

UNIVERSIDAD DE CHILE FACULTAD DE CIENCIAS FISICAS Y MATEMATICAS DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE MINAS

EFECTO DE LA TEMPERATURA Y LA CONCENTRACIÓN DE ÓXIDO DE COBRE (I) SOBRE LA VISCOSIDAD DE ESCORIAS TIPO OLIVINA Y ALÚMINO OLIVINA

TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE MAGISTER EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA MENCION EN METALURGIA EXTRACTIVA

JUAN JOSÉ CABRERA BUGUEÑO

PROFESOR GUIA: GABRIEL RIVEROS URZÚA

MIEMBROS DE LA COMISION: ANDRZEJ WARCZOK JESÚS CASAS DE PRADA MARIO SÁNCHEZ MEDINA

> SANTIAGO DE CHILE DICIEMBRE 2008

AGRADECIMIENTOS

A FONDEF por el apoyo económico brindado al estudio a través del proyecto Nº DO4I1307.

Agradecer a todos los que componen la cátedra de Pirometalúrgia del departamento de ingeniería en minas de la Universidad de Chile. Prof. Gabriel Riveros, Prof. Andrzej Warczok, Prof. Tanai Marín, Marcos Cáceres y Cristian Jara por los consejos, el ánimo y la grata convivencia brindada día a día durante la realización de la tesis.

Agradecer a mi madre, a mi hermano y su familia, a Maria José, a los amigos de la vida y a los encontrados durante el periodo de estudios del magíster.

TABLA DE CONTENIDO

| Agradecimientos i |
|--|
| Tabla de contenidoii |
| Índice de ilustraciones y cuadrosiii |
| Índice de Anexos iv |
| Resumen v |
| Summaryvi |
| 1 Introducción 1 |
| 2 Antecedentes Generales |
| 2.1 Diagramas de fases del sistema CaO-FeO-SiO ₂ 3 |
| 2.2Estructura química de las escorias 4 |
| 2.3 Viscosidad de Escorias |
| 2.4 Modelos de Viscosidad |
| 3 Objetivos |
| 3.1 Objetivo general |
| 3.2 Objetivos Específicos |
| 4 Materiales y método 14 |
| 5 Resultados |
| 5.1 Resultados gráficos 19 |
| 5.2 Efecto de la adición de Al ₂ O ₃ sobre la escoria madre A 22 |
| 5.3 Efecto de la adición de Al ₂ O ₃ sobre la escoria madre B |
| 5.4Efecto de la adición de Cu ₂ O sobre escoria alúmino olivina A1 |
| 5.5 Efecto de la adición de Cu2O sobre escoria alúmino olivina B1 |
| 5.6 Efecto de la adición de Cu ₂ O sobre la escoria alúmino olivina B2 |
| 5.7 Comparación de resultados |
| 5.8 Modelo de Viscosidad |
| 6 Discusión |
| 7Conclusiones |
| 8 Referencias |
| Anexos |

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES Y CUADROS

| Figure 1. Sistema tomoria CoO FoO SiO | 4 |
|--|--------|
| Figura 1: Sistema ternario CaO-FeO-SiO ₂ | 4 - |
| Figura 2: Tetraedro SiO ₄ \cdots | C |
| Figura 3: (a) Estructura de sílice sólida, (b) sílice fundida | 5 |
| Figura 4: Estructura de una solución fundida de óxido metálico en sílice | 7 |
| Figura 5: Isoviscosidad de sistema CaO-FeO-SiO ₂ a 1400°C | 9 |
| Figura 6: Gráfico viscosidad de los modelos para la escoria olivina. | 12 |
| Figura 7: Arreglo experimental | 15 |
| Figura 8: Sistema ternario SiO ₂ -FeO-CaO ampliado con escorias madres A y B | 18 |
| Figura 9: Gráfico instantáneo de temperatura vs tiempo (Escoria madre A) | 19 |
| Figura 10: Gráfico porcentaje de torque vs tiempo (Escoria madre A) | 20 |
| Figura 11: Gráfico porcentaje de torque vs tiempo (Escoria alúmino olivina B1) | 20 |
| Figura 12: Viscosidad y media móvil vs Temperatura para la escoria madre A | 21 |
| Figura 13: Cambio de viscosidad y temperatura con respecto al tiempo | 22 |
| Figura 14: Efecto de la adición de Al ₂ O ₃ sobre la viscosidad de la escoria madre A | 23 |
| Figura 15: Efecto de la adición de alúmina a distintas temperaturas escoria madre A | 23 |
| Figura 16: Fotografía del crisol con la escoria madre A | 24 |
| Figura 17: Fotografía del huso utilizado en las mediciones de viscosidad escoria madre A | 24 |
| Figura 18: Imagen ampliada de la zona 1 de la escoria madre A | 25 |
| Figura 19: Imagen ampliada de la zona 2 de la escoria madre A | 25 |
| Figura 20: Efecto de la adición de Al ₂ O ₃ sobre la viscosidad de la escoria madre B | 26 |
| Figura 21: Efecto de la adición de Al ₂ O ₃ a distintas temperaturas para la escoria madre B | 26 |
| Figura 22: Fotografía del crisol con la escoria madre B | 27 |
| Figura 23: Fotografía de los husos utilizados con la escoria madre B | 27 |
| Figura 24: Imagen ampliada de la corrosión de los husos | 27 |
| Figura 25: Gráfico de viscosidad de la escoria A1 con adiciones de Cu ₂ O. | 28 |
| Figura 26: Viscosidad de la escoria A1 con distintas concentraciones de Cu ₂ O | 29 |
| Figura 27: Fotografía del crisol utilizado para la escoria A1 | 29 |
| Figura 28: Imagen ampliada de la zona inferior de la escoria A1 | 30 |
| Figura 29: Ampliación de la zona superior de la escoria A1 | 30 |
| Figura 30: Gráfico de viscosidad de la escoria B1 con adiciones de Cu ₂ O | 31 |
| Figura 31: Viscosidad de la escoria B1 con distintas concentraciones de Cu ₂ O | 31 |
| | |

| Figura 32: Fotografía del crisol utilizado para la escoria B1 | |
|---|----|
| Figura 33: Gráfico de viscosidad escoria B2 con adiciones de Cu ₂ O | |
| Figura 34: Viscosidad de la escoria B2 con distintas concentraciones Cu ₂ O | |
| Figura 35: Fotografía del crisol utilizado para la escoria B2 | |
| Figura 36: Fotografia de los husos utilizados en las pruebas con Cu ₂ O | |
| Figura 37: Isoviscosidad para el sistema Al ₂ O ₃ -FeO-CaO-SiO ₂ | |
| Figura 38: Comparación a 1250°C | |
| Figura 39: Comparación a 1300°C | |
| Figura 40: Viscosidad real y calculada para la escoria B1 con 10% de óxido de cobre | |
| Figura 41: Temperatura de líquidus estimada para la escoria A | 40 |
| Figura 42: Temperatura de líquidus estimada para la escoria B | 40 |
| Figura 43: Temperatura de líquidus estimada para la escoria A1 | |
| Figura 44: Temperatura de líquidus estimada para la escoria B1 | |
| Figura 45: Temperatura de líquidus estimada para la escoria B2 | 41 |
| Figura 46: Sistema binario CaO*SiO ₂ -FeO*SiO ₂ ^[5] | |
| Figura 47: Sistema binario 2CaO*SiO ₂ -2FeO*SiO ₂ ^[5] | |
| Figura 48: Fotografía de los husos de acero inoxidable | 50 |

ÍNDICE DE ANEXOS

| Anexo 1: Comparación de tres tipos de escorias de cobre | 47 |
|--|----|
| Anexo 2: Diagramas de fases CaO*SiO ₂ -FeO*SiO ₂ y 2CaO*SiO ₂ -2FeO*SiO ₂ | 48 |
| Anexo 3: Determinación de la geometría de los husos | 50 |
| Anexo 4: Viscosidades reportadas en <i>Slag Atlas</i> para el sistema Al ₂ O ₃ -CaO-FeO-SiO ₂ | 52 |
| Anexo 5: Cantidades en porcentaje en masa utilizadas para el modelo | 53 |
| Anexo 6: Gráficos de viscosidad real (azul) y viscosidad calculada (rojo) | 54 |
| Anexo 7 : Error del modelo con distintos decimales en las ecuaciones | 56 |

Resumen

En el siguiente trabajo se realizaron, mediciones de viscosidad de escorias tipo olivina y alúmino olivina utilizando un viscosímetro de cilindro rotatorio. Las escorias madres para las mediciones de viscosidad fueron preparadas por un pre fundido de las cantidades apropiadas de Fe, Fe₂O₃, CaO y SiO₂ en atmósfera de nitrógeno.

En esta investigación, se estudió la variación de la viscosidad de escorias olivina con el aumento en la cantidad de Al_2O_3 y la variación de la viscosidad de escorias alúmino olivina con el aumento de Cu_2O en su composición.

Los resultados muestran que el Al_2O_3 se comporta como un óxido básico cuando se encuentra en cantidades inferiores a 10% en masa, produciendo una disminución en la viscosidad de la escoria. Y cuando se encuentra en cantidades superiores a 10% en masa se comporta como un óxido ácido aumentando la viscosidad de la escoria. Este es el comportamiento anfótero de la alúmina.

Las adiciones de Cu_2O sobre la escoria alumino olivina producen una disminución de la viscosidad, debido que esta especie se comporta como un óxido básico. Además, se propone un modelo que describe esta situación.

$$ln(\eta) = a \cdot ln(T) + 1000 \frac{b}{T}$$

Donde η es la viscosidad (Pa·s), *b* dependen de la composición de la escoria y *T* es la temperatura en grados Celsius.

La constante *a* y *b* se calcula según.

$$a = -0,458 - 0,089 \cdot b$$

$$b = -11,03 - 0,35 \cdot [Cu_2O] + 9,04 \cdot \left[\frac{FeO + Al_2O_3}{SiO_2}\right] + 5,58 \cdot \left[\frac{CaO + Al_2O_3}{SiO_2}\right]$$

Las especies químicas están expresadas en porcentaje en masa.

Summary

In the present study, viscosity measurements on olivine and alumina olivine slags have been carried out using a rotating cylinder method. The mother slags for viscosity measurements were prepared by pre melting appropriate stoichiometric amounts of Fe, Fe_2O_3 , CaO and SiO₂ in a nitrogen atmosphere.

In this investigation, the variation of the olivine slags' viscosity with the increase of Al_2O_3 content, and the variation of the alumina olivine slags' viscosity with increasing Cu_2O concentration were studied.

Results show that the alumina behaved as a basic oxide when its value was under 10 mass%, producing a decrease in the viscosity of the slag. When alumina concentration was superior to 10 mass% it behaved as an acid oxide increasing the viscosity of the slag. The alumina showed an amphoteric behavior.

The Cu_2O addition on the alumino olivine slag produced a viscosity decrease, due to the fact that this species behaved as a basic oxide. A model was proposed that described this situation.

$$ln(\eta) = a \cdot ln(T) + 1000 \frac{b}{T}$$

Where η is the viscosity (Pa·s), *b* depends on composition and *T* is the temperature in degrees Celsius.

The constants *a* and *b* were calculated according to.

$$a = -0,458 - 0,089 \cdot b$$

$$b = -11,03 - 0,35 \cdot [Cu_2O] + 9,04 \cdot \left[\frac{FeO + Al_2O_3}{SiO_2}\right] + 5,58 \cdot \left[\frac{CaO + Al_2O_3}{SiO_2}\right]$$

The chemical species are expressed as mass%.

1.- INTRODUCCIÓN

El cobre se encuentra en la naturaleza como minerales oxidados o como minerales sulfurados, estos minerales de cobre siguen caminos metalúrgicos muy diferentes. Así, el cobre presente en minerales oxidados debe pasar por etapas de reducción de tamaño y aglomerado, luego es lixiviado con solución acuosa ácida, posteriormente pasa por etapas de extracción y re-extracción por solventes y finalmente el cobre es electro obtenido en forma de cátodos con 99,99% de pureza.

Los minerales sulfurados como calcopirita (CuFeS₂), bornita (Cu₅FeS₄), calcosina (Cu₂S), covelina (CuS) poseen una cinética de lixiviación muy lenta, por lo que estos minerales primero deben pasar por etapas de reducción de tamaño, luego en forma de pulpa ser flotados y posteriormente filtrados para aumentar la ley de cobre, para luego ser tratados por procesos pirometalúrgicos.

En la fusión de concentrado de cobre se obtienen como productos mata y escoria. La mata obtenida pasa a la etapa de conversión y luego a la refinación a fuego donde se obtiene cobre en forma de ánodos con un 99,5% de pureza. Luego, los ánodos son procesados electro químicamente en plantas de electro refinación en donde el cobre presente es depositado en cátodos de 99,99% de pureza ^[1].

En los procesos pirometalúrgicos las mayores pérdidas de cobre se producen en las escoria de descarte, en estas escorias el cobre se encuentra de dos formas; i) como inclusiones de cobre metálico o mata atrapado mecánicamente y, ii) como cobre disuelto. La remoción de cobre desde la escoria esta controlada por los procesos de coalescencia y sedimentación de las inclusiones finas de cobre metálico o mata. La sedimentación depende de las propiedades de la escoria y de las inclusiones, agitación del baño, tamaño de las partículas metálicas dispersas y profundidad de la escoria. Es claro suponer que a una menor resistencia al movimiento de las partículas

producido por el medio en que ellas se encuentran, serán más notorios los fenómenos de coalescencia y sedimentación.

El conocimiento de algunas propiedades físico químicas de las escorias como la viscosidad, conductividad eléctrica y la solubilidad de cobre son necesarios para mejorar los actuales procesos en la pirometalúrgia de cobre. Las actuales tendencias en el diseño de reactores para el tratamiento de cobre se enfocan en desarrollar procesos continuos y escorias fluidas capaces de disolver y atrapar menor cantidad de cobre. Las escorias de tipo olivina se encuentra en el sistema trifásico CaO-FeO-SiO₂ y presentan una menor viscosidad con respecto a las escorias de tipo fayalítica. En el Anexo 1 aparece una tabla que compara tres tipos de escorias de cobre ^[2, 3, 4]. Además, las escorias de tipo olivina poseerían la propiedad de atrapar químicamente algunos contaminantes como As, Sn, siendo posible estabilizarlos reduciendo así la contaminación.

2.- ANTECEDENTES GENERALES

En este capítulo se detallan los principales antecedentes bibliográficos respecto de la escoria tipo olivina, lo que permite conocer y comprender el comportamiento de sus propiedades fisicoquímicas.

2.1.- Diagramas de fases del sistema CaO-FeO-SiO₂

Conocer los diagramas de fase en los que se encuentran los componentes de este sistema ternario es muy importante puesto que nos permite determinar la temperatura y las coordenadas de composición con las cuales se forma escoria de tipo olivina. En el Anexo 2 se describen los sistemas binarios CaO*SiO₂-FeO*SiO₂ y 2CaO*SiO₂-2FeO*SiO₂. Aun cuando, los sistemas binarios representan muy bien los tipos de escorias a obtener con las distintas composiciones de los elementos, con un diagrama ternario es posible observar de mejor manera la zona de estabilidad de la olivina. En la Figura 1 se presenta el diagrama ternario para el sistema CaO-FeO-SiO₂, la composición en la que se encuentra la zona de estabilidad de la olivina puede variar entre 0-38% de CaO, 26-41% de SiO₂ y 28-75% de FeO en sus combinaciones adecuadas, la composición estequiométrica de la escoria olivina es 30% de CaO, 32% de SiO₂ y 38% de FeO.



Figura 1: Sistema ternario CaO-FeO-SiO₂^[5].

2.2.-Estructura química de las escorias

En general las escorias metalúrgicas de cobre corresponden a silicatos fundidos y se enmarca dentro de la química de metales poliméricos según Richardson^[6]. Estudios de difracción de rayos-X sobre sílice sólida ha mostrado que la unidad de construcción básica son los tetraedros de SiO₄⁴⁻, presenta un número de coordinación aproximado a 4,3 átomos de oxígeno cerca de cada átomo de sílice. La estructura tetraédrica de SiO₄⁴⁻ que existe en los cristales se presenta en la Figura 2. En ella se puede notar que los átomos de oxígeno que aparecen en la Figura 2(a) y 2(b) están reducidos de tamaño en la Figura 2(c) para mejorar la perspectiva.



Figura 2: (a) Tetraedro SiO₄⁴⁻ completo, (b) con el átomo superior de oxígeno retirado y (c) una vista lateral ^[7].

Los enlaces Si-O son covalentes y la unidad SiO_4^{4-} posee la capa de valencia completa, siendo muy estables, pero propensos a la polimerización. La sílice es un compuesto covalente no conductor, que al cambiar al estado fundido pierde su rigidez pero los tetraedros SiO_4^{4-} se mantienen unidos produciendo un líquido de alta viscosidad y baja conductividad eléctrica. La baja conductividad confirma que los enlaces son covalentes y la alta viscosidad indica que la red tridimensional covalente se mantiene durante el proceso de fusión. En la Figura 3 se esquematizan la estructura de la sílice sólida y sílice fundida, en ella se observa que la estructura consiste en un arreglo hexagonal de átomos de sílice, los cuales comparten cuatro átomos de oxígeno dispuestos en tetraedro.



Figura 3: (a) Estructura de sílice sólida, (b) sílice fundida^[7].

Cuando un óxido metálico es adicionado a una red cristalina de sílice, los puentes de oxígeno se rompen. Para la sílice este proceso se puede representar por la ecuación.

$$\left(:Si - O - Si:\right) + MO = 2\left(:Si - O^{-}\right) + M^{2+}$$
(1)

Esta reacción introduce cargas negativas sobre las esquinas no compartidas, donde los enlaces covalentes entre tetraedros se rompen. La tendencia natural de los cationes es colocarse en las vecindades de la carga negativa. También es importante la concentración de aniones O^{2-} en silicatos, esto surge desde el equilibrio.

$$2(:Si - O^{-}) = (:Si - O - Si:) + (O^{2-})$$
(2)

La adición de altas proporciones de óxido metálico causa progresiva interrupción de la red de sílice produciendo distintas estructuras, el rompimiento sucesivo causado por la adición de óxidos básicos hacen que el fundido progresivamente sea menos viscoso y cambia a un conductor iónico.

La viscosidad de la sílice proporciona una confirmación de la estructura. Así, cuando un óxido metálico es agregado la viscosidad cae rápidamente por efecto del rompimiento de la red cristalina y se produce la formación de grupos mas pequeños de silicato. Con la adición de más de 12% mol de óxido, la red es rota de una manera aleatoria, los cationes son contenidos en especies de jaulas formadas por las estructuras aniónicas. Con una concentración más alta de óxido metálico la red rota forma distintos aniones globulares los cuales pueden ser formados por pequeñas distorsiones de los ángulos normales de enlace oxígeno sílice. Los aniones decrecen rápidamente en carga y tamaño a medida que es más grande la concentración de óxido metálico, hasta que el fundido consiste principalmente de pequeños grupos SiO₄⁴⁻ y cationes metálicos. Este proceso se presenta en el esquema que aparece en la Figura 4.



Figura 4: Estructura de una solución fundida de óxido metálico en sílice, la proporción de óxido metálico es más alta en (b) que en (a), en (c) la disociación de la red de sílice es completa^[7].

En términos de la teoría iónica una escoria básica es una en que hay aniones libres O^{2-} y una escoria ácida es una donde no hay aniones libres O^{2-} pero tienen una capacidad alta para incorporarlo dentro de su estructura mas compleja. La sílice posee una fuerte atracción por el oxígeno de modo que presenta carácter ácido y se denominan formadores de redes cristalinas. Mientras que existen otros óxidos de metales como CaO, FeO que poseen una débil atracción por el oxígeno de manera que presentan carácter básico y se denominan rompedores o modificadores de redes. El Al₂O₃ es un óxido anfótero que puede poseer carácter ácido o carácter básico, siendo su rol dependiente del tipo de escoria. Cuantitativamente el grado de basicidad a sido expresado de varias maneras, la expresión más simple es la razón en masa CaO + FeO/SiO₂.

En particular cuando el óxido básico CaO se disuelve en sílice fundida se disocia como $CaO \rightarrow Ca^{2+} + O^{2-}$ y en presencia de cationes Si⁴⁺ se produce la reacción $Si^{4+} + 4O^{2-} \rightarrow SiO_4^{4-}$. El proceso es acompañado por una extensa disociación de aniones grandes para restaurar el equilibrio implícito en las ecuaciones, con mayor adición de CaO se reducen todos los aniones complejos a tetraedros de SiO₄⁴⁻. Otros óxidos básicos comunes como FeO, MnO, MgO disocian de igual manera que el CaO donando aniones O²⁻ y produciendo similares efectos.

2.3.- Viscosidad de Escorias

La viscosidad, η , es una propiedad muy importante, ya que influye sobre la cinética de reacción en procesos de fusión, conversión y refinación. Conocer los valores exactos de viscosidad de escorias y su cambio como función de la temperatura y la composición de alguno de sus componentes es muy importante.

La viscosidad es una medida de la resistencia de un fluido para fluir, y se define como la constante de proporcionalidad que relaciona el gradiente de velocidad local en un medio, con la fuerza de corte que causa este gradiente. Lo que está de acuerdo a la ecuación.

$$F = \eta A \frac{du}{dx} \tag{3}$$

Donde *F* es fuerza, *A* es área, *u* es velocidad y *x* es longitud. La unidad SI para la viscosidad es kg/(m·s) o Pa·s. La unidad cgs para la viscosidad es el poise; 1 Pa·s es igual a 10 poise. Además se sabe que, en general, la viscosidad de las escorias disminuye con el incremento en la temperatura y presentan comportamiento de fluido Newtoniano^[8].

La técnica que se utilizó en este trabajo y en otros trabajos modernos para realizar las mediciones de viscosidad de escorias, es la del cilindro rotatorio ^[9, 10, 11]. Consiste en rotar un elemento sensible inmerso en un fluido y medir el torque necesario para superar la resistencia viscosa al movimiento inducido. Esto se logra manejando la velocidad de rotación y el tamaño del elemento sumergido, que es llamado huso o *spindle*. La información que proviene desde el viscosímetro es detectada por un transductor rotacional y es proporcional a los exactos valores de viscosidad.

La Figura 5 presenta la viscosidad de escorias en el sistema CaO-FeO-SiO₂, se puede apreciar que en las distintas mediciones los valores de viscosidad aumentan cuando el contenido de compuestos básicos es disminuido.



Figura 5: Sistema CaO-FeO-SiO₂ a 1400°C y viscosidad en poise^[5].

2.4.- Modelos de Viscosidad

La información respecto a modelos que predigan la viscosidad de escorias que se encuentran en el sistema ternario CaO-FeO-SiO₂ y que contengan otros elementos metálicos es relativamente poca y se resume a continuación.

• El modelo de viscosidad de Altman utiliza la ecuación general^[12].

$$\log \eta = 1.06 \log(CR) + \frac{6801.2}{T(^{\circ}K)} - 3.9881$$
(4)

Donde,
$$CR = \frac{\% SiO_2 + \% Al_2O_3 + \% MgO}{\% CaO + \% FeO + \% ZnO + \% S}$$
 (5)

Los componentes de la escoria están expresados en porcentaje en masa.

• La correlación de Watt y Fereday utiliza la ecuación general^[13].

$$\log \eta = \frac{10^7 m}{(T - 150)^2} + c \tag{6}$$

Donde η esta en poise, y T esta en °C

$$m = 0.00835\% SiO_2 + 0.00601\% Al_2O_3 - 0.109$$
(7)

 $c = 0.0415\% SiO_2 + 0.0192\% Al_2O_3 + 0.0276(equiv.Fe_2O_3) + 0.0160\% CaO - 3.92$ (8)

$$equiv.Fe_2O_3 = \% Fe_2O_3 + 1.11\% FeO + 1.43\% Fe$$
(9)

Y los componentes de la escoria están expresados en porcentaje en masa.

• El modelo de Urbain utiliza la ecuación general^[13].

$$\eta = aTe^{1000b/T} \tag{10}$$

Donde η es la viscosidad en poise, T es la temperatura Kelvin, *a* y *b* son constantes que dependen de la composición de la escoria. Además, *a* es una función de *b* según:

$$\ln(a) = -0.2693b - 11.6725 \tag{11}$$

El cálculo de la constante b se realiza utilizando las ecuaciones siguientes:

$$b = b_0 + b_1 N + b_2 N^2 + b_3 N^3$$
(12)

$$b_0 = 13.8 + 39.9355\beta - 44.049\beta^2$$
(13)

$$b_1 = 30.481 - 117.1505\beta + 129.9978\beta^2$$
(14)

$$b_2 = -40.9429 + 234.0486\beta - 300.04\beta^2$$
(15)

$$b_3 = 60.7619 - 153.9276\beta + 211.1616\beta^2$$
(16)

Donde *N* es la fracción molar de sílice (X_{SiO2}) y β es la razón en fracción molar (17). Este modelo no contiene los tres componentes de la escoria olivina.

$$\beta = \frac{X_{CaO}}{X_{CaO} + X_{Al_2O_3}}$$
(17)

• El modelo de Kalmanovitch reevalúa los datos usados por Urbain^[13] e incorporar un mayor numero de especies en la escoria, utiliza la ecuación general.

$$\eta = aTe^{1000b/T}$$
(10)
y $\ln(a) = -0.2812b - 11.8279$ (18)

El cálculo de *b* es el mismo que utiliza Urbain con las ecuaciones 12 a 16 y β es la razón en que los componentes están expresados en fracción molar.

$$\beta = \frac{X_{CaO} + X_{MgO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_{FeO} + X_{TiO_2}}{X_{Al_2O_3} + X_{CaO} + X_{MgO} + X_{Na_2O} + X_{K_2O} + X_{FeO} + X_{TiO_2}}$$
(19)

• El modelo de Browning utiliza la ecuación general ^[13].

$$\log\left(\frac{\eta}{T - T_{s}}\right) = \frac{14788}{T - T_{s}} - 10.931$$
(20)

Donde
$$T_s = 306.63 \ln(A) - 574.31$$
 (21)

$$A = \frac{3.19X_{SI^{4+}} + 0.855X_{AI^{3+}} + 1.6X_{K^{+}}}{0.93X_{Ca^{2+}} + 1.50X_{Fe^{n+}} + 1.21X_{Mg^{2+}} + 0.69X_{Na^{+}} + 1.35X_{Mn^{n+}} + 1.47X_{TI^{4+}} + 1.91X_{S^{2-}}}$$
(22)

Donde las cantidades están en términos de fracción molar.

$$X_{Sl^{4+}} + X_{Al^{3+}} + X_{Ca^{2+}} + X_{Fe^{n+}} + X_{Mg^{2+}} + X_{Na^{+}} + X_{K^{+}} + X_{Mn^{n+}} + X_{Tl^{4+}} + X_{S^{2-}} = 1$$
(23)

En los distintos modelos se puede notar que existen parámetros los cuales dependen directamente del contenido de cada uno de los elementos que forman la escoria. En la Figura 6 se presentan las curvas que se obtiene al modelar las distintas correlaciones para la composición estequiométrica de escoria olivina. Se puede observar que todos los modelos presentan un bajo valor de viscosidad a 1600°C, el cual aumenta al disminuir la temperatura hasta 1200°C. A altas temperaturas los valores de viscosidad presentan una pequeña diferencia. Sin embargo, a temperaturas bajas la diferencia entre los valores de viscosidad de cada modelo es mayor, produciendo alta incertidumbre respecto del valor mas adecuado.



Figura 6: Gráfico de los modelos de viscosidad para la composición estequiométrica de la escoria olivina.

3.- OBJETIVOS

Los objetivos de éste trabajo se fundamentan en la discrepancia que presentan los distintos modelos de viscosidad del sistema ternario CaO-FeO-SiO₂ cuando se modelan para un mismo contenido de elementos en la escoria. Junto con la no existencia en la bibliografía de trabajos experimentales o modelos de viscosidad que incluyan óxidos de cobre.

3.1.- Objetivo general

Medir la viscosidad de escorias tipo olivina y alúmino olivina, y determinar la variación de la viscosidad con la temperatura y la concentración de Cu₂O.

3.2.- Objetivos Específicos

- Determinar el efecto de la temperatura sobre la variación de la viscosidad de distintas composiciones de escorias tipo olivina y alúmino olivina.
- Determinar el efecto de la variación de la concentración de Al₂O₃ sobre la viscosidad de las escorias olivina.
- Determinar el efecto de la variación de la concentración de Cu₂O sobre la viscosidad de las escorias alúmino olivina.
- Obtener una correlación matemática que prediga de la mejor manera los resultados obtenidos experimentalmente.

4.- MATERIALES Y MÉTODO

Los materiales usados en este estudio se encuentran listados en la Tabla 1. El "FeO" fue preparado *in situ* mezclando las cantidades adecuadas de Fe y Fe_2O_3 en polvos dada la ecuación siguiente.

$$Fe_2O_3 + Fe \rightarrow 3FeO$$
 (24)

| Especies Químicas | Pureza | Distribuido por |
|---|----------------------|--------------------------|
| Óxido de silicio (SiO ₂) | Como polvo de Cuarzo | Distribuidora Científica |
| Hierro (Fe) | 99% de pureza | Riedel-deHaën |
| Óxido de hierro (Fe ₂ O ₃) | Grado técnico | Distribuidora Científica |
| Óxido de calcio (CaO) | 90% de pureza | Scharlau |
| Óxido de Cobre (Cu ₂ O) | 97% + Cu | Alfa Aesar |
| Óxido de aluminio (Al ₂ O ₃) | Grado técnico | Distribuidora Científica |
| Nitrógeno (N ₂) | Extra puro | AGA |

Tabla 1: Materiales usados en este trabajo y pureza.

En la Figura 7 se presenta esquematizado el arreglo experimental: 1 Viscosímetro Brookfield; 2 Tubo de reacción de alúmina; 3 Huso o *Spindle*; 4 Escoria; 5 Crisol de óxido de magnesio; 6 y 6` Termocuplas; 7 Inyección de gas; 8 Elementos calefactores de carburo de silicio (SiC); 9 Soporte metálico; 10 Sistema de adquisición de datos; 11 Fuente de poder; 12 Computador.



Figura 7: Arreglo experimental

El arreglo experimental consideró la utilización de un viscosímetro Brookfield digital modelo DV-II que fue calibrado por Arquimed S. A. representante de la marca en Chile antes de ser utilizado. Un horno de 39 cm x 41 cm x 46 cm equipado con ocho calefactores eléctricos de carburo de silicio dispuestos horizontalmente y distribuidos en grupos de cuatro, lo que proporciona una zona central uniforme de calor. En el interior del horno se dispone un tubo de reacción de alúmina de 7,7 cm de diámetro externo y 7,1 cm de diámetro interno. La tapa inferior del horno posee un orificio para la termocupla de Platino – Platino/Rodio (13%) con cubierta de alúmina que capta la temperatura del crisol ($\pm 5^{\circ}$) y otro orificio para la entrada del gas. La tapa superior posee una perforación adecuada para que se introduzca el eje del huso sin producir perturbaciones en la medición.

El crisol de MgO que contiene la escoria se ubica en la zona central del tubo de reacción en contacto con la termocupla, sus dimensiones son de 5,15 cm de diámetro externo, 4,45 cm de diámetro interno y 12,85 cm de altura. Estos crisoles son adecuados para este tipo de experimentos puesto que presentan una buena resistencia al choque térmico como también muy poca disolución en el tipo de escoria estudiada.

El sistema de adquisición de datos marca Fluke modelo Hydra Series II, permite que la información proveniente del viscosímetro como de la termocupla sea visualizada y almacenada en un computador.

La cantidad de gas fue controlado por un flujometro de masa marca OMEGA Engineering, INC. Modelo FMA 1820 y mantenido en un valor constante suficiente para que dentro del horno no ocurran reacciones no deseadas.

Los husos utilizados se confeccionaron de acero inoxidable para realizar las mediciones de viscosidad a escorias que no contenían Cu₂O, para las mediciones de escorias que contienen óxido de cobre se utilizaron husos de MgO capaces de soportar el fuerte ataque químico del óxido de cobre. Las dimensiones óptimas para desarrollar las experiencias corresponden a 5,08 cm de altura, 2,54 cm de diámetro y un eje de 0,635 cm. En el Anexo 3 se presenta la determinación de la geometría más adecuada para los husos.

El método para la formación de la escoria olivina madre consiste inicialmente en masar los polvos de Fe, Fe₂O₃, SiO₂ y CaO correspondiente a cada una de las escorias en una balanza de precisión y mezclar cuidadosamente cada uno las cantidades hasta obtener una solución sólida homogénea. Luego se carga cerca de 1500g de esta solución dentro de un horno de características similares al utilizado en este estudio pero de una mayor capacidad, con inyección de N₂ directo sobre la superficie del baño de escoria y sin tubo de reacción. Una vez fundida la escoria madre es vaciada en agua para formar una escoria sólida cristalina y granallada.

Para realizar las mediciones de viscosidad se cargaron 300g de la escoria madre dentro del crisol y se introdujo en el horno para comenzar el calentamiento, una vez fundida la escoria alcanza una altura de baño de aproximadamente 6 cm suficiente para que el huso se sumerja completamente.

El huso de acero inoxidable se introdujo dentro del horno al menos 10 minutos antes de contactar la escoria, con esto se intenta prevenir un choque térmico capas de producir fracturas al crisol y futuros derrames. El huso de MgO se introdujo en el horno junto con la escoria madre

antes de comenzar el levantamiento de la temperatura, debido a la fragilidad que presentó al choque térmico. Para que el huso quedara en la posición adecuada dentro del crisol se utilizó un soporte metálico que por medio de un contrapeso fue posible subir y bajar el horno.

Se da comienzo a la medición después que el horno ha alcanzado su temperatura máxima (1330-1360°C) y de verificar que todos los sistemas se encuentran trabajando con normalidad, lo que implica estar recibiendo en el computador gráficos instantáneos de tiempo vs temperatura y tiempo vs porcentaje de torque. Se programa una razón de descenso de temperatura de aproximadamente 4°C/min desde la temperatura máxima hasta 1100°C, en el controlador de temperatura marca Omega modelo CN 8500 ubicado en la fuente de poder.

Una vez que se inicia el descenso de la temperatura el gráfico de tiempo vs porcentaje de torque comienza a aumentar hasta alcanzar el valor de cien por ciento, en ese momento se detiene la rotación del huso y se eleva nuevamente la temperatura a su valor máximo. Luego, se carga el crisol con una cantidad conocida de Cu_2O o Al_2O_3 por medio de un tubo de alúmina que se introduce cuidadosa y lentamente dentro del horno hasta ubicarlo sobre el crisol, se homogeniza por una alta velocidad de rotación del huso hasta que la viscosidad se visualiza constante durante un período aproximado de 30 min, y se repite el ciclo de medición.

La composición química de las escorias madres usadas en este trabajo se presentan en la Tabla 2, y se esquematizan en la Figura 7 que es una ampliación del sistema ternario de la Figura 1.

| Componentes | Escoria olivina A | Escoria olivina B |
|------------------|-------------------|-------------------|
| Componentes | (% masa) | (% masa) |
| FeO | 36 | 56 |
| CaO | 30 | 10 |
| SiO ₂ | 34 | 34 |

Tabla 2: Composición de las escorias madres utilizadas en este estudio



Figura 8: Sistema ternario SiO₂-FeO-CaO ampliado con puntos A y B que corresponden a las escorias madres.

Las escorias alúmino olivina corresponden a modificaciones de las mismas escorias madres. Así, la escoria alúmino olivina A1 corresponde a la escoria madre A con una adición de 20% de Al₂O₃. Las escoria alúmino olivina B1 y B2 corresponden a modificaciones de la escoria madre B con 20% y 10% de Al₂O₃, respectivamente.

5.- RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de acuerdo a los objetivos planteados en este trabajo.

5.1.- Resultados gráficos.

Los gráficos que a continuación se presentan corresponden a una imagen de forma idéntica a la que aparece en el computador a medida que se realizan las pruebas. La Figura 9 presenta el descenso programado de temperatura, se puede apreciar que la razón de disminución esta alrededor de 3,5 °C/min.



Figura 9: Gráfico instantáneo de temperatura vs tiempo (Escoria madre A)

El porcentaje de torque ejercido por la solución con respecto al tiempo se puede apreciar en la Figura 10. Se observa que la señal aparece con una perturbación la cual se mantiene durante toda la medición, la que se realizo bajo una misma velocidad de rotación del huso. Además, la señal presenta un aumento brusco de porcentaje a los 41 minutos producido por el descenso programado de temperatura.



Figura 10: Gráfico porcentaje de torque vs tiempo (Escoria madre A)

La Figura 11 presenta el porcentaje de torque en función del tiempo para una escoria alúmino olivina, se puede apreciar que la señal aumenta a cien por ciento a los 41 minutos cuando la velocidad de rotación es de 10 rpm, en ese momento se baja la velocidad a 5 rpm y el valor del porcentaje de torque cae a 57% y comienza nuevamente a subir.



Figura 11: Escoria alúmino olivina B1 con 20% Cu₂O

La viscosidad (Pa·s) se calcula multiplicando el porcentaje de torque por 0,0055 para los experimentos con óxido de cobre y por 0,0061 para los experimentos sin Cu₂O. En la Figura 12

se puede observar la relación que existe entre la temperatura y la viscosidad para la escoria olivina. En ella se puede ver que a medida que disminuye la temperatura la viscosidad aumenta lentamente hasta 1265 °C, en donde comienza a aumentar rápidamente producido por el cambio de estado de la escoria. Para reducir el efecto visual de la perturbación, en línea azul se graficó la media móvil (mm), la que aparece en varios de los gráficos de este trabajo.



Figura 12: Viscosidad y media móvil vs Temperatura para la escoria madre A

Otro aspecto importante de considerar para realizar las mediciones, es la respuesta de la viscosidad a los cambios de temperatura. En la Figura 13 se presenta como cambia la viscosidad y la temperatura con respecto al tiempo. En él se puede ver que los cambios de temperatura y viscosidad se producen al mismo tiempo.



Figura 13: Cambio de viscosidad y temperatura con respecto al tiempo.

5.2.- Efecto de la adición de Al₂O₃ sobre la escoria madre A

En la Figura 14 se presentan las curvas de viscosidad respecto a la temperatura para adiciones sucesivas de alúmina a la escoria madre A. Se puede observar que la adición de 5% y 10% de alúmina producen una disminución de la viscosidad, valor que aumenta con las adiciones de 15% y 18% de Al₂O₃. Es posible apreciar este efecto en la Figura 15, en ella aparecen los valores de viscosidad para distintas temperaturas con respecto al porcentaje en masa de alúmina.

En la Tabla 3 se presentan las composiciones de las curvas de viscosidad que aparecen en la Figura 14.

| Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | SiO ₂ |
|--------------------------------|-------|------|------------------|
| 0 | 36 | 30 | 34 |
| 5 | 34,2 | 28,5 | 32,3 |
| 10 | 32,4 | 27 | 30,6 |
| 15 | 30,6 | 25,5 | 28,9 |
| 18 | 29,52 | 24,6 | 27,88 |

Tabla 3: Composición escoria A



Figura 14: Efecto de la adición de Al₂O₃ sobre la viscosidad de la escoria madre A



Figura 15: Efecto de la adición de alúmina a distintas temperaturas.

La Figura 16 presenta el crisol que contiene la escoria madre A con las adiciones sucesivas de Al₂O₃, en el cual se puede notar la formación de dos fases de escoria denominadas como zona 1 y zona 2. La Figura 17 presenta el huso utilizado en esta experiencia, en él se puede observar como la corrosión que produce la escoria disminuye el diámetro del eje.



Figura 16: Fotografía del crisol con la escoria madre A



Figura 17: Fotografía del huso utilizado en las mediciones de viscosidad de la escoria madre A

En las figuras siguientes se presentan ampliaciones microscópicas de las zonas 1 y 2 que aparecen en la Figura 16. La Figura 18 corresponde a la zona 1 o superior, en la cual se nota claramente la formación de magnetita en una matriz de escoria alúmino olivina. En la Figura 19 se presenta la zona 2 o inferior en donde se logra distinguir las mismas especies pero de tamaño mucho más pequeño, la matriz presenta una gran variedad de tonos grises lo que indica la formación de escorias alúmino olivina con distintas proporciones de sus componentes.



Figura 18: Zona 1 de la escoria madre A



Figura 19: Zona 2 de la escoria madre A

5.3.- Efecto de la adición de Al₂O₃ sobre la escoria madre B

La adición sucesiva de alúmina a la escoria madre B aparece en la Figura 20, se puede apreciar como las primeras adiciones de alúmina hasta 10% en masa disminuyen los valores de viscosidad, mientras que con mayores adiciones estos valores aumentan. Las composiciones de los elementos se encuentran en la Tabla 4. En la Figura 21 se presenta como varía la viscosidad con los distintos porcentajes de alúmina a distintas temperaturas.

| Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | SiO ₂ |
|--------------------------------|------|-----|------------------|
| 0 | 56 | 10 | 34 |
| 5 | 53,2 | 9,5 | 32,3 |
| 10 | 50,4 | 9 | 30,6 |
| 15 | 47,6 | 8,5 | 28,9 |

Tabla 4: Composición escoria B



Figura 20: Efecto de la adición de alúmina sobre la viscosidad de la escoria madre B.



Figura 21: Efecto de la adición de alúmina a distintas temperaturas para la escoria madre B.

En la Figura 22 se presenta el crisol de la escoria madre B con adiciones sucesivas de alúmina y la Figura 23 presenta los husos utilizados durante esta experiencia junto a un crisol. Las imágenes de las escorias madres A y B muestran gran similitud visual. Mientras que para

realizar la experiencia de la escoria madre A se utilizó solo un huso, para la escoria madre B se utilizaron tres, debido a la fuerte corrosión de esta escoria sobre los ejes de acero inoxidable. La corrosión ocurre sobre la superficie de la escoria, a la altura de la boca del crisol y no sobre el metal que se encuentra sumergido.



Figura 22: Crisol escoria madre B



Figura 23: Husos utilizados con la escoria madre B

La Figura 24 presenta una ampliación microscópica de un trozo de huso utilizado en esta prueba, se puede apreciar como el eje de acero es corroído formando algún tipo de óxido de hierro.



Figura 24: Imagen ampliada de la corrosión de los husos

5.4.-Efecto de la adición de Cu₂O sobre escoria alúmino olivina A1

La Figura 25 presenta el comportamiento de la viscosidad de la escoria A1 con las adiciones sucesivas de óxido de cobre. Se puede observar que para todas las adiciones de Cu_2O se produce una disminución consecutiva de la viscosidad en todo el rango de temperatura. La composición de elementos estudiada se presenta en la Tabla 5.



Figura 25: Viscosidad de la escoria A1 con adiciones de Cu₂O.

| Cu ₂ O | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | SiO ₂ |
|-------------------|--------------------------------|------|------|------------------|
| 0 | 20 | 28,8 | 24 | 27,2 |
| 5 | 20 | 27 | 22,5 | 25,5 |
| 10 | 20 | 25,2 | 21 | 23,8 |

Tabla 5: Composición escoria A1

La Figura 26 presenta el comportamiento de la viscosidad de la escoria A1 con las distintas concentraciones en masa de óxido de cobre. Se puede observar claramente como la viscosidad disminuye con las adiciones de Cu_2O .



Figura 26: Viscosidad de la escoria A1 con distintas concentraciones de Cu₂O

La Figura 27 presenta el crisol en el que se desarrolló la experiencia. En él se puede apreciar claramente dos fases, la superior o de escoria y la inferior que corresponde a Cu_2O .



Figura 27: Vista interior del crisol utilizado para la escoria A1

Las siguientes figuras corresponden a ampliaciones microscópicas del crisol anterior. La Figura 28 presenta la zona inferior, en ella se puede ver una matriz de óxido de cobre en la que se encuentra pequeñas cantidades de escoria incluida y cobre metálico. En la Figura 29 se puede ver la ampliación de la zona superior. En ella se puede apreciar cobre metálico en una matriz de escoria alúmino olivina.



Figura 28: Cobre metálico en matriz de óxido de cobre, zona inferior de la escoria A1.



Figura 29: Ampliación de la zona superior de la escoria A1.

5.5.- Efecto de la adición de Cu₂O sobre escoria alúmino olivina B1

En la Figura 30 se observa como cambia la viscosidad con respecto a la temperatura para distintas adiciones de óxido de cobre sobre la escoria B1. Se puede notar que a mayor concentración de óxido de cobre adicionado, menor resulta el valor de la viscosidad. La composición de elementos estudiada se presenta en la Tabla 6.

| Cu ₂ O | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | SiO ₂ |
|-------------------|--------------------------------|------|-----|------------------|
| 0 | 20 | 44,8 | 8 | 27,2 |
| 5 | 20 | 42 | 7,5 | 25,5 |
| 10 | 20 | 39,2 | 7 | 23,8 |

Tabla 6: Composición escoria B1



Figura 30: Viscosidad de la escoria B1 con adiciones de Cu₂O

La Figura 31 presenta el cambio de la viscosidad con las adiciones de óxido de cobre para distintas temperaturas. Se puede notar que la tendencia general es disminuir la viscosidad a mayor concentración de Cu_2O , lo que se ve acentuado con la disminución de la temperatura.



Figura 31: Viscosidad de la escoria B1 con distintas concentraciones de Cu₂O

La Figura 32 presenta el crisol utilizado en la prueba, en él se puede observar una zona superior en la cual se encuentra la escoria y una inferior en la cual se deposita por diferencia de densidad el óxido de cobre.



Figura 32: Vista interior del crisol utilizado para la escoria B1

5.6.- Efecto de la adición de Cu₂O sobre la escoria alúmino olivina B2

La Figura 33 presenta el cambio de la viscosidad con la temperatura a distintas adiciones de óxido de cobre. Se puede notar que a una mayor adición de Cu_2O menor es el valor de viscosidad, y el cambio de pendiente se produce a mayores temperaturas. La composición de elementos estudiada se presenta en la Tabla 7.

| Cu ₂ O | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | SiO ₂ |
|-------------------|--------------------------------|------|-----|------------------|
| 0 | 10 | 50,4 | 9 | 30,6 |
| 5 | 10 | 47,6 | 8,5 | 28,9 |
| 10 | 10 | 44,8 | 8 | 27,2 |

Tabla 7: Composición escoria B2



Figura 33: Viscosidad escoria B2 con adiciones de Cu₂O

La Figura 34 presenta el cambio de viscosidad con las distintas concentraciones en masa de óxido de cobre a distintas temperaturas. Se puede notar que a medida que se aumenta la cantidad de Cu₂O la viscosidad disminuye.



Figura 34: Viscosidad de la escoria B2 con distintas concentraciones Cu₂O

La Figura 35 presenta una fotografía del crisol en el que se realizó la experiencia, se puede notar claramente las dos fases existentes. En la zona de la escoria se ve un huso atrapado y en la parte inferior el óxido de cobre.



Figura 35: Vista interior del crisol utilizado para la escoria B2

Los husos de MgO que se utilizaron en estas pruebas se pueden observar en la Figura 36. En ellos se advierte la forma en que son impregnados por la escoria, sin embargo la disminución de diámetro debido al efecto de la corrosión es mínimo en el cuerpo del huso y un poco más acentuado en la zona en que se encuentra la interfase líquido/gas lo que depende de la composición de la escoria.



Figura 36: Husos utilizados en las pruebas con Cu₂O

5.7.- Comparación de resultados.

La Figura 37 presenta las mediciones realizadas por Johannsen y Wieze, (1988)^[5] para el sistema Al₂O₃-FeO-CaO-SiO₂ con 5% y 15% de alúmina a 1300°C



Figura 37: Isoviscosidad para el sistema Al₂O₃-FeO-CaO-SiO₂^[5]

En los gráficos que aparecen en la figura 38 y 39 se comparan valores de viscosidad reportados en *Slag Atlas* con los resultados de este trabajo. En el Anexo 4 se encuentran los datos graficados. En general los resultados se encuentran en concordancia con la información de la literatura.



Figura 38: Comparación a 1250°C



Figura 39: Comparación a 1300°C

5.8.- Modelo de Viscosidad.

Con los resultados experimentales fue posible obtener un modelo matemático que describe la situación para cada una de las experiencias con adiciones de óxido de cobre sobre escorias tipo alúmino olivina. El modelo fue realizado utilizando la herramienta de Microsoft Excel para análisis de dato por regresión.

El modelo posee la siguiente ecuación general.

$$ln(\eta) = a \cdot ln(T) + 1000 \frac{b}{T}$$
(25)

Donde η es la viscosidad (Pa·s), *a* y *b* son constantes y *T* es la temperatura en grados Celsius.

La constante *a* es una función de *b*.

$$a = -0,458 - 0,089 \cdot b \tag{26}$$

Y *b* se calcula según la ecuación siguiente.

$$b = -11,03 - 0,35 \cdot \left[Cu_2O\right] + 9,04 \cdot \left[\frac{FeO + Al_2O_3}{SiO_2}\right] + 5,58 \cdot \left[\frac{CaO + Al_2O_3}{SiO_2}\right]$$
(27)

Todas las especies químicas que aparecen en estas ecuaciones se encuentran expresadas en porcentaje en masa. En el Anexo 5 se encuentra la tabla donde están las cantidades utilizadas para desarrollar el modelo.

En la Figura 40 se presenta como se ajusta el modelo a una curva experimental, en el Anexo 6 se encuentran el total de los gráficos de estos experimentos.



Figura 40: Viscosidad real y calculada para la escoria B1 con 10% de óxido de cobre.

El error que se comete con esta ecuación se expresa como E^2 lo que corresponde a la diferencia entre el valor de viscosidad real y calculado al cuadrado. $E^2 = (Viscosidad real-Viscosidad calculada)^2$. Este parámetro se utiliza para determinar el número de decimales en cada uno de los factores que aparecen en las ecuaciones. En el Anexo 7 se encuentran las tablas que corresponden a este procedimiento.

6.- DISCUSION

Para la formación de escorias se considera que la mezcla líquida a temperaturas sobre 1320°C es completamente homogénea en todo el crisol, debido a la uniformidad de calor que se produce en el centro del horno, las características de la escoria y la agitación producida por el huso durante las experiencias.

Los resultados gráficos que se presentan en la sección 5.1 (página 19) son de suma importancia durante la realización de las pruebas, puesto que con ellos se puede determinar las condiciones en las cuales se realizan los experimentos. Las perturbaciones que aparecen en los gráficos de viscosidad respecto a temperatura, se deben principalmente a la alta sensibilidad del sistema a cambios en el área de contacto del huso con la solución, sumado a la baja razón de descenso de temperatura se producen valores un tanto distintos de viscosidad para temperaturas muy cercanas.

Para mejorar el efecto visual de la perturbación se utiliza la media móvil. Además, se podría aumentar la razón de descenso de temperatura para el sistema alrededor de 5°C/min o superiores, para lo cual la incorporación de una buena refrigeración sería necesaria. En estos experimentos las pérdidas de calor fueron solo a través del aire que rodea al horno. Se intento que la cantidad de calor que se pierde por la boca del horno fuera la menor posible durante las pruebas colocando una tapa que se introdujera varios centímetros al interior del tubo de reacción con un pequeño orificio por donde pasa el eje del huso sin tocar las paredes para no alterar los resultados. Sin embargo, la salida de nitrógeno del interior del horno trae como consecuencia una disminución de la temperatura de la interfase escoria aire, por tanto la cantidad de gas no puede ser excesiva. Si sumamos la existencia de pequeñas cantidades de oxígeno, es posible que sobre la superficie del eje se adhieran partículas capaces de alterar levemente las condiciones de trabajo. También las partículas metálicas que se encuentren en solución en la escoria podrían alterar los resultados si ellas se adhieren al huso mientras se realizan las mediciones.

Los errores experimentales están relacionados con la determinación de torque, la expansión del huso con la temperatura, inmersión del huso en el baño, medición de temperatura, y errores en la composición de la escoria. Se estima que el error global es de \pm 5% basado en trabajos que utilizan el mismo método para medir viscosidad de escorias ^[9, 10, 14].

En general, las adiciones de Al_2O_3 inferiores a 10% en masa producen sobre las escorias madre una disminución de viscosidad, ya que se comporta como una especie básica capaz de romper las redes de sílice. Con adiciones superiores a 10% en masa de alúmina se provoca un aumento en la viscosidad de la escoria, producido por el carácter ácido de la alúmina en estas condiciones.

Las escorias madres A y B tiene como principal diferencia la concentración de FeO en su composición. Esto produce que la escoria B que presenta mayor concentración de FeO sea más corrosiva sobre el acero inoxidable que se encuentra en la interfase escoria aire, pero no en el cuerpo del huso donde la disminución de diámetro fue imperceptible debido a la capa de escoria adherida después de cada prueba.

La adición de óxido de cobre produce como tendencia general la disminución de la viscosidad a medida que es mayor la concentración en la escoria. Este fenómeno ocurre porque el Cu₂O se comporta como un óxido metálico de carácter básico. La adición de 5% de Cu₂O provoca un descenso de viscosidad más marcado que la adición de 10% debido a que la solubilidad de cobre en la escoria olivina es alrededor de 6% en masa según el trabajo de Vartiainan ^[2]. En los crisoles en que se desarrollaron estas pruebas se nota claramente como por diferencia de densidad el óxido de cobre se deposita en la zona inferior. En la zona superior donde se encuentra la escoria aparecen partículas de cobre metálico, las cuales pueden provenir de las impurezas existentes en los reactivos como de reacciones donde el oxígeno pasa a formar parte de la escoria.

En relación a la temperatura del líquidus es necesario mencionar que existen otros métodos para su determinación como el que utiliza Nikolic ^[15]. Sin embargo, la alta sensibilidad a los cambios físicos producidos por el descenso de temperatura que posee el método del cilindro girador utilizado en este trabajo, permitiría determinar en forma gráfica y muy directa la temperatura del líquidus. Si consideramos que a la temperatura del líquidus comienza la

solidificación de la escoria, esto aparece en los gráficos de viscosidad respecto a la temperatura como un gran cambio en la pendiente de la curva. Con respecto a los resultados obtenidos en esta investigación, podemos decir que debido a la baja tasa de enfriamiento con la que se realizaron los experimentos y las características propias de las escorias se produce un rango de temperaturas en donde se encuentra la temperatura del líquidus, esto se puede observar claramente en la Figura 20 para la escoria madre B. En general, la adición de alúmina sobre las escorias olivina madres A y B producen que el rango de temperatura en el cual se encuentra la temperatura del líquidus sea mas amplio mientras mayor es la concentración de este componente, haciendo imposible la obtención clara de una temperatura de líquidus. En las Figuras 41 y 42 se presenta la temperatura de líquidus estimada para estas escorias como función del contenido de alúmina.





Figura 41: Temperatura de líquidus estimada para la escoria A

Figura 42: Temperatura de líquidus estimada para la escoria B

Para las escorias alúmino olivina A1 y B1 los cambios de pendientes son muy poco notorios debido a la alta concentración de alúmina que poseen. En la Figura 43 y 44 se presentan las temperaturas del líquidus estimadas para estas escorias como función del contenido de óxido de cobre, se puede observar que a mayor concentracion de Cu₂O menor es la temperatura de líquidus.





Figura 43: Temperatura de líquidus estimada para la escoria A1

Figura 44: Temperatura de líquidus estimada para la escoria B1

En la Figura 45 se presenta la temperatura de líquidus estimada para la escoria alúmino olivina B2, se puede notar que la temperatura del líquidus aumenta con el aumento de la concentración de óxido de cobre.



Figura 45: Temperatura de líquidus estimada para la escoria B2

La ecuación general del modelo que describe la viscosidad de las escorias alúmino olivina con distintas concentraciones de óxido de cobre propuesto en este trabajo fue obtenida de Kondratiev ^[16]. La constante *b* está directamente relacionada con las especies presentes en el sistema en estudio. Así, la constante *b* depende de la concentración de Cu₂O, Al₂O₃, FeO, CaO y SiO₂. En forma general existe una muy buena correlación entre los valores de viscosidad reales y los valores calculados por el modelo. Sin embargo, el modelo no predice la temperatura del líquidus por lo que no tendría validez bajo esta temperatura. En relación a los experimentos de adición de alúmina sobre escorias olivina, no fue posible obtener un modelo que describiera los resultados experimentales, principalmente por el carácter anfótero de la alúmina.

7.-CONCLUSIONES

- En los resultados de este trabajo se pudo observar el efecto anfótero que presenta la especie Al₂O₃. Así, para concentraciones inferiores a 10% en masa se comporta como una especie básica y para concentraciones superiores a 10% en masa se comporta como una especie ácida. Además, se pudo determinar que el óxido de cobre se comporta como una especie básica cuando es adicionado sobre la escoria alúmino olivina bajando su viscosidad.
- La técnica con la cual se realizaron los experimentos resultó ser altamente eficiente para determinar el aumento de viscosidad de la escorias con la disminución de la temperatura, como también el ahorro en la cantidad de materiales y reactivos utilizados al hacer mediciones consecutivas.
- Los husos de MgO presentaron una mayor resistencia a la corrosión producida por la escoria. En general, la velocidad de rotación del huso se mantuvo constante en 10 rpm durante la mayor parte de las mediciones, esta velocidad es la indicada por el fabricante como óptima. Además, la respuesta de la viscosidad a los cambios de temperatura es altamente satisfactoria.
- El modelo propuesto en este trabajo describe los experimentos de adición de Cu₂O sobre distintas escorias alumino olivina, dando muy buena correlación entre los valores de viscosidad real y los valores calculados. El modelo posee la siguiente ecuación general.

$$ln(\eta) = a \cdot ln(T) + 1000 \frac{b}{T}$$
(25)

Donde η es la viscosidad (Pa·s), *a* y *b* dependen de la composición y *T* es la temperatura en grados Celsius.

Las constantes a y b se calculan según:

$$a = -0,458 - 0,089 \cdot b \tag{26}$$

$$b = -11,03 - 0,35 \cdot [Cu_2O] + 9,04 \cdot \left[\frac{FeO + Al_2O_3}{SiO_2}\right] + 5,58 \cdot \left[\frac{CaO + Al_2O_3}{SiO_2}\right]$$
(27)

Todas las especies químicas que aparecen en estas ecuaciones se encuentran expresadas en porcentaje en masa.

8.- REFERENCIAS.

- Biswas, A. K., Davenport, W.G., 1993, El Cobre: metalurgia extractiva, Limusa, México, 17-36
- Vartiainen, A. and Kytö, M., 2002, Olivine slags: the ultimate solution to low copper slags?, Scandinavian Journal of Metallurgy, 31, 298-306
- 3.- Yazawa, A., Takeda, Y., Nakazawa, S., 1999, Ferrous calcium silicate slag to be used for copper smelting and converting, Copper 99 International Conference, VI, 587-599
- 4.- Matusewicz, R., Hughes, S., Hoang, J., 2007, The Ausmelt continuous copper converting (C3) process, Cu2007 The Carlos Díaz Symposium on Pyrometallurgy, III, Book 2, Toronto, Canada, 29-47
- 5.- Allibert, M., y col., 1995, Slag Atlas, VDEh, Dusseldorf, Germany, 126, 370, 379, 380
- Richardson, F., 1974, Physical Chemistry of Melts in Metallurgy, Academic Press, London, New York, 81-105
- 7.- Gilchrist, J., 1980., Extraction metallurgy., Oxford., Pergamon Press, 211-233
- Sridhar, S., 2002, Estimation models for molten slag and alloy viscosities, Slag properties, JOM, 46-50
- 9.- Shahbazian, F., 2001, Experimental studies of the viscosities in the CaO-FeO-SiO₂-CaF₂ slags, Scandinavian Journal of Metallurgy, 30, 302-308

- Wright, S., Zhang, L., Sun, S., Jahanshahi, S., 2001. Viscosities of calcium ferrite slags and calcium alumino-silicate slags containing spinel particles, Journal of Non-Crystalline Solids, 282, 15-23
- Viswanathan, N.N., Ji, F. Z., Du Sichen and Seetharaman, S., 2001, Viscosity Measurements on Some Fayalite Slags, ISIJ International, 41, 722-727
- 12.- Altman, R., Stavropoulos, G., Parameswaran, K., Goel, R.P., 1985, Viscosity measurements of industrial lead blast furnace slags, Physical Chemistry of Extractive Metallurgy, New York, USA, 97-116
- 13.- Browning, G., Bryant, G., Hurst, H., Lucas, J. and Wall, T., 2003, An empirical method for the prediction of coal ash slag viscosity, Energy & Fuels, 17, 731-737
- 14.- Kowalczyk, J., Mroz, W., Warczok, A., Utigard, T., 1995, Viscosity of copper slags from chalcocite concentrate smelting, Metallurgical and Materials Transactions B, 26B, 1217-1223
- 15.- Nikolic, S., Hayes, P., Jak, E., 2007, Liquidus temperatures in calcium ferrite slags equilibrated with molten copper at fixed oxygen partial pressures, Cu2007 The Carlos Díaz Symposium on Pyrometallurgy, III, Book 1, Toronto, Canada, 77-92
- 16.- Kondratiev, A. and Jak, E., 2001, 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, 32B, 1015-1025

ANEXOS

| - | | | | |
|--------------------------------|------------------------------------|-----------------------|---|--|
| | | Tipo de escorias | | |
| Propiedad | Fayalítica(FS) | Calcio ferrítica(CF) | Olivínica(FCS) | |
| | FeO _x -SiO ₂ | FeO _x -CaO | FeO _x -SiO ₂ -CaO | |
| Viscosidad | Alta | Baja | Media | |
| Basicidad | Ácida | Básica | Básica | |
| Cu atrapado | Alta | Baja | Media | |
| Capacidad de retención de | Media | Media | Rojo | |
| óxidos neutros | Meula | Wieula | ваја | |
| Capacidad de retención de | Baia | Alta | Alta | |
| óxidos ácidos | <u>Duju</u> | 11111 | | |
| Capacidad de retención de | Alta | Baia | Media | |
| PbO | | Duju | | |
| Capacidad de retención de | Baia | Alta | Alta | |
| FeS | Duju | | <u>- 1100</u> | |
| Capacidad de retención de | Baia | Alta | Media | |
| Fe ₃ O ₄ | Duju | 1 1111 | Wiedłu | |
| Tendencia a espumar | Alta | Baja | Media | |
| Volumen de la escoria | Media | Baja | Media | |
| Razón de uso de refractario | Media | Alta | Media | |
| Facilidad de recuperación | Alto | Raia | Alto | |
| de cobre desde la escoria | Alla | Баја | Anta | |

Anexo 1: Comparación de tres tipos de escorias de cobre

<u>Subrayado = Desventaja;</u> Negrita = Ventaja.

Anexo 2: Diagramas de fases CaO*SiO₂-FeO*SiO₂ y 2CaO*SiO₂-2FeO*SiO₂.

El diagrama que aparece en la Figura 46 corresponde al sistema binario CaO*SiO₂-FeO*SiO₂, el cual presenta cierta complejidad debido a la formación de fases intermedias en el rango completo de composición. Sin embargo, la zona de interés se encuentra en la composición de 70% de FeO*SiO₂ en donde comienza a aparecer la escoria olivina.



Figura 46: Sistema binario CaO*SiO₂-FeO*SiO₂^[5].

El diagrama de fases de la Figura 47 presenta el sistema 2CaO*SiO₂-2FeO*SiO₂, se observa que los componentes no son completamente miscibles en todo el rango de fracción molar, alrededor de 1100°C la solubilidad de 2FeO*SiO₂ en 2CaO*SiO₂ sólido es reducida, aumentando hasta un 10% en masa de 2FeO*SiO₂ a 1230°C, por sobre esta composición en la región sólida aparece las primeras cantidades de olivina, la cual continua existiendo hasta alcanzar el 2FeO*SiO₂ puro. Es de mucha importancia notar que la menor temperatura de fusión corresponde a 1115°C con una composición de 80% de 2FeO*SiO₂.



Figura 47: Sistema binario $2CaO*SiO_2-2FeO*SiO_2$ ^[5].

Anexo 3: Determinación de la geometría de los husos

El estudio para determinar el huso más útil en el rango de viscosidad que se quiso estudiar, se realizó probando seis cilindros de distinto diámetro y altura, ellos aparecen clasificados en la Tabla 8, en la Figura 48 aparecen los husos con un eje de 0,635 cm.

| Huso № | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------|------|------|------|------|------|------|
| Altura [cm] | 5,08 | 5,08 | 5,08 | 2,52 | 2,52 | 2,52 |
| Diámetro [cm] | 2,54 | 1,91 | 1,27 | 2,54 | 1,91 | 1,27 |

Tabla 8: Altura y diámetro de los husos



Figura 48: Fotografía de los husos de acero inoxidable

Cada uno de los husos fue calibrado con un grupo de soluciones acuosa con distintas cantidades de glicerina. Con esto se pudo determinar que el huso que posee un mayor número de velocidades de trabajo, junto con un amplio rango de viscosidad, es el que presenta mayor área de contacto. Es decir, 5,08 cm de altura, 2,54 cm de diámetro y un eje de 0,635 cm, que se sumerge un centímetro de la escoria al momento de la prueba.

Una vez obtenida la geometría del huso más conveniente para realizar las mediciones fue necesario obtener el factor multiplicador que relaciona el porcentaje de torque que proporciona el viscosímetro con la viscosidad real (Pa·s), para esto se utilizo una solución de viscosidad conocida y los mismos crisoles en que se realizaron las pruebas para minimizar los errores.

$$Factor = \frac{Vis\cos idad[Pa \cdot s]}{\%Torque}$$

Los factores multiplicadores resultantes se muestran en la Tabla 9

| Velocidad | Factor huso | Factor huso | | |
|-----------|-------------|-------------|--|--|
| [rpm] | MgO | acero | | |
| 10 | 0,0055 | 0,0061 | | |

Tabla 9: Factores de los husos de acero inoxidable y MgO

Anexo 4: Viscosidades reportadas en *Slag Atlas*^[5] para el sistema Al₂O₃-CaO-FeO-SiO₂ y resultados de este trabajo.

| Autor | Composición % masa | | | Viscosidad [Pa·s] | | |
|-----------|--------------------------------|------|-------|-------------------|---------|---------|
| | Al ₂ O ₃ | CaO | FeO | SiO ₂ | 1250 °C | 1300 °C |
| | 7,3 | 22,4 | 19,2 | 38,1 | 1,27 | • |
| | 3,7 | 5,4 | 65,4 | 20,3 | 0,11 | |
| | 5,5 | 9,2 | 51,1 | 31,5 | 0,19 | |
| | 4,8 | 9,2 | 56,1 | 31,4 | 0,22 | |
| | 2,7 | 3,7 | 59 | 20 | 0,11 | |
| IZ 1 | 4,5 | 1,4 | 65 | 25,1 | 0,16 | 0,11 |
| Kolesov | 5,2 | 2,6 | 56,5 | 28 | 0,16 | 0,11 |
| | 5,8 | 2,7 | 61,1 | 29,7 | 0,16 | 0,06 |
| | 4,4 | 1,4 | 59,6 | 26,5 | 0,12 | 0,03 |
| | 3,9 | 1,7 | 58 | 27 | 0,22 | 0,11 |
| | 5,6 | 1,6 | 39,6 | 39,6 | 0,7 | 0,55 |
| | 4,9 | 6,7 | 41 | 35,1 | 0,36 | 0,24 |
| | 7 | 17,4 | 44,6 | 26,6 | 0,2 | 0,17 |
| | 10,2 | 1,9 | 47,8 | 39,7 | 1 | 0,4 |
| | 10,5 | 5,8 | 44,6 | 40,3 | 1,9 | 0,8 |
| | 10,7 | 3,8 | 41,2 | 44,8 | 1,8 | 0,9 |
| T1 | 11,2 | 9,8 | 35,8 | 43,7 | 3,5 | 1,5 |
| Izchanov | 11,3 | 3,8 | 35,6 | 49,5 | 4,4 | 2,8 |
| | 11 | 9,9 | 30,4 | 50,9 | 8,8 | 4,5 |
| | 11,1 | 3,9 | 31,3 | 54,8 | 6 | 4 |
| | 11,4 | 10,2 | 25 | 54,7 | 19 | 11,5 |
| | 3,3 | 13,1 | 29,9 | 54,3 | | 2,6 |
| Kurochkin | 3,3 | 18,4 | 20,3 | 57,4 | | 2,4 |
| | 3,7 | 29,2 | 16,7 | 48,6 | | 2,4 |
| | 4,6 | 4,5 | 54,7 | 34,2 | 0,28 | 0,2 |
| | 4,1 | 8,1 | 50,6 | 35,2 | 0,33 | 0,25 |
| | 4,9 | 4,5 | 56,3 | 31 | 0,18 | 0,14 |
| | 5,2 | 7,4 | 52,9 | 31,7 | 0,21 | 0,16 |
| Iohannsen | 5 | 3,3 | 59,9 | 28,6 | 0,14 | 0,1 |
| Jonannsen | 5,1 | 6,4 | 55,7 | 29,7 | 0,16 | 0,12 |
| | 5,3 | 4,5 | 56,6 | 31,1 | 0,18 | 0,13 |
| | 5,1 | 7,4 | 53 | 32,7 | 0,18 | 0,14 |
| | 5 | 3,8 | 59,1 | 30,8 | 0,14 | 0,11 |
| | 5,6 | 7 | 54 | 30,9 | | 0,13 |
| Cabrera | 0 | 30 | 36 | 34 | 0,55 | 0,106 |
| | 5 | 28,5 | 34,2 | 32,3 | 0,142 | 0,1 |
| | 10 | 27 | 32,4 | 30,6 | 0,146 | 0,084 |
| | 15 | 25,5 | 30,6 | 28,9 | 0,185 | 0,109 |
| | 18 | 24,6 | 29,52 | 27,88 | 0,277 | 0,139 |
| | 0 | 10 | 56 | 34 | 0,21 | 0,137 |
| | 5 | 9,5 | 53,2 | 32,3 | 0,172 | 0,11 |
| | 10 | 9 | 50,4 | 30,6 | 0,2 | 0,135 |
| | 15 | 8,5 | 47,6 | 28,9 | 1,06 | 0,17 |

| Escoria | Cu ₂ O | Al ₂ O ₃ | FeO | CaO | SiO ₂ |
|-----------|-------------------|--------------------------------|------|------|------------------|
| | 0 | 20 | 28,8 | 24 | 27,2 |
| A1 | 5 | 20 | 27 | 22,5 | 25,5 |
| | 10 | 20 | 25,2 | 21 | 23,8 |
| | 0 | 20 | 44,8 | 8 | 27,2 |
| B1 | 5 | 20 | 42 | 7,5 | 25,5 |
| | 10 | 20 | 39,2 | 7 | 23,8 |
| | 0 | 10 | 50,4 | 9 | 30,6 |
| B2 | 5 | 10 | 47,6 | 8,5 | 28,9 |
| | 10 | 10 | 44,8 | 8 | 27,2 |

Anexo 5: Cantidades en porcentaje en masa utilizadas para el modelo.



Escoria A1 con 5% óxido de cobre 1,2 1 Viscosidad [Pa-s] 0,8 0,6 0,4 0,2 0 1150 1200 1250 1300 1350 1400 Temperatura [ºC] Viscosidad real Viscoisdad calculada









Anexo 6: Gráficos de viscosidad real (azul) y viscosidad calculada (rojo)







| Escoria | Ec. 2 con 4 dec. Ec. 1 con 4 dec. | Ec. 2 con 3 dec. Ec. 1 con 4 dec. | Ec. 2 con 3 dec Ec. 1 con 3 dec | Ec. 2 con 2 dec Ec. 1 con 3 dec | Ec. 2 con 2 dec Ec. 1 con 2 dec | Ec. 2 con 1 dec Ec. 1 con 2 dec |
|---------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| A1 0 | 2,42 | 2,42 | 1,19 | 1,18 | 4,75 | 1,27 |
| A1 5 | 10,70 | 10,80 | 8,01 | 8,17 | 14,92 | 23,82 |
| A1 10 | 19,39 | 19,62 | 16,37 | 16,84 | 24,16 | 52,01 |
| B1 0 | 16,94 | 16,94 | 14,83 | 14,79 | 19,64 | 15,84 |
| B1 5 | 7,06 | 6,98 | 10,25 | 10,13 | 4,07 | 1,21 |
| B1 10 | 5,16 | 5,22 | 4,51 | 4,60 | 7,00 | 25,25 |
| B2 0 | 0,35 | 0,35 | 0,35 | 0,36 | 0,45 | 0,34 |
| B2 5 | 1,24 | 1,25 | 1,24 | 1,24 | 1,31 | 1,25 |
| B2 10 | 1,80 | 1,81 | 1,72 | 1,74 | 1,96 | 4,03 |
| Total | 65,06 | 65,40 | 58,48 | 59,04 | 78,27 | 125,00 |

Anexo 7 : Error del modelo con distintos decimales en las ecuaciones