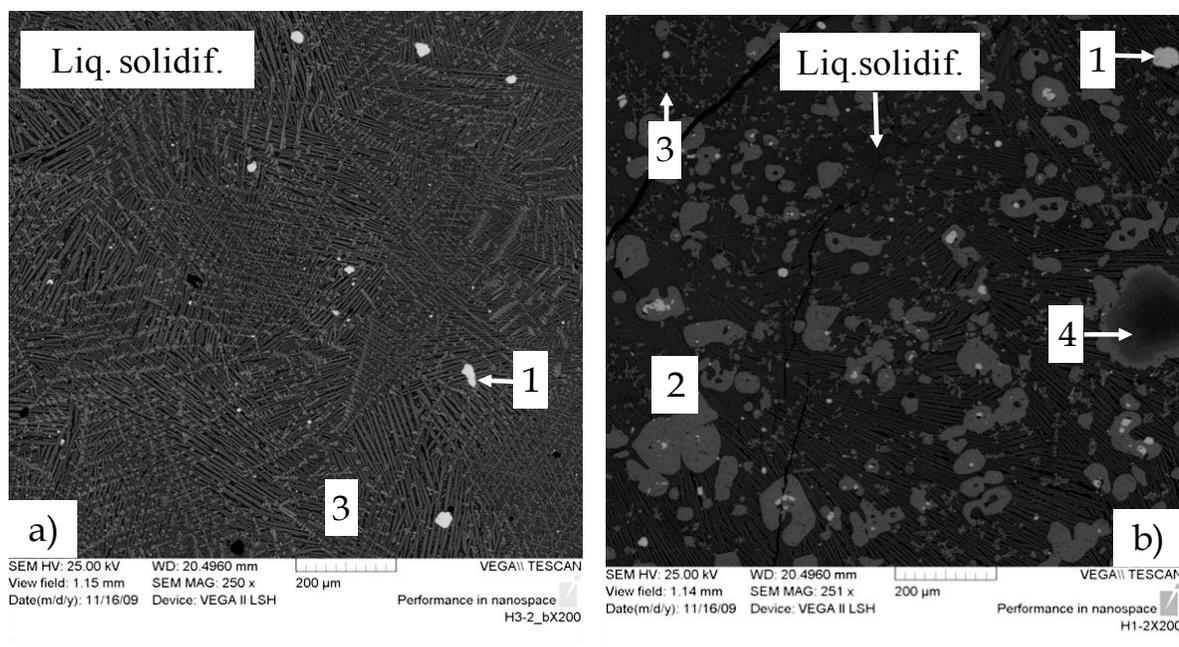


Figura 7.13 Imágenes BSE de superficies pulidas de escoria HLT al término de la sedimentación, 1er sondaje. a) Aspecto general de la escoria cerca de la superficie del baño (h=104 cm), b) Aspecto general de la escoria cerca de la interface escoria–mata (h=43cm). 1) Mata atrapada 2) “Magnetita I”, 3) Magnetita II, 4) Cr- espinel.

Al final del ciclo de sedimentación se aprecia una escoria tipo espinel con pequeñas gotas de mata atrapada en el baño a una profundidad de 104 cm, a mayores profundidades y en cercanía de la mata (h= 43cm) se identificaron grandes cristales de composición Fe-espinel y Cr-espinel (**Figura 7.13 b**). La presencia de sólidos se explica por la menor temperatura en esta parte del baño, respecto de la superficie (el gradiente de temperaturas es en torno a 50°C).

Los niveles de Magnetita total al final del ciclo completo de sedimentación (2° sondaje) se encontraron más bajos respecto de los correspondientes niveles para el ciclo de solo sedimentación. Sin embargo la presencia de sólidos en el baño (h=85cm) indica que la reducción no fue eficiente para mantener un baja razón de iones Fe^{3+}/Fe^{2+} además el sobrecalentamiento del baño $\Delta T_{liq.}$ de apenas 15°C comparado con el gradiente de 44°C que se tiene con la profundidad.

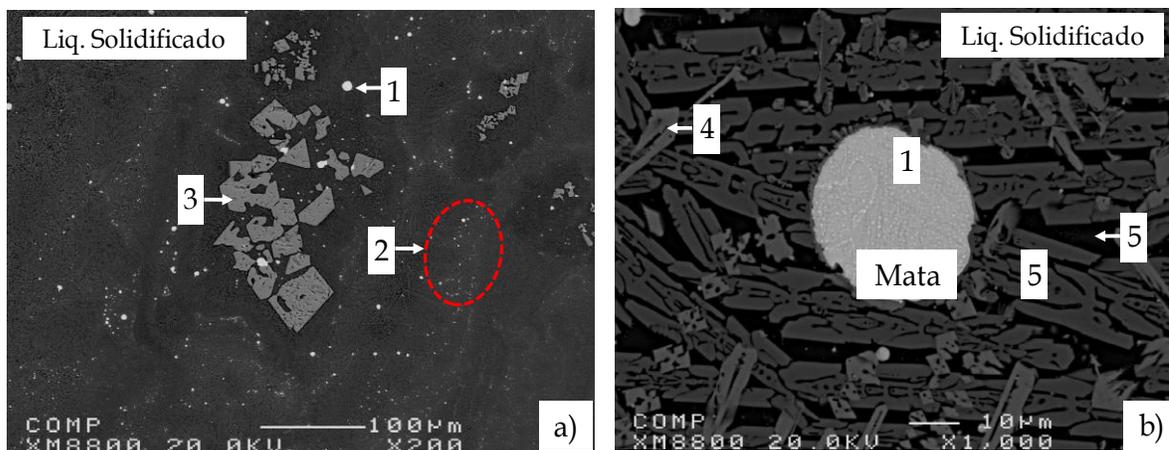


Figura 7.14 Imagen BSE de de superficies pulidas de escoria HLT al término de la sedimentación, 2º sondaje (h=85 cm). a) Aspecto general del líquido solidificado, b) gota de mata atrapada. 1) Sulfuros de Cu tipo Calcocita, 2) Sulfuros precipitados, 3) Magnetita I, 4) Magnetita II, 5) Fayalita, 6) Matriz intersticial.

También se aprecia en la **Figura 7.14 a)** y **b)** que las gotas de mata que se producen son de alta ley (tipo Calcocita) y en un rango amplio de tamaños. La presencia de inclusiones en sulfuros formando nubes de pequeños puntos dispersos en el líquido solidificación, constituye un evidencia de la precipitación de cobre a través del mecanismo (ver reacción [38]pg. 73)

1.4. Distribución de fases en escorias solidificadas

1.4.1. Proporción de grupos de fases en escorias HFF, CPS y HLT

Las proporciones relativas de grupos de fases obtenidas mediante análisis semiautomático de imágenes LOM de 5mpx con resolución mínima de 0.5µm/px se presentan en la **Tabla A.28** de los anexos Un resumen para las muestras de escoria de descarga de los hornos se presenta en la tabla 7.11.

Tabla 7. 5 Proporciones de grupos de fases en escorias descargadas por hornos HFF, CPS, HLT

Escoria	Prop. rel. peso,	HFF	CPS (1a y 2a boga)	HLT
Tipo de muestra	%	B, C	B-1	B, C
Cu blister	Rango	0 - 0.2	0.5 - 1	0.0
	Prom. $\pm LC_{0.95}$	0.04 ± 0.05	0.7 ± 0.3	0.0
	CV	1.7	0.3	0.0
Mata/metal blanco	Rango	0.3 - 1.7	0.8 - 2.6	0.05 - 0.1
	Prom. $\pm LC_{0.95}$	0.7 ± 0.5	1.9 ± 0.1	0.08 ± 0.03
	CV	0.3	0.5	0.34
Magnetita I	Rango	0 - 0.21	4.9 - 16	0.3 - 0.5
	Prom. $\pm LC_{0.95}$	0.04 ± 0.08	11.6 ± 6.7	0.4 ± 0.1
	CV	2.2	0.5	0.20
Líquido solidificado	Rango	98.2 - 99.7	80.5 - 93.6	99.4 - 99.6
	Prom. $\pm LC_{0.95}$	99.2 ± 0.5	85.8 ± 7.8	99.5 ± 0.1
	CV	0.01	0.1	0.0
Magnetita II*	Rango	4.4 - 14.3	n.d	2.7- 6.3
	Prom. $\pm LC_{0.95}$	8.6 ± 3.7	n.d	3.1 ± 2
	CV	0.5		1.6

* Pertenece al líquido solidificado

1.4.2. Distribución de grupos de fases al interior del “settler”

La **Tabla A.26** de los anexos (pg. 301) presenta la proporción de fases minerales para diferentes alturas correspondientes a las muestras obtenidas en dos de los sondeos realizados en el “settler”.

Teniendo en cuenta el similar enfriamiento de las muestras de los sondeos en el baño del HFF, y la ausencia de cristales de “Magnetita I” (dentro del error de las medidas de AI), se deduce que la fase predominante en las escorias solidificadas de HFF es la “Magnetita II”, la cual se forma durante la solidificación de la escoria. La cuantificación de estas fases mediante AI tiene asociada una alta incertidumbre debido a limitaciones en la detección las dendritas finas (ej: tamaños menores que $10\mu\text{m}$) y la superposición de niveles de grises, por ello se prefiere utilizar las medidas de magnetita total obtenidas mediante Satmagan® para evaluar el grado de oxidación del baño.

La **Figura 7.15** compara contenidos de mata atrapada y líquido solidificado obtenido en los sondeos realizados en el “settler” del HFF, también se indica el contenido de “Magnetita II”.

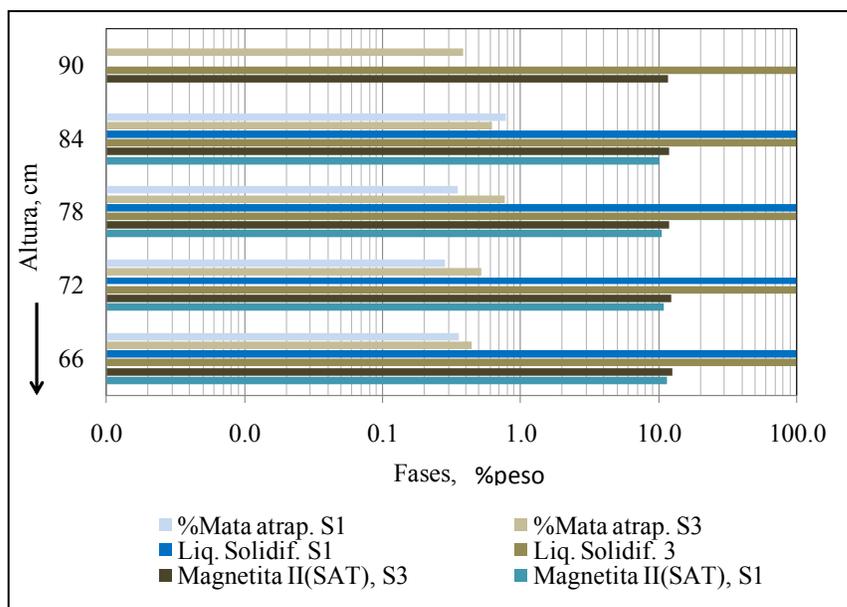


Figura 7.15 Distribución de fases en muestras de escorias obtenidas en primer y segundo sondeos ((S1), (S3)) realizados en el “settler” (2009).

De acuerdo con la **Figura 7.15** los contenidos de mata atrapada varían con la altura, de 0.35 a 0.78% siendo mayores para muestras del 2° sondeo. No se aprecia una tendencia clara de aumento de la mata atrapada respecto de la profundidad debido a la sedimentación o fenómenos de coalescencia, incluso se tiene mayores contenidos en alturas más superficiales. Esto se debe a que durante el muestreo no se suspendió la fusión de concentrados y a la falta de homogeneidad de la composición de las gotas de mata.

Puede verse también que los contenidos de “Magnetita II” se mantienen aproximadamente constantes con la altura del baño, con valores promedio de 10.8 ± 0.5 % para el 1er sondeo ($\text{Fe}/\text{SiO}_2 \sim 1.3$ y 61%Cu) en mata y 12.1 ± 0.3 para el 3er sondeo ($\text{Fe}/\text{SiO}_2 \sim 1.6$ y 66%Cu), estos niveles resultan más altos que los niveles de “Magnetita soluble” calculados para el equilibrio termodinámico con mata de composición similar a la del horno, por lo cual se deduce que la escoria se encuentra “sobre oxidada” respecto de la mata, como se discute en la sección 2 de este capítulo (pg.228).

1.4.3. Distribución de grupos de fases al interior del HLT

La proporción de fases minerales en escorias provenientes del baño del HLT se presentan en la **Tabla A.27** de los anexos (pg.302). La **Figura 7.16** compara los resultados obtenidos en muestras de baño al término de la sedimentación de dos ciclos de limpieza, en uno de los cuales se alimentó escoria HFF y en el otro se alimentó escoria CPS con alto contenido de Magnetita (PCS-1 y PCS 2 en pg. 282).

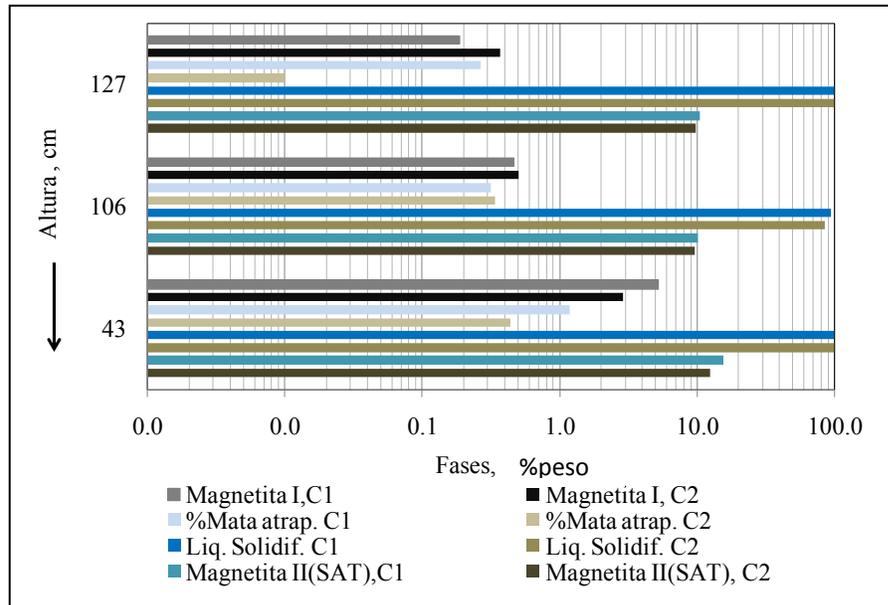


Figura 7.16 Distribución de fases en muestras al final de la sedimentación de dos de limpieza, uno sin reducción y 60 min de sedimentación (C1) y otro con reducción y 45 min de sedimentación (C2)) (2009).

Los contenidos de mata atrapada aumentan con la profundidad según puede verse en la **Figura 7.16**. Este comportamiento es más claro en las muestras del primer sondeo debido a que el horno tenía acumulado mata de ciclos de limpieza anteriores.

La presencia de sólidos en la escoria de niveles inferiores (h=43cm) se evidenció en las muestras obtenidas en el primer sondeo (5.3 % en peso de Magnetita tipo I y 0.7 Cr espinel). En el ciclo de limpieza con reducción también se forman sólidos en esta parte del baño durante la sedimentación pero en menor proporción (1.3 % en peso). La formación de sólidos en el HLT es un fenómeno conocido como “embancamiento” por los operadores y generalmente

ocurre tras ciclos sucesivos ciclos sin reducción. Para controlarlo adicional varillas de hierro con el fin de reducir la Magnetita del fondo mediante la reacción , en pg. 205.

En la **Figura 7.16** se indica los contenidos de “Magnetita II” medidos con balanza Satmagan®. Los niveles más bajos obtenidos en las muestras del 2º sondeo están relacionados a la condición más reductora del ciclo y menor temperatura del baño (respecto del 1er sondeo).

1.5. Composición química y proporción de pérdidas de cobre en escorias

Los resultados de microanálisis de las gotas de mata atrapada y líquido solidificado realizados en muestras provenientes de las descargas de los hornos HFF, HLT y del baño en el “settler” del HFF y baño del HLT se presentan en la **Tabla A.29** a la **Tabla A.32** como parte de los anexos (págs. 304 - 307):

Con base en la proporción de sólidos “Magnetita I” presentadas en la sección 1.4.1, contenidos de Cu totales (análisis químicos) y contenidos de cobre promedio (EPMA) en la mata atrapada y líquido solidificado de las muestras analizadas, se realizó el balance de cobre para determinar la proporción relativa de pérdidas distribuidas como químicas y físicas en escorias de hornos HFF y HLT. Los resultados se presentan a continuación.

Tabla 7. 6 Proporción de pérdidas de Cu en escorias descargadas por hornos HFF, HLT

Horno	ID	Contenidos de Cu promedio, % en peso			Distribución de fases promedio, %			Proporción relativa de pérdidas, %	
		Total muestra	liq. Solidif.	Mata atrap.	% sólidos	% Mata atrapada	% líquido solidif.	Perdida química	Pérdida física
HFF	FS-1	2.24	1.06	62.1	0.0	1.9	98.1	46.3	53.7
	FS-4	1.86	0.80	61.5	0.0	1.7	98.3	42.3	57.7
	FS-5	1.35	0.77	69.7	0.2	0.8	98.9	56.3	43.7
	FS-6	2.75	0.94	65.5	0.0	2.8	97.2	33.4	66.6
HLT	SCS-4	0.90	0.82	74.6	0.5	0.1	99.4	90.6	9.4
	SCS-6	0.82	0.70	69.1	0.5	0.2	99.4	85.4	14.6
	SCS-7	0.90	0.74	70.3	0.3	0.2	99.5	82.0	18.0

La mata atrapada constituye entre el 43.7 y 66.7 % del total de pérdidas en la escoria HFF se alimenta al HLT, el resto del cobre se encuentra disuelto en el líquido. Este resultado está de acuerdo con la estimación realizada por Genevski y Stefanova para el modo de operación del horno con mata de ley 60-63%Cu (Tabla 5.2, pg. 134).

La baja proporción de mata atrapada en la escoria final del HLT indica que en este horno se lleva a cabo una eficiente sedimentación de las gotas de mata atrapada, la proporción relativa de cobre soluble constituye entre 82.5 y 90.6% del cobre total en la escoria. La alta proporción de pérdida química encontrada en las muestras del HLT de Chagres está de acuerdo con las observaciones de Imris y colaboradores para el HLT de Caletones (IMRIS, 2000).

2. Modelación termodinámica de la escoria del HFF

2.1. Temperaturas líquidas la escoria

2.1.1. Efecto de la razón Fe/SiO₂

La escoria en el horno Flash Outokumpu de Chagres es operada bajo condiciones muy oxidantes (ver **Figura 1. 2**, pg.34) y altas temperaturas (>1300°C). El límite de saturación con fases espinel ó magnetita es controlado por la razón Fe/SiO₂, cuando los contenidos de óxidos menores, composición de la mata y pSO₂ son fijados de acuerdo a sus valores de referencia promedio (Tabla 5.1, pg. 157). Este parámetro fue evaluado bajo dos condiciones de oxidación:

- 1) **La condición de “equilibrio”**: Entre la escoria líquida y una mata de composición igual a la mata del horno de acuerdo con Cu, Fe, S promedio anuales reportados por la fundición. En esta condición se tiene el valor mínimo de cobre soluble en el líquido para las condiciones de operación del HFF de Chagres (Temperatura, composición química de la escoria y pSO₂ típicos del HFF). El contenido de Fe en la mata estequiométrica (Cu₂S-FeS) fue fijado en 15% en peso (ley 61%Cu) que corresponde con un potencial de oxidación, pO₂ ~10⁻⁸ atm (calculado con FactSage™).
- 2) **Condición de “sobreoxidación”**: Consistió en suponer un equilibrio entre la escoria líquida y una mata (Cu₂S-FeS) de alta ley. Esta condición fue utilizada para explicar los altos valores de “Magnetita soluble” (como “Magnetita II”) y cobre soluble medidos en muestras

industriales del HFF. Para los cálculos se utilizó un contenido de 3%Fe en peso (ley 76% Cu) que corresponde con un $pO_2 \sim 10^{-7.3}$ atm (Calculado con FactSageTM). Se tomó como valor de referencia el contenido de Fe mínimo analizado en las gotas más pequeñas de mata atrapada ($\sim 10 \mu\text{m}$), en muestras de escoria obtenidos de sondeos del “settler”.

La siguiente **Figura** presenta las líneas de saturación del líquido con fases Tridimita y espinel en un rango de razones Fe/SiO₂ de 0.8 a 2.0 en la escoria HFF

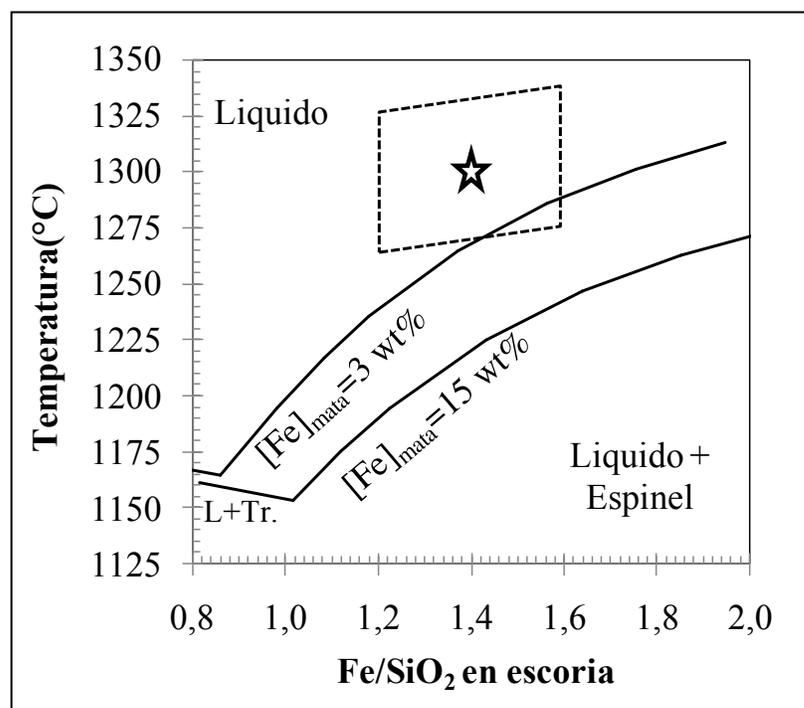


Figura 7.17 Efecto de la razón Fe/SiO₂ en la escoria líquida del HFF. ($pSO_2 = 0.43$ atm, $[Al_2O_3]_{esc} = 7.3\%$, $[MgO]_{esc} = 1\%$, $[CaO]_{esc} = 1.8\%$, $[Na_2O]_{esc} = 0.8\%$, $[K_2O]_{esc} = 0.7\%$). Se indica la ventana de operación y la condición operacional promedio del HFF en el año 2009

De acuerdo con la **Figura** 7.17, el límite de saturación del líquido con fases espinel aumenta cerca de 13°C por cada incremento de 0.1 en este parámetro en el rango de Fe/SiO₂ de 1.2 a 1.8. Como indica la estrella en la **Figura** 7.17, escoria HFF se encuentra completamente fundida para temperaturas de baño superiores a 1285°C. En la condición de “equilibrio” las temperaturas líquidas está cerca de 40°C por debajo del líquidus en “sobreoxidación”, esta diferencia disminuye cuando se alcanza la saturación en Tridimita, debido a que el líquidus menos sensible a cambios en el potencial de oxidación (KONGOLI and YAZAWA, 2001).

El sobrecalentamiento, ΔT_{Liq} de la escoria en condición de “sobreoxidación” es de apenas 46°C respecto del líquidus del espinel; éste margen llega a ser negativo cuando las temperaturas de baño son menores que 1270°C en especial cuando se opera con altas razones de Fe/SiO₂ y se favorece la formación de sólidos en zonas cercanas de interface metal-escoria conocida como “piso falso”. Cuando se tiene “equilibrio” con la mata del fondo del horno el sobrecalentamiento del baño (~80°C) es suficiente para mantener la escoria líquida del HFF en un rango de temperaturas de baño de 1300-1250°C y permite operar con razones de Fe/SiO₂ hasta de 1.8.

2.1.2. Efecto de óxidos menores

Los óxidos menores tales como Al₂O₃, CaO, Na₂O y K₂O en la escoria HFF son aportados por la carga seca que es inyectada en el quemador (filosilicatos tales como biotita, moscovita, albita, etc.), adicionalmente Cr y Mg pueden ser aportados por la disolución del refractario (base FeO.Cr₂O₃) del horno.

Se evaluó el efecto de la razón Fe/SiO₂ y nivel de óxidos menores en la escoria del HFF en condición de “sobre oxidación” y de “equilibrio” de manera de cubrir un amplio rango de condiciones de operación posibles en el horno de Chagres. Los niveles de óxidos menores se variaron en un rango de 0 a 10 % en peso para Al₂O₃ y de 0 a 5 % en peso para los otros óxidos, la presión parcial pSO₂ se fijó en 0.43 atm. En **Figura 7.18** y **Figura 7.19** se presentan gráficos de T vs Fe/SiO₂ ilustrando el impacto de cada óxido mientras los otros se mantienen fijos

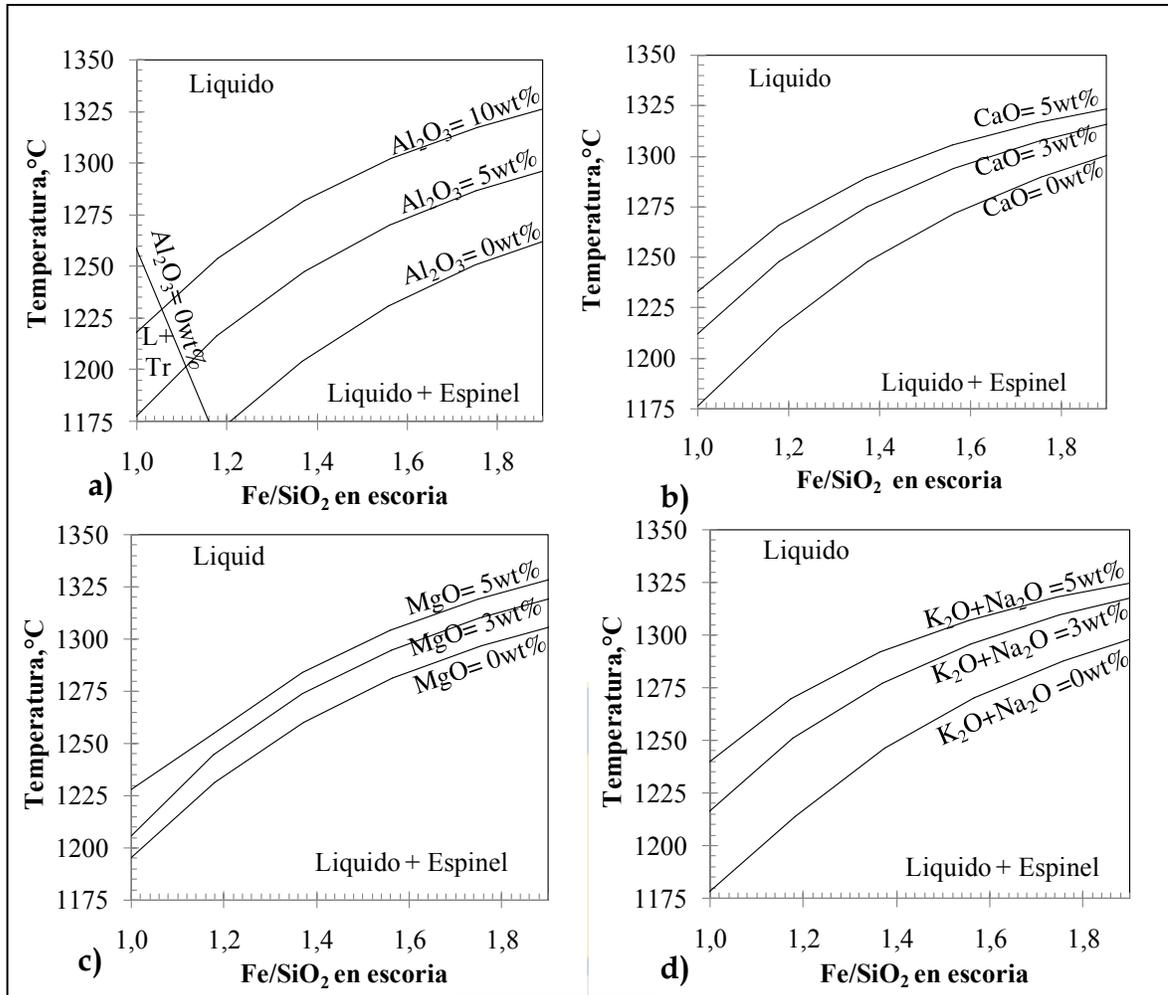


Figura 7.18 Efecto de óxidos menores en la escoria líquida del HFF en condición de “sobre oxidación”. ($[Fe]_{Mata}=3\%$, $[Cu]_{Mata}=76\%$ en peso). (a) Efecto de Al_2O_3 . ($[MgO]_{esc.}=1.0\%$, $[CaO]_{esc.}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc.}=0.8\%$, $[K_2O]_{esc.}=0.7\%$). (b) Efecto de CaO ($[Al_2O_3]_{esc.}=7.3$, $[MgO]_{esc.}=1.0\%$, $[Na_2O]_{esc.}=0.8\%$, $[K_2O]_{esc.}=0.7\%$) (c) Efecto de MgO ($[Al_2O_3]_{Esc.}=7.3$, $[CaO]_{esc.}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc.}=0.8\%$, $[K_2O]_{esc.}=0.7\%$), (d) Efecto de óxidos Na_2O+K_2O ($[Al_2O_3]_{Esc.}=7.3$, $[MgO]_{Esc.}=1\%$, $[CaO]_{Esc.}=1.8\%$). L+Tr: Líquido saturado con Tridimita.

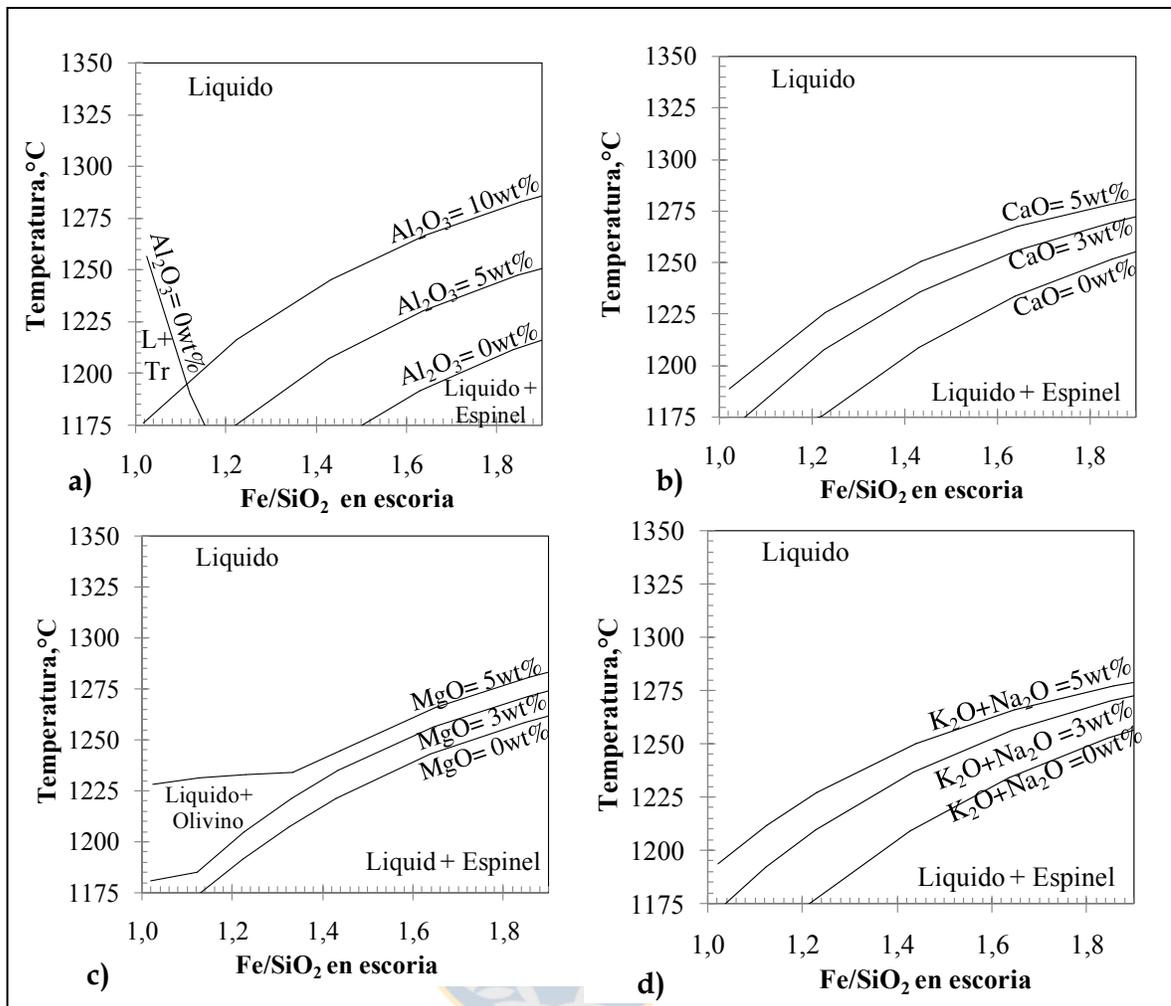


Figura 7.19 Efecto de óxidos menores en la escoria líquida del HFF en condición “equilibrio” ($p_{\text{SO}_2}=0.43$ atm, $[\text{Fe}]_{\text{Mata}}=15$ %, $[\text{Cu}]_{\text{Mata}}=61$ %). (a) Efecto de Al_2O_3 . ($[\text{MgO}]_{\text{esc.}}=1.0$ %, $[\text{CaO}]_{\text{esc.}}=1.8$ % $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc.}}=0.8$ %, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc.}}=0.7$ %). (b) Efecto de CaO ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{esc.}}=7.3$, $[\text{MgO}]_{\text{esc.}}=1.0$ %, $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc.}}=0.8$ %, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc.}}=0.7$ %). (c) Efecto de MgO ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=7.3$, $[\text{CaO}]_{\text{esc.}}=1.8$ %, $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc.}}=0.8$ %, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc.}}=0.7$ %). (d) Efecto de óxidos $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=7.3$, $[\text{MgO}]_{\text{Esc.}}=1$ %, $[\text{CaO}]_{\text{Esc.}}=1.8$ %). L+Tr: Líquido saturado con Tridimita.

Según puede verse en, **Figura 7.18**, a)-d) y **Figura 7.19**, a) –d), el líquidus del espinel aumenta con la adición de óxidos menores. Con una razón Fe/SiO_2 promedio de 1.4, la temperatura líquidus aumenta en 9°C , 7°C , 5°C por cada aumento de 1% en peso de Al_2O_3 , CaO y MgO ; el aumento del nivel de óxidos alcalinos Na_2O y K_2O (como su equivalente molar en Na_2O) causa un aumento de 7.3°C por cada 1% en peso de los óxidos.

Las temperaturas líquidas calculadas para la escoria en condición de “equilibrio” son menores que en la condición de “sobreoxidación” y varían en la misma proporción respecto del aumento del nivel de óxidos menores (**Figura 7.18**). Bajo esta condición menos oxidante, aumento de los niveles de MgO (**Figura 7.19, d**) estabiliza el líquidus del olivino, en el lado de menores razones Fe/SiO₂.

El efecto nocivo de óxidos CaO y MgO en el líquidus del espinel de la escoria HFF (en “sobreoxidación”) es coherente con los resultados experimentales del estudio realizado por Henao y colaboradores para escoria estas condiciones son aplicables al HFF (sistema FeO-Fe₂O₃-SiO₂-MgO con 3.3 % en peso Al₂O₃ y pO₂~10⁻⁸ atm) donde la temperatura líquidus para razón Fe/SiO₂=1.4, en la escoria con 2.2% MgO es de 1250°C (HENAO et al, 2010).

2.1.3. Efecto de la presión parcial de SO₂ y composición de la mata

La **Figura 7.20** presenta el impacto de la pSO₂ y la ley de mata en las temperaturas líquidas de la escoria HFF con Fe/SiO₂ de 1.4, cuando los óxidos menores están fijos. La presión parcial pSO₂ se con base en el enriquecimientos en el soplado y asumiendo una eficiencia de 70% en combustión.

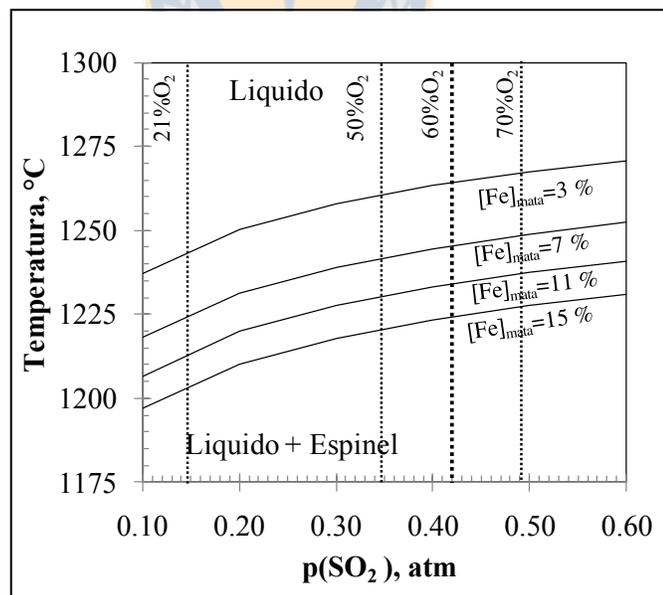


Figura 7.20 Efecto del pSO₂ y contenido de Fe en mata en la escoria líquida del HFF. ([Al₂O₃]_{esc}=7.3%, [MgO]_{esc}=1%, [CaO]_{esc}=1.8%, [Na₂O]_{esc}=0.8, [K₂O]_{esc}=0.7). Se indican % enriquecimiento de O₂ en el soplado de HFF Chagres (2009) y en aire.

De acuerdo con **Figura 7.20**, las temperaturas líquidas bajo saturación de espinel incrementan con el aumento del $p\text{SO}_2$ y la disminución del contenido de Fe en la mata. La temperatura del líquido aumenta alrededor de 5°C por cada aumento en 0.1 atm del $p\text{SO}_2$ para una determinada ley de mata. Debido a que el contenido de S (razón S/Cu) en la mezcla de concentrados y el coeficiente de oxígeno son controladas para cumplir con la ley de mata objetivo ($60\pm 3\%$ Cu) y mantener el flujo constante de SO_2 hacia la planta de ácidos, la presión parcial del gas SO_2 al interior del HFF se mantienen un rango 0.35 a 0.5 atm, de esta manera el efecto en la temperatura líquidas puede considerarse despreciable.

El aumento del contenido de Fe en la mata en 1% en peso en el rango de de 3 a 7 % en peso aumenta en 5°C , en el rango de 7 a 15 % en peso es menor que 3°C . Aunque pequeños aumentos porcentuales no causan gran efecto en el líquido del espinel, debido a la sobre oxidación de la escoria se tiene altas temperaturas líquidas que restringen la ventana de operación del HFF hacia razones de Fe/ SiO_2 bajas y altas temperaturas afectando las pérdidas de cobre en la escoria son mayores (por atrapamiento físico y químicas).

2.2. Contenidos de “Magnetita soluble” en el líquido

La **Figura 7.21** presenta el efecto del contenido de Fe en la mata en los niveles de “Magnetita soluble” a la temperatura promedio de 1300°C , cuando los niveles de óxidos menores y $p\text{SO}_2$ se mantienen fijos.

De acuerdo con la **Figura 7.21**, los contenidos de “Magnetita soluble” en el líquido aumentan con la razón Fe/ SiO_2 y con la disminución del contenido de Fe en la mata debido a la mayor oxidación del baño. A la temperatura promedio de 1300°C , la escoria del HFF con una razón Fe/ SiO_2 promedio de 1.4 operada en condición de “sobreoxidación” tiene 10 % en peso de “Magnetita soluble”, en una condición de “equilibrio” este nivel es mucho más bajo, de 6 % en peso.

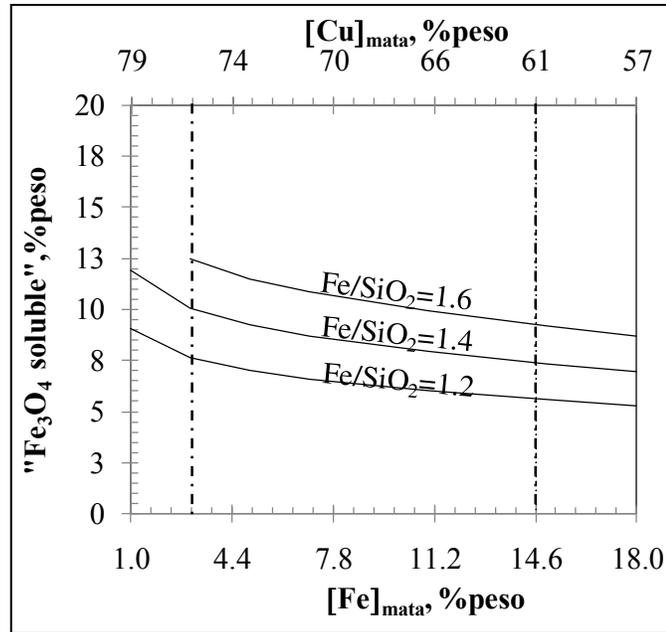


Figura 7.21 Efecto de la composición de la mata en el contenido de “Fe₃O₄ soluble” en escoria líquida del HFF a 1300°C. ($p_{SO_2} = 0.43$ atm, $[Al_2O_3]_{esc} = 7.3\%$, $[MgO]_{esc} = 1\%$, $[CaO]_{esc} = 1.8\%$, $[Na_2O]_{esc} = 0.8\%$, $[K_2O]_{esc} = 0.7\%$). Se indica condiciones de operación “sobre oxidación” y de “equilibrio”.

Teniendo en cuenta que la presencia de sólidos en la descarga de la escoria HFF es poco probable a las altas temperaturas de baño que opera el HFF entonces el comportamiento de los niveles de magnetita medidos con la Satmagan ® en muestras obtenidas con el mismo enfriamiento (similar a las de tipo B) frente a cambios en la razón Fe/SiO₂ corresponde al de la “Magnetita soluble”. Revisando la data en la **Figura** 7.33 pg 250 para condiciones normales de operación del HFF (ver rangos en Tabla 3. 10, pg. 114y Tabla 3. 11, pg116) no se encontró valores “Magnetita soluble” tan bajos como 6%, por tal razón una condición de “equilibrio” es menos común en la operación del HFF.

En la siguiente Figura se representan los valores de “Magnetita soluble” calculados bajo una condición de “sobreoxidación “ y temperaturas de 1270-1330°C para HFF de Chagres.

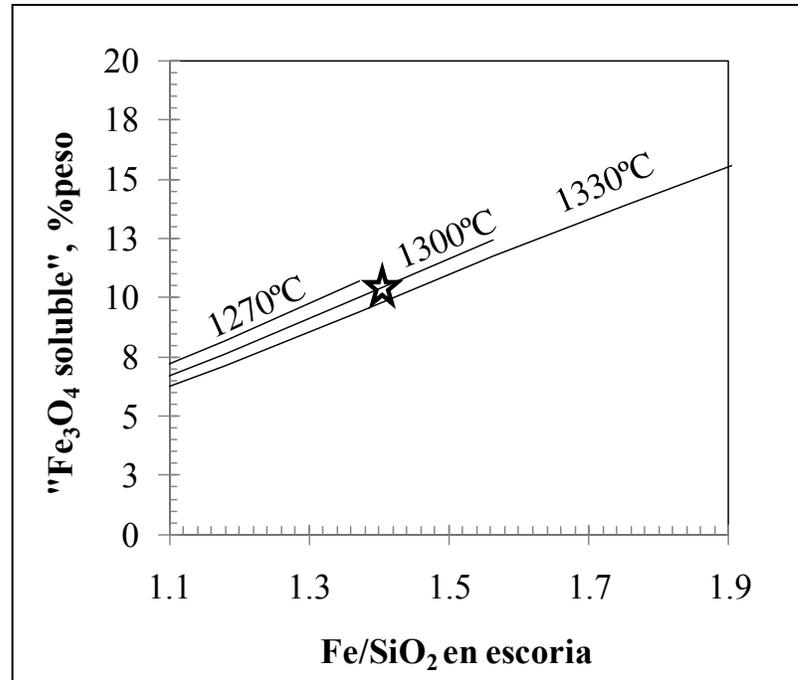


Figura 7.22 Efecto de la razón Fe/SiO_2 en el contenido de “ Fe_3O_4 soluble” en la escoria líquida del HFF en condición de “sobreoxidación”. ($p\text{SO}_2 = 0.43 \text{ atm}$, $[\text{Fe}]_{\text{Mata}} = 3 \%$, $[\text{Cu}]_{\text{Mata}} = 76 \%$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{esc}} = 7.3\%$, $[\text{MgO}]_{\text{esc}} = 1\%$, $[\text{CaO}]_{\text{esc}} = 1.8\%$, $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc}} = 0.8\%$, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc}} = 0.7\%$). Se indica el contenido para la razón promedio a 1300°C (2009).

De acuerdo con la **Figura 7.22** los contenidos de “Magnetita soluble” en el líquido antes de la saturación disminuyen con la temperatura del baño y aumentan con la razón Fe/SiO_2 . El límite de solubilidad del espinel crece con el aumento de la temperatura permitiendo operar la escoria líquida a mayores razones de Fe/SiO_2 . Altas temperaturas y razones de Fe/SiO_2 parecen convenientes en el sentido que se genera menor volumen de escoria y más fluida, sin embargo la calidad de la escoria (mayor contenido de “Magnetita soluble” y cobre soluble) hace más difícil la recuperación del cobre en el proceso de limpieza en el HLT.

Aunque la escoria descargada del HFF se encuentra líquida a la temperatura promedio de 1300°C al interior del “settler” se tiene un gradiente de temperatura de al menos $40^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ respecto de la fase mata (con promedio de 1260°C) que puede dar lugar a la formación de sólidos. La formación de Magnetita sólida en la interface de escoria /metal y en el fondo del piso del “settler” son fenómenos comúnmente reportados en el HFF de Chagres.

La formación de una capa de Magnetita en el contacto con las paredes de la torre refrigerada externamente con agua y en el piso refrigerado con aire es común en los hornos de fusión HFF y cumple una función protectora del refractario (DAVENPORT et al., 2001). La formación del piso de Magnetita en el fondo del “settler” se explica por la solubilidad de los iones Fe^{3+} en la mata líquida y formación de fases espinel en el contacto con el piso (refrigerado con aire). Bajo las condiciones normales a que opera el HFF se forma un piso de Magnetita de 0.06-0.07m en el fondo del “settler”. El espesor del piso es mantenido en niveles menores de 0.1m mediante la adición de reductores (varillas de Fe) de manera de evitar problemas en la apertura de las sangrías y el sangrado de mata.

2.3. Contenidos de cobre y azufre solubles en el líquido

La **Figura 7.23** a) y b) muestra el efecto de la temperatura y razón Fe/SiO_2 en la solubilidad del Cu y S en la escoria líquida en condición de “sobre oxidación”, cuando el pSO_2 y nivel de óxidos menores se han fijado.

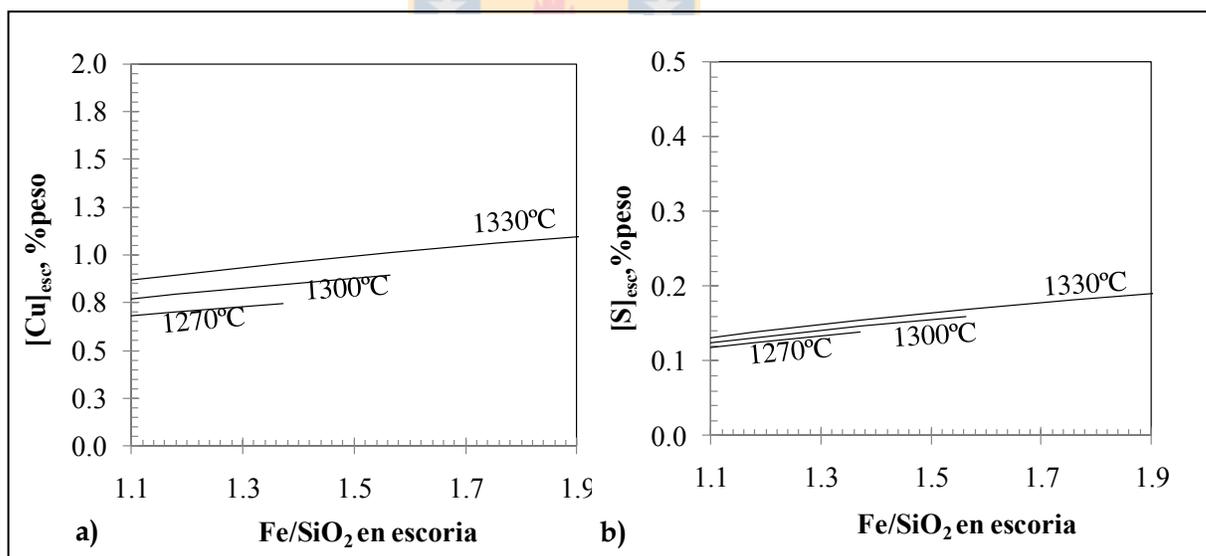


Figura 7.23 Efecto de la temperatura y razón Fe/SiO_2 en solubilidad de Cu y S en escoria líquida del HFF bajo “sobre oxidación”. ($pSO_2=0.43$ atm, $[Fe]_{Mata}=3$ %, $[Cu]_{Mata}=76$ % en peso, $[Al_2O_3]_{esc}=7.3$ %, $[MgO]_{esc}=1$ %, $[CaO]_{esc}=1.8$ %, $[Na_2O]_{esc}=0.8$, $[K_2O]_{esc}=0.7$).

De acuerdo con la **Figura 7.23** a) los contenidos de azufre soluble son bajos, debido a menor contenido de FeS en el sistema, aumentan con la razón Fe/SiO_2 y son prácticamente

insensibles a cambios de temperatura. Los contenidos de Cu soluble en escoria “sobreoxidada” varían de 0.75 a 0.96 para el rango de temperaturas de 1270 a 1330 °C (razón Fe/SiO₂ de 1.4), mientras el contenido de S se mantiene en torno a 0.15 % en peso y no se ven afectados por la Temperatura.

La **Figura 7.24** muestra el efecto de los contenidos de Cu y Fe de la mata en la solubilidad de Cu como óxido (Cu₂O) y del azufre (como FeS y como Cu₂S) en la escoria. Se indican las dos condiciones de operación del horno de “sobreoxidación” y de “equilibrio” .

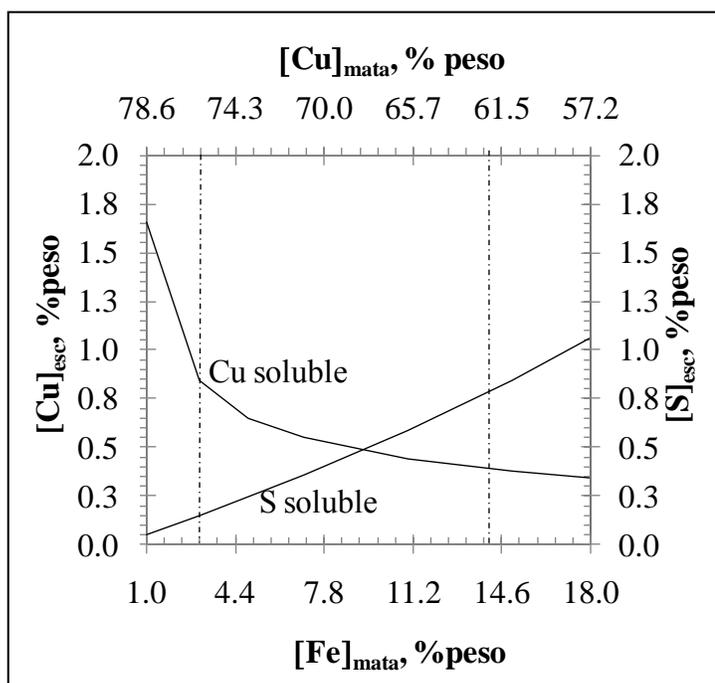


Figura 7.24 Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HFF a 1300°C ($p_{SO_2}=0.43$ atm, $Fe/SiO_2=1.4$, $[Al_2O_3]_{esc}=7.3\%$, $[MgO]_{esc}=1\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=0.8$, $[K_2O]_{esc}=0.7$). Se indica condición “sobre oxidación” y de “equilibrio”.

Como se aprecia en **Figura 7.24** los contenidos de Cu soluble aumentan drásticamente con la disminución del contenido de Fe en la mata, cuando la composición de la mata se aproxima al metal blanco (Cu₂S) mientras que se alcanza un mínimo de azufre soluble, una condición óptima parece estar en torno al equilibrio con mata de . La relación lineal del contenido de S soluble respecto del contenido de Fe en la mata se debe a la disolución preferencial del azufre como FeS en la escoria ferro silícea.

Con base el nivel de Cu soluble calculado bajo la condición de “sobreoxidación” (0.85% Cu), se tiene que el 40% del cobre total en la escoria HFF (valor promedio anual de 2.1%) está en la forma soluble, lo cual no dista mucho de las proporciones calculadas a partir de medidas en muestras industriales (43.7 – 66.6%), por otro lado los niveles de azufre soluble medidos (~0.6%) resultaron superiores al valor calculado de 0.15%. Al parecer el FeS se disuelve bien en la escoria buscando el “equilibrio” con la mata del horno, a diferencia del cobre cuyos niveles solubles permanecen altos. Este tema será discutido en la sección 4.

3. Modelación termodinámica de la escoria del HLT

3.1. Temperatura líquidus de la escoria

3.1.1. Efecto de la razón Fe/SiO₂

La escoria del HFF fluye a través de una canal que alimenta los HLT. En estos hornos se lleva a cabo la mezcla de la escoria HFF con escoria proveniente de los convertidores CPS para recuperación adicional de cobre en dos etapas sucesivas: Reducción y sedimentación, ocasionalmente solo se lleva a cabo la sedimentación. Teniendo en cuenta que la escoria CPS usualmente tiene razones de Fe/SiO₂ altas y no se hace ajuste de fundente, la escoria del HLT es operada con razones de Fe/SiO₂ levemente superiores a las de HFF.

La **Figura 7.25** muestra el efecto de la razón Fe/SiO₂ en el líquidus del HLT cuando los niveles de óxidos menores y composición de mata son fijos. Se consideró un rango de pSO₂ entre 0.01 y 0.05 atm que corresponde a potenciales de oxidación de pO₂ de 10^{-8.5} y 10⁻¹⁰ atm, para cubrir un amplio rango de condiciones de reducción (por ejemplo ciclos con inyección de reductor y ciclos de solo sedimentación), donde la condición promedio se calculó con una pSO₂ de 0.03 atm (~2 x 10⁻⁹ atm).

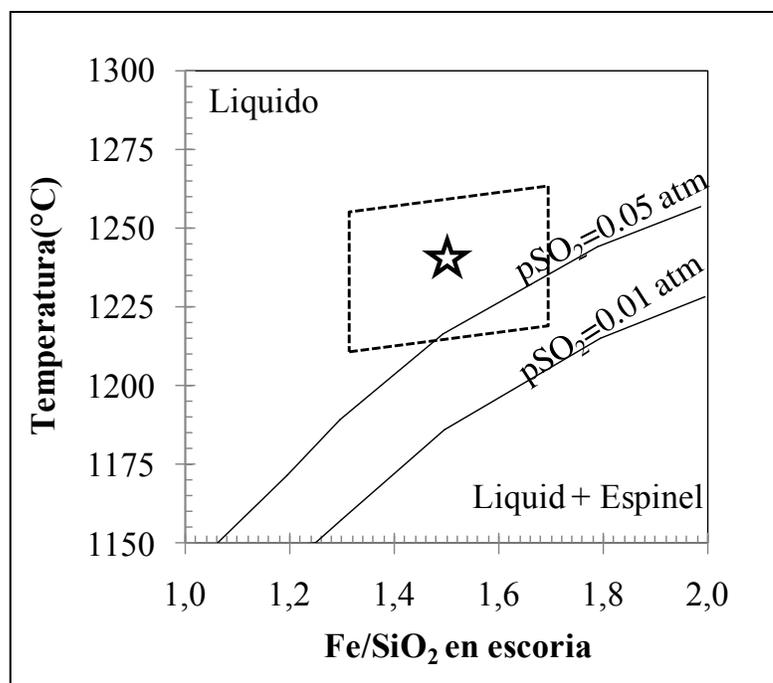


Figura 7.25 Efecto de la razón Fe/SiO₂ en la escoria líquida del HLT. ([Cu] = 72.3 %, [Fe]_{mata} =6%, % [Al₂O₃]_{esc}=6.5%, [MgO]_{esc}=0.8%, [CaO]_{esc}=1.8%, [Na₂O]_{esc}=1.1%, [K₂O]_{esc}=0.8% en peso). Se indica una ventana aproximada de operación y condición operacional promedio del HLT en el año 2009.

La **Figura 7.25** muestra que el líquidus del HLT corresponde a la saturación con espinel. Las temperaturas líquidus aumentan 16°C por cada incremento en 0.1 de la razón Fe/SiO₂ en el rango de 1.3 a 1.8. La escoria operada típicamente a 1240°C y con razón Fe/SiO₂ de 1.5 tiene un sobrecalentamiento de 53°C en la condición mas reductora (pSO₂=0.001) y de 23°C en la condición menos reductora (pSO₂=0.005), en ambos casos la saturación con espinel puede alcanzarse con altas razones de Fe/SiO₂ ó en zonas de menor temperatura (T <1210°C).

3.1.2. Efecto de óxidos menores

Los óxidos menores (Al₂O₃, CaO, K₂O, Na₂O) presentes en la escoria del HLT son aportados principalmente por la escoria del HFF, adicionalmente el MgO puede ser aumentado debido a la disolución del refractario base Cr-Mg de los hornos HFF y CPS, el aditivo (lechada con “ceniza de hueso”) que se ocupa como desmoldante para las ollas y canales aporta CaO a la

escoria. El efecto de los óxidos menores en la escoria líquida del HLT se muestra en las **Figura 7.26 a)-d)**, cuando la composición de la mata y pSO_2 se han fijado.

La **Figura 7.26 a) a d)** muestra que la adición de óxidos menores en el rango de 5-10% para Al_2O_3 , y de 0-5% para CaO , Na_2O , K_2O aumentan el líquidus del espinel. A la razón promedio de Fe/SiO_2 de 1.5 las temperaturas líquidus aumentan $5.3^\circ C$, $8.2^\circ C$, $4.5^\circ C$, $8.1^\circ C$ respectivamente por cada aumento de 1% en peso de Al_2O_3 , CaO , MgO y de óxidos alcalinos Na_2O y K_2O .

La adición de Al_2O_3 en el rango de 0-7 % en peso disminuye las temperaturas líquidus del olivino y la Tridimita y desplaza sus límites hacia razones de Fe/SiO_2 más bajas mientras que expande el líquidus del espinel en **Figura 7.26, a)**. Este comportamiento es similar al efecto en la Tridimita dentro del sistema MgO -“ FeO ”- SiO_2 y en la Fayalita dentro del sistema Al_2O_3 -“ FeO ”- CaO - SiO_2 en equilibrio con Fe metálico (CHEN et al, 2005, ZHAO et al, 1999).

Bajo las condiciones reductoras que opera la escoria del HLT ($pO_2 \sim 2 \times 10^{-9}$ atm), la adición de MgO en el rango de 0-5 % aumenta las temperaturas líquidus del Olivino y expande el líquidus hacia razones de Fe/SiO_2 mas altas, este efecto es independiente de la concentración de Al_2O_3 (ZHAO et al, 1999). De acuerdo con **Figura 7.26, b)** niveles hasta de 3% de MgO son aceptables y permiten mantener la escoria líquida con temperaturas superiores $1230^\circ C$.

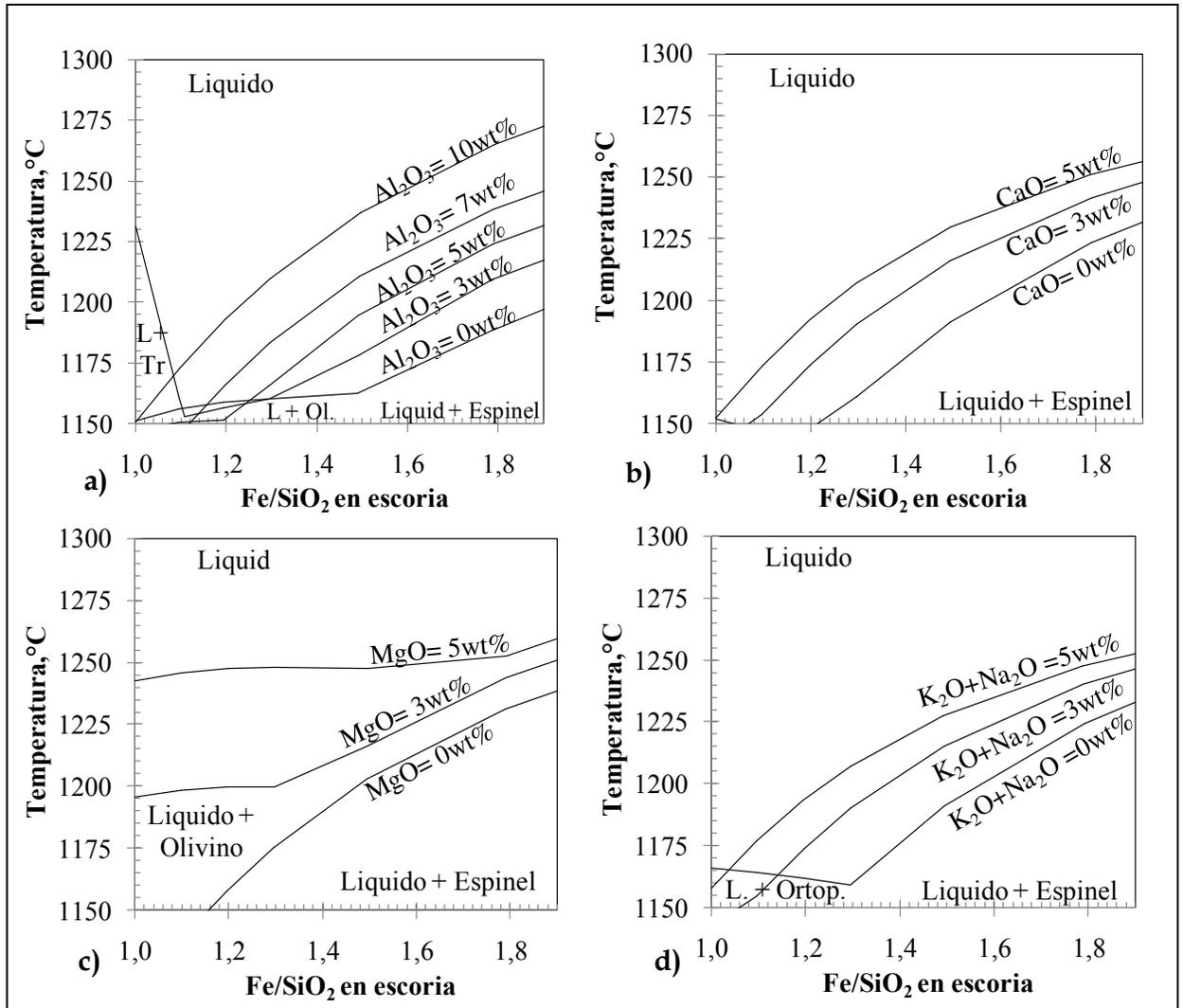


Figura 7.26 Efecto óxidos menores en la escoria líquida del HLT. ($p_{\text{SO}_2}=0.03$ atm, $[\text{Cu}] = 72.3$ %, $[\text{Fe}]_{\text{mata}} = 6\%$), (a) Efecto de Al_2O_3 . ($[\text{MgO}]_{\text{esc.}} = 0.8$ %, $[\text{CaO}]_{\text{esc.}} = 1.8$ % $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc.}} = 1.1$ %, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc.}} = 0.8$ %). (b) Efecto de CaO ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{esc.}} = 6.5$, $[\text{MgO}]_{\text{esc.}} = 0.8$ %, $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc.}} = 1.1$ %, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc.}} = 0.8$ %). (c) Efecto de MgO ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}} = 6.5$, $[\text{CaO}]_{\text{esc.}} = 1.8\%$, $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc.}} = 1.1$ %, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc.}} = 0.8$ % en peso), (d) Efecto de óxidos $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ($[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}} = 6.5$, $[\text{MgO}]_{\text{Esc.}} = 0.8$ %, $[\text{CaO}]_{\text{Esc.}} = 1.8\%$). L+Tr: Líquido saturado con Tridimita, L +Ol: Líquido saturado en olivino, L + Ortop: Líquido saturado con ortopiroxeno.

La adición de K_2O y Na_2O a la escoria aumenta el líquidus del espinel por cuanto estos óxidos son consumidores de SiO_2 y expanden el líquidus del espinel hacia razones de Fe/SiO_2 más

bajas. Con la disminución de los contenidos de óxidos alcalinos (Na_2O y K_2O) y razones Fe/SiO_2 en la escoria del HLT se favorece la formación de fases orto-piroxeno.

3.1.3. Efecto de la composición de la mata

La **Figura 7.27** muestra el impacto de la composición de la mata en el líquidus de espinel de la escoria HLT con una razón Fe/SiO_2 de 1.5 y niveles de óxidos menores fijados. La presión parcial de SO_2 se varió en un rango de 0.01 a 0.05 atm.

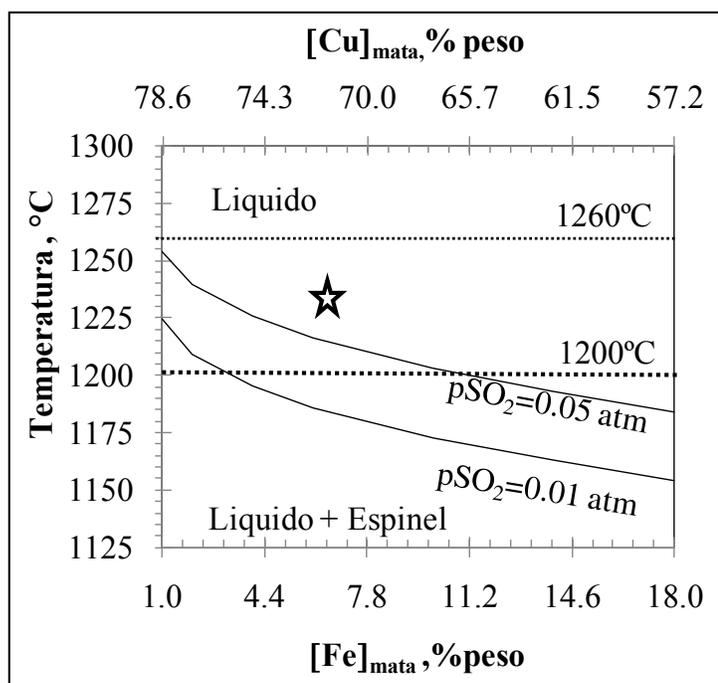


Figura 7.27 Efecto de la composición de la mata en la escoria líquida del HLT. ($\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.5$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{esc}}=6.5\%$, $[\text{MgO}]_{\text{esc}}=0.8\%$, $[\text{CaO}]_{\text{esc}}=1.8\%$, $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc}}=1.1\%$, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc}}=0.8\%$). Se indica condición operacional promedio del HLT en el año 2009.

El líquidus del espinel es incrementado con la disminución de los contenidos de Fe y aumento del $p\text{SO}_2$. Las temperaturas de líquidus son 30°C más altas en la condición menos reductora ($p\text{SO}_2 = 0.05 \text{ atm}$) como se aprecia en **Figura 7.27**. Teniendo en cuenta el amplio rango de contenidos de Fe que operan los HLT, se puede dar condiciones favorables para generación de sólidos incluso a la temperatura de 1240°C en el rango de bajos contenidos de Fe (<3%Fe) y mayor presión de SO_2 , lo cual puede darse en ciclos sin reducción y durante la etapa de sedimentación como se verificó en uno de los sondeos realizados (ley de mata cerca de

76%Cu). Por esta razón resulta muy importante operar el HLT con temperaturas mayores que 1230°C y mantener niveles de Fe en la mata mayor que 6 % en peso (ley de 72 % en peso Cu) con lo cual se tiene uno sobrecalentamientos de al menos 50°C.

3.2. Solubilidad de Magnetita y formación de sólidos en la interface mata-escoria

El efecto del contenido de Fe en la mata en la “magnetita soluble” en el líquido del HLT a la temperatura promedio de 1240°C se presentan en **Figura 7.28**, el pSO_2 y niveles de óxidos menores se fijaron en sus niveles de referencia en (Tabla 5.1, pg. 157).

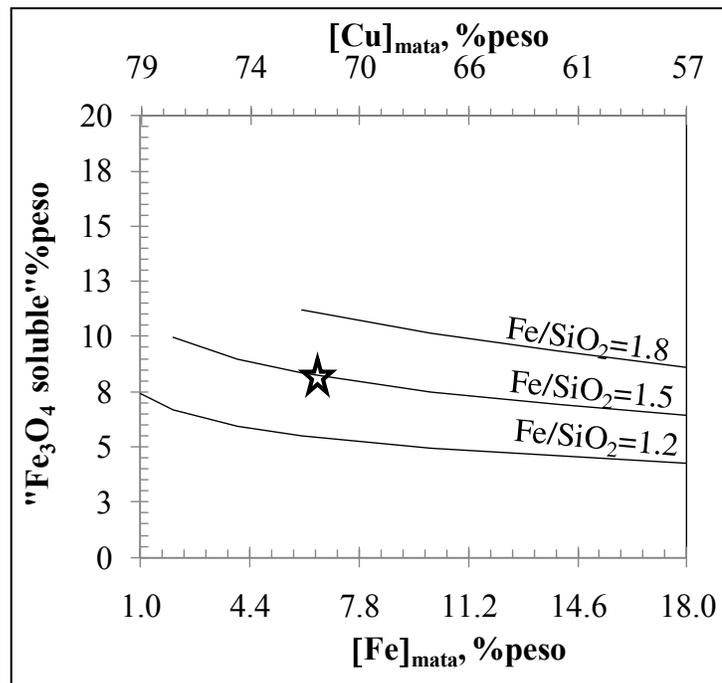


Figura 7.28 Niveles de “Fe₃O₄ soluble” en la escoria líquida del HLT a 1240°C. ($pSO_2=0.03$ atm, [Cu] = 72.3 %, [Fe]_{mata} =6%, % [Al₂O₃]_{esc}=6.5% Fe/SiO₂=1.5, [Al₂O₃]_{esc}=6.6%, [MgO]_{esc}=0.8%, [CaO]_{esc}=1.8%, [Na₂O]_{esc}=1.1%, [K₂O]_{esc}=0.8%). La estrella indica la condición promedio operacional del HLT de Chagres para el 2009.

De acuerdo con **Figura 7.28**, los niveles de “Fe₃O₄ soluble” en el líquido antes de la saturación aumentan con la disminución del contenido de Fe en la mata y el aumento de la razón Fe/SiO₂. Para una temperatura promedio de 1240°C y rango de Fe/SiO₂ de 1.4-1.6, el líquido puede contener entre 5.5 y 11 % en peso de “Fe₃O₄ disuelta” (promedio 8.5 %).

Debido a que quemador de soporte térmico (QAP) de los HLT se encuentra ubicado en la superficie del baño y no se cuenta con mecanismos de agitación adicionales a la inyección de reductores, durante la etapa de sedimentación la temperatura del baño no es homogénea y se tienen gradientes térmicos de $40^{\circ}\text{C}\pm 5^{\circ}\text{C}$ entre la escoria y la mata. De manera que en la interface de mata-escoria tiene lugar a la separación cristales de espinel sólidos (esencialmente Magnetita), como pudo apreciarse en el examen microscópico de muestras tomadas en sondeos del baño (CARDONA et al, 2010).

La **Figura 7.29** a) y b) presenta los contenidos de “Magnetita soluble” y sólidos como función de la razón Fe/SiO₂. Antes de la saturación con magnetita, los niveles de “magnetita soluble” aumentan con la temperatura y razón Fe/SiO₂, el límite es mayor a altas temperaturas de baño. A la temperatura del baño de 1240°C se pueden formar sólidos cuando la razón Fe/SiO₂ es mayor que 1.8.

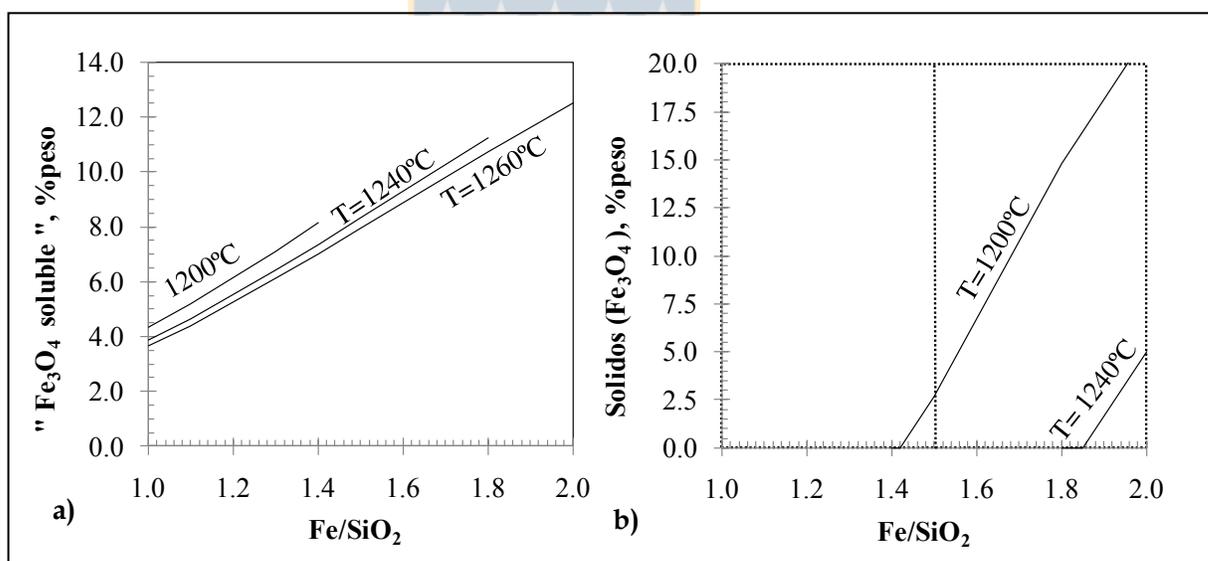


Figura 7.29 Efecto de la razón Fe/SiO₂ en a) Niveles de “Magnetita” soluble a 1200°C-1260°C y b) y fracción de sólidos en el baño del HLT a 1200-1240°C (pSO₂=0.03 atm, [Cu]_{mata} = 72.3 %, [Fe]_{mata} =6%, [Al₂O₃]_{esc}=6.5%, [MgO]_{esc}=0.8%, [CaO]_{esc}=1.8%, [Na₂O]_{esc}=1.1%, [K₂O]_{esc}=0.8%).

De acuerdo con la **Figura 7.29** b), escoria operada con una razón promedio de Fe/SiO₂ de 1.5 puede contener cerca de 3 % en peso de sólidos en suspensión a la temperatura más baja

(1200°C), De acuerdo con las observaciones microscópicas de muestras cerca de la interface mata-escoria estos sólidos corresponden a cristales de tipo Fe-espinel y Cr-espinel con tamaños hasta de 160µm y 700 µm respectivamente.

Aunque no se consideró el Cr para los cálculos de líquidus debido a su baja concentración en la escoria del HLT (<0.01 % en peso Cr₂O₃) es conocido que este óxido es estabilizador de la fase espinel en escorias conteniendo Al₂O₃, FeOx, MgO, SiO₂ (escorias con bajo FeOx y alto MgO con aplicación en fusión de GMP en SOMERVILLE, et al 2004).

3.3. Contenidos de Cobre y Azufre solubles en el líquido

Los contenidos de Cu y S solubles en la escoria líquida del HLT a la temperatura promedio de 1240°C se presentan en la **Figura 7.30** a) y b) cuando la composición de la mata, pSO₂ y nivel de óxidos menores se han fijado según sus valores de referencia en (Tabla 5.1, pg. 157).

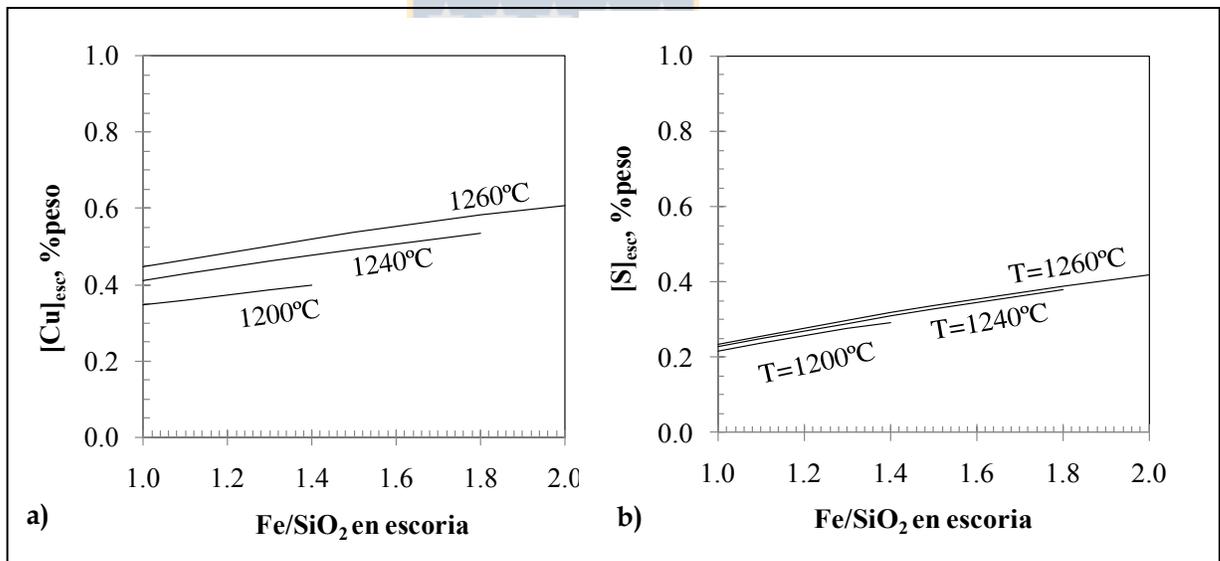


Figura 7.30 Niveles de Cu y S solubles en la escoria líquida del HLT(pSO₂=0.03 atm, [Cu]_{mata} = 72.3 %, [Fe]_{mata} =6% ,[Al₂O₃]_{esc}=6.5%, [MgO]_{esc}=0.8%, [CaO]_{esc}=1.8%, [Na₂O]_{esc}=1.1%, [K₂O]_{esc}=0.8% .

La solubilidad del Cu y S a una determinada temperatura aumentan levemente con la razón Fe/SiO₂ según puede verse de **Figura 7.30** a) y b). En el rango de 1200 a 1260°C, la solubilidad del Cu aumenta de 0.4 a 0.48 % mientras que el azufre soluble es poco afectado por este parámetro.

La solubilidad del Cobre en la escoria del HLT está gobernada principalmente por el equilibrio con la mata (Ecuación [11]), donde la actividad del Cu_2O en la escoria depende de las actividades de los componentes FeS y Cu_2S en la mata cuando la actividad del FeO es fijada para una determinada composición química. La **Figura 7.31** muestra el efecto de la composición de la mata en la solubilidad del Cu y S en la escoria a la razón promedio de $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.5$

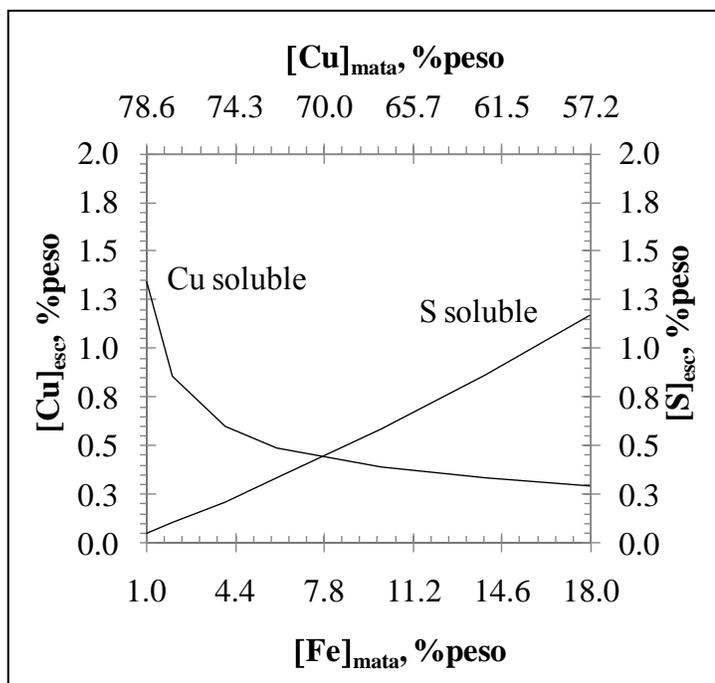


Figura 7.31 Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HLT 1240°C ($\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.5$, $\%[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{esc}}=6.5\%$, $[\text{MgO}]_{\text{esc}}=0.8\%$, $[\text{CaO}]_{\text{esc}}=1.8\%$, $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc}}=1.1\%$, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc}}=0.8\%$).

Con base en el valor calculado de Cu soluble de 0.49% en peso en la escoria líquida a 1240°C en de equilibrio con una mata de 6% Fe , la proporción relativa de pérdida de cobre como soluble corresponde al 56% del Cu total con base en el promedio anual de 0.87% medido “en caliente” y del 47% para un valor promedio 1.07% en peso de cobre en escorias de botadero de 1ª y 2ª olla .

Teniendo en cuenta el amplio rango de leyes de mata reportados en la mata de los HLT ($51\text{-}79\% \text{Cu}$) y las bajas actividades del Cu_2O , la solubilidad de Cobre como sulfuro es factible. Sin embargo este efecto no se aprecia en el comportamiento de la solubilidad del cobre para las

matas de baja ley como muestra la **Figura 7.31**. La disminución progresiva de la solubilidad del cobre a pesar del aumento del contenido de S disuelto en el rango de bajos contenidos de Fe parece no tener mucha relación con los resultados de estudios de equilibrios mata-escoria que promulgan la solubilidad sulfídica del cobre (Sehnalek and Imris, 1972, 1974, NAGAMORI, 1974, YAZAWA et al, 1983, ROGHANI et al, 2000, etc.) cuando la solubilidad del Cu como óxido es baja.

El modelo de solubilidad del azufre en la escoria desarrollado por Kang y Pelton (KANG and PELTON, 2009) describe bien la solubilidad del azufre en la escoria líquida asumida como un fundido de oxi-sulfuros, sin embargo subestima la componente de solubilidad del Cu_2S , de manera que el aumento del azufre no afecta en forma importante la solubilidad del Cobre que se aproxima median el modelo cuasiquímico “MQM” integrado con el de Kang y Pelton en el FactSageTM 6.2 (2010). La falta de data experimental de solubilidad del Cu_2S en la escoria fayalítica y/o bajo saturación espinel ha dificultado la optimización de los parámetros del modelo que describen las interacciones entre iones S^{2-} y Cu^+ en el líquido multicomponente.

4. Diagnostico de pérdidas de Cu en escorias y operación de los hornos HFF y HLT

4.1. Tendencias en la data industrial

La **Figura 7.32** presenta los contenidos promedios diarios de azufre total medidos en escorias finales del HLT (valores menores que 1 % en peso), estos contenidos disminuyen con el aumento de la ley de la mata. Este comportamiento es similar al de los contenidos de S soluble calculados desde el equilibrio termodinámico (**Figura 7.31**). Los contenidos de Cu no mostraron una tendencia respecto de la ley de mata, se cree que es debido a la presencia de mata atrapada en esta escoria.

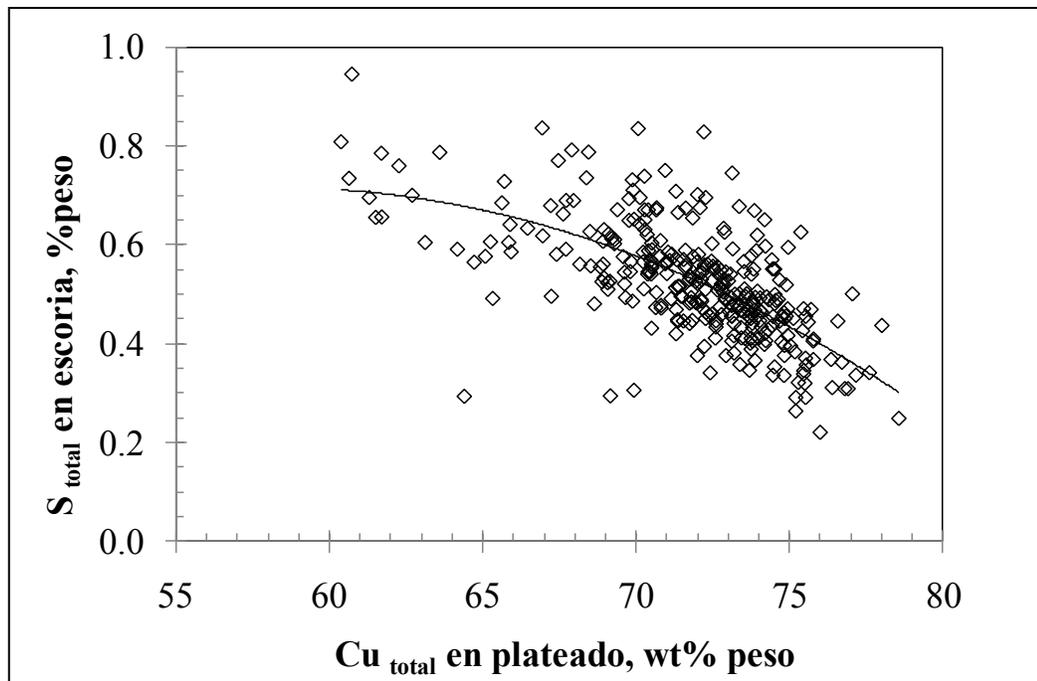


Figura 7.32 Efecto de la ley de mata en el contenido de S total en la escoria final del HLT. Data promedio diaria (Chagres, 2009).

Los valores calculados de “Magnetita soluble” de 10.7-9.43 % en peso en la escoria líquida bajo la condición de “sobre oxidación” con temperaturas en el rango 1270 a 1330 °C respectivamente, corresponden con valores dentro del rango de 7,74 - 14,67 % en peso (promedio anual de 10,62 % en peso) reportados en la data operacional diaria del HFF para el año 2009 y que se muestran en la **Figura 7.33**.

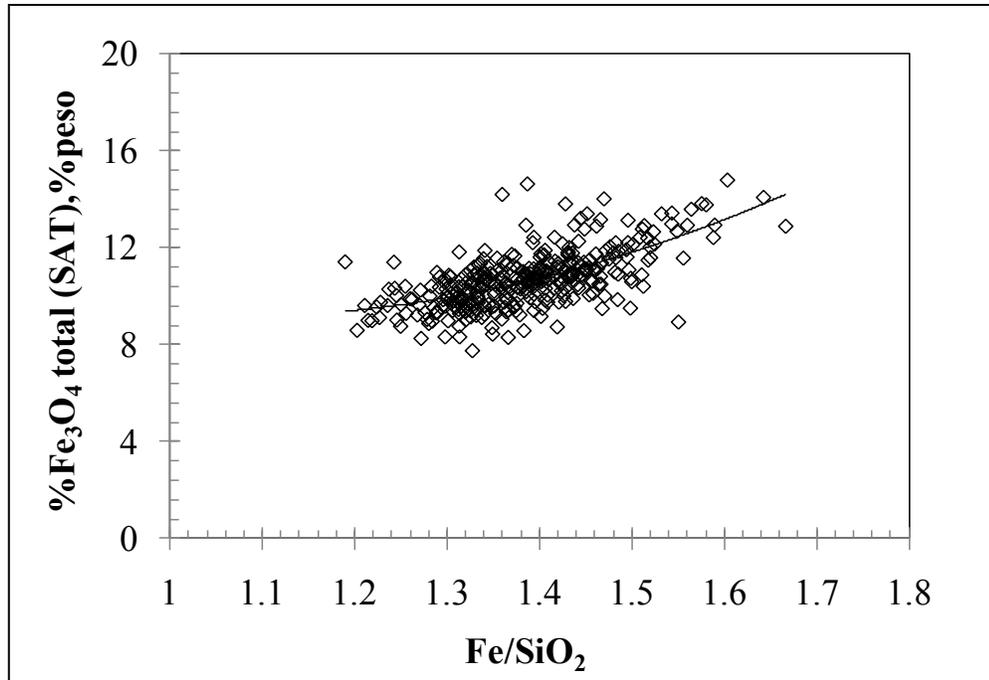


Figura 7.33 Contenidos de Fe_3O_4 medidos con Satmagan® en escoria HFF, data promedio diaria para rango de temperaturas 1260-1330 °C, Leyes de mata 60-68%Cu (Chagres, 2009)

De acuerdo con el análisis de la data de operaciones, los contenidos de Magnetita medidos en la escoria indican que la escoria del HFF se encuentra a un potencial de oxidación más alto respecto del correspondiente a la operación de la mata. La **Figura 7.34** de contenidos de “Magnetita soluble” respecto de la razón Fe/SiO_2 compara los contenidos medidos (con balanza Satmagan®) en las muestras del horno.

Puede notarse de la **Figura** que los contenidos de Magnetita tipo II en la escoria solidificada, la cual corresponde esencialmente a “Magnetita soluble” en el liquido, son levemente superiores a los valores calculados para el equilibrio de escorias con razones Fe/SiO_2 de 1.3 a 1.6 bajo la condición de “sobre oxidación”.

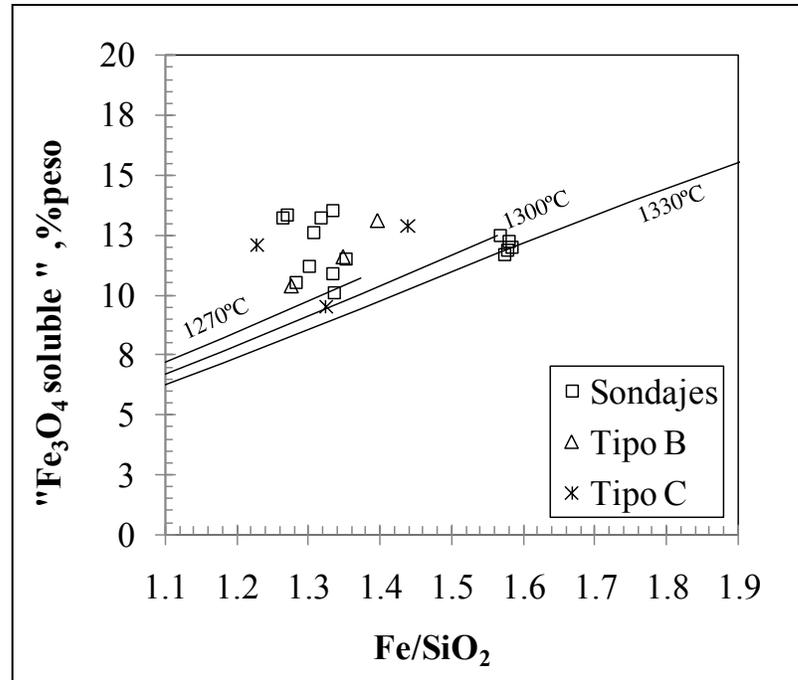


Figura 7.34 Contenidos de “Fe₃O₄ soluble” en escoria HFF($p_{SO_2}=0.43$ atm, $[Fe]_{Mata}=3$ %, $[Cu]_{Mata}=76$ %, $[Al_2O_3]_{esc}=7.3\%$, $[MgO]_{esc}=1\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=0.8\%$, $[K_2O]_{esc}=0.7\%$). Se indican medidas de Magnetita (Satmagan®) en muestras industriales.

4.2. Composición química de la mata atrapada

En las siguientes figuras se comparan los contenidos de Cu medidos en gotas de mata de escorias solidificadas obtenidas en sondeos del “settler” (**Figura 7.35**) y en las descargas (**Figura 7.36**).

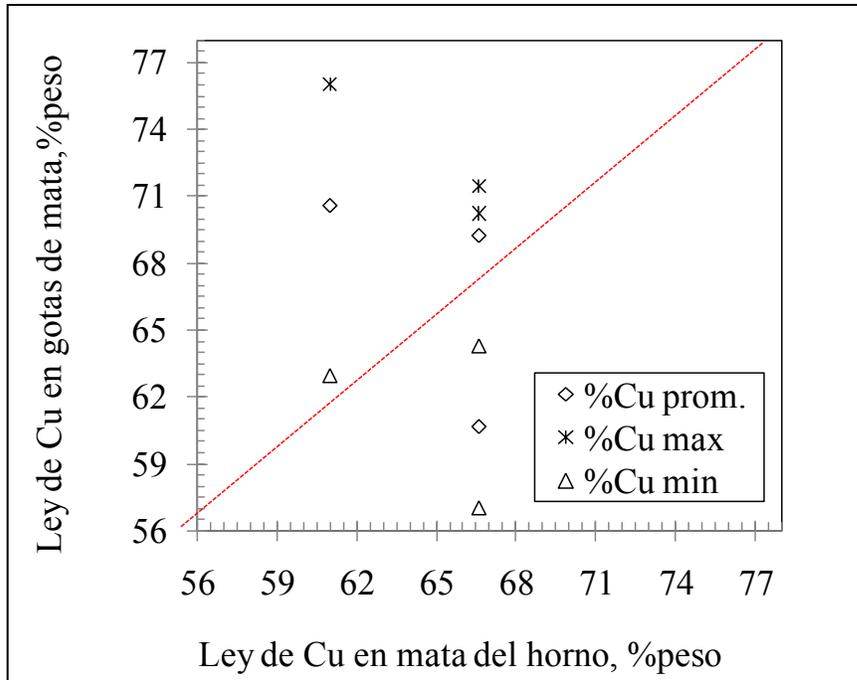


Figura 7.35 Ley de gotas de mata atrapada en relación a la mata del horno, medidas en muestras de 1er y 3er sondeos en “settler” HFF (Chagres, 2009)

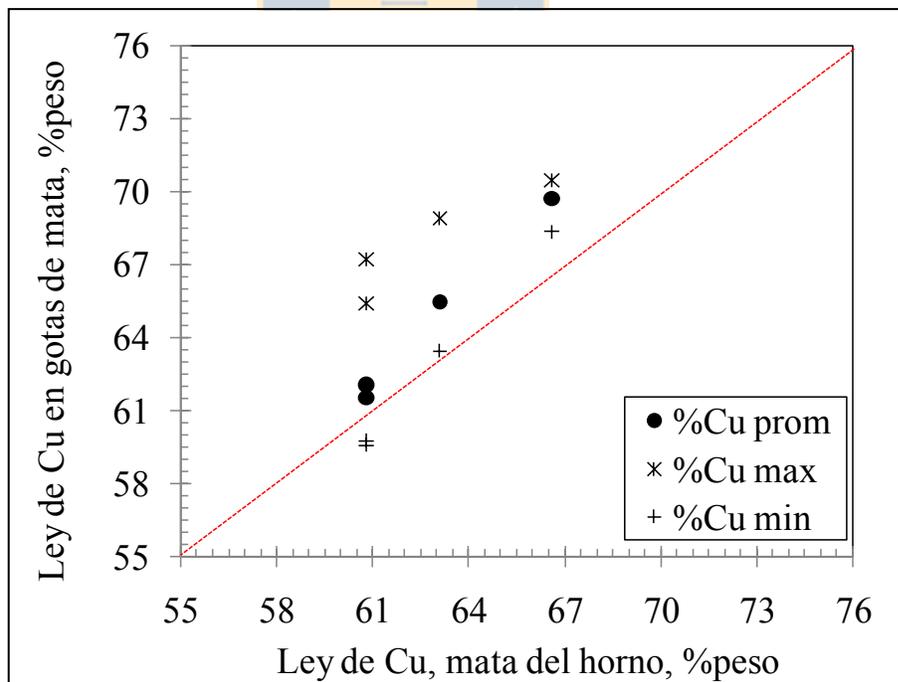


Figura 7.36 Ley de gotas de mata atrapada en relación a la mata del horno, medidas en muestras obtenidas en escoriados del HFF (Chagres, 2009)

La presencia de partículas de sulfuros con cobre y gotas de mata con ley superior a la del con mineralogía variable entre la Bornita y la Digenita en la escoria del “settler” indica que no se ha llegado al equilibrio entre la mata y la escoria en esta parte del baño (cerca de la torre de reacción). Estas observaciones verifican que en el “settler” del HFF de Chagres continúan ocurriendo “las reacciones de desulfuración y desferritización de la mata así como la formación de la escoria” tal como lo puntualizaron Fagerlund y Jalkanen. Adicionalmente la composición de las gotas de mata atrapada en la escoria de la descarga difiere de la mata del fondo (**Figura 7.36** y Tabla A.30), esto se debe a que en el settler “no se tiene suficiente tiempo para que las gotas grandes de mata alcancen el nivel de oxidación de la escoria, aun reaccionando con escoria altamente oxidada” (FAGERLUND, K. and JALKANEN, H., 2000).

Los mayores contenidos de Cu y menores contenidos de Fe en las pequeñas gotas de mata atrapada respecto de la mata del fondo también confirman la hipótesis de que la fase escoria se encuentra bajo un potencial de oxidación mayor (suponiendo que existe equilibrio entre las pequeñas gotas y la escoria). Los contenidos de S no pudieron ser verificados por cuanto no se realizó análisis de S de todas las matas del horno correspondientes las campañas de muestreo.

La **Figura 7.37** compara los contenidos de Cu de las gotas de mata atrapada con la correspondiente mata del horno (data del sangrado de metal blanco más próximo al escoriado muestreado). A pesar de la dispersión de los datos se aprecia que las leyes de Cu aumentan en este sistema y se aproximan a la composición de la mata del horno cuando se tiene mata del fondo con mayor ley (>66%Cu). La ecualización de la de la mata de baja ley proveniente del HFF se logra a través de las reacciones entre el exceso de FeS contenido en gotas de baja ley con los componentes oxidados de la escoria en el HLT (Cu_2O , Fe_3O_4 disuelto). [11]

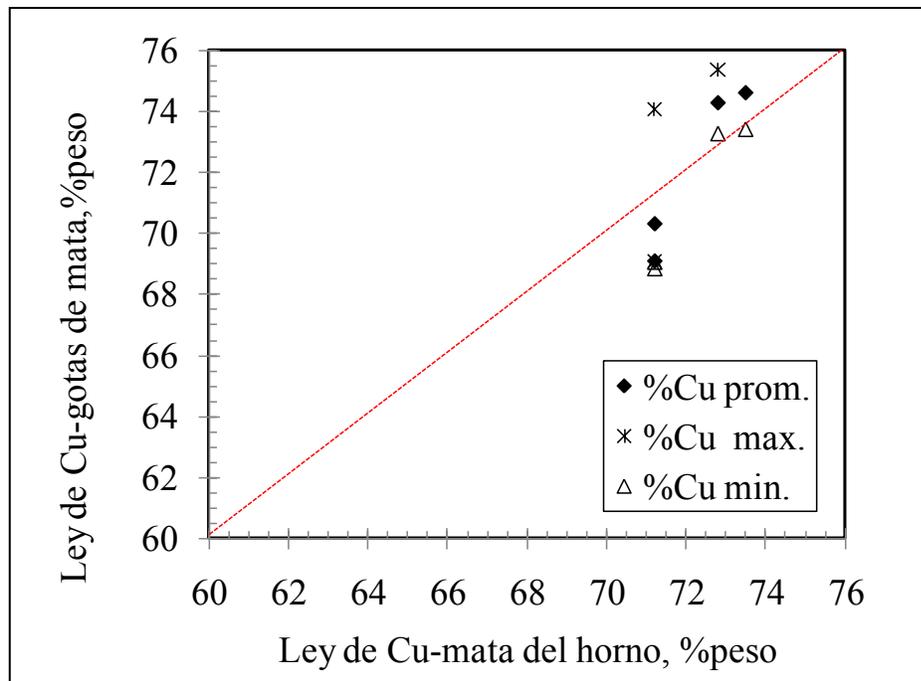


Figura 7.37 Ley de gotas de mata atrapada en relación a la mata del horno, medidas en muestras de escoria final del HLT. Chagres (2009)

4.3. Contenidos de Cu y S solubles en la escoria del HFF

Teniendo en cuenta la homogeneidad de las medidas obtenidas mediante EPMA (bajos coeficientes de variación) y que corresponden a diferentes tipos de muestras cuyas composiciones químicas están dentro del rango que se maneja en el horno, se puede hacer un primer diagnóstico de la operación del HFF con base en el análisis de la solubilidad de Cu y S. Se usarán en esta parte del análisis los datos de los sondeos, teniendo en cuenta que las muestras fueron tomadas en un punto cercano de la torre de reacción.

Los niveles de solubilidad del cobre en la escoria del “settler” (0.71 a 0.95 % en peso) y escoria descargada del horno HFF (0.77 a 0.89 % en peso) son considerados altos respecto de los niveles de solubilidad reportados en la literatura para escorias de fusión operadas con leyes de mata intermedia (ver **Figura 1.17**). Estos contenidos de Cu disuelto (oxídico y sulfídico) pueden ser obtenidos en la modelación termodinámica, para el equilibrio con una mata de alto contenido de Cu (75%-76%), muy superior a la ley objetivo de la mata del horno (61-63%). Sin embargo los valores medidos del S (0.44 a 0.57 % en peso) disuelto no coinciden con los valores calculados para la condición de alta ley de Cu.

En **Figura 7.38** y 8.39 se graficaron los valores de solubilidad calculados para la escoria líquida con una razón de Fe/SiO₂ de 1.4 y temperatura de 1300°C. También se incluyen valores calculados en las mismas condiciones para temperaturas de 1400°C y 1500°C. Las medidas de solubilidad de Cu y S en las muestras industriales se incluyeron con sus respectivas leyes de mata atrapada (considerando la mayor ley de Cu o el menor valor de Fe).

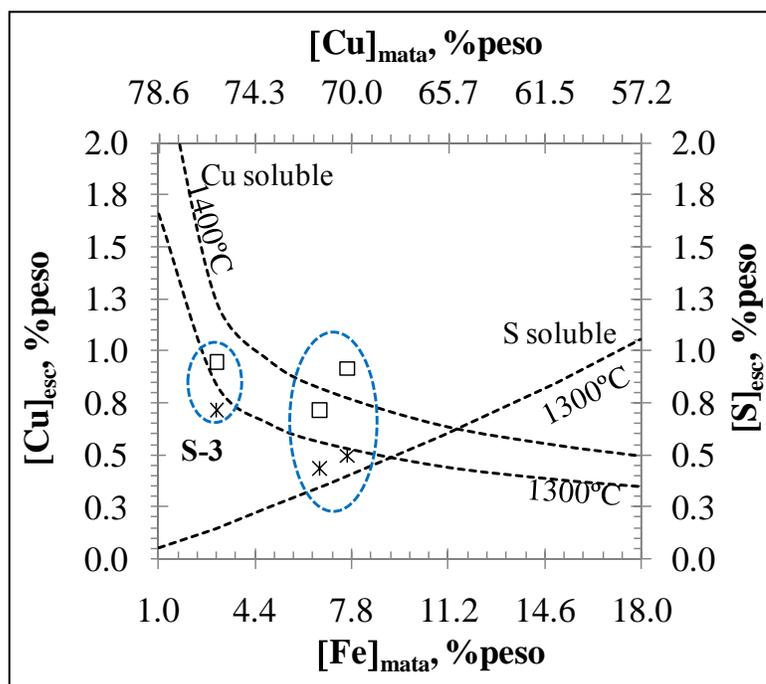


Figura 7.38 Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HFF ($p\text{SO}_2=0.43$ atm, $\text{Fe/SiO}_2=1.4$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{esc}}=7.3\%$, $[\text{MgO}]_{\text{esc}}=1\%$, $[\text{CaO}]_{\text{esc}}=1.8\%$, $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc}}=0.8$, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc}}=0.7$). Se indican medidas de solubilidad en muestras industriales obtenidas en escoriados típicos (FS-1, FS4, EFS-5, FS-6), “□” para Cu y “*” para el S. Los círculos agrupan las medidas para el 1er sondeo (S-1) y 3er sondeo (S-3) en el “settler”.

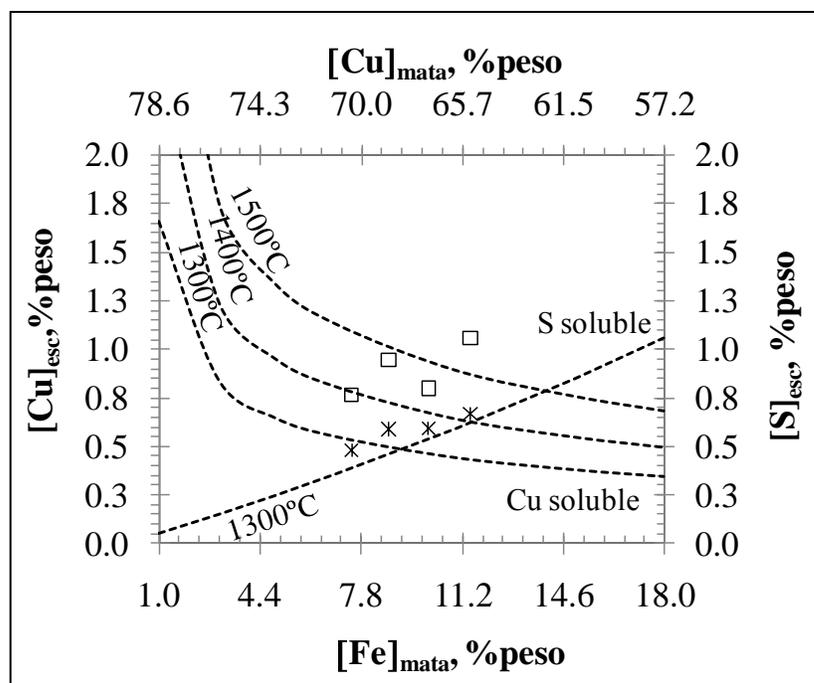


Figura 7.39. Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HFF ($p_{\text{SO}_2}=0.43$ atm, $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.4$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{esc}}=7.3\%$, $[\text{MgO}]_{\text{esc}}=1\%$, $[\text{CaO}]_{\text{esc}}=1.8\%$, $[\text{Na}_2\text{O}]_{\text{esc}}=0.8$, $[\text{K}_2\text{O}]_{\text{esc}}=0.7$).

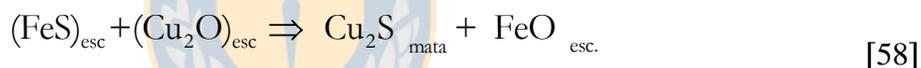
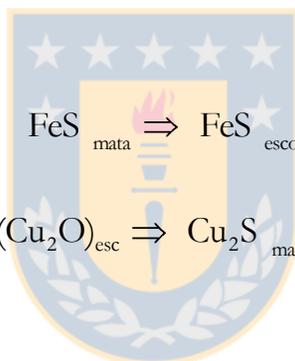
La medida de Cu soluble obtenida en la muestra del 3er sondeo del “settler” se condice con el valor calculado para la condición de “sobreoxidación” en la escoria, esta condición también explica los niveles de Magnetita soluble (**Figura 7.34**) dentro del error que se maneja en la data industrial y en las altas leyes de cobre en la población gotas de mata medida. Por lo tanto se plantea la siguiente hipótesis: “La escoria del HFF tiene un potencial de oxidación mayor que la mata del fondo que favorece la disolución oxidica del cobre”.

También se aprecia en las figuras 7.38 y 7.39 que los contenidos medidos de Cu soluble en muestras del 1er sondeo y en la escoria descargada del HFF corresponden con los niveles solubles calculados a las temperaturas de 1400 a 1500°C en equilibrio con matas de 65%Cu a 71%Cu. Este comportamiento da lugar al planteamiento de otra hipótesis: “El Cu es oxidado durante la combustión con el aire enriquecido en oxígeno, en el quemador a alta temperatura (1400-1450°C) y permanece disuelto en la escoria a la temperatura del “settler” 1300°C”

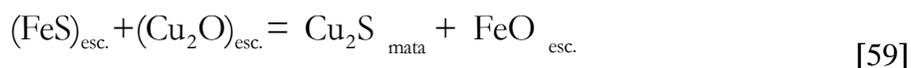
Las hipótesis planteadas para explicar los altos valores de solubilidad del Cu en la escoria del HFF requieren de validación estadística.

Con excepción de la muestra obtenida en el 3r sondeo del “settler” (ver S-3 en **Figura 7.38**), las medidas de solubilidad de S en la escoria del HFF se alinean los valores de solubilidad calculados en la escoria líquida en equilibrio con matas de 65%Cu - 71%Cu y temperatura de 1300°C (**Figura 7.38** y **Figura 7.39**). Entonces la solubilidad del azufre se ajusta a una condición intermedia entre la “sobre oxidación” y el “equilibrio” modeladas termodinámicamente (**Figura 7.24** (pg. 238)), en otras palabras los niveles de azufre se acercan a sus límites de solubilidad en la escoria líquida.

El FeS de la mata puede reaccionar con la Magnetita (sólida o disuelta) en la interface mata escoria, pero también puede pasar a la escoria en forma soluble. Teniendo en cuenta que los niveles de S en la escoria se aproximan a sus límites de solubilidad (correspondientes al equilibrio con mata de ley intermedia (65-71%Cu)), la disolución del FeS en la escoria no es la etapa limitante. Esto puede explicarse descomponiendo la reacción global de equilibrio en las siguientes etapas:



La reacción global corresponde al conocido equilibrio entre mata y escoria:



Teniendo en cuenta los altos niveles de cobre soluble en la escoria del “settler” y en la descargada del HFF, se puede decir que en el “settler” no se dan las condiciones de mezcla y/o tiempo suficiente para la reacción [58] y alcanzar niveles de solubilidad de cobre tan bajos como los que se alcanzan en la escoria del reactor CT.

4.4. Contenidos de Cu y S solubles en la escoria del HLT

La **Figura 7.40** presenta los contenidos de Cu y S solubles respecto del contenido de Fe en la mata atrapada (se usa la mayor ley ó menor contenido de Fe en gotas medidas). Se aprecia que

los niveles de Cu se acercan a sus correspondientes valores de solubilidad en el líquido de similar composición y en equilibrio con matas de alta ley.

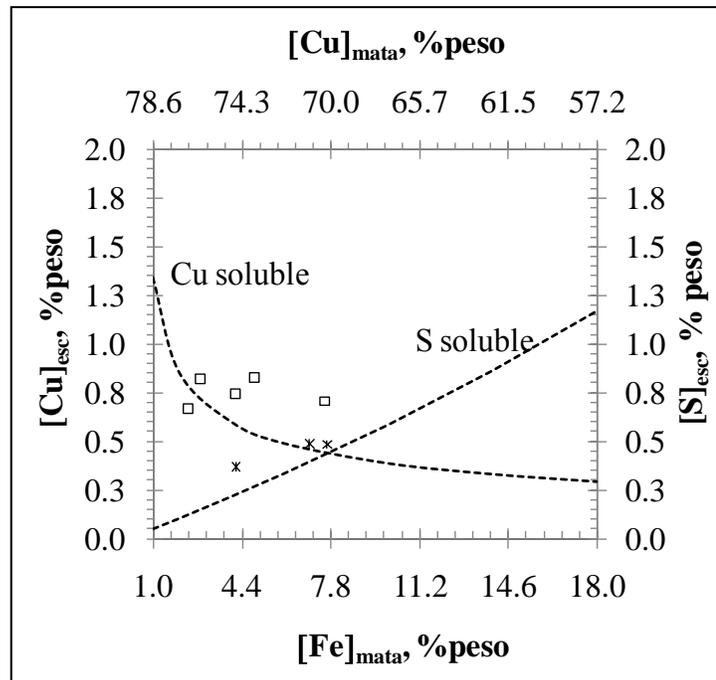


Figura 7.40 Niveles de Cu y S solubles en escoria líquida del HLT 1240°C, muestras SCS-4-7, la curva contiene los niveles calculados ($Fe/SiO_2=1.5$, % en peso $[Al_2O_3]_{esc}=6.5\%$, $[MgO]_{esc}=0.8\%$, $[CaO]_{esc}=1.8\%$, $[Na_2O]_{esc}=1.1\%$ en peso, $[K_2O]_{esc}=0.8\%$ en peso).

El anterior gráfico indica que en el HLT continúan las reacciones entre la escoria y la mata, de manera que el sistema se aproxima a un estado de equilibrio termodinámico.

Las condiciones de turbulencia ocasionadas por la inyección del reductor y flujos convectivos en el reactor facilitan la mezcla local de las escorias HFF y CPS conteniendo la mata atrapada dando lugar a que Cu y S solubles se acercan a sus niveles de equilibrio con mata de 73 % en peso Cu. La que corresponde a la fase sulfurada que es retirada del HLT (plateado según la jerga de la fundición Chagres) y procesada en la etapa de conversión.

En la siguiente **Figura** se presentan las leyes promedio de mata del HFF y HLT para el año 2009.

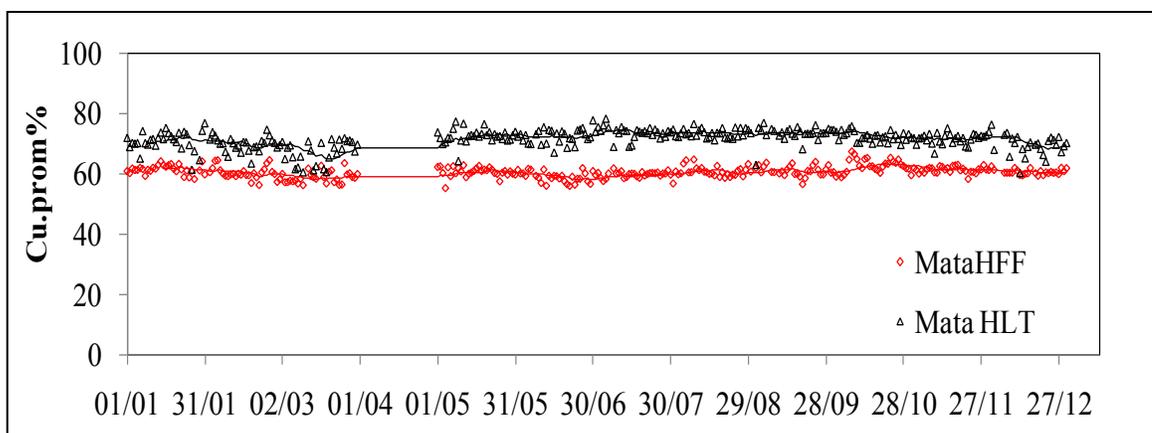


Figura 7.41 Leyes de mata en HFF y HLT (Chagres, 2009)

De acuerdo con la **Figura 7.41** las leyes de la mata del HLT son sistemáticamente superiores a las del HFF, esto es debido al aumento del contenido de Cu_2S en la mata atrapada que sedimenta hacia el fondo del horno.



CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta tesis doctoral se buscó aportar al conocimiento fisicoquímico de las pérdidas de cobre en escorias no ferrosas y a su integración con el conocimiento práctico operacional en la pirometalurgia del cobre. Para ello se desarrolló una metodología de estudio que fue aplicada en la evaluación de los procesos y las pérdidas de cobre en escorias provenientes de los circuitos de fusión-limpieza pirometalúrgica de la fundición de Chagres y Paipote. Éstos consideran, respectivamente, unidades de fusión Flash Outokumpu (HFF) y convertidor Teniente (CT) y, horno eléctrico (HE) y basculante tipo Teniente (HLT) para la limpieza de escorias. Con base en el análisis y discusión de los resultados obtenidos para cada fundición se logró obtener nuevo conocimiento en el tema cumpliéndose el objetivo propuesto inicialmente.

Las conclusiones obtenidas se pueden separar de acuerdo a los dos enfoques principales de este estudio que son los procesos industriales y la fisicoquímica de escorias. Ambos enfoques permiten comprender los mecanismos que determinan las pérdidas de cobre y son necesariamente complementarios al momento de buscar la optimización operacional.

Conocimiento y control de los procesos pirometalúrgicos

El procedimiento de cuantificación de pérdidas de cobre en escorias con base en el análisis de muestras solidificadas obtenidas en las corrientes fundidas y al interior de los hornos, puede ser aplicado por las fundiciones para la evaluación de sus procesos. Permite utilizar las muestras obtenidas con la paleta estándar, en sondajes de baño y granalladas.

- Se confirmó el cobre contenido en la escoria del convertidor Teniente está principalmente en la forma de mata atrapada. La escoria del CT de Paipote contiene entre 80 y 90 % del cobre está en la forma de gotas de mata (5 a 1000 μ m) de composición cercana a la de la mata del fondo (~72% Cu), el cobre restante se encuentra disuelto en la fracción líquida.
- Un solo estudio reporta la distribución de las pérdidas de Cu en escorias del HFF para un rango de mata de 61 a 63% de Cu. El análisis de los resultados obtenidos en las campañas de muestreo del HFF de Chagres para operaciones con leyes de 60 a 66% de Cu es

concordante al plantear el 43 a 66% de cobre en la escoria está en la forma de gotas de mata (10-1100 μm) y el restante está como cobre soluble en el líquido.

- Se demostró que los tratamientos pirometalúrgicos de escorias (HE y HLT) tienen una alta recuperación gotas de mata atrapada, pero son limitados en la recuperación del cobre soluble. La pérdida química fue cuantificada en un 72-84% de total de pérdidas en la escoria de descarte del HE de Paipote y en 82-85% del total de pérdidas en la escoria final del HLT.
- El contenido de la Magnetita total medido con la balanza Satmagan® en muestras de escorias solidificadas tiene dos componentes: los sólidos que estaban presentes en el baño, identificados como “Magnetita I”, y las fases dendríticas producto de la solidificación de la escoria líquida, llamadas “Magnetita II” que corresponden con la “magnetita soluble” en el baño. La proporción de ellos depende del sobrecalentamiento de la escoria en el horno y la tasa de enfriamiento de la muestra.
- Con el fin de mejorar la operación de los hornos y buscando minimizar las pérdidas de cobre en el tratamiento de limpieza pirometalúrgico se recomienda las siguientes acciones:
 - Incorporar el concepto de sobrecalentamiento Δliq de la escoria para predecir la formación de sólidos en el baño.
 - Mantener los contenidos de óxidos menores (Al_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , ZnO) en las escorias con niveles menores que 5% c/u.
 - Hacer estricto control en la medida de las temperaturas del baño de escoria y calibración periódica de los instrumentos de medida.
 - Realizar optimización de la razón Fe/SiO_2 en la escoria para tener una razonable fracción de sólidos de protección de los hornos de fusión y escoria 100% líquida para el tratamiento en los hornos de limpieza.
- Considerando la flotación como tratamiento alternativo a la limpieza pirometalúrgica de escorias se debe tener en cuenta la solubilidad del azufre en el líquido ya que este está relacionado con la precipitación del cobre como sulfuros y por lo tanto con la efectiva posibilidad de recuperación. Por lo tanto se deberá manejar la composición de la escoria y ley de mata objetivo desde el proceso de fusión para tener un nivel óptimo de solubilidad de S de tal forma de obtener la mineralogía adecuada para su recuperación.

Conocimiento fisicoquímico de escorias y pérdidas de cobre

- Se cuantificó el efecto del pO_2 fijado a través de los parámetros de operación pSO_2 y ley de la mata, sobre las propiedades de la escoria líquida en los sistemas industriales. Un alto potencial de oxidación en la escoria de fusión conlleva a mayores temperaturas líquidas del espinel y a mayor solubilidad de cobre en el líquido. Es importante mencionar que el efecto del $pO_{2(g)}$ en los diagramas y las conclusiones obtenidas en el análisis de las escorias de fusión NO son extrapolables al análisis de las escorias en los hornos de limpieza.
- El líquido de las escorias de fusión en reactores CT y HFF corresponde a la saturación con la fase espinel. El líquido del espinel es sensible al aumento de óxidos menores ($Al_2O_3 > 7\%$ en peso, nivel de CaO, MgO, K_2O , $Na_2O > 5\%$ en peso c/u) por lo que se requiere un estricto control de la razón Fe/SiO_2 y de las temperaturas de baño para mantener un sobrecalentamiento en la escoria que permita su operación sin afectar la recuperación del cobre o deteriorar la estructura de refractario de los hornos.
- Las escorias de los procesos de limpieza HE y el HLT tienen líquidos diferentes debido a que el primero opera en una condición más reductora. En el HE se favorece la formación del Olivino cuando la temperatura de baño es menor que $1170^\circ C$ mientras que la escoria del HLT está muy próxima a la saturación con Espinel, más sensible a cambios en la razón Fe/SiO_2 , nivel de óxidos menores y adición de circulantes.
- El sobrecalentamiento de la escoria del HE de $50^\circ C$ respecto del líquido del olivino permite tener cierta flexibilidad en la composición química de la escoria sin afectar la reducción / solubilización de la Magnetita alimentada en la escoria del CT. Es importante tener control sobre la composición de la mata producida ya que muy bajos contenidos de Fe ($< 3\%$ en peso) pueden derivar en la saturación con fase espinel.
- Los hornos de limpieza HE y HLT operan en un estado cercano al equilibrio termodinámico. Esto se evidenció a partir del análisis de la composición de las gotas de mata atrapada que fue encontrada similar a la de la mata del fondo, adicionalmente los contenidos de Cu, S en el líquido fueron encontrados cercanos a sus niveles de solubilidad en equilibrio termodinámico con mata de $6\% Fe$ ($72\% Cu$) en el caso del HE y con mata de $4.5\% Fe$ ($75\% Cu$) en el caso del HE.

- Los diagramas de fase multicomponente constituyen una herramienta efectiva para el control y evaluación de los procesos de fusión y limpieza pirometalúrgicos de escorias. Su aplicación en procesos que están cerca del equilibrio tales como el CT, HE y HLT es inmediata, sin embargo en el HFF deben ser usados con cuidado ya que la escoria no se encuentra bajo el mismo potencial de oxidación que la mata del horno como se pudo apreciar en este estudio.

Recomendaciones

Para mayor información respecto de las conclusiones en el estudio de la fundición de Paipote se recomienda leer los dos artículos enunciados en la pg. 10. Para dar continuidad a este estudio y validar las hipótesis planteadas en torno a la solubilidad de los componentes Cu y S escoria del HFF y de los hornos de limpieza se recomienda:

- Realizar campañas de muestreo de escorias fundidas y posterior cuantificación de niveles de Cu disuelto mediante procedimiento descrito en capítulo 6. La obtención de una población de al menos 40 mediciones permitirá hacer una validación de los resultados en preliminares obtenidos en esta investigación.
- Realizar sondeos en diferentes sectores del “settler” y en el quemador de concentrados con posterior análisis de la escoria y mata del horno. Esto permitirá obtener tendencias en la data que confirman y desaprueban las hipótesis planteadas respecto de la solubilidad del cobre y azufre en la escoria HFF
- Hacer pruebas de equilibrio de escoria y mata con $p\text{SO}_2$ fijo, en equilibrio con magnetita ó con metales (Cu-Fe), con posterior enfriamiento brusco para representar mejor el estado líquido en los hornos de fusión y limpieza. Evaluar en forma separa el impacto de variables tales como composición química, razón Fe/SiO₂ y composición de la mata. .

REFERENCIAS

1. Achura, G., Echeverria, P., Warczok, A., Riveros, G., Diaz, C., Utigard, T., Development of the El Teniente Slag Cleaning Process. *Copper 99*, 1999, 137-152.
2. Acuña, C. M. And Sherrington, M., Arsenic Distribution In Smelting Via Teniente Converter, *Proc. Copper 2007*, A.E.M Warner, C.J. Newman, A. Vahed, D.B. George, P.J. Mackey, A. Warczok Eds., The CIME And MET. SOC Of CIM, 2007, III(2), 273 – 275.
3. *Advanced Processing Of Metals And Materials*, F. Kongoli And R.G. Reddy TMS Eds., 2006, 8, 123 – 133.
4. Anderson, D., Sweeney, D., Williams, T. *Estadística para Administración y Economía*”, 10 ed., México, Cengage Learning Editores, S.A., 2008. 292-308..
5. Andersson, J., Helander, T., Höglund, L., Shi, P., Sundman, B., Thermo-Calc & Dictra, Computational Tools for Materials Science. *Calphad*, 2002, 26(2), 273-312.
6. Andrews, L., “Base Metal Losses To Furnace Slag During Processing Of Platinum Bearing Concentrates”, Msc. Thesis, 2008, University Of Pretoria, Pretoria.
7. Bale, C., Bélice, E., Chartrand, P., DEGTEROV, S., Eriksson, G., Hack, K., Jung, I.H., Kang, Y.B., Melançon, J., Pelton, A., Factsage Thermochemical Software And Databases--Recent Developments. *Calphad*, 2009, 33(2), 295-311.
8. Bar, F., Tarassoff, P., Solubility Of Oxygen In Copper Mattes. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1971, 10(4), 267-271.
9. Bell, H., Sulphur Solubility in Slags and Slag-Metal Sulphur Partition. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1981, 20(2), 169-179.
10. Bérubé M. A., Choquete, M., And Godbehere, P.W., *Minéralogie Des Scories Cuprifères Produites Par Le Réacteur Noranda*, *Cim Bulletin*, 80(898), Pp. 83 – 90.
11. Boettinger. W., *Handbook: Metallographic and Microstructures*. ASM Eds, 2004, 9, 611-617
12. Bor, F. Y. And Tarassoff, P., “Solubility of Oxygen In Copper Mattes”, *Can. Met. Quart.* 2010, 10(4), 267-271.
13. Caballero, C, Moyano, A., Rojas, F., Font, J., Warczok, A., Efficiency Of Copper Recovery From A Slag In The Large Electric Furnace, Molten, VIII International Conference On Molten Slags, Fluxes And Salts, 2009, Santiago De Chile

14. Caffery, A., Analysis Of Transport Phenomena In A Combusting Sulfide Particle Cloud: With Implications To The Flash Smelting Of High-Grade Copper Concentrates. Ph. D Thesis, The University Of British Columbia, Canada, 2002
15. Campos, R., Achurra, J., Rojas, O., El Teniente Converter: A Leading Pyrometallurgical Technology. Copper 91, 1991.
16. Cardona, N., Hernandez, L., Parra, R., Bahamondes, L., Parada, R., Vargas, J. C., And Artigas, M., Evaluation Of Copper Losses In The Slag Cleaning Circuits From Two Chilean Smelters, Gdmb Eds. Hamburg, Germany, Proc. Copper 2010, 7, 2637-2654.
17. Carrasco, C., Bobadilla, J., Duarte, Araneda, J. And Rubilar, S, Evolution Of The Teniente Converter-Caletones Smelter, Cu2007, Proceeding Of The Carlos Diaz Symposium On Pyrometallurgy, Toronto, Canada, Edited By A.E.M. Warner, C.J. Newman, A. Vahed, D. B. George, P. J. Mackey, A. Warczok, 2007, III(2), 325 – 337.
18. Chen, S., Jak, E., And Hayes, P., Effect Of Al_2O_3 On Líquidus In The Cristobalite And Tridymite Primary Phase Fields Of MgO-FeO-SiO₂ System In Equilibrium With Metallic Iron”, Isij 2005, 45(6), 798-806.
19. Cochran, W., *Técnicas de muestreo*, 1ª edición., México, CECSA; 1980.
20. Coley, K., Ji, F., Brooks, G., Rhamdhani, M.A., Pan, Y. The Interface In Slag Reactions: A Moving Target. 2009.
21. Coudurier, L., Hopkins, D.W., Wilkomirsky, I., Fundamentals Of Metallurgical Processes. Pergamon Press, Oxford [Eng.], 1978, New York.
22. Coursol, P., Mackey, P., Prevost, Y., Zamalloa, M., Noranda Process Reactor At Xstrata Copper-Impact Of Minor Slag Components (CaO, Al_2O_3 , MgO, Zn) On The Optimum% Fe/SiO₂ In Slag And Operating Temperature, 2007
23. Coursol, P., Tripathi, N., Mackey, P., Leggett, T., De Friedberg, A.S. Slag Chemistry of the Mitsubishi S and Cl Furnaces at The Xstrata Copper-Kidd Metallurgical Site. Canadian Metallurgical Quarterly, 2010, 49(3), 255-262.
24. Craig, J., Scott, S. Sulfide Phase Equilibria. Sulfide Mineralogy. Mineral. Soc. Amer. Short Course Notes, 1974, 1.
25. Craig J. R. Reviews in Mineralogy, P. Ribbe, Min. Soc.Am. Eds., 1976, 1, 559-569.
26. Chartrand, P., Pelton, A.D. The Modified Quasi-Chemical Model: Part III. Two Sublattices. Metallurgical and Materials Transactions A, 2001, 32(6), 1397-1407.

27. Davenport, W.G., King, M., Biswas, A.K., Schlesinger, M., *Extractive Metallurgy of Copper*. 2002, Pergamon Pr.
28. Degterov, S.A., Dessureault, Y., Pelton, A.D., Thermodynamic Modeling Of Zinc Distribution Among Matte, Slag And Liquid Copper. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2000, 39(1), 43-54.
29. Degterov, S.A., Pelton, A.D., A Thermodynamic Database For Copper Smelting And Converting. *Metallurgical And Materials Transactions B*, 1999, 30(4), 661-669.
30. Demetrio, S., Ahumada, S.A.J., Durán, M.Á., Mast, E., Rojas, U., Sanhueza, J., Reyes, P., Morales, E., Slag Cleaning: The Chilean Copper Smelter Experience. *Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society*, 2000, 52(8), 20-25.
31. Eguchi, M., Yazawa, A., Equilibrium Relations Between Copper, White Metal And Silica-Saturated Slag Under Controlled SO₂ Pressure. *Trans. Jem*, 1977, 18.
32. Eisenhüttenleute, V.D., *Slag Atlas*. Verlag Stahleisen, Düsseldorf, 1995
33. Elliott, J., Mounier, M., Surface and Interfacial Tensions In Copper Matte-Slag Systems, 1200°C. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1982, 21(4), 415-428.
34. Elliott, J.F., Phase Relationships in the Pyrometallurgy Of Copper. *Metallurgical And Materials Transactions B*, 1976, 7(1), 17-33.
35. Eric R., Dimensioning, Scale-Up and Operation Considerations For Six Electrode Electric Furnaces. Part. I: Current and Heat Flow In The Slag”, *Proc Epd Congress*, 1995.
36. Eric, R., Slag Properties and Design Issues Pertinent To Matte Smelting Electric Furnaces. *Journal of the South African Institute Of Mining and Metallurgy*, 2004, 104(9), 499-510.
37. Eric, R., The Importance Of The Slag Phase In Electric Smelting Of Pgm Containing Sulphide Concentrates, *Sohn International Symposium*, F. Kongoli And R.G. Reddy , Tms, Eds., 2006, 1, 559-581.
38. Fagerlund K.O. And Jalkanen. H. “Some Aspects On Matte Settling In Copper Smelting”. *Proc. Copper 99-Cobre 99*, Vol. Vi, C.Diaz, C. Landlot And T. Utigard Eds., The CIME, MET. SOC Of CIM And TMS, 1999, Phoenix, Arizona Usa, 1999. Pp. 539-551.
39. Fagerlund, K.O., Jalkanen, H., Microscale Simulation Of “settler” Processes In Copper Matte Smelting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2000, 31(3), 439-451.

40. Floyd, J., Mackey, P., Developments In The Pyrometallurgical Treatment Of Slag: A Review Of Current Technology And Physical Chemistry. Extraction Metallurgy-81, London, 1981, 21(23).
41. Friel, J.J., Grande, J.C., Hetzner, D., Kurzyd , K., Laferty, D., Shehata, M.T., Smolej, V., Vander Voort, G.F., Wojnar, L., Practical Guide To Image Analysis. ASM International. 2000
42. Fukuyama, H., Donald, J.R., Toguri, J.M., Wetting Behavior between Fayalite Type Slags And Solid Magnesia. Journal Of The American Ceramic Society, 1997, 80(9), 2229-2236.
43. Furuta, M., Tanaka, S., Hamamoto, M., And Inada H., Analysis Of Copper Loss In Slag In Tamano Type Flash Smelting Furnace, Sohn International Symposium, F. Kongoli and R.G. Reddy, TMS, 2006, 123-133.
44. Gaskell, D. R., Palacio, J., Somsiri, C., “The Physical Chemistry of Copper Mattes”, Proc., of the Elliot Symposium on Chemical Process Metallurgy, USA, 1990, 161-172.
45. Genevski, K., Stefanova, V., Dispersed Matte Droplets In Industrial Slag Melts From Flash Smelting Furnace. Canadian Metallurgical Quarterly, 2008, 47(1), 51-58.
46. George, P.J. Mackey, A. Warczok Eds., The CIME And Met. Soc. Of CIM, Toronto, Canada, 2007, III(2), 367 – 379.
47. Gibbs, J. W., En Morris, A. E., Wadsley, M., Metal Extraction: Phase Stability Diagrams, Encyclopedia Of Materials: Science And Technology, 2008, 5362-5377.
48. Hayes, P., Okongwu, D., Toguri, J., Some Observations of the Reactions between Molten Oxides And Solid Carbon. Canadian Metallurgical Quarterly, 1995, 34(1), 27-36.
49. Henao, H.M., Pizarro, C., Font, J., Moyano, A., Hayes, P.C., Jak, E., Phase Equilibria Of Cu_2O - FeO - CaO - MgO - Al_2O_3 Slags At P_{O_2} Of 10-8.5 Atm In Equilibrium With Metallic Copper For A Copper Slag Cleaning Production. Metallurgical And Materials Transactions B, 2010, 1-8.
50. Henao, H.M., Hayes, P.C., Jak, E., Sulphur Capacity of The FeO - CaO - SiO_2 Slag Of Interest To The Copper Smelting Process, Proc. Of Copper 2010, Gdmb Eds. Hamburg, Germany, 2010, 743 – 748.
51. Henderson, J., Hudson, R., Ward, R., Derge, G., Density Of Liquid Iron Silicates. Trans. Met. Soc. AIME, 1961, 221.

52. Herreros, O., Quiroz, R., Manzano, E., Bou, C., Vinals, J., Copper Extraction From Reverberatory And Flash Furnace Slags By Chlorine Leaching. *Hydrometallurgy*, 1998, 49(1-2), 87-101.
53. Huang, Z., Conway, P.P., Thomson, R.C., Dinsdale, A.T., Robinson, J.A.J., A Computational Interface for Thermodynamic Calculations Software Mtdata. *Calphad*, 2008, 32(1), 129-134.
54. Imris, I. Reduction of Copper Losses In Slags From New Copper Smelting Processes. *Proceedings Of The IV International Conference On Clean Technologies For Mining Industry*, M.A.Sánchez, F. Vergara And S.H. Castro eds, University Of Concepcion, May 13–15, 1998, II, Pp. 691–704.
55. Imris, I., Rebolledo, S., Sanchez, M., Castro, G., Achurra, G., Hernandez, F., The Copper Losses In The Slags From The El Teniente Process. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2000, 39(3), 281-290.
56. Imris, I., Sanchez, M., Achurra, G., Copper Losses To Slags Obtained From The El Teniente Process. *Mineral Processing And Extractive Metallurgy*, 2005, 114(3), 135-140.
57. Ip, S.W. And Toguri, J.M., Entrainment Behavior Of Copper And Copper Matte In Copper Smelting Operations. *Metall. Trans. B.* 1992, Vol. 23b, Pp. 303-311.
58. Itagaki, K., Voisin, L. And Mendoza, D., Phase Relations And Activities In The Cu-Fe-S-X And Cu-Fe-S-C-X(X=As Or Sb) Systems And Distribution Of Precious Metals Relating To The Reduction Smelting Of Copper, *Proceeding Of Sohn Int.Symp.*, F. Kongoli And R.G. Reddy eds., TMS, 2006, 1, 289-300
59. Jackman, R:B., Hayward, C.R., Forms Of Copper Found In Reverberatory Slags, New York Meeting. February, 1933, 11-121.
60. Jalkanen, H., Vehviläinen, J., Poijärvi, J., Copper in Solidified Copper Smelter Slags. *Scandinavian Journal Of Metallurgy*, 2003, 32(2), 65-70.
61. Jalkanen, H., Holappa, And Mäkinen, J., Some Novel Aspects Of Matte--Slag Equilibria In Copper Smelting, *Advances In Sulfide Smelting*, 1983, 1, 277-292.
62. Jorgensen, F.R.A., Koh, P.T.L., Combustion in Flash Smelting Furnaces. *Jom Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society*, 2001, 53(5), 16-20.

63. Jung, I.H., Degterov, S., Pelton, A., Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization Of The FeO-Fe₂O₃-MgO-SiO₂ System. Metallurgical And Materials Transactions B, 2004a, 35(5), 877-889.
64. Jung, I.H., Degterov, S., Pelton, A., Critical Thermodynamic Evaluation and Optimization of the MgO-Al₂O₃, CaO-MgO-Al₂O₃ and MgO-Al₂O₃-SiO₂ Systems. Journal Of Phase Equilibria & Diffusion, 2004b, 25(4), 329-345.
65. Jung, I.H., Degterov, S.A., Pelton, A.D., Critical Thermodynamic Evaluation And Optimization Of The CaO-MgO-SiO₂ System. Journal Of The European Ceramic Society, 2005, 25(4), 313-333.
66. Kang, Y.B., Pelton, A.D., Thermodynamic Model And Database For Sulfides Dissolved In Molten Oxide Slags. Metallurgical And Materials Transactions B, 2009, 40(6), 979-994.
67. Karlemo, B.J.W., Taskinen, P.A., the Impact of Silica to a SiO₂-MgO-FeO_x Slag. Scandinavian Journal of Metallurgy, 2002, 31(5), 307-313.
68. Kattner, U.R., the Thermodynamic Modeling Of Multicomponent Phase Equilibria. JOM Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society, 1997, 49(12), 14-19.
69. Kim, H., Sohn, H., Effects Of CaO, Al₂O₃, And MgO Additions On The Copper Solubility, Ferric/Ferrous Ratio, And Minor-Element Behavior Of Iron-Silicate Slags. Metallurgical And Materials Transactions B, 1998, 29(3), 583-590.
70. Kondratiev, A., Jak, E., Modeling Of Viscosities of the Partly Crystallized Slags In The Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ System. Metallurgical And Materials Transactions B, 2001a, 32(6), 1027-1032.
71. Kondratiev, A., Jak, E., Review of Experimental Data and Modeling Of The Viscosities Of Fully Liquid Slags In The Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ System. Metallurgical And Materials Transactions B, 2001b, 32(6), 1015-1025.
72. Kondratiev, A., Jak, E., Hayes, P., Predicting Slag Viscosities in Metallurgical Systems. Jom Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society, 2002, 54(11), 41-45.
73. Kongoli, F., Pelton, A.D., Dessureault, Y., Thermodynamic Modeling Of Liquid Fe-Ni-Cu-Co-S Mattes. Metallurgical And Materials Transactions B, 1998, 29(3), 591-601.

74. Kongoli, F., Yazawa, A., Líquidus Surface Of FeO-Fe₂O₃-SiO₂-CaO Slag Containing Al₂O₃, MgO, And Cu₂O At Intermediate Oxygen Partial Pressures. Metallurgical and Materials Transactions B, 2001, 32(4), 583-592.
75. Kucharski, M., Ip, S.W., and Toguri, J.M., the Surface Tension and Density of Cu₂S, FeS, Ni₃S₂ and Their Mixtures, Can. Met. Quart. 1994, 33(3), 197 – 203
76. Langberg, D., Somerville, M., Briffa, T., Kinetics And Mechanism Of Copper Slag Cleaning By Injection Of Natural Gas. Minerals, Metals and Materials Society (TMS), 184 Thorn Hill Road, Warrendale, Pa, 15086-7528, Usa, 2006, 755.
77. Loos, T., And Lossin, A., Investigation Of The Silica Slag Of Norddeutsche Affinerie'S Flash Furnace”, Proc. Cu2007, A.E.M Warner, C.J. Newman, A. Vahed, D.B. George, P.J. Mackey, A. Warczok, Eds., The CIME And MET. SOC Of CIM, 2007, III(2), 379-390.
78. Lee, W.P. The Thermodynamic Behavior of Magnetite in Non Ferrous Smelting, Ph.D. Thesis, 1999, University of Toronto, Canada, pg. 33.
79. Lynch, D., Akagi, S., Davenport, W., Thermo chemical Nature of Minor Elements in Copper Smelting Mattes. Metallurgical and Materials Transactions B, 1991, 22(5), 677-688.
80. Mackey, P., the Physical Chemistry of Copper Smelting Slags a Review. Canadian Metallurgical Quarterly, 1982, 21(3), 221-260.
81. Mackey, P., Campos, R., Modern Continuous Smelting and Converting By Bath Smelting Technology. Canadian Metallurgical Quarterly, 2001, 40(3), 355-376.
82. Mackey, A. Warczok Eds., The CIME And Met. Soc Of CIM, 2007, III(2), 351- -364.
83. Makinen, T. Pienimaki, K. Dhulipala, P. And Mponda, E., Elegant Solution For Challenging Zambian Raw Material Base.,Proc. Copper 2010, GDMB Ed., Hamburg, Germany, 2010, 7.
84. Mast, E. D., Barrena, V. And Callejas, J., Slag Treatment at Noranda'S Altonorte Smelter, Copper 2003, C. Diaz, J., Kapusta and C. Newman eds, 2003, IV(1), 453 – 457.
85. Matousek, J.W, The Effects Of Slag Composition On Copper Losses In Sulphide Smelting, Copper91, C. Diaz, C. Landlot, A. Lurashi And C.J. Newman, The Met. Soc Eds., Pergamon Press, IV, 187-199.
86. Matousek, J.W., Dynamic Modeling Of Copper Losses In Slags, Proc. Copper 99-Cobre 99, 1995, W.J., Chem, C. Diaz, T. Utigard, The Min. Met. & Mat. Soc., VI, 403 – 415.

87. Matousek, J.W., Sulfur In Copper Smelting Slags, Proc. Copper 95-Cobre 95, W.J., Chem, C. Diaz, A. Luraschi And P.J. Mackey, The Met. Soc, 1995, VI, 531 – 471.
88. Mckerrow, G.C., Pelletier, A., Newman, C.J., Process For Controlled Slow Cooling Of Non-Ferrous Smelting Slags. Google Patents., 1997
89. Mineral Powder Diffraction File Search Manual, Int. Center for Diffraction Data JPDS, USA, P. Boyliss, D. C. Erd, M. E. Mrose, A. P. Sabina, D. K., Smith Eds., 1986.
90. Minto, R., And Davenport W., Entrapment And Flotation Of Matte In Molten Slags, Trans. Instn. Min. Metall., 81, 36 –42.
91. Moreno, A., Sánchez, G., Warczok, A., Riveros, G., Development Of Slag Cleaning Process And Operation Of Electric Furnace In Las Ventanas Smelter. Copper.
92. Nagamori, M., Metal Loss To Slag: Part I. Sulfidic And Oxidic Dissolution Of Copper In Fayalite Slag From Low Grade Matte. Metallurgical And Materials Transactions B, 1974, 5(3), 531-538.
93. Nagamori, M., A Thermodynamic Study Of Digenite Solid Solution (Cu₂-S) At 600 To 1000°C And A Statistical Thermodynamic Critique On General Non stoichiometry. Metallurgical And Materials Transactions B, 1976, 7(1), 67-80.
94. Nagamori, M., Mackey, P., Thermodynamics Of Copper Matte Converting: Part I. Fundamentals Of The Noranda Process. Metallurgical And Materials Transactions B, 1978, 9(3), 255-265.
95. Nagamori, M., Mackey, P., Tarassoff, P., Copper Solubility In FeO-Fe₂O₃-SiO₂-Al₂O₃ Slag And Distribution Equilibria Of Pb, Bi, Sb And As Between Slag And Metallic Copper. Metallurgical And Materials Transactions B, 1975, 6(2), 295-301.
96. Navarro, V., Vargas, J.C., Parra, R., Minor Elements Behavior And Development Of A Predictive Model At The Teniente Converter- Electric Furnace System In The Hernan Videla Lira Smelter, Proc. Of The Seminar First Meeting On Minor Elements Contaminants In Copper Metallurgy, J. Alvarez, R., Padilla, R., Parra, M., Sanchez And F., Vergara Eds., 2007, 75 – 83.
97. Nikolic, S., Hayes, P.C., Jak, E., Phase Equilibria In Ferrous Calcium Silicate Slags: Part I. Intermediate Oxygen Partial Pressures In The Temperature Range 1200°C To 1350°C. Metallurgical And Materials Transactions B, 2008, 39(2), 179-188.

98. Palacios, J.M. y Gaskell, D.R.: “ The solubility of cooper in lime-saturated and calcium ferrite-saturated liquid iron oxide , Copper 91 vol. IV pag.389-397.
99. Pelton, A.D., Thermodynamic Database Development--Modeling And Phase Diagram Calculations In Oxide Systems. Rare Metals, 2006, 25(5), 473-480.
100. Pelton, A.D., Blander, M., Thermodynamic Analysis Of Ordered Liquid Solutions By A Modified Quasichemical Approach—Application To Silicate Slags. Metallurgical And Materials Transactions B, 1986, 17(4), 805-815.
101. Pelton, A.D., Eriksson, G., Romero-Serrano, A., Calculation Of Sulfide Capacities Of Multicomponent Slags. Metallurgical And Materials Transactions B, 1993, 24(5), 817-825.
102. Pelton, A. D., Thermodynamic Database And Equilibrium Calculations In Metallurgical Process, Pure & Appl. Chem., 1997, 69(5), Pp. 968-978
103. Pelton A., D., Bale, C.W., And Thompson, W.T.: The Fact System, Ecole Polytechnique, Montral, 1998 (<http://www.crct.polymtl.ca>).
104. Pelton, A.D. DEGTEROV, S.A. Eriksson, G. Robelin C. And Dessureault, Y., The Modified Quasi-Chemical Model I-Binary Solutions, Metall. Trans. B. 2000, 31(B), 651-659.
105. Pelton, A.D., Chartrand, P., The Modified Quasi-Chemical Model: Part Ii. Multicomponent Solutions. Metallurgical And Materials Transactions A, 2001, 32(6), 1355-1360.
106. Pelton, A.D., Chartrand, P., Eriksson, G., The Modified Quasi-Chemical Model: Part Iv. Two-Sublattice Quadruplet Approximation. Metallurgical And Materials Transactions A, 2001, 32(6), 1409-1416.
107. Poggi, D., Minto, R. And Davenport, W., Mechanisms Of Metal Entrapment In Slags, JOM, 1969, 40-45.
108. Ponce, R., Sanchez, G., Teniente Converter Slag Cleaning In An Electric Furnace At The Las Ventanas Smelter. Copper 99, 1999, 583-597.
109. Reyes, P., Valenzuela, A., Sanchez, Opciones Para El Manejo Y Comercialización De Escorias De Cobre, 1er Workshop International, Reciclaje Y Recuperación De Metales Y Materiales, Abril 2010, Santiago De Chile.
110. Ripley, E.M., Brophy, J.G., Solubility Of Copper In A Sulphur-Free Mafic Melt, Geochim. Cosmochim. Acta, 1995, 59(23), 5027-5030.

111. Roghani, G., Takeda, Y., Itagaki, K., Phase Equilibrium And Minor Element Distribution Between Fe X-SiO₂-MgO-Based Slag And Cu₂S-FeS Matte At 1573 K Under High Partial Pressures Of SO₂. *Metallurgical And Materials Transactions B*, 2000, 31(4), 705-712.
112. Roine, A., Activities Of As, Sb, Bi, And Pb In Copper Mattes—Effect Of O, Ni, And Co. *Metallurgical And Materials Transactions B*, 1987, 18(1), 203-212.
113. Rosales, M., Leon, C., Moyano, A., Mackay, R., Valencia, A., Mathematical And Physical Model For The Teniente Converter Fluidynamics. *Minerals*, TMS, 184 Thorn Hill Road, Warrendale, Pa, 15086-7528, Usa, 2006, 161-171.
114. Royal, B. J., And Hayward, C.R., Forms Of Copper In Reverberatory Slags, New York Meeting, February, 1933, 111- 121
115. Russ, J.C., *The Image Processing Handbook*. 2002, Crc. Pr I Llc.
116. Sanhueza, Rojas, O. C. And Rojas, P.A., Recentes Developments At Enami`S Hernan Videla Lira Smelter, *Proc. Copper 2003*, C. Diaz, J. Kupusta, C. Newman Eds., Met. Soc, London 2003. IV(1), 307-322.
117. Sarrafi, A., Rahmati, B., Hassani, H., Shirazi, H., Recovery Of Copper From Reverberatory Furnace Slag By Flotation. *Minerals Engineering*, 2004, 17(3), 457-459.
118. Shimpo, R., Goto, S., Ogawa, O., Asakura, I., A Study On The Equilibrium Between Copper Matte And Slag. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1986, 25(2), 113-121.
119. Snelgrove, W., Taylor, J.C., The Recovery Of Values From Non-Ferrous Smelter Slags. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1981, 20(2), 231-240.
120. Sridhar, R., Toguri, J., Simeonov, S., Copper Losses And Thermodynamic Considerations In Copper Smelting. *Metallurgical And Materials Transactions B*, 1997a, 28(2), 191-200.
121. Sridhar, R., Toguri, J., Simeonov, S., Thermodynamic Considerations In Copper Pyrometallurgy. *JOM*, Metals And Materials Society, 1997b, 49(4), 48-52.
122. Subramanian, K., Themelis, N., Copper Recovery By Flotation. *J Met*, 1972, 24(4), 33-38.
123. Taskinen, P., Dinsdale, A., Gisby, J., Industrial Slag Chemistry: A Case Study Of Computational Thermodynamics. *Scandinavian Journal Of Metallurgy*, 2005, 34(2), 100-107.

124. Taskinen, P., Seppälä, K., Laulumaa, J., Poijärvi, J., Oxygen Pressure In The Outokumpu Flash Smelting Furnace-Part 1: Copper Flash Settling “settler”: *Trans. Instn Min. Metall.*, 2001, 110(2), 94 – 100.
125. Tominen, Y., Anjala, Y., And Björklund, P., Slag Cleaning Of Outokumpu Direct To Blister Flash Smelting Slags, *Proc. Cu2007*, A.E.M Warner, C.J. Newman, A. Vahed, D.B. George, P.J. Mackey, A. Warczok, Eds., The CIME and Met. Soc Of CIM, 2007, III(2), 339 - 350.
126. Toscano, P., Minimization Of Dissolved Nickel And Cobalt Slag Losses At High Matte Grades, M.A.Sc. Thesis, 2001, University Of Toronto, Toronto, Canada.
127. Tripathi, N., Peek, E., Stroud, M., Advanced Process Modeling At The Bcl Smelter: Improving Economic And Environmental Performance. *JOM*, 2011, 63(1), 63-67.
128. Utigard, T., Fayalite Slag Reduction By Solid Graphite. *Canadian Metallurgical Quarterly (USA)*, 1998, 37(1), 27-39.
129. Utigard, T.A. And Warczok, A., Density And Viscosity Of Copper/Nickel Sulphide Smelting And Converting Slags, *Proc. Copper 1995*, W. J Chen, C. Diaz, A. Luraschi & P.J. Mackey, Eds., The Cim, 1995, 423-437.
130. Vartiainen, A., Viscosity Of Iron-Silicate Slags At Copper Smelting Conditions. *Sulfide Smelting'98: Current And Future Practices*, 1998, 363-371.
131. Victorovich, G., Precipitation Of Metallic Copper On Cooling Of Iron Silicate Slags, 1980. En: Davenport, W.G., King, M., Biswas, A.K., Schlesinger, M., *Extractive Metallurgy of Copper*. 2002, 173-185.
132. Warczok, A., Utigard, T., Settling Of Copper Drops In Molten Slags. *Metallurgical And Materials Transactions B*, 1995, 26(1), 1165-1173.
133. Xia, J., Ahokainen, T., Kankanpa, T., A Cfd Study Of Flows In Slag Cleaning Furnaces. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2004, 43(2), 145-152.
134. Yazawa, A., Thermodynamic Considerations Of Copper Smelting. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1974, 13(3), 443-453.
135. Yazawa, A., Takeda, Y., Nakazawa, S., Ferrous Calcium Silicate Slag To Be Used For Copper Smelting And Converting, 1999, 587-599.

136. Yazawa, A., Takeda, Y., Waseda, Y., Thermodynamic Properties And Structure Of Ferrite Slags And Their Process Implications. Canadian Metallurgical Quarterly, 1981, 20(2), 129-134.
137. Yazawa, A., And Hino; J., Dissolution Of Copper Oxide In Slag, Proc. Copper 95-Cobre 95, W.J. Chem, C. Diaz, A. Luraschi And P.J. Mackey, The Met. Soc, 1995, VI, 489 – 497.
138. Warczok, A., Riveros, G., And Marin, T., “Intensive Electrodynamics Slag Cleaning”, Proc. Cu2007, A.E.M Warner, C.J. Newman, A. Vahed, D.B. George, P.J. 2007
139. Warczok, A., Riveros, G., Echavarría, P. And Díaz, C.M., “Factors Governing In An Electric Furnace”, Can. Met. Quart. 2002, 41(4), 465-470.
140. Warczok, A. And Riveros, G., Slag Reduction And Cleaning With Calcium Carbide, Proc. Cu2007, A.E.M Warner, C.J. Newman, A. Vahed, D.B. George, P.J. Mackey, A. Warczok, Eds., The Cime And Met. Soc Of Cim, 2007, III(2), 79-390.
141. Warczok, A. And Riveros, G.,”Computer Simulation Of Slag Cleaning In And Electric Furnace”, Proc. Copper 2007, A.E.M Warner, C.J. Newman, A. Vahed, D.B., 2007
142. Wright, S., Zhang, L. Sun, S. And Jahanshahi, S., Viscosity Of A CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ Melt Containing Spinel Particles At 1646 K, Metall. Matr. Trans. B, 2000, 31(B), 97-104.
143. Wuesch, B. J., Prewitt, C.T Rajamani, V. Scott, S. D. Craig, J. R. Barton, P. B., Sulfide Mineralogy, Poul H. Ribbe, Ed, Min. Soc. Am, 1976, 1, 59-75.
144. Zamalloa, M., Carissimi, E., Slag Chemistry Of The New Noranda Continuous Converter. Copper 99- Cobre 99, 1999, 123-136.
145. Cochilco (Comisión Chilena Del Cobre), “Estadísticas Históricas”:
[Http://Www.Cochilco.Cl/Productos/Base_Datos.Asp](http://Www.Cochilco.Cl/Productos/Base_Datos.Asp)
146. Factsage website: [Http://Www.Factsage.com](http://Www.Factsage.com)
147. Mtdata Website.:[Http://Www.Npl.Co.Uk/Advanced-Materials/Measurement-Techniques/Modelling/Mtdata](http://Www.Npl.Co.Uk/Advanced-Materials/Measurement-Techniques/Modelling/Mtdata)
148. Pandat website: [Http://Www.CompuTherm.Com/Pandat.Html](http://Www.CompuTherm.Com/Pandat.Html)
149. Thermo-CalcWebsite: [Http://Www.Thermocalc.Com/Software.Htm](http://Www.Thermocalc.Com/Software.Htm)

150. Satmagan Model. 135, Saturation Magnetization Analyser, 2005:

[Http://Www.Indehk.Com/Pdf/Satmagan%20description%20and%20ii%20info%20oct%202005.Pdf](http://Www.Indehk.Com/Pdf/Satmagan%20description%20and%20ii%20info%20oct%202005.Pdf) .

151. Scentis Image Software web Page:

[Http://Www.Struers.Com/Default.Asp?Top_Id=3&Main_Id=67&Sub_Id=105&Doc_Id=529](http://Www.Struers.Com/Default.Asp?Top_Id=3&Main_Id=67&Sub_Id=105&Doc_Id=529)

152. The International Centre For Diffraction Data Web Page: [Http://Www.Icdd.Com/](http://Www.Icdd.Com/) .



ANEXO A (TABLAS)

Tabla A.1 Identificación de las muestras de escoria tipo A, horno CT.

ID	Fecha	hora	Condiciones de operación	Composición de mata del horno, % en peso			Escoriado-olla
				Cu	Fe	S	
TCS-1	25-3-08	15:20	44TPH, 38%Enr.Ox, 1215°C	74.57	3.18		1-1
TCS-2	29-3-08	3:25	51TPH, 38% Enr.Ox, 1210°C	75.98	3.26		2-2
TCS-3	12-11-08	13:35	42.7 TPH, 39%Enr.Ox, 1220°C	74.8	4.6	21.01	1-1
TCS-4		14:00					1-3
TCS-5		15:00	42.7 TPH, 39% Enr.Ox, 1230°C	76.2	3.8	20.58	2-1
TCS-6		15:50					2-3
TCS-7		17:45	43,1 TPH, 37%Enr.Ox, 1210°C	76.7	3.4	20.57	3-2
TCS-8		14-11-08	20:30	43,1 TPH, 37%Enr.Ox, 1230°C	72.25	6.2	21.59
TCS-9	20:45			5-3			
TCS-10	7-5-09	10:40	42 TPH, 37.5%Enr.Ox, 1200°C	73.5	3.9		1-1
TCS-11	7-5-09	11:45					1-3
TCS-12	7-5-09	13:00	45 TPH, 38.91%Enr.Ox,1200°C	72.4	4.4		2-1

Tabla A.2 Identificación de las muestras de escoria tipo A, horno HE.

ID	Fecha	Hora	Condiciones de operaciones	Composición de Mata del horno, % en			Escoriado- olla
				Cu	Fe	S	
EFS-1	25-3-08	15:30	143 kWh/ton, 15% circ., 1230°C	72.4	4.4		1-6
EFS-2	28-3-08	11:15	143 kWh/ton, 13% circ., 1220°C	71.8	4.58		2-4
EFS-3	12-11-08	14:50	125 kWh/ton, 14,7 kg/ton de coque, 12,5% circ, 1230°C	71.2	6.1	20.65	1-1
EFS-4	12-11-08	15:00		1-3			
EFS-5	12-11-08	16:20		71.2	6.1	20.65	2-1
EFS-6	12-11-08	16:35		2-3			
EFS-7	12-11-08	18:40		71.4	6.8	20.18	3-1
EFS-8	12-11-08	18:55		3-3			
EFS-9	14-11-08	19:10	124 kWh/ton esc, 20,92 kg/ton coque, sin circ., 1200°C	69.3	7.4	19.4	4-1
EFS-10	14-11-08	19:00					4-4
EFS-11	14-11-08	20:50		73.3	5.2	20.7	5-1
EFS-12	14-11-08	21:00					5-4

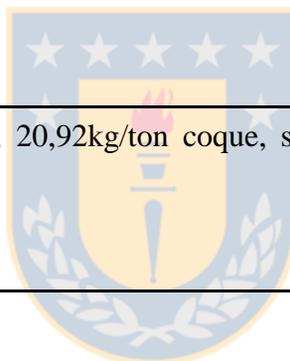


Tabla A.3 Identificación de las muestras de escoria tipo B de hornos CT, HE.

Horno	ID	Fecha	hora	Condiciones de operación de los hornos	Composición de la mata		Escoriado-olla
					Del horno, % en peso		
					Cu	Fe	
CT	TCS-13	7-5-09	10:40	42 TPH, 37.5% Enr.Ox, 1200°C	73.50	3.90	1-1
	TCS-14		10:45				1-3
	TCS-15		13:00	45 TPH, 38.91% Enr.Ox, 1200°C	72.40	4.40	2-1
	TCS-16		13:05				2-3
	TCS-17	15-5-09	4:40	40 TPH, 37.0% Enr.Ox 1200°C	73.10	3.90	2-1
	TCS-18		4:45				2-3
HE	EFS-13	7-5-09	12:20	133 kWh/ton, 13,69 kg /ton coque, 18% circ., 1220°C	70.60	5.60	2-1
	EFS-14		12:30				2-4
	EFS-15		14:20	133 kWh/ton, 13,69 kg /ton coque, 18% circ., 1210°C	71.20	6.20	3-1
	EFS-16		14:30				3-4
	EFS-17	15-5-09	6:50	140 kwh/ton, 13,6 kg/ton coque, 18,7% circ., 1213°C	70.90	5.70	2-1
	EFS-18		7:00				2-4

Tabla A.4 Identificación de las muestras de materiales en circuito CT-HE, Paipote

Horno	Material	ID	Fecha	Hora	Condiciones de operación	Origen
CT	Concentrado seco	TCC-1	12-11-08	8:00	43 TPH, 37 % Enr.Ox	Descarga del secador
		TCC-2		16:00		
	Metal Blanco	TCM-1		14:30	42.7 TPH, 39%Enr.Ox.	1er sangrado (1 olla)
		TCM-2		15:15		2o sangrado (3 ollas)
		TCM-3	18:15	43,07 TPH, 37%Enr.Ox		3er sangrado (1 olla)
		TCM-4	14-11-08	20:30	55 TPH, 36.7%Enr.Ox	5o sangrado (3 ollas)
HE	Circulante	EFR-1	12-05-09	16:00	.	Correa alimentadora
	Metal blanco	EFM-1	12-11-08	14:45	125 kWh/ton, 14,7 kg/ton de coque, 12,5% circ..	3er sangrado (3 ollas)
	Cobre negro	EFC-1*		14:45		
	Metal blanco	EFM-2		18:15		
		EFM-3	14-11-08	20:10	124 kWh/ton esc, 20,9 kg/ton coque, sin circ.	4o sangrado (3 ollas)

* Retalla acompañando muestra EFM-1

Tabla A.5 Identificación de las muestras obtenidas de sondajes en el “settler” del HFF (Chagres, 2009-2010)

Altura de baño (cm)*	1er sondaje (5/12/2009, 11:25)	2o sondaje (6/12/2009, 11:15)	3er sondaje (25/1/2010, 12:35)
84-90	1FS-1	2FS-1	3FS-1
78-84	1FS-2	2FS-2	3FS-2
72-78	1FS-3	2FS-3	3FS-3
66-72	1FS-4	2FS-4	3FS-4
60-66	1FS-5	2FS-5	3FS-5

* Respecto del piso del “settler”.

Tabla A.6 Identificación de las muestras obtenidas en los sondajes del baño de horno HLT (Chagres, 22/07/2009 y 29-30/08/2009)

Horno HLT#2, Carrera 830	1er sondaje			Horno HLT#2, Carrera 1124	2° sondaje			
	Sedimentación (13:00-14:30)				Alturas de baño(cm)*	Inicio reducción Hora: 0:12	Sedimentación (0:45-1:30)	
Alturas de baño(cm)*	5min	30 min	60 min				5min	20 min
105.9 - 126.8	SC1-1	SC2-1	SC3-1	104.28 - 125.13	2SC1-1	2SC2-1	2SC3-1	2SC4-1
85.1 - 105.9	SC1-2	SC2-2	SC3-2	83.42 - 104.28	2SC1-2	2SC2-2	2SC3-2	2SC4-2
64.2 - 85.1	SC1-3	SC2-3	SC3-3	62.57 - 83.42	2SC1-3	2SC2-3	2SC3-3	2SC4-3
43.4 - 64.2	SC1-4	SC2-4	SC3-4	41.71 - 62.57	2SC1-4	2SC2-4	2SC3-4	2SC4-4
20.9-43.4	SC1-5	SC2-5	SC3-5	20.86-41.71	2SC1-5	2SC2-5	2SC3-1	2SC4-5

* Respecto del piso del Horno

Tabla A.7 Identificación de las muestras de escorias HFF, CPS, HLT (B: muestreo estándar: Granallado, B-1 en olla)

Horno	ID	Tipo	Fecha	hora	Condiciones de operación del horno	Ley mata, % en peso Cu	Sitio muestreo
HFF	FS-1	B	6-7-09	13:00	79.6 TPH. Enr. Ox 53.9 %. T _{esc} =1293°C	60.80	Canal HFF
	FS-2	B	22-7-09	12:30	76TPH. Enr. Ox 57.5 %. T _{esc} =1298°C	59.20	
	FS-3	B	29-8-09	21:12	78 TPH. Enr. Ox 58.6 %. T _{esc} =1310°C	62.80	
	FS-4	C	6-7-09	13:00	79.6 TPH. Enr. Ox 53.9 %. T _{esc} =1293°C	60.80	
	FS-5	C	5-12-09	12:05	79 TPH. Enr. Ox 58.6%. 1305°C	66.00	
	FS-6	C	6-12-09	11:35	80 TPH. Enr. Ox 60.3 %. 1300°C	63.00	
CPS	PCS-1	B-1	29-8-09	22:10	1er soplado a Fe en CPS#4 (1 olla)		1a olla CPS a HLE#2.
	PCS-2	B-1	29-8-09	22:28	2a soplado a Fe en CPS#4 (1 olla)		2a olla CPS a HLE#2
	PCS-3	B-1	9-7-09	11:00	2° soplado a Fe en CPS#2 (3/4 olla)		
	PCS-4	B-1	9-7-09	15:23	2° soplado a Fe en CPS#3 (1 olla)		
HLT	SCS-1	B	22-7-09	14:30	Esc. HFF, no reducción, sedimentación 60 min,	76.90	1a olla HLE#2
	SCS-2	B	30-8-09	1:30	Esc. HFF+CPS, reducción 33 min con 2.5 lpt, sedimentación 45 min sed. T=1244°C	72.80	
	SCS-3	B	22-07-09		Esc. HFF, no reducción, sedimentación 60 min,	76.90	2a olla HLE#2
	SCS-4	C	10-7-09		Esc. HFF+CPS, reducción 30 min con 2.4 lpt Enap.	73.50	1a olla HLE#2
	SCS-5	C	14-7-09	17:00	Esc. HFF, no reducción, sedimentación 40min T=1245°C	71.20	
	SCS-6	C	10-7-09	14:15	Esc. HFF+CPS, Reducción 30 min con 2.4 lpt Enap. Sedimentación 38 min, T=1235°C	73.50	2a olla HLE#2
	SCS-7	C	14-7-09	17:20	Esc. HFF, no reducción, sedimentación 40min, T=1245°C	71.20	2a olla HLE#2

Tabla A.8 Identificación de las muestras de materiales en circuito HFF-HLT (Chagres, 2009)

Horno	Material	ID	Fecha	Hora	Condiciones de operación de los hornos	Origen
HFF	Carga Seca	FSC-1	05-12-09	11:00	79 TPH	Airslide
		FSC-2	06-12-09	11:00	80 TPH	Airslide
	Eje	FSM-1	05-12-09	12:00	79 TPH, Enr.Ox.= 58.6, T _{eje} = 1279°C	3er sangrado (5 ollas), 4a olla
		FSM-2	06-12-09	11:20	80 TPH, Enr.Ox.= 60%, T _{eje} = 1289°C	3er sangrado (5ollas), 1a olla
HLT	Metal blanco	SCM-1	18-06-09	11:00	Carrera 1627 (30 min red, 35 min sed) T= 1170°C±5°C , 0.75 ollas	Descarga plateado HLE#1, 4º ciclo
		SCM-2	20-06-09	22:05	Carrera 1648 (35 min red, 37 min sed) T= 1180°C±5°C, 0.5 ollas	Descarga plateado HL#2, 3er ciclo
	Esc. Botadero	SCB-1	07-05-09		Promedio de operaciones HLT # y HLE #2, ley mata 72.9%Cu	Botadero 1a olla

Tabla A.9 Límites de intensidad en la escala de grises para las fases en escorias solidificadas de procesos de fusión

Horno	CT				HFF			
Escoria	Tipo A	Error relativo*,	Tipo B	Error relativo*,	Tipo B	Error relativo,	Tipo C	Error relativo*,
Resolución,	1.12	-	0.56		0.56		0.56	
Cobre	210-255	-	213 -255	4.8	57 -	1.5	206 -	4.1
Mata	135-209	4.05	143 -	4.3	89 -	4.5	150 -	5.5
Mata + Cobre	135 -		143 -	7.2	89 -	1.8	150 -	2.9
Magnetita I	76 - 134	8.62	96 - 142	5.2	-	-	-	-
Fayalita	45 - 75	10.42	-	-	54 - 88	11.4	100 -	10.2
Matriz	8 - 44	8.33	-	-	13 - 53	10.0	9 - 99	5.6
Líquido	8-75	7.46	17 - 95	9.0	13 - 88	6.7	9 - 149	3.6
Porosidad	0 - 8	6.25	0 - 16	6.3	0 - 12	8.3	0 - 8	7.7

* Error relativo debido a la superposición de fases

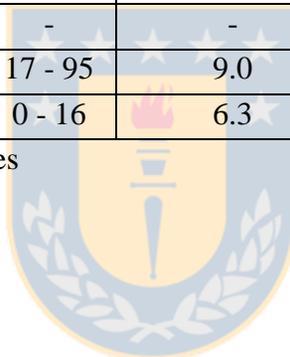


Tabla A.10 Límites de intensidad en la escala de grises para las fases en escorias solidificadas de procesos de limpieza

Horno	HLT			HE			
Escoria	Tipo B, C	Tipo B, C	Error relativo*, %	Tipo A	Error relativo*, %.	Tipo C	Error relativo*, %
Resolución, $\mu\text{m}/\text{px}$	0.56	0.56		0.56		0.56	
Cobre	222 - 255	208 - 255	6.1	221-255	5.9	225 - 255	10.0
Mata	163 - 121	167 - 207	4.8	141 - 220	3.8	168 - 224	3.8
Mata + Cobre	162 - 255	119 - 166	2.2	141 - 255	2.6	168 - 255	2.6
Magnetita I	100 - 161	-	-	-	-	-	-
Magnetita II		77 - 118	8.2	83 - 140	8.5	104 - 167	7.9
Fayalita+Matriz	16 - 99	9 - 76	6.0	28 - 82	9.3	22-103	6.2
Líquido solidificado	16-161	9-118	4.6	28 - 128	5.0	22-167	3.4
Porosidad	0 - 15	0 - 8	6.7	0 - 27	3.7	0 - 21	4.8

* Error relativo debido a la superposición de fases

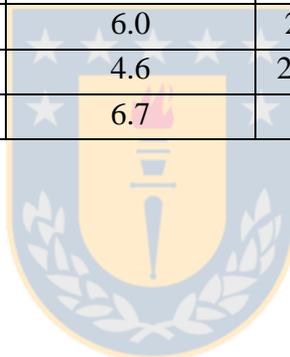


Tabla A.11 Soluciones FactSage™ empleadas para cálculos de equilibrios termodinámico en los sistemas TC, HE (Paipote)

Fase	Base de datos-Solución	Composición
Escoria líquida	FACT-SlagB	Óxidos de Al, As, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, S, Ti, Zn, Zr + S (<10% mol), SO ₄ , PO ₄ , H ₂ O/OH, CO ₃ , F, Cl, I en dilución,
Mata líquida	FACT-CuLQ	Cu líquido ó “Speiss” (Cu, S, Fe, As) con <50% mol As, 15 % mol S, <10% ol O.
	FACT-MATT	Mata (Cu, Fe, S, As) con <10% mol As, 30-60% mol S, 500-1600°C
Solidos	FACT-pure compound	Tridimita (h), SiO ₂
	FACT-Oli?	Olivino (Me ₂ SiO ₄) con Ca, Fe, Mg, Zn
	FACT_SPIN	Espinel con Al, Fe, Ni, Zn, O
	FACT-cPyr, -oPyr, -pPyr	Piroxenos (clino, orto y proto) con Ca, Mg, Fe

Tabla A.12 Soluciones FactSage™ para cálculos de equilibrios termodinámicos en los sistemas HFF, HLT (Chagres).

Fase	Base de datos-Solución	Composición
Escoria líquida	[FToxid-SLAGA] ASlag-liq	Óxidos de Al,As,B,Ca,Co,Cr(II),Cr(III),Cu(I),Fe(II), Fe(III),Ge,K,Mg,Mn(II),Mn(III),Na,Ni,Pb,Si,Sn, Ti(III),Ti (IV),Zn, Zr + (S en solución diluida (<10% mol))
Mata líquida	[FTmisc-CuLQ] Cu-liq_or_speiss	Aleación líquida (Cu-Pb-Zn-As-Fe-Ni-Au-S-O) Con <50 mol% As, <15% S, <10 % O
	[FTmisc-MATT] Matte	Solución líquida (S-Cu-Fe-Ni-Co-Pb-Zn-As) con 30-60 mol% S, <10 mol % As, 500 – 1600° C
Solidos	FACT-53 pure compound	Tridimita (h), SiO ₂
	[FToxid-SPINA] ASpinel	Soluciones cubicas tipo AB ₂ O ₄ conteniendo Al-Co-Cr-Fe-Mg-Ni-Zn-O, cationes con dos estados de oxidación (2+ , 3+) se distribuyen en sitios tetraedrales, octaedrales , ó vacancias así:(Al,Co(II),Co(III),Cr(II),Cr(III),Fe(II),Fe(III),Mg,Ni(II),Zn)[Al,Co(II),Co(III),Cr(III),Fe(II), Fe(III),Mg,Ni,Zn,Vacancy] ₂ O ₄
	[FToxid-OlivA] A- Olivine	Soluciones de la forma (Ca,Fe,Mg,Mn,Co,Ni,Zn)[Ca,Fe,Mg,Mn,Co,Ni,Zn]SiO ₄ Incluye compuestos :Mg ₂ SiO ₄ -Ca ₂ SiO ₄ -Fe ₂ SiO ₄ -Mn ₂ SiO ₄ -Co ₂ SiO ₄ -Ni ₂ SiO ₄ -Zn ₂ SiO ₄
	[FToxid-cPyr, - oPyr, pPyr]	Piroxenos (Orto, Piro, Proto): Soluciones MSiO ₃ – MAl ₂ SiO ₆ – MFe ₂ SiO ₆ (donde: M = Fe(II), Ca, Mg) Los cationes se distribuyen en 3 subredes asi: (Ca,Fe(II),Mg)[Mg,Fe(II),Fe(III),Al]{ Al,Fe(III),Si } SiO ₆

Tabla A.13 Análisis químicos y contenidos de Magnetita (SAT) en los materiales del circuito CT-HE (Paipote, 2008-2009).

Horno	Material	ID	Cu	Fe	S	Zn	Pb	As	Sb	Si	Mg	Ca	Al	Fe ₃ O ₄	Lab.
CT	Concentrado	TCC-1	26.55	29.60	32.80	1.5	1.50	0.02	0.06	5.15	0.26	0.32	0.07	0.90	FHVL
		TCC-2	26.60	27.20	30.52	0.84	0.84	0.02	0.04	4.65	0.23	0.32	0.38	0.80	FHVL
	Metal blanco	TCM-1	74.80	4.60	21.01	0.27		0.12	0.02					0.70	FHVL
		TCM-2	76.20	3.80	20.58	0.19		0.10	0.07					0.70	FHVL
		TCM-3	76.70	3.40	20.27	0.19		0.07	0.05					0.63	FHVL
		TCM-4	72.25	6.20	21.59	0.31		0.04	0.04					1.00	FHVL
HE	Circulante	EFR-1	38.71	28.12	3.11					9.02	0.00	0.00	0.00	20.16	DIMET
	Metal Blanco	EFM-1	71.20	6.10	20.65										FHVL
		EFM-2	71.40	6.80	20.18	0.29		0.14	0.12					0.50	FHVL
		EFM-3	69.30	7.40	19.49	0.27		0.15	0.15					0.65	FHVL
	Cobre negro*	EFC-1	88.90	0.60	7.45		0.35	1.45	1.25						DIMET

* Retalla acompañando muestra EFM-1

Tabla A.14 Análisis químicos y contenido de Magnetita en las muestras de escoria con enfriamiento tipo A, horno CT (Paipote, 2008-2009).

% en peso	Cu tot.	S tot.	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	Cr ₂ O ₃	Fe/SiO ₂	Fe ₃ O ₄ (SAT)	Lab.
TCS-1	6.04	1.59	38.81	14.63	26.66	3.04	1.80	0.95	1.32		1.52	21.21	DIMET
TCS-2	4.52	0.92	37.02	17.33	28.78	1.81	1.19	0.96			1.42	25.13	DIMET
TCS-3	7.03	2.59	37.79	15.76	24.19	3.56	1.26	0.76	2.54		1.67	22.85	FHVL
TCS-4	8.60	1.20	36.61	13.93	23.72	3.53	0.91	0.78	2.61		1.61	20.20	FHVL
TCS-5	8.20	2.58	36.15	13.59	26.30	4.24	0.85	1.46	2.58		1.43	19.70	FHVL
TCS-6	8.05	2.44	37.20	15.28	24.36	3.69	0.93	0.74	2.69		1.63	22.15	FHVL
TCS-7	6.30	1.66	36.46	16.38	24.36	3.77	1.20	0.76	2.60		1.63	23.75	FHVL
TCS-8	7.40	2.47	36.47	16.66	23.46	3.02	1.48	0.83	1.94		1.71	24.15	FHVL
TCS-9	5.05	1.93	37.15	16.76	24.28	2.60	1.38	1.16	2.04		1.67	24.30	FHVL
TCS-10	3.75	1.01	42.47	16.14	32.90	2.68	1.37	0.83	3.01		1.35	23.40	DIMET
TCS-11	4.44	1.52	43.33	16.90	26.80	2.70	1.44	0.81	3.10	0.02	1.70	24.50	DIMET
TCS-12	7.03	2.02	39.72	14.62	31.50	1.88					1.30	21.20	DIMET
Promedio	6.37	1.90	38.27	15.67	26.44	3.04	1.26	0.91	2.44	0.02	1.55	22.71	
LC_{0.95}	0.92	0.32	1.36	0.70	1.77	0.42	0.16	0.12	0.30		0.08	1.02	

Tabla A.15 Análisis químicos y contenido de Magnetita en las muestras de escoria con enfriamiento tipo A, horno HE (Paipote, 2008-2009).

% en peso	Cu tot.	S tot.	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	Fe/SiO ₂	Fe ₃ O ₄ (SAT)	Lab
EFS-1	0.83	0.46	51.74	4.97	28.02	5.74	1.86	0.78	1.39	1.56	7.21	DIMET
EFS-2	0.66	0.46	52.26	4.26	28.77	2.10	1.58	1.01	1.49	1.52	6.18	DIMET
EFS-3	0.75	1.00	55.65	4.21	26.18	1.26	0.46	0.87	0.80	1.76	6.10	FHVL
EFS-4	0.85	1.07	55.71	4.14	26.74	0.67	0.50	0.86	2.18	1.73	6.00	FHVL
EFS-5	0.70	0.93	57.02	2.69	27.17	0.90	0.52	0.89	2.27	1.70	3.90	FHVL
EFS-6	0.65	0.80	57.15	2.83	28.12	3.74	0.58	0.76	2.17	1.65	4.10	FHVL
EFS-7	0.58	1.00	56.08	3.45	28.43	3.56	0.43	0.70	2.07	1.62	5.00	FHVL
EFS-8	0.58	1.06	56.08	3.72	28.17	3.68	0.71	0.48	2.20	1.64	5.40	FHVL
EFS-9	0.88	0.75	56.22	5.86	26.61	2.88	0.74	0.68	1.89	1.80	8.50	FHVL
EFS-10	0.90	0.81	55.86	4.83	25.27	2.86	0.50	0.70	1.80	1.85	7.00	FHVL
EFS-11	0.95	0.95	55.60	5.69	24.62	3.16	3.16	0.43	2.00	1.92	8.25	FHVL
EFS-12	0.80	0.79	55.40	5.35	26.18	3.09	3.09	0.74	1.99	1.79	7.75	FHVL
Promedio	0.77	0.84	55.40	4.33	27.02	2.80	1.18	0.74	1.85	1.71	6.28	
LC_{0.95}	0.07	0.12	0.95	0.59	0.75	0.80	0.58	0.09	0.24	0.07	0.86	

Tabla A.16 Análisis químicos y contenido de Magnetita en las muestras escorias con enfriamiento tipo B (Paipote, 2009)*

Horno	% en peso	Cu	S	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	Cr ₂ O ₃	Fe/SiO ₂	Fe ₃ O ₄ (SAT)
CT	TCS-13	2.70	0.76	40.53	13.86	29.60	2.70	2.45	0.86	3.21		1.39	20.10
	TCS-14	3.55	1.16	43.63	14.41	32.50	2.69	1.97	0.85	3.19		1.35	20.90
	TCS-15	5.55	1.71	44.54	12.55	25.80	2.73	2.07	0.86	3.21		1.68	18.20
	TCS-16	3.70	1.07	44.99	14.62	28.80	2.86	1.67	0.85	3.19		1.37	21.20
	TCS-17	1.93	0.62	40.49	14.62	26.40	3.28	2.36	1.01	2.73		1.58	21.20
	TCS-18	2.68	0.69	38.86	15.86	27.90	3.32	1.54	0.96	2.66		1.48	23.00
	Promedio	3.35	1.00	42.17	14.32	28.50	2.93	2.01	0.90	3.35		1.5	20.77
	LC_{0.95}	1.01	0.31	4.70	3.59	1.66	0.39	0.40	0.06	0.19		0.09	5.20
HE	EFS-13	0.76	0.61	53.98	4.85	29.25	2.05	1.20	0.88	3.09	0.03	1.55	7.03
	EFS-14	0.74	0.64	58.17	4.12	28.90	2.16	1.44	0.83	3.01	0.03	1.66	5.98
	EFS-15	0.76	<lmd	55.84	5.57	29.70	2.10	1.97	0.90	2.50	0.03	1.59	8.07
	EFS-16	0.74	<lmd	56.16	4.36	28.20	2.00					1.66	6.32
	EFS-17	0.75	0.59	54.84	5.68	29.50	2.79					1.58	8.23
	EFS-18	0.73	<lmd	55.83	5.44	29.50	2.81					1.60	7.89
	Promedio	0.75	0.61	55.80	5.00	29.18	2.32	1.54	0.87	2.87	0.03	1.61	
	LC_{0.95}	0.01	0.02	1.41	0.66	0.55	0.38	0.40	0.03	0.32	0.00	0.04	

*Análisis realizados en el DIMET (UdeC), lmd(S)=0.5 mg/g

Tabla A.17 Proporciones de fase normalizadas en las muestras de escoria del horno CT (Paipote, 2008, 2009)

Tipo enfriamiento	ID	Mata+Cu	Magnetita I	Cr-Spinel	Fayalita+ Magnetita II	Matriz	Total escoria
A	TCS-1	1.35	14.16	0.00	50.23	34.27	100
	TCS-2	3.61	14.71	0.00	47.96	33.72	100
	TCS-3	5.11	10.36	0.00	50.89	33.64	100
	TCS-4	2.90	11.47	0.00	48.60	37.04	100
	TCS-5	3.02	12.73	0.00	56.69	27.56	100
	TCS-8	1.98	14.71	0.00	44.59	38.72	100
	TCS-9	2.83	14.89	0.00	37.06	45.23	100
	TCS-10	2.35	12.45	0.00	58.30	26.90	100
	TCS-11	2.52	14.54	0.00	56.57	26.38	100
	TCS-12	2.28	15.95	0.00	45.01	36.77	100
B	TCS-13	2.58	10.64	0.00	86.78		100
	TCS-14	1.17	9.40	0.00	89.43		100
	TCS-15	7.40	6.89	0.00	85.71		100
	TCS-16	0.03	6.70	0.00	93.27		100
	TCS-17	0.03	8.96	0.00	91.01		100
	TCS-18	1.84	6.07	0.00	92.09		100

Tabla A.18 Proporciones de fase normalizadas en las muestras de escoria del horno HE (Paipote, 2008-2009)

Tipo	ID	Mata+Cu	Magnetita I	Cr-Spinel	Líquido solidif.	Total escoria	Magnetita II
A	EFS-2	0.09	0.00	0.00	99.91	100	8.58
	EFS-3	0.36	0.00	0.00	99.64	100	6.67
	EFS-4	0.58	0.00	0.00	99.42	100	8.67
	EFS-6	1.08	0.00	0.00	98.92	100	5.53
	EFS-7	0.40	0.00	0.00	99.60	100	9.88
B	EFS-13	0.00	0.00	0.00	100	100	3.85
	EFS-14	0.0	0.00	0.00	99.96	100	0.47
	EFS-15	0.02	0.00	0.00	99.98	100	8.39
	EFS-16	0.00	0.00	0.00	100.0	100	5.57
	EFS-18	0.45	0.00	0.00	99.55	100	9.05

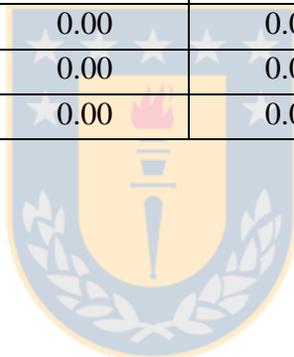


Tabla A.19 Microanálisis (EPMA-WDS) del líquido solidificado en las muestras de escoria CT y HE del tipo B (Paipote, 2009)

Horno	ID	Elem./ Óxido, %	Cu	S	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe/SiO ₂
TC	TCS-15	Promedio*	0.59	0.41	54.80	31.59	2.73	1.90	0.87	3.24			1.35
		LC _{0.95}	0.08	0.04	0.53	0.37	1.12	0.07	0.03	0.09			
		CV	0.16	0.11	0.01	0.01	0.47	0.04	0.04	0.03			
	TCS-16	Promedio*	0.71	0.35	56.23	33.16	3.16	1.90	0.94	3.08			1.32
		LC _{0.95}	0.09	0.04	0.42	0.49	0.03	0.01	0.02	0.03			
		CV	0.14	0.14	0.01	0.02	0.01	0.01	0.03	0.01			
EF	EFS-13	Promedio*	0.54	0.56	60.34	29.22	3.65	1.92	0.94	2.66			1.61
		LC _{0.95}	0.04	0.03	0.25	0.51	0.05	0.05	0.05	0.04			
		CV	0.07	0.06	0.00	0.02	0.01	0.02	0.05	0.01			
	EFS-14	Promedio*	0.53	0.58	60.09	29.10	3.48	1.86	0.95	2.62	0.68	0.60	1.61
		LC _{0.95}	0.04	0.02	0.67	0.13	0.07	0.04	0.02	0.02	0.02	0.02	
		CV	0.13	0.07	0.02	0.01	0.04	0.04	0.04	0.02	0.07	0.06	
	EFS-18	Promedio*	0.63	0.55	57.63	27.83	3.75	2.41	0.90	2.22			1.61
		LC _{0.95}	0.35	0.09	1.25	1.14	0.07	0.17	0.06	0.12			
		CV	0.64	0.18	0.02	0.05	0.02	0.08	0.07	0.06			

* Promedio de medidas en 5 ventanas de 100µmx100µm

Análisis realizados en laboratorio de EPMA de la Universidad de Mc-Gill

Tabla A.20 Microanálisis (EPMA-WDS) de partículas de mata atrapada en las muestras de escoria del tipo B (Paipote, 2009)

Horno	ID	Elem, % en	MATA ATRAPADA*				COBRE (“speiss”) **				
			Cu	S	Fe	Estequiomet	Cu	S	Fe	As	Sb
TC	TCS-15	Rango	71.79 -	21.18 -	3.49-4.37	$(\text{Cu, Fe})_{1.8}\text{S}$					
		Prom.	72.84	21.45	4.04						
		LC _{0.95}	0.74	0.19	0.35						
		CV	0.01	0.01	0.10						
	TCS-16	Rango	72.94 -	21.42 -	5.45-4.14	$(\text{Cu, Fe})_{1.8}\text{S}$					
		Prom.	74.13	21.59	4.82						
		LC _{0.95}	0.64	0.11	0.42						
		CV	0.01	0.01	0.10						
HE	EFS-13	Rango	-	-	-	$(\text{Cu, Fe})_{2.1}\text{S}$					
		Prom.	72.82	18.91	6.43						
		LC _{0.95}	-	-	-						
		CV	0.00	0.00	0.00						
	EFS-14	Rango	70.3-73.5	18 - 20.5	4.6 - 6.8	$(\text{Cu, Fe})_2\text{S}$	62-39 -	0.18 - 0.57	0.7 -1.99	24.54 -	6.53 -
		Prom.	71.67	19.76	5.76		64.71	0.32	1.50	25.23	7.12
		LC _{0.95}	0.74	0.72	0.72		1.77	0.19	0.61	0.77	0.46
		CV	0.02	0.45	0.45		0.03	0.68	0.47	0.03	0.07

* Promedio de análisis en 5 partículas (5-20µm), ** Promedio de análisis de la fase metálica en 3 partículas (5-10µm)

Análisis realizados en laboratorio de Microsonda Electrónica de la Universidad de Mc-Gill.

Tabla A.21 Análisis químicos de los materiales del circuito HFF-HLT (Chagres, 2009)*.

Horno	Material	ID	Cu	Fe	S	Si	Al	Ca	Mg	Na	K	Zn	Sb	As	
HFF	Carga Seca	HFC-1	29.80	23.90	27.70	5.61	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
		HFC-2	29.85	26.25	29.50	6.68	1.62	0.39	0.14	0.09	0.32	0.12	<0,5	0.04	
	Eje	HFM-1	66.60	10.30	23.04									0.01	0.05
		HFM-2	63.10	13.40	23.00										
HLT	Metal blanco	HLM-1	63.70	3.64	20.60									0.26	
		HLM-2	69.90	7.40	21.50									0.26	

* Análisis realizados en el laboratorio del DIMET, UdeC



Tabla A.22 Análisis químicos de las muestras de escoria, sondajes en “settler” del HFF (Chagres, 2009)*.

Sondaje	ID	Profundidad** (cm)	Cu tot.	S tot.	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe/SiO ₂	Fe ₃ O ₄ (SAT)	
1°	1FS-1	90	2.29	1.10	44.89	7.72	30.97	6.78	1.83	0.73	0.49	1.60	1.30	11.20	
	1FS-2	84	1.74	0.92	40.69	6.97	31.30	7.06	1.40	0.75	0.53	1.48	1.17	10.10	
	1FS-3	78	1.39	0.69	44.04	7.24	30.66	6.57	1.15	0.75	0.57	1.58	1.28	10.50	
	1FS-4	72	1.33	0.65	44.44	7.52	29.85	6.78	1.18	0.66	0.53	1.65	1.33	10.90	
	1FS-5	66	1.26	0.49	44.97	7.93	29.96	7.99	1.44	0.73	0.50	1.57	1.35	11.50	
	Promedio			1.70	0.83	45.56	7.48	30.55	7.04	1.40	0.72	0.52	1.58	1.33	10.84
	LC_{0.95}			0.34	0.16	1.07	0.34	0.55	0.49	0.24	0.03	0.03	0.05	0.02	0.49
2o	2FS-1	90	4.39	1.17	44.30	9.10	30.95	5.76	1.32	0.75	0.77	1.55	1.37	13.20	
	2FS-2	84	1.89	0.55	45.96	8.69	31.96	6.21	1.46	0.78	0.61	1.51	1.39	12.60	
	2FS-3	78	1.78	0.57	44.43	9.10	32.33	5.78	1.67	0.86	0.62	1.55	1.41	13.20	
	2FS-4	72	1.67	0.63	43.43	9.21	31.64	5.86	1.46	0.73	0.63	1.45	1.43	13.35	
	2FS-5	66	2.76	0.91	46.49	9.31	31.99	4.89	1.48	0.76	0.54	1.57	1.44	13.50	
	Promedio			2.50	0.77	44.92	9.08	31.78	5.70	1.47	0.78	0.63	1.53	1.30	13.17
	LC_{0.95}			1.00	0.23	1.11	0.21	0.46	0.43	0.11	0.05	0.07	0.04	0.03	0.30
3o	3FS-1	90	1.20	0.77	50.24	8.07	28.40						1.57	11.70	
	3FS-2	66	1.23	0.85	49.49	8.62	28.40						1.57	12.50	
	3FS-3	72	1.18	0.84	49.50	8.90	28.30						1.58	12.90	
	3FS-4	78	1.17	0.81	49.80	8.28	28.10						1.58	12.00	
	3FS-5	84	1.16	0.80	50.51	8.21	28.50						1.58	11.90	
	Promedio			1.19	0.81	49.99	8.32	28.34						1.58	12.07
	LC_{0.95}			0.02	0.03	0.35	0.19	0.13						0.01	0.27

* Análisis de muestras del 1° y 2° sondajes en laboratorio del DIMET, UdeC, muestras 3er sondaje en laboratorio de Chagres

** Altura superior del rango de profundidades que corresponde a la muestra.

Tabla A.23 Análisis químicos de las muestras de escoria HLT, ciclo de sedimentación (Chagres, 2009)*.

ID	Tiempo	Profundidad (cm)	Cu	S**	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe/SiO ₂	Fe ₃ O ₄ (SAT)
SC1-1	5 min	127	0.86	0.56	45.12	6.90	30.20	6.59	1.32	10.00
SC1-2		106	0.92	<0,5	44.69	7.24	30.20	6.70	1.32	10.50
SC1-3		85	1.69	0.80	43.29	7.93	29.40	6.63	1.33	11.50
SC1-4		64	2.51	0.60	43.41	11.38	27.10	5.81	1.54	16.50
SC1-5		43	10.40	2.99	38.61	10.14	24.30	5.34	1.53	14.70
SC2-1	30 min	127	0.73	<0,5	43.86	7.59	30.50	6.73	1.29	11.00
SC2-2		106	0.72	<0,5	44.37	7.45	30.40	6.33	1.31	10.80
SC2-3		85	0.92	<0,5	44.63	7.59	30.10	6.31	1.33	11.00
SC2-4		64	1.36	0.89	44.84	7.93	29.80	6.44	1.36	14.40
SC2-5		43	2.18	0.83	44.01	12.28	26.40	5.87	1.62	17.80
SC3-1	60 min	127	0.74	0.64	45.07	7.24	30.80	7.16	1.30	10.50
SC3-2		106	0.67	<0,5	45.19	6.97	30.50	6.89	1.31	10.10
SC3-3		85	0.72	<0,5	45.56	6.55	30.40	6.74	1.32	9.50
SC3-4		64	1.50	0.68	44.32	7.93	30.00	6.64	1.33	11.50
SC3-5		43	1.89	0.80	44.61	10.76	27.70	6.15	1.52	15.60

* Análisis realizados en laboratorio del DIMET, UdeC

** Contenido medido mediante análisis vía húmeda, método gravimétrico, lmd=0.5mg/lt

Tabla A.24 Análisis químicos de las muestras de escoria del sondaje de un ciclo de limpieza completo (Chagres, 2009)*.

ID	Tiempo	Profundidad**, cm	Cu	S	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe/SiO ₂	Fe ₃ O ₄ (SAT)
2SC1-1	Inicio Reducción	125	1.01	0.57	50.46	6.69	29.60	7.00	1.48	9.70
2SC1-2		104	1.00	0.58	49.69	6.97	30.60	7.10	1.42	10.10
2SC1-3		83	0.99	0.56	50.01	6.90	29.10	7.00	1.50	10.00
2SC1-4		63	1.07	0.56	50.49	7.66	28.20	6.60	1.58	11.10
2SC1-5		42	1.46	0.55	50.48	9.38	28.40	6.20	1.61	13.60
2SC2-1	5 min	125	1.12	0.46	53.61	6.62	26.60	6.00	1.74	9.60
2SC2-2		104	1.11	0.47	53.16	6.69	26.70	6.00	1.72	9.70
2SC2-3		83	1.08	0.46	56.30	6.48	26.10	6.00	1.85	9.40
2SC2-4		63	1.07	0.46	55.21	6.55	26.50	6.00	1.79	9.50
2SC2-5		42	1.17	0.48	55.10	7.10	26.50	5.90	1.80	10.30
2SC3-1	20 min	125	1.01	0.42	51.34	6.28	29.00	5.80	1.53	9.10
2SC3-2		104	1.01	0.44	54.62	6.21	29.40	5.80	1.59	9.00
2SC3-3		83	1.00	0.43	54.16	6.00	30.00	5.80	1.54	8.70
2SC3-4		63	1.00	0.44	55.13	6.07	29.70	5.90	1.59	8.80
2SC3-5		42	1.09	0.43	54.19	6.83	28.00	5.70	1.68	9.90
2SC4-1	45 min	125	1.00	0.42	52.33	6.90	29.10	5.80	1.56	10.00
2SC4-2		104	1.02	0.43	50.39	6.76	28.10	5.80	1.56	9.80
2SC4-3		83	0.99	0.43	50.71	6.69	28.30	5.60	1.56	9.70
2SC4-4		63	0.95	0.43	55.10	6.97	29.80	5.70	1.60	10.10
2SC4-5		42	1.6	0.50	48.65	8.55	28.00	5.60	1.56	12.40

* Análisis realizados en laboratorio de control de Calidad de Chagres

** Se indica altura superior del tramo muestreado

Tabla A.25 Análisis químicos de las muestras de escoria HFF, CPS, HLT (Chagres, 2009), realizados en laboratorio del DIMET

Horno	ID	Tipo	Cu	S	Cu/S	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	Cr ₂ O ₃	Fe/SiO ₂	Fe ₃ O ₄	
HFF	FS-1	B	2.24	0.98	2.29	41.95	8.14	30.00	8.02	1.83	0.18	1.01	1.14	0.49		1.28	11.80	
	FS-2	B	4.13	1.85	2.23	42.07	8.00	28.40	8.69	1.63						1.35	11.60	
	FS-3	B	1.24	0.76	1.63	46.04	9.04	30.16	7.19	1.13	0.55	0.58	1.00	0.34		1.40	13.10	
	FS-4	C	1.86	1.10	1.69	44.53	6.55	29.60	7.95	2.00	0.46	0.70	0.89	0.60		1.32	9.50	
	FS-5	C	1.35	0.75	1.80	44.74	8.90	28.50	6.12	1.41	0.73	0.38	0.88	0.35		1.44	12.90	
	FS-6	C	4.84	1.23	3.93	43.31	8.35	30.50	5.61	1.32	0.73	0.77	1.25	0.54	0.02	1.23	12.10	
	Promedio			2.61	1.11	2.35	43.77	8.16	29.53	7.26	1.55	0.53	0.69	1.03	0.46	0.02	1.34	11.83
	LC_{0.95}			1.21	0.33		1.30	0.71	0.71	0.96	0.26	0.18	0.19	0.13	0.09		0.06	1.03
CPS	PCS-	B-1	4.32	0.74	5.84	37.28	30.48	20.80	1.41	0.27	0.18	0.15	0.13	0.46	0.02	2.42	44.20	
	PCS-	B-1	5.46	0.86	6.35	37.78	29.93	21.00	1.23	0.20	0.18	0.19	0.19	0.47	0.02	2.40	43.40	
	PCS-	B-1	6.27	0.18	34.83	37.22	20.83	27.70	0.47	0.20						1.57	30.20	
	PCS-	B-1	4.27	0.13	32.85	40.45	17.24	28.00	0.55	0.25	0.17	0.24	0.17	0.60	0.02	1.55	25.00	
	Promedio			5.35	0.48	19.97	38.18	24.62	24.38	0.92	0.23	0.18	0.19	0.16	0.51	0.02	1.98	35.70
	LC_{0.95}			0.96	0.37	15.72	1.50	6.49	3.93	0.47	0.03	0.01	0.05	0.03	0.07	0.00	0.48	9.40
HLT	SCS-	B	0.70	0.54	1.30	43.47	7.31	29.40	8.57	1.85						1.32	10.6	
	SCS-	B	0.77	0.53	1.45	44.61	7.03	29.90	8.96	1.87						1.32	10.90	
	SCS-	B	0.99	0.37	2.68	51.51	7.52	28.70		1.17						1.58	10.20	
	SCS-	C	0.89	0.37	2.40	51.13	5.52	28.50	5.58	1.14	0.95	1.81	0.89	0.63		1.53	8.00	
	SCS-	C	0.93	0.40	2.30	52.60	5.31	28.90	5.41	1.12						1.54	8.64	
	SCS-	C	0.82	0.60	1.37	51.37	5.96	29.78	5.78	1.33	0.20	0.61	0.90	0.35		1.48	7.70	
	SCS-	C	0.90	0.49	1.84	45.88	6.48	30.80	6.62	1.27	0.58	0.61	0.81	0.37	0.01	1.31	9.40	
	Promedio			0.86	0.47	1.90	48.65	6.45	29.43	6.82	1.39	0.57	1.01	0.87	0.45	0.01	1.44	9.14
	LC_{0.95}			0.10	0.09	0.56	3.83	0.88	0.81	1.57	0.33	0.37	0.69	0.05	0.16		0.12	1.26

Tabla A.26 Proporción relativa en peso de las fases minerales en muestras de escorias HFF tomadas en el “settler” del HFF

ID/ %	Profundidad*, cm	Cobre metálico	Mata	Magnetita I	Cr-Spinel	Liq. Solidif.	Total	Magnetita II
1FS-4	84	0.02	0.78	0.00	0.00	99.20	100	15.37
1FS-3	78	0.00	0.35	0.00	0.00	99.65	100	7.21
1FS-2	72	0.00	0.28	0.00	0.00	99.72	100	8.66
1FS-1	66	0.00	0.35	0.00	0.00	99.64	100	13.47
Promedio		0.01	0.44	0.00	0.00	99.55	100.00	11.18
LC_{0.95}		0.01	0.22			0.23	0.00	3.79
3FS-5	90	0.00	0.38	0.00	0.00	99.61	100	11.70
3FS-3	78	0.00	0.76	0.00	0.00	99.24	100	9.95
3FS-2	72	0.00	0.52	0.00	0.00	99.48	100	9.03
3FS-1	66	0.00	0.44	0.00	0.00	99.56	100	15.41
Promedio		0.00	0.57	0.00	0.00	99.42	100.00	9.01
LC_{0.95}		0.01	0.16	0.00	0.00	0.16	0.00	2.68

* Se indica altura superior del tramo muestreado

Tabla A.27 Proporción relativa en peso de fases minerales en las muestras escorias HLT tomadas al interior del HLT

	Tiempo	ID/%	Profundidad, cm	Mata +Cu	Magnetita I	Cr-Spinel	Liq. Solidificado	Total	Magnetita II
1er sondaje	5 min	SC1-1	127	0.70	0.06	0.00	98.21	100	14.15
		SC1-4	64	0.80	1.19	0.00	99.41	100	12.28
	30 min	SC2-1	127	0.15	0.25	0.00	99.24	100	13.24
		SC2-4	64	2.60	2.75	0.00	98.01	100	11.17
	60 min	SC3-1	127	0.27	0.19	0.00	99.60	100	11.54
		SC3-2	106	0.31	0.47	0.00	94.66	100	8.70
SC3-5		43	1.27	5.28	0.96	99.54	100	10.52	
2° sondaje	Inic. red	2SC1-2	125	0.05	0.24	0.00	99.22	100	5.72
		2SC1-3	104	0.33	0.00	0.00	92.48	100	8.47
		2SC1-5	42	0.42	0.00	0.00	99.71	100	18.07
	5 min	2SC2-3	83	0.49	0.10	0.00	99.67	100	5.53
		2SC2-5	42	2.07	0.95	0.00	99.59	100	8.79
	20 min	2SC3-2	104	0.30	0.17	0.00	99.41	100	15.75
		2SC3-5	42	2.02	12.58	0.69	96.99	100	11.02
	45 min	2SC4-2	104	0.00	0.37	0.00	99.53	100	5.36
		2SC4-3	83	0.34	0.50	0.00	84.66	100	7.59
2SC4-5		42	0.44	2.87	0.00	99.63	100	11.68	

Tabla A.28 Proporción de fases minerales en las escorias del circuito HFF, CPS, HLT, diferentes enfriamientos.

Horno	Tipo	ID	Cobre	Mata	Magnetita I	Cr-Spinel	Liq. Solidificado	Total	Magnetita II
HFF	B	FS-1	0.15	1.65	0.00	0.00	98.21	100	6.16
		FS-3	0.01	0.58	0.00	0.00	99.41	100	14.26
	C	FS-4	0.02	0.27	0.00	0.00	99.71	100	4.40
		FS-5	0.00	0.49	0.21	0.00	99.29	100	6.47
		FS-6	0.00	0.59	0.00	0.00	99.41	100	11.65
CPS	B-1	PCS-1	0.97	2.30	16.22	0.00	80.51	100	n.d
		PCS-2	0.49	2.62	13.64	0.00	83.25	100	n.d
		PCS-4	0.78	0.80	4.88	0.00	93.55	100	n.d
HLT	B	SCS-2	0.00	0.05	0.42	0.00	99.53	100	6.78
	C	SCS-4	0.00	0.05	0.53	0.00	99.43	100	2.70
		SCS-5	0.00	0.10	0.47	0.00	99.43	100	2.86
		SCS-7	0.00	0.10	0.32	0.00	99.58	100	3.68

Tabla A.29 Microanálisis (EPMA-WDS) del líquido solidificado en las muestras de escoria de HFF (Paipote, 2009).

Campaña	Origen/tipo	ID	Elemento/ Óxido, % en peso	Cu	S	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe/SiO ₂	
1er sondaje	72-78 cm	1FS-3	Promedio	0.91	0.49	54.61	32.23	6.74	1.19	0.68	0.26	1.77	0.82	1.33	
			LC _{0.95}	0.12	0.05	0.49	0.43	0.15	0.04	0.02	0.01	0.02	0.03		
			CV	0.21	0.16	0.01	0.02	0.03	0.05	0.05	0.05	0.02	0.07		
	60-66 cm	1FS-5	Promedio	0.71	0.44	55.26	32.33	6.71	1.20	0.71	0.26	1.80	0.79	1.35	
			LC _{0.95}	0.07	0.02	0.50	0.56	0.06	0.04	0.02	0.01	0.03	0.02		
			CV	0.16	0.08	0.01	0.03	0.02	0.05	0.05	0.03	0.03	0.05		
3er sondaje	78-84cm	3FS-2	Promedio	0.95	0.72	55.37	29.89	7.23	2.47	1.08	0.23	0.00	0.00	1.35	
			LC _{0.95}	0.10	0.05	0.15	0.18	0.06	0.05	0.05	0.02				
			CV	0.12	0.07	0.00	0.01	0.01	0.02	0.05	0.12				
Descargas del HFF	B	FS-1	Promedio	1.06	0.67	49.88	31.90	8.68	2.57	1.34	0.43	1.52	2.08	1.22	
			LC _{0.95}	0.13	0.04	0.85	0.90	0.21	0.10	0.05	0.01	0.03	0.13		
			CV	0.20	0.09	0.03	0.05	0.04	0.06	0.05	0.04	0.03	0.10		
	C	FS-4	Promedio	0.80	0.59	50.48	30.64	7.95	2.45	1.32	0.44				1.23
			LC _{0.95}	0.12	0.03	0.25	0.35	0.08	0.03	0.03	0.01				
			CV	0.23	0.09	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	0.05				
		FS-5	Promedio	0.77	0.48	55.28	32.68	6.41	1.11	0.75	0.26	1.75	0.72	1.35	
			LC _{0.95}	0.12	0.03	0.13	0.23	0.04	0.02	0.01	0.01	0.03	0.02		
			CV	0.25	0.10	0.00	0.01	0.01	0.02	0.03	0.08	0.02	0.05		

* Incluye muestras obtenidas con sonda en el “settler” (1FS-3,5, 3FS-2) y muestras obtenidas en la descarga con paleta.

Análisis realizados en laboratorio de Microsonda Electrónica de la Universidad de Mc-Gill y del Instituto GEA, Universidad de Concepción.

Tabla A.30 Microanálisis (EPMA-WDS) de partículas de la mata atrapada en las muestras de escoria de HFF (Chagres 2009)

Campaña	Origen/tipo	ID	Elemento/Oxide, % en peso	Cu	S	Fe	Estequiometria
1er sondaje	72-78 cm	1FS-3	Rango	57,05 - 70,23	19,12 - 25,32	6,6 - 15,71	Cu _{5,4} FeS _{3,8}
			Promedio	60.66	21.44	9.86	
			LC _{0.95}	14.76	5.32	3.10	
	60-66 cm	1FS-5	Rango	71,47-64,3	25,32-20,85	15,71-5,92	(Cu, Fe) _{8,7} S _{4,9}
			Promedio	69.22	22.01	7.85	
			LC _{0.95}	2.59	1.25	1.75	
3er sondaje	78-84cm	3FS-2	Rango	76,02-62,97	24,25-20,99	11,97-2,84	(Cu, Fe) _{1,8} S
			Promedio	70.56	22.41	7.02	
			LC _{0.95}	2.11	0.57	1.48	
Descarga del HFF	B	FS-1	Rango	65,42-59,770	24,790-23,220	13,410-9,60	Cu _{4,5} FeS _{3,5}
			Promedio	62.06	24.02	12.03	
			LC _{0.95}	1.33	0.34	0.89	
	C	FS-4	Rango	67,2-59,59	24,56-23,16	14,17-9,04	Cu _{4,2} FeS _{3,3}
			Promedio	61.52	24.09	12.85	
			LC _{0.95}	2.71	0.44	1.84	
		FS-5	Rango	70,46-68,35	22,08-21,39	8,49-7,16	(Cu,Fe) _{9,1} S ₅
			Promedio	69.71	21.71	7.57	
			LC _{0.95}	0.73	0.26	0.46	
		FS-6	Rango	68,89-63,46	24,34-23,12	11,5-7,59	Cu _{5,7} FeS _{4,1}
			Promedio	65.48	23.74	10.09	
			LC _{0.95}	2.02	0.42	1.40	

Análisis realizados en laboratorio de Microsonda Electrónica de la Universidad de Mc-Gill.

Tabla A.31 Microanálisis (EPMA-WDS) del líquido solidificado en las muestras de escoria de HLT (Chagres, 2009).

Campaña	Origen/tipo	ID	Elemento/ Óxido, % en peso	Cu	S	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ZnO	K ₂ O	Na ₂ O	Fe/SiO ₂
2° sondaje	64.2 - 85.1cm	2SC4-3	Promedio	0.83	0.30	56.64	30.61	6.18	1.81	0.90	0.40			1.38
			LC _{0.95}	0.12	0.08	0.68	0.43	0.06	0.03	0.02	0.03			
			CV	0.16	0.31	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.07			
	20.9-43.4 cm	2SC4-5	Promedio	0.67	0.33	56.64	30.61	6.18	1.81	0.90	0.40	1.01	1.34	1.38
			LC _{0.95}	0.10	0.03	0.52	0.09	0.12	0.02	0.02	0.02	0.09	0.06	
			CV	0.18	0.10	0.01	0.00	0.02	0.01	0.02	0.06	0.10	0.05	
Descarga del HLT	C	SCS-4	Promedio	0.82	0.28	55.98	31.55	5.86	1.69	0.96	0.49			1.36
			LC _{0.95}	0.10	0.05	0.14	0.59	0.09	0.03	0.03	0.02			
			CV	0.16	0.08	0.22	0.90	0.14	0.04	0.04	0.03			
		SCS-6	Promedio	0.70	0.52	54.84	31.86	6.99	2.03	0.99	0.33			1.34
			LC _{0.95}	0.05	0.02	0.17	0.46	0.05	0.02	0.02	0.02			
			CV	0.07	0.04	0.00	0.02	0.01	0.01	0.03	0.09			
		SCS-7	Promedio	0.74	0.53	55.37	30.56	6.93	2.04	0.94	0.34			1.35
			LC _{0.95}	0.09	0.03	0.23	0.14	0.06	0.02	0.03	0.03			
			CV	0.14	0.07	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.11			

Análisis realizados en laboratorio de Microsonda Electrónica de la Universidad de Mc-Gill.

Tabla A.32 Microanálisis (EPMA-WDS) de partículas de la mata atrapada en las muestras de escoria de HLT (Chagres, 2009)

Campaña	Origen/tipo	ID	Elemento/Óxido % en peso	Cu	S	Fe	Estequiometria
2º sondaje	64.2 - 85.1cm	2SC4-3	Rango	75,38-73,27	19,47-18,29	5,63-4,88	(Cu, Fe) _{2,1} S
			Promedio	74.29	18.84	5.18	
			LC _{0.95}	0.67	0.35	0.27	
	20.9-43.4 cm	2SC4-5	Rango	77,28-75,11	20,67-20,11	3,62-2,33	(Cu, Fe) ₂ S
			Promedio	75.89	20.33	2.95	
			LC _{0.95}	0.73	0.20	0.44	
Descarga del HLT	C	SCS-4	Rango	76,21-73,41	22,06-17,96	4,84-2,81	(Cu, Fe) _{2,2} S
			Promedio	74.62	20.19	4.16	
			LC _{0.95}	0.98	1.54	0.78	
		SCS-6	Rango	69,1-69,08	22,72-22,54	7,76-7,56	(Cu, Fe) _{8,9} S _{5,1}
			Promedio	69.09	22.63	7.66	
			LC _{0.95}	0.01	0.11	0.12	
		SCS-7	Rango	74,09-68,87	22,9-21,69	8,49-4,13	(Cu, Fe) _{1,8} S
			Promedio	70.31	22.55	6.98	
			LC _{0.95}	1.87	0.43	1.46	

ANEXO B (SOLIDIFICACIÓN EN EQUILIBRIO)

1 Modelación termodinámica de la solidificación de escorias

Para explicar las relaciones de fases observada en las muestras industriales y soportar la metodología de agrupación de fases empleada en la cuantificación de los niveles de Cu y S solubles, se realizó cálculos de solidificación en equilibrio termodinámico asistidos con software FactSageTM y se obtuvo la distribución de fases a diferentes temperaturas durante el enfriamiento de la escoria fundida desde la temperatura de operación de los hornos hasta la completa solidificación.

1.1 Metodología de cálculos de solidificación en equilibrio termodinámico

El líquido inicial fue calculado a la temperatura y composición química promedio de los hornos que se observaron durante a las campañas de muestreo, siguiendo la metodología descrita en el capítulo 6. Los cálculos de solidificación para diferentes temperaturas fueron realizados empleando el modulo de equilibrio y bases de datos del software FactSageTM (BALE et al, 2002, 2008) asumiendo equilibrio entre el líquido remanente y el sólido que cristaliza.

Para las operaciones de optimización de energía libre de Gibbs a temperatura fija se consideró las soluciones sólidas que potencialmente podrían formarse en el sistema: Escoria líquida, espinel, olivino, piroxenos, mata y cobre metálico (ver composición de soluciones en Tabla A.11, pg.286). Los sólidos formados a una determinada temperatura fueron removidos, mientras que el líquido remanente fue usado para los subsiguientes cálculos a temperaturas inferiores.

1.2 Distribución de fases en la escoria solidificada del CT

De acuerdo con los cálculos realizados, la escoria inicial en el CT contiene 7 wt% de sólidos en suspensión, constituidos esencialmente por Magnetita. El proceso de solidificación fue modelado para un rango de temperaturas de 1210 a 1025°C, temperatura a la cual se obtuvo la solidificación completa, la distribución de fases se presenta en la siguiente figura.

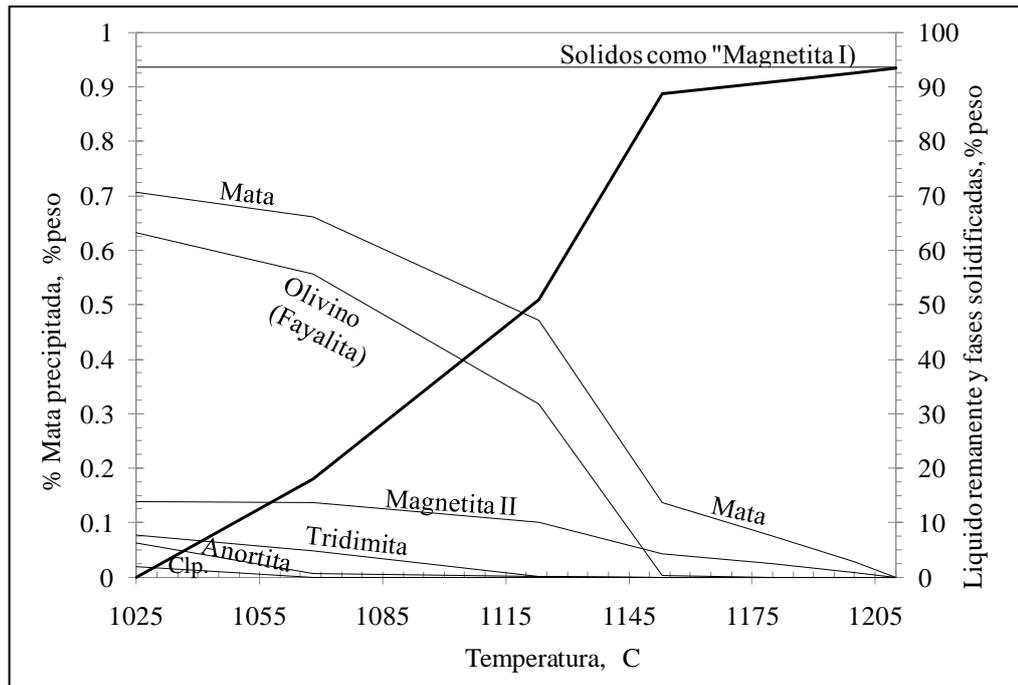


Figura B 1 Distribución de fases durante la solidificación de la fracción líquida de escoria del CT en equilibrio termodinámico. (Líquido inicial en equilibrio con $T=1210^{\circ}\text{C}$, $(p(\text{SO}_2)=0.25 \text{ atm}$, $[\text{Fe}]_{\text{Mate}}=4\%$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{Esc.}}=3.4\%$ en peso , $[\text{CaO}]_{\text{Esc.}}=1.6\%$, $[\text{MgO}]_{\text{Esc.}}=1\%$, $[\text{ZnO}]_{\text{Esc.}}=2.3\%$, $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.6$). Clp: Clinopiroxeno ($[\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca}] \text{SiO}_3$).

De acuerdo a la **Figura B 1** las primera fase que cristaliza desde la escoria líquida es el espinel (Magnetita), también precipitan sulfuros producto de la disolución de Cu y S en la escoria líquida. La formación del espinel en el enfriamiento está de acuerdo con las observaciones microscópicas de fases tipo “Magnetita II”. Esta Magnetita está presente aún en muestras de planta (tipo B) ya que el enfriamiento no es lo suficientemente brusco como para evitar la formación de las dendritas. A medida que avanza la solidificación precipita olivino (Fayalita), Magnetita II y mata (sulfuros de Cu y Fe). Si el enfriamiento es lo suficientemente lento el líquido se enriquece en SiO_2 hasta el punto que se separa Tridimita. Otras fases tales como Anortita y clinopiroxeno también pueden formarse a partir del líquido remanente enriquecido en Al_2O_3 , CaO .

En la práctica, la solidificación de la escoria suficientemente rápida respecto del equilibrio. La escoria se torna viscosa hasta el punto que el líquido remanente adquiere un comportamiento cercano al de un vidrio, por tal razón no cristalizan fases como la Tridimita y otros silicatos ordenados. La solidificación en equilibrio se completa a 1025°C

con una proporción de mata precipitada de 0.7% aproximadamente y 14 % de Magnetita II (Magnetita total en la escoria solidificada de 21 %).

1.3 Distribución de fases en la escoria solidificada del HE

La distribución de fases formadas durante solidificación de la escoria líquida desde 1220 a 1060°C se presenta en la siguiente figura.

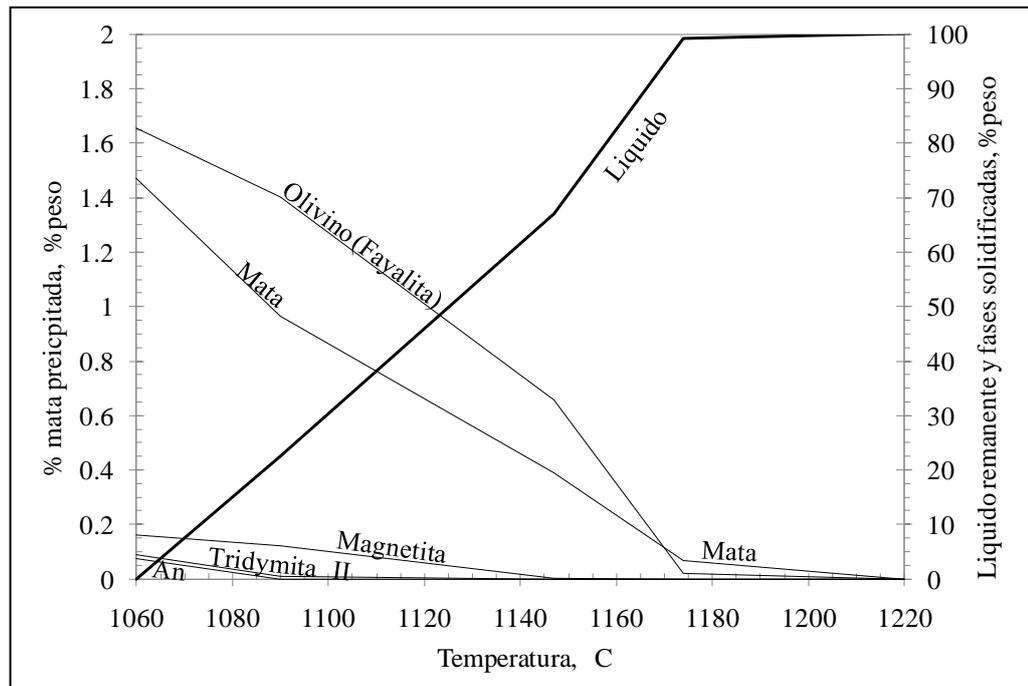


Figura B 2 Distribución de fases durante la solidificación de la escoria líquida del HE en equilibrio termodinámico. (Líquido inicial en equilibrio con $T=1220^{\circ}\text{C}$, $[\text{Cu}]_{\text{mata}}=72.7\%$, $[\text{Fe}]_{\text{mata}}=6\%$, $[\text{S}]_{\text{mata}}=21.3\%$, $[\text{Al}_2\text{O}_3]_{\text{slag}}=3\%$, $[\text{CaO}]_{\text{slag}}=0.8$, $[\text{MgO}]_{\text{slag}}=0.8$, $[\text{ZnO}]_{\text{slag}}=2.3$, $\text{Fe}/\text{SiO}_2=1.6$). An: Anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$).

De la **Figura B 2** se aprecia que cuando inicia el proceso de cristalización, las fases mata y olivino coprecipitan desde la escoria líquida. Con la disminución de la temperatura, los niveles de Fe^{3+} soluble incrementan, hasta el punto que se alcanza la saturación en Magnetita, esta precipita junto con fases de olivino (esencialmente Fayalita) y mata, posteriormente precipitan fases de Tridimita ya que la escoria se satura en SiO_2 . La formación de esta y de otros silicatos ordenados no ocurre en la práctica debido a que la escoria solidifica lo relativamente rápido, el líquido remanente alcance un comportamiento vítreo que evita la cristalización de otras fases. La solidificación completa de la escoria en equilibrio ocurre a 1060°C .

ANEXO C (FORMULAS ESTADÍSTICAS)

Las siguientes fórmulas estadísticas fueron empleadas para el análisis de las medidas industriales, suponiendo una distribución normal de los datos.

Promedio

Es el promedio o media aritmética de un conjunto de datos, se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$\bar{X} = \frac{\sum X}{n} \quad [60]$$

Donde “x” representa los valores individuales, “n” es el numero de datos

Promedio ponderado de área de fase

Se utilizó el promedio ponderado por estrato para la data de áreas de fases obtenida mediante análisis de imágenes LOM de superficies pulidas de muestras de escoria.

$$\bar{X}_{\text{fase en muestra}} = \bar{X}_{\text{fase en S2}} \left(\frac{S_{\text{total}} - S_{\text{mata}}}{S_{\text{total}}} \right) \quad [61]$$

Donde S_{mata} es el área de gotas de mata que mide en el estrato S1, \bar{x} representa el valor promedio de área de una fase en el estrato S₂ (medido en 10 campos de vista de 1.57 mm² c/u en el caso de micrografías de 5Mpx, 100X). S_{total} corresponde el área total de análisis en el espécimen (para briquetas de 25mm de diámetro se fijó una área de 250 mm²).

Desviación estándar

La desviación estándar es la raíz cuadrada de la varianza y se define así:

$$\sigma_X = \sqrt{\frac{\sum X - \bar{X}^2}{n}} \quad [62]$$

Donde “x” representa los valores individuales, “n” es el numero de datos

Limite de Confianza

En forma general, el intervalo de confianza para la media de una población de datos está dado:

$$\bar{X} \pm LC_{(1-\alpha)} \quad [63]$$

Donde $LC_{1-\alpha}$ es el margen de error ó limite de confianza y se calcula mediante la siguiente expresión (ANDERSON et al, 2008)

$$LC_{(1-\alpha)} = Z_{\alpha/2} \frac{\sqrt{\sigma_x}}{n} \quad [64]$$

Donde σ es la desviación estándar de los datos, $(1-\alpha)$ es el coeficiente de confianza, $Z_{\alpha/2}$ el valor de Z que proporciona un área $\alpha /2$ en la cola superior de la distribución de probabilidad normal estándar.

Se empleó intervalos de confianza del 95% ($\alpha=0.05$), para los promedios calculados de la forma $\bar{x} \pm LC_{0.95}$. En la tabla de distribución normal estándar se tiene un área de $\alpha/2=0.025$ en la cola superior corresponde a $Z_{0.025}=1.96$.