



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

**RELACIONES DE FASES Y DISTRIBUCION DE PLOMO DURANTE EL
TRATAMIENTO DE MATA DE COBRE COMPLEJA RICA EN IMPUREZAS
MEDIANTE CARBURIZACION**

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

MEMORIA PARA OPTAR AL TITULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

KARL STEPHAN MÜHLENBROCK CARVAJAL

**PROFESOR GUIA:
LEANDRO VOISIN ARAVENA**

**MIEMBROS DE LA COMISION:
VICTOR MONTENEGRO GONZALEZ
JACQUES WIERTZ
JULIO DIAZ MARINOVIC**

**SANTIAGO DE CHILE
2015**

RESUMEN

La presente tesis fue desarrollada en el marco del proyecto FONDECYT Regular 1120341 denominado “Relaciones de fase y distribución de arsénico, antimonio y plomo durante el tratamiento de materiales complejos de cobre ricos en impurezas mediante el uso de arrabio” y en particular corresponde al estudio que describe el comportamiento del plomo como impureza en el tratamiento para scraps y matas complejas de cobre siguiendo un procedimiento experimental a alta temperatura, enfriamiento de muestras en agua, y análisis posterior empleando técnicas de espectrometría de combustión infrarroja (CIS), espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y gravimetría.

Se realizaron 25 experimentos a una temperatura de 1473 K (1200 °C) en un horno eléctrico obteniendo así la base termodinámica que permitió establecer las relaciones de fase y la distribución del plomo como impureza en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado en carbón. Se trabajó en dos zonas de estudio, la Zona I donde coexisten fases de mata y Fe-rica y en la Zona II donde coexisten mata, Fe-rica y Cu-rica. Para cada uno de los experimentos iniciales se trabajó con 150 gramos y se evaluaron cuatro niveles de plomo 3, 6, 9 y 12 % en masa respecto a la masa total considerando un tiempo de equilibrio 21.6 ks. Las muestras obtenidas de experimentos fueron cortadas, secadas, y posteriormente se tomaron submuestras representativas de cada fase que fueron analizadas por diversos métodos para determinar sus composiciones.

Los resultados experimentales constituyen una robusta base de datos termodinámica que en conjunto con información existente y complementaria, permitieron la determinación de parámetros fundamentales tales como el coeficiente de actividad, el coeficiente de distribución y el parámetro de interacción del plomo en las diferentes fases generadas; en el equilibrio termodinámico del sistema Cu-Fe-S-Pb-C a 1473 K. El coeficiente de actividad del plomo para la fase Cu-rica para la Zona II es:

$$\ln \langle \gamma_{Pb} \rangle = -3.05 - 10.73 * N_{Pb}$$

A partir de los parámetros termodinámicos encontrados, se generaron modelos matemáticos-metalúrgicos predictivos del comportamiento del plomo como impureza para el tratamiento propuesto de scraps y matas complejas de cobre ricas en dicha impureza mediante el uso de arrabio.

Los resultados de este trabajo solventan que, empleando el tratamiento propuesto, es factible disminuir el nivel de plomo casi en un 50% desde matas complejas de cobre, distribuyendo la impureza a, la fase de Fe-rica para un descarte más seguro y un pequeño volumen de la fase de Cu-rica que debiese ser tratada en un proceso posterior para recuperar el cobre.

ABSTRACT

This thesis was developed under the project FONDECYT Regular 1120341 titled "Phase relations and distribution of arsenic, antimony and lead during the treatment of complex impurity-rich copper materials by using iron carburization", and particularly to study the behavior of lead as impurity in the treatment of scraps and complex copper mattes, following an experimental procedure at high temperature, quenching samples into water, and subsequent analysis using infrared spectrometry combustion (CIS), inductively coupled plasma spectrometry (ICP-OES) and gravimetry.

25 experiments were performed at a temperature of 1473 K (1200 °C) in an electrical furnace to obtain the thermodynamic base to establish the phase relationships and the distribution of lead as an impurity in the Cu-Fe-S-Pb system saturated with carbon. Two areas of study were covered, Zone I where matte and Fe-rich coexist and the Zone II where matte, Fe-rich and Cu-rich coexist. For each experiments it was used 150 grams and four levels of lead were evaluated 3, 6, 9 and 12 percent with respect to the total mass considering a time 21.6 ks. The obtained samples were cut, dried, and then a representative samples from each phase was taken and analyzed by various methods to determine their compositions.

The experimental results provide a strong basis of thermodynamic data together with existing and complementary data, allowing the determination of basic parameters such as, the activity coefficient, the coefficient of distribution and interaction parameter of lead, in the different phases generated; at thermodynamic equilibrium of Cu-Fe-S-Pb-C system at 1473 K. The obtained activity coefficient for the Cu-rich alloy is:

$$\ln \langle \gamma_{Pb} \rangle = -3.05 - 10.73 * N_{Pb}$$

From the fundamental thermodynamic parameters, it were generated predictive mathematical-metallurgical models for the behavior of lead as impurity in the proposed treatment of complex impurity-rich copper mattes.

The results of this study learned that using the proposed treatment is feasible reduce lead levels almost 50% from complex copper mattes, distributing the impurity, the Fe-rich phase to a safe disposal and a small volume of the Cu-rich phase which is expected to be treated in a subsequent process to recover copper.

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis no se podría haber llevado a cabo sin la ayuda de la Fundación Chilena de Ciencia y Descubrimientos Tecnológicos, FONDECYT, en el Proyecto Regular 1120341. También quisiera agradecer a mi profesor guía Leandro Voisin por la ayuda y el tiempo dedicado a la realización de esta Tesis, sin él habría sido un trabajo aún más extenuante. Muchas gracias a Marco Cáceres, técnico del Laboratorio de Pirometalurgia por toda la ayuda prestada y por la buena persona que eres. No puedo dejar de nombrar a Gonzalo Damm que trabajamos juntos durante 2 años, compartiendo el trabajo en el laboratorio y convirtiéndonos en amigos. Muchas gracias Juanita Vergara (Q.E.P.D.) por el gran carisma que siempre tuviste y por haber tenido siempre una voluntad de oro, eres una gran persona.

A mi familia que me ha acompañado durante este largo trayecto de estudios, a mis padres y hermanos, y en especial a mis tíos María Isabel, Ramón y Marynella por toda la ayuda desinteresada que me han brindado durante este camino y estos años.

A mis grandes amigos del colegio Daniel y Matías, que a pesar de vernos poco, siempre los he tenido presentes.

A las personas que hicieron muy grato mi paso por la Universidad desde primer año, Stephanie, Anita, Rita. A mis grandes amigos de la Universidad e Institutos, Les Petits Princes, como son el Chico, Víctor, Caballo, Alvaro, Vito y Zuñi, con ustedes pasé los mejores momentos y espero seguir pasándolos a futuro.

A Los Refinos, mi equipo de Minas, por los grandes logros que conseguimos durante estos años a través del paso de la Carrera, a cada uno les tengo un gran cariño y sé que nos seguiremos encontrando a lo largo de nuestras vidas profesionales, ya que el mundo de la minería es muy pequeño. Les deseo el mejor de los éxitos al Miño, CareKid, Tigre, Braulio, Lungao, Ernesto, JC, Pato y Felipe.

A Claudia, Rolando, Chicha, Bolivar, Kenji y Matías por cada momento que vivimos.

También les agradezco a Mabel, Pia, Romina y Daniela por los buenos momentos que pase con ustedes, ya que han sido una parte importante de este paso por la Universidad y de mi crecimiento personal, muchas gracias.

DEDICATORIA

Esta Tesis se la dedico a mí querida mamá, Margarita Rosa Carvajal Figueroa. Sin tu gran esfuerzo y debido a todas las enseñanzas que me entregaste yo no estaría aquí escribiendo estas palabras, y además por toda la fuerza que tuviste durante tú vida.

Te fuiste joven, pero tus semillas quedaron y están floreciendo.

Te amo y amaré por siempre

Tabla de Contenido

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
AGRADECIMIENTOS.....	iii
DEDICATORIA	iv
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Motivación	4
1.2 Objetivos	4
1.2.1 Objetivos generales.....	4
1.2.2 Objetivos específicos.....	4
1.3 Alcances.....	5
1.4 Medioambiente.....	5
Capítulo II: Revisión bibliográfica	7
2.1 Antecedentes generales.....	7
2.2 Solución propuesta.....	8
Capítulo III: Metodología.....	14
3.1 Método experimental y procedimiento	14
3.2 Aparato experimental	15
3.3 Equipamiento	17
3.3.2 Experimentos sin impureza	17
3.3.2 Experimentos con impureza.....	18
3.4 Pruebas experimentales.....	21
3.4.1 Experimentos iniciales.....	21
3.4.2 Experimentos set A	22
3.5 Análisis de composición	22
3.4.1 Preparación análisis ICP-OES.....	23
Capítulo IV: Resultados	24

4.1	Experimentos iniciales.....	24
4.1.1	Pig iron.....	24
4.1.2	Experimentos iniciales Zona I.....	26
4.1.3	Experimentos iniciales Zona II.....	27
4.2	Experimentos con impurezas	30
4.2.1	Experimentos Zona I.....	30
4.2.2	Experimentos Zona II.....	33
Capítulo V: Análisis de Resultados		35
5.1	Distribución de elementos	35
5.1.1	Relaciones de fases	35
5.1.2	Distribución de Carbón.....	39
5.1.3	Distribución de Azufre.....	40
5.2	Coeficientes de actividad del plomo en las fases del sistema Cu-Fe-S-Pb-C.....	42
5.2.1	Coeficientes de actividad en la Zona II.....	42
5.2.1	Coeficientes de actividad en la Zona I.....	44
5.3	Parámetros de interacción en el sistema Cu-Fe-S-Pb-C.....	46
5.4	Balance de material.....	46
5.4.1	Metodología	46
5.4.2	Balance de material para 1000 kg.....	47
5.4.3	Distribución de elementos en función de la carga de arrabio	49
Capítulo VI: Estrategias operacionales de sangrado		54
6.1	Determinación de densidades.....	54
6.1.1	Densidad de Mata	55
6.2	Determinación de viscosidades.....	56
6.3	Velocidad en la descarga.....	57
6.4	Dimensiones horno eléctrico	58
6.5	Resultados	59

6.5.1	Densidad.....	59
6.5.2	Viscosidad.....	61
6.6	Capacidad de Tratamiento	68
6.6.1	Nivel de impureza 5.2%.....	68
6.6.2	Nivel de impureza 7.7%.....	72
6.6.3	Resumen impurezas	76
6.7	Resultados Operacionales	76
6.7.1	Tiempo de Sangrado versus Diámetro de Sangrado	76
Capítulo VII: Conclusiones y recomendaciones		78
7.1	Conclusiones generales	78
7.1.1	Experimentales.....	78
7.1.2	Estudio de estrategias operacionales.....	80
7.2	Recomendaciones	80
Bibliografía		82
Anexo A: Características materiales.....		89
Características ladrillo refractario		89
Características manta durablanket		89
Anexo B: Balances		91
Balance de material.....		91
Modelos utilizados		91
Macros.....		98
Capacidad de Tratamiento		100
Nivel de impureza 5.2%.....		100
Nivel de impureza 7.7%.....		103
Anexo C: Abstract Proceeding of Copper 2013 Santiago, Chile		106
Anexo D: Abstract publication COM 2014 – Conference of Metallurgists Proceedings ISBN: 978-1-926872-24-7		107

Índice de Figuras

Figura 1: Ruta de oxidación y reducción proceso pirometalúrgico del cobre.....	8
Figura 2: Diagrama de fases Fe-C [13].....	9
Figura 3: Relaciones de fases en el sistema Fe-Cu-C a 1423 K [14] (izquierda) y propuesta de tratamiento de materiales complejos de base Cu-Fe (derecha).	10
Figura 4: Nagamori et al. Sistema Cu-Fe-S a 1473 K [1990].....	10
Figura 5: Mendoza et al. Sistema Cu-Fe-S a 1473 K [15; 16].....	11
Figura 6: Mendoza et al. Sistema Cu-Fe-S a 1473 K [15; 17].....	11
Figura 7: Voisin et al. Sistema Cu-Fe-S-C a 1473 K [21; 22].....	12
Figura 8: Comparación sistemas Nagamori et al. y Voisin et al [15; 21; 22].....	13
Figura 9: Alternativa de tratamiento para matas complejas de cobre.	13
Figura 10: Relaciones de fase en el sistema cuaternario Fe-Cu-S-C a 1473 K	14
Figura 11 Diagrama esquemático aparato experimental.....	16
Figura 12: Hornos pruebas iniciales, sin impureza.....	17
Figura 13: Horno pruebas iniciales, sin impurezas.....	17
Figura 14: Horno eléctrico.....	18
Figura 15: Elemento calefactor (izquierda) y manta durablanket (derecha).	19
Figura 16: Ampolla cargada, experimentos con impureza.....	19
Figura 17: Aparato Experimental.	20
Figura 18: Puntos de medición termocupla de control y medición.	21
Figura 19: Disolución de muestras para ICP-OES.	23
Figura 20: Extracción de pig iron del horno.	24
Figura 21: Quenching de pig iron.	25
Figura 22: Pig iron.....	25
Figura 23: Experimentos iniciales Zona I (Mata y Fe-rich).	26
Figura 24: Experimentos iniciales Zona II (Mata, Fe-rich y Cu-rich).....	27
Figura 25: Sistema Cu-Fe-S-C a 1473 K, presente trabajo.....	28
Figura 26: Puntos de carga en el Sistema Cu-Fe-S-C-Pb a 1473 K.....	33
Figura 27: Comparación Sistema Cu-Fe-S-C a 1473 K [21; 22].....	35

Figura 28: Relación entre N_{pb} y N_s en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (0% de Cu en la mata).	36
Figura 29: Relación entre N_{pb} y N_s en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (11% de Cu en la mata).	36
Figura 30: Relación entre N_{pb} y N_s en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (26.1% de Cu en la mata).	37
Figura 31: Relación entre N_{pb} y N_s en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (47.8% de Cu en la mata).	37
Figura 32: Relación entre N_{pb} y N_s en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (62.5% de Cu en la mata).	38
Figura 33: Relación entre N_{pb} y N_s en la fase rica en hierro y fase rica en cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (62.5% de Cu en la mata).	38
Figura 34: Distribuciones de fases Sistema Cu-Fe-S-C-Pb a 1473 K (Zona II).	39
Figura 35: Porcentaje de C en la fase Fe-rich en función de la tie line.	40
Figura 36: Porcentaje de C en la fase mata en función de la tie line.	40
Figura 37: Porcentaje de S en la fase Fe-rich en función de la tie line.....	41
Figura 38: Porcentaje de S en la fase mata en función de la tie line.	41
Figura 39: Coeficiente de actividad de plomo en la fase de mata en la región donde el Iron-rich, Copper-rich y mata coexisten en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (estado estándar: Pb puro líquido) (Zona II).	43
Figura 40: Actividad del Pb en las fases mata y Copper-rich (Zona II).	44
Figura 41: Coeficiente de actividad de plomo en la fase de mata en la región donde el Iron-rich y mata coexisten en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (estado estándar: Pb puro líquido) (Zona I).	45
Figura 42: Actividad del Pb en la fase de mata (Zona I).....	45
Figura 58: Relaciones de fases en el Sistema pseudo cuaternario Cu-(Fe+C)-S-Pb a 1473 K y el resultado del balance de materiales concerniente al tratamiento de mata compleja de cobre con plomo como impureza.....	49
Figura 59: Puntos de carga distribución de elementos en función de la carga de arrabio.....	50
Figura 60: Distribución fraccional de (Fe+C) entre las tres fases generadas y su %másico en la fase de mata en función de α	51
Figura 61: Distribución fraccional de Cu entre las tres fases generadas y su %másico en la fase de mata en función de α	52

Figura 62: Distribución fraccional de Pb entre las tres fases generadas y su %másico en la fase de mata en función de α	53
Figura 63: Densidad versus el grado de mata [31; 32; 33].....	55
Figura 64: Horno eléctrico esquemático.....	59
Figura 65: Densidad de la fase Mata en función del nivel de plomo en la carga (Zona I).....	59
Figura 66: Densidad de la fase Fe-rich en función del nivel de plomo en la carga (Zona I).....	60
Figura 67: Densidad de las fases en función del nivel de plomo en la carga (Zona II).....	60
Figura 68: Viscosidad cinemática de la mata de cobre en función del wt %FeS.....	61
Figura 69: Viscosidad dinámica en función de la temperatura. FeS, Cu ₂ S y Fe-C.	62
Figura 70: Curvas de viscosidad para la aleación de Fe-C.....	63
Figura 71: Viscosities of liquid metal alloys from nonequilibrium molecular dynamics.....	64
Figura 72: Viscosidad de la fase Mata en función del nivel de plomo en la carga (Zona I).....	65
Figura 73: Viscosidad de la fase Fe-rich en función del nivel de plomo en la carga (Zona I).....	65
Figura 74: Viscosidad de las fases en función del nivel de plomo en la carga (Zona II).....	67
Figura 75: Punto de carga tratamiento propuesto 5.2% Pb en la mata.....	68
Figura 76: Punto de carga tratamiento propuesto 7.7% Pb en la mata.....	72
Figura 77: Tiempo de sangrado y Número de Reynolds mínimo en función del diámetro de sangrado. ...	77
Figura 78: Conductividad térmica versus temperatura media (ASTM-C-177)**	90
Figura 43: Distribución de Fe en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).....	92
Figura 44: Distribución de Pb en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).	92
Figura 45: Distribución de S en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).....	92
Figura 46: Distribución de Cu en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).	92
Figura 47: Distribución de C en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).	93
Figura 48: Distribución de Fe en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).....	94
Figura 49: Distribución de Pb en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).....	94
Figura 50: Distribución de S en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).....	94
Figura 51: Distribución de Cu en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).....	95
Figura 52: Distribución de C en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).....	95
Figura 53: Distribución de Fe en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).	96
Figura 54: Distribución de Pb en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).	96
Figura 55: Distribución de S en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).	97
Figura 56: Distribución de Cu en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).	97
Figura 57: Distribución de C en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).	97

Índice de Tablas

Tabla 1: Composición de concentrados [6; 7].	2
Tabla 2: Matas de fusión [8].	2
Tabla 3: Análisis Horno Flash Fundición Chuquicamata Noviembre 2014.	3
Tabla 4: Distribución de impurezas en el convertidor Pierce-Smith para una mata de bajo y alto contenido de cobre [10].	5
Tabla 5: Normas de calidad del aire, primarias vigentes en Chile.	6
Tabla 6: Experimentos iniciales a 1473 K.	21
Tabla 7 Experimentos set A 1473 K.	22
Tabla 8: Resultados análisis pig iron.	26
Tabla 9: Porcentaje en masa y atómico de los puntos de carga de los experimentos iniciales (Zona I).	27
Tabla 10: Porcentaje en masa y atómico del punto de carga de los experimentos iniciales (Zona II).	27
Tabla 11: Equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en fierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K (Zona I), en %masa.	29
Tabla 12: Equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en fierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K (Zona I), en %atómico.	29
Tabla 13: Equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en fierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K (Zona II), en %masa.	29
Tabla 14: Equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en fierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K (Zona II), en %atómico.	29
Tabla 15: Porcentaje en masa real en la carga [%], Zona I.	30
Tabla 16: Composición en el equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en fierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (Zona I), en %masa.	31
Tabla 17: Composición en el equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en fierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (Zona I), en %atómico.	32
Tabla 18: Porcentaje en masa real en la carga [%], Zona II.	33
Tabla 19: Composición en el equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en fierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (Zona II), en %masa.	34
Tabla 20: Composición en el equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en fierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (Zona II), en %atómico.	34

Tabla 21: Balance de masa para el tratamiento de 1000 kg de mata con plomo como impureza en el sistema Cu-Fe-S bajo saturación de carbón a 1473 K.	48
Tabla 22: Análisis representativo de la alimentación a los convertidores de acuerdo a la tecnología de fusión [24].	49
Tabla 23: Densidad de la mata en función del grado de cobre en la mata.....	55
Tabla 24: Dimensiones horno eléctrico.....	58
Tabla 25: Densidad y viscosidad para diferentes temperaturas y compuestos de hierro.....	62
Tabla 26: Porcentajes de C y Al en la aleación de hierro.	63
Tabla 27: Viscosidad de la fase mata y Fe-rich para distintos modelos.....	66
Tabla 28: Viscosidad de la fase Mata, Fe-rich y Cu-rich para distintos modelos.	67
Tabla 29: Porcentaje atómico por elemento en la mata y en la carga inicial del horno eléctrico sin considerar la impureza.....	69
Tabla 30: Distribución de fases.	69
Tabla 31: Porcentaje másico por elemento y por fase.....	70
Tabla 32: Tonelaje por elemento y por fase que queda en el horno eléctrico.	70
Tabla 33: Valores de parámetros fluidodinámicos.	71
Tabla 34: Porcentaje atómico por elemento en la mata y en la carga inicial del horno eléctrico sin considerar la impureza.....	72
Tabla 35: Distribución de fases promedio.....	73
Tabla 36: Porcentaje másico por elemento y por fase (promedio).	74
Tabla 37: Tonelaje por elemento y por fase que queda en el horno eléctrico (promedio).....	74
Tabla 38: Valores de parámetros fluidodinámicos (promedio).	75
Tabla 39: Resumen sangrado de mata 5.2% Pb en la carga.....	76
Tabla 40: Resumen sangrado de mata 7.7% Pb en la carga.....	76
Tabla 41: Características técnicas ladrillo LYJM-30B.....	89
Tabla 42: Análisis químico típico manta durablanket.	90
Tabla 43: Propiedades físicas manta durablanket.	90

Capítulo 1: Introducción

En los últimos años el aumento de la demanda de metales ha llevado a la industria a explotar yacimientos, complejos ricos en impurezas, lo que castiga los precios en las fundiciones o son deliberadamente evitados en la minería [1]. Adicionalmente extraer minerales de zonas más profundas genera mayores costos de transporte y el alza del precio de los combustibles y la energía eléctrica desde el año 2006 [2] genera un aumento en los costos de procesamiento, por lo que resulta fundamental la búsqueda de vías de tratamiento alternativas para determinar si es posible reducir los costos globales del proceso. Este trabajo de tratamiento de matas de cobre busca determinar si es posible eliminar el plomo como impureza en una fase estable, y obtener información termodinámica del sistema Cu-Fe-S-C, ya que no ha sido estudiado con anterioridad.

El plomo causa serios efectos en la salud de los seres humanos, en el medioambiente y en la calidad de la producción de cobre metálico, ya que al tener 175 ppm de plomo en el cátodo de cobre hace que la resistividad aumente casi en un 7% [3]. La norma ASTM B115 permite un máximo de 5 ppm de plomo en los cátodos de cobre, ya que su presencia inclusive en pequeñas cantidades causa efectos en las propiedades mecánicas y eléctricas del cobre tales como la conductividad eléctrica y la maleabilidad [4; 5], es por esto que deben ser eliminadas en las etapas apropiadas del proceso de fundición.

En la Tabla 1 se muestran la composición por elementos de diferentes concentrados de cobre, donde se observan las distintas impurezas presentes, como lo son el plomo, el arsénico y el antimonio [6; 7], y que presentan un porcentaje de plomo dentro del rango de estudio de esta tesis. Mientras que en la Tabla 2 se muestra la composición de matas de fusión para distintas compañías mineras [8], y finalmente en la Tabla 3 se muestran los valores para el concentrado que entra al Horno Flash en la Fundición Chuquicamata, y los productos de eje y escoria. La temperatura de proceso del eje fue de 1244 °C con una desviación estándar de 8 °C y la temperatura de la escoria fue de 1296 °C con una desviación estándar de 9 °C.

Tabla 1: Composición de concentrados [6; 7].

Elemento	Unidad	Kazzinc Concentrado	KGHM Polska Concentrado
Cu	%	25.68	20 a 30
Fe	%	26.65	3 a 6
S	%	32.92	9 a 12
Zn	%	3.53	-
As	%	0.49	0.05 a 0.4
Sb	%	0.25	-
Pb	%	4.35	1.5 a 3
SiO ₂	%	2.39	-
C	%	-	6 a 9

Tabla 2: Matas de fusión [8].

Elemento	Nyrstar Port Pirie	Xstrata Zinc Mount Isa Lead Smelter	Teck Metals	Aurubis Hamburg	Portovesme srl	Kosaka Smelting & Refining Co., Ltd.	Korea Zinc Co., Ltd. Onsan	Torreón Smelter MetMex Peñones S.A. de C V	Boliden Rönnskär smelter
Cu	40.4	20	47.5	30-50	25	6.7	47	43.5	35
Fe	0.19	0.5	0.1	15	5	50	0.5	5.5	-
S	15.1	10	15.4	20	12	19.5	20	7.5	20
As	0.94	0.3	1.5	2	2	1	0.3	5.5	-
Pb	40.3	55	29	15	40	7.3	25	18	35
Temperatura [°C]	-	-	1000	1250	1100	-	1000	-	-

Tabla 3: Análisis Horno Flash Fundición Chuquicamata Noviembre 2014.

Elemento	Unidad	Horno Flash [Concentrado]	Horno Flash [Eje]	Horno Flash [Escoria]
Cu	%	27.36	59.59	1.57
Fe	%	22.01	13.18	44.94
S	%	33.81	24.26	1.20
Zn	%	1.14	0.729	2.128
As	%	1.15	0.847	0.64
Sb	ppm	958	917	1312
Pb	%	0.408	0.525	0.239
SiO ₂	%	6.37	-	24.41
C	%	-	-	-

Luego, considerando la alta afinidad del plomo por el cobre, en el proceso pirometalúrgico de fusión, el contenido de plomo en la mata se puede enriquecer sobre el 5% en masa [7; 8] y aumentar aún más en el cobre blíster y en los ánodos de cobre para las etapas de conversión y refinería, respectivamente, esto se produce debido a la alta afinidad del plomo por el cobre, la cual aumenta con el aumento del contenido de cobre, lo que hace que sea más difícil la eliminación de la impureza de plomo a través de escorificación o volatilización. Es por esto que es importante considerar la eliminación del plomo en la etapa apropiada del proceso pirometalúrgico del cobre, entre la fusión y la conversión.

Además, el proceso propuesto (ver Sección 2.2), puede ser útil para recuperar cobre de fases metálicas generadas durante el tratamiento de desechos electrónicos como tableros de circuitos eléctricos en un horno eléctrico, los que tienen una composición cercana al 55% de cobre y 9% de plomo en masa [9].

Las principales rutas de distribución de impurezas en los procesos de fundición de materiales no ferrosos son fases como matas, speiss, escorias y gases. La distribución de impurezas en las diferentes fases dependerá de la actividad (a_X), y del coeficiente de actividad (γ_X) de la impureza en las fases condensadas, es decir, dependerá de la afinidad que tenga la impureza con los otros elementos como cobre, níquel, hierro y cobalto en las fases de mata, escoria y metálicas. Sin embargo es más importante la afinidad existente entre la impureza de plomo y el elemento mayor.

En este sentido, el estudio de las relaciones de fase y la distribución de plomo en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón, proporcionará la información fundamental sobre un nuevo proceso propuesto para tratar la mata de cobre rica en plomo generada durante la etapa de fundición.

1.1 Motivación

La generación de nuevos procesos que sean viables tanto económico como medioambientalmente genera un fuerte interés, sobre todo hoy en día en que los yacimientos tienen leyes del elemento de interés decrecientes y una cantidad de impurezas creciente.

La posibilidad de aportar al futuro de la minería en Chile y el mundo, creando propuestas de procesos factibles y más eficientes para que Chile se posicione como líder en minería y pionero en la innovación de tratamientos de impurezas.

1.2 Objetivos

Teniendo en cuenta esta motivación y todos los factores que se presentaron en el punto anterior, se plantean los siguientes objetivos, asociados al área del largo plazo.

1.2.1 Objetivos generales

Investigar a través de pruebas experimentales y métodos de caracterización y análisis en el sistema Cu-Fe-S-C-Pb las relaciones de fase y la distribución del plomo durante el tratamiento, con arrabio (pig iron) en un ambiente reductor, de mata de cobre compleja rica en impurezas, en el equilibrio termodinámico a una temperatura de 1473 K.

1.2.2 Objetivos específicos

- Determinar las fases en equilibrio del sistema Cu-Fe-S-C-Pb a 1473 K.
- Obtener información y generar una base de datos termodinámica del sistema Cu-Fe-S-C-Pb a 1473 K considerando Pb como elemento menor, determinando relaciones de fase, coeficientes de actividad y distribución del Pb, parámetros de interacción y presiones de vapor del Pb entre las fases constituyentes en el equilibrio termodinámico.
- Utilizando la base de datos termodinámica, generar modelos matemáticos metalúrgicos predictivos del comportamiento del Pb como impureza durante el tratamiento propuesto para mata compleja de cobre.
- Mediante el uso de los modelos matemáticos metalúrgicos ajustados, calcular balances de masa predictivos que predigan el comportamiento de Pb como impureza en el tratamiento propuesto, a escala industrial, para mata compleja de cobre.

- Determinar de manera analítica las densidades y viscosidades de las fases generadas y evaluar estrategias operacionales de sangrado de un horno eléctrico.

1.3 Alcances

Desarrollar un estudio experimental a escala laboratorio que genere información termodinámica científica del sistema Cu-Fe-S-C-Pb a 1473 K considerando Pb como elemento menor y que asiente las bases de un nuevo y novedoso proceso de limpieza de matas complejas de cobre ricas en impurezas mediante la utilización de arrabio.

1.4 Medioambiente

Las restricciones medioambientales han hecho que se disminuyan las emisiones de gases fugitivos hacia la atmosfera y mantener el control de los desechos que se producen en los diferentes procesos de la industria minera, manteniendo una fuerte regulación sobre las concentraciones que se pueden emitir (ver Tabla 5) y de qué cual es la manera de almacenarlos. Es por esto que es fundamental tener un buen control del proceso y fijar los elementos no valiosos en fases estables y de bajo valor económico para el negocio.

En la Tabla 4 se muestran las distribuciones que existen en las diferentes fases del producto de conversión, donde se observan las concentraciones de diferentes elementos que se pierden debido a la volatilización de manera gaseosa o debido a los polvos en suspensión.

Tabla 4: Distribución de impurezas en el convertidor Pierce-Smith para una mata de bajo y alto contenido de cobre [10].

Elemento	Mata 54% Cu [%másico]			Mata 70% Cu [%másico]		
	A cobre blister	A escoria de conversión	Gases de salida	A cobre blister	A escoria de conversión	Gases de salida
As	28	13	58	50	32	18
Bi	13	17	67	55	23	22
Pb	4	48	46	5	49	46
Sb	29	7	64	59	26	15
Se	72	6	21	70	5	25
Zn	11	86	3	8	79	13

Tabla 5: Normas de calidad del aire, primarias vigentes en Chile.

Contaminante	Norma	Unidad	Período de evaluación	Referencia Legal
Partículas en suspensión (PTS)	75	mg/m ³	Media geométrica anual	Resolución N°1.215/78 del Ministerio de Salud
	260	mg/m ³	Media aritmética diaria (*)	Resolución N°1.215/78 del Ministerio de Salud
Material Particulado respirable (PM10)	150	mg/m ³	Media aritmética diaria (**)	DS N°59/98 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia
Dióxido de azufre (SO ₂)	80	mg/m ³	Media aritmética anual.	Resolución N°1.215/78 del Ministerio de Salud
	365	mg/m ³	Media aritmética diaria.	Resolución N°1.215/78 del Ministerio de Salud
Oxidantes Fotoquímicos (O ₃)	160	mg/m ³	Media aritmética horaria. (*)	Resolución N°1.215/78 del Ministerio de Salud
	40	mg/m ³	Media aritmética horaria. (*)	Resolución N°1.215/78 del Ministerio de Salud
Monóxido de Carbono (CO)	10	mg/m ³	Promedio aritmético móvil de 8 horas consecutivas. (*)	Resolución N°1.215/78 del Ministerio de Salud
	100	mg/m ³	Media aritmética anual.	Resolución N°1.215/78 del Ministerio de Salud

(*) Valor que no puede ser sobrepasado más de una vez por año.

(**) Percentil 98 de cumplimiento de la norma

Capítulo II: Revisión bibliográfica

2.1 Antecedentes generales

El sistema ternario Cu-Fe-S es fundamental para el entendimiento de la mata de cobre, la cual es un compuesto intermedio de la etapa de fundición para producir cobre metálico desde un concentrado de cobre (mineral). La mata, la cual es producida en el proceso de fusión usando aire o aire enriquecido, es básicamente una mezcla de FeS y Cu₂S con diferentes porcentajes de cobre, dependiendo del grado de oxidación del hierro, el que indica el grado de la mata. En las recientes operaciones, la mata con 65-70% de grado de mata (65-70% masa de Cu) es producida en la etapa de fusión, seguida de la etapa de conversión para producir metal blanco (Cu₂S) y finalmente cobre blíster (Cu con impurezas).

Debido al incremento de los contenidos de impureza como arsénico, antimonio y plomo en los minerales de mena de cobre y los minerales asociados a yacimientos polimetálicos, la concentración de estas impurezas ha aumentado en la mata producida, metal blanco y cobre blíster. Esto causa serios problemas en la calidad del producto final, el cátodo de cobre. Es por esto que es necesario reducir la concentración del plomo antes que llegue a etapas del proceso donde es más difícil realizar la eliminación debido a la fuerte afinidad que presenta el plomo con el cobre [11].

La fase de mata con bajo contenido de azufre que se encuentra bajo la línea de enlace de conexión entre FeS y Cu₂S en el diagrama ternario Fe-Cu-S (ver Figura 1) producida a menudo en una fundición reductora del concentrado de cobre como lo es en una operación de alto horno con coque como reductor y combustible, o en el procesamiento del concentrado de cobre que contiene carbón a menudo coexiste con una aleación a base de hierro, la que se produce en condiciones muy reductoras [12].

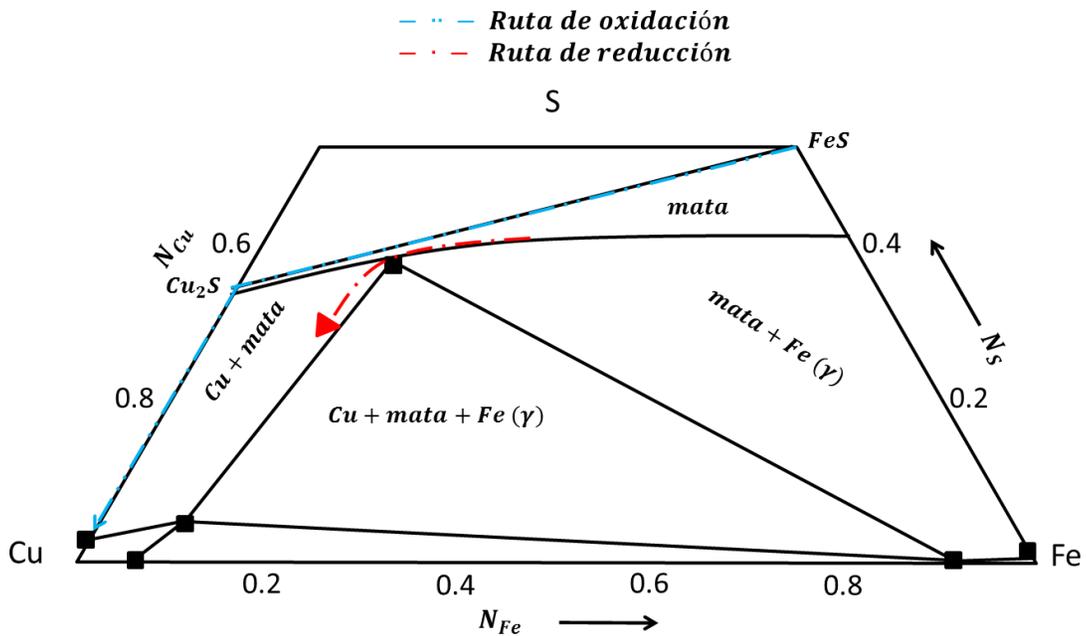


Figura 1: Ruta de oxidación y reducción proceso pirometalúrgico del cobre.

2.2 Solución propuesta

La mayoría de los procesos de fundición de elementos no ferrosos son llevados a cabo entre 1423 y 1523 K. A esta temperatura el hierro presenta una fase sólida de hierro gamma, γFe , el que corresponde al punto de fusión 1811 K [13]. Al agregarle carbón al hierro, el punto de fusión disminuye hasta el punto de saturación con carbón ($N_C = 0.171$, 1426 K). El diagrama de fases Fe-C reportado por Okamoto [13] es mostrado en la Figura 2. La posibilidad de bajar el punto de fusión del hierro adicionando carbón, y la débil afinidad del carbón con elementos no ferrosos en los procesos de fundición como el cobre y plomo son una interesante forma de tratar aleaciones líquidas de hierro. En la Figura 2 se muestra el rango de saturación de carbón necesario para generar la fase líquida de hierro, el cual va entre 3.7 y 4.5% en peso, aproximadamente.

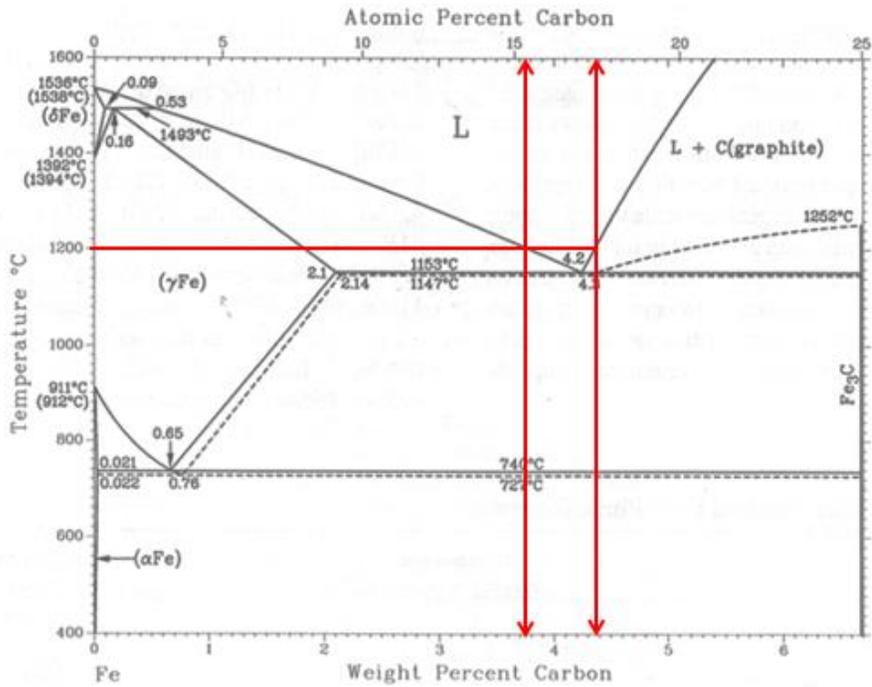


Figura 2: Diagrama de fases Fe-C [13].

En la

Figura 3 se muestra el sistema Fe-Cu saturado con carbón [14], donde se forma una zona de miscibilidad a temperaturas bajo 1500 K. Esta separación de fases será útil para el descubrimiento de un proceso de tratamiento para chatarras producidas durante la fundición de cobre, formando dos fases líquidas en equilibrio, donde las impurezas serían removidas con la fase rica en hierro, mientras que los elementos de valor como cobre y otros elementos serían enriquecidos en la fase rica en cobre.

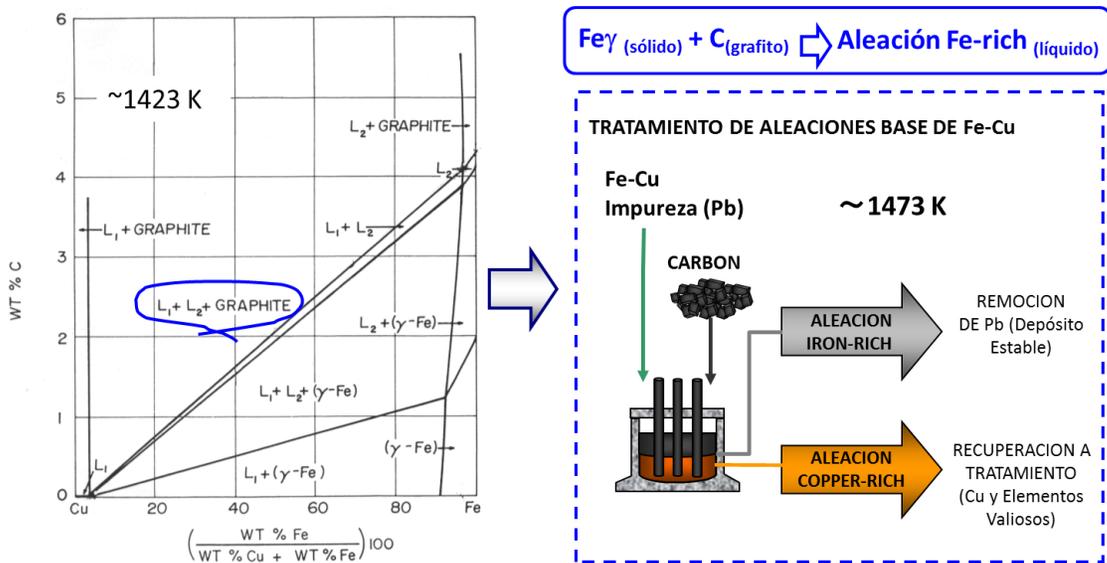


Figura 3: Relaciones de fases en el sistema Fe-Cu-C a 1423 K [14] (izquierda) y propuesta de tratamiento de materiales complejos de base Cu-Fe (derecha).

Por otra parte, en la Figura 4 se muestra el sistema Cu-Fe-S [15], en el cual se estudiaron las diferentes fases formadas de acuerdo a los porcentajes de carga, obteniéndose diferentes combinaciones de tres fases, una fase rica en cobre (líquida), una fase de mata (líquida) y Fe(γ) (sólido).

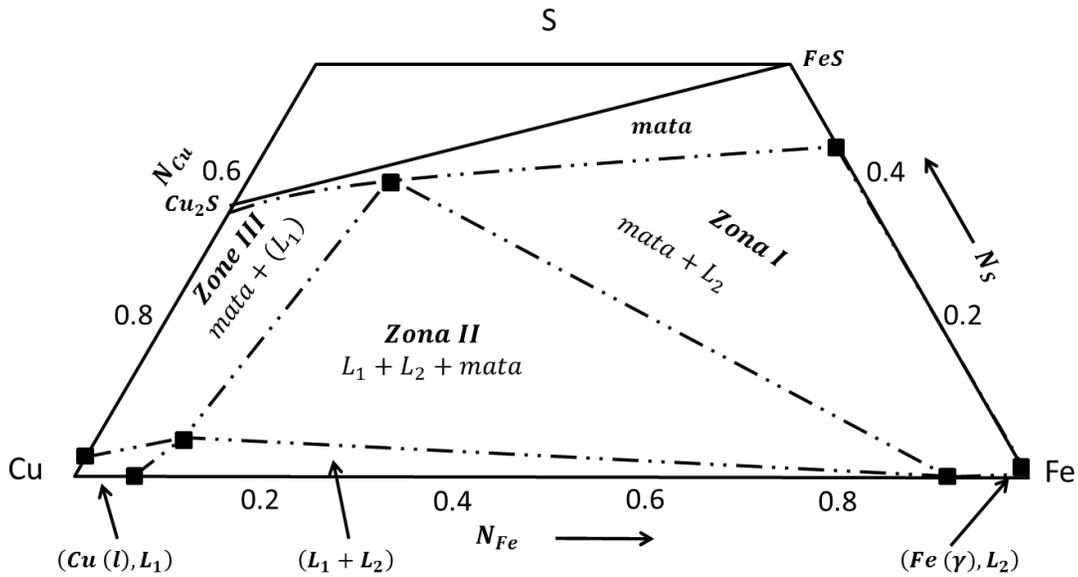


Figura 4: Nagamori et al. Sistema Cu-Fe-S a 1473 K [1990].

— — — Mendoza et al. Cu – Fe – S at 1473 K
 - · - · - Nagamori et al. Cu – Fe – S at 1473 K

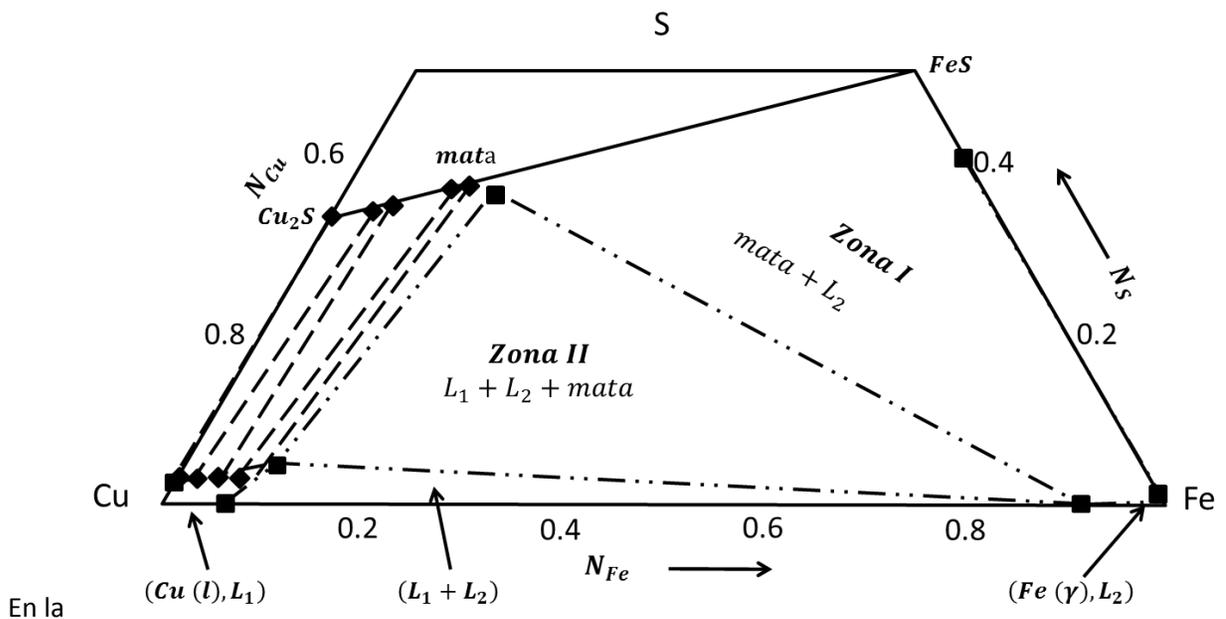


Figura 5 y la Figura 6 se muestra la Zona III estudiada por Mendoza et al. [16; 17], la cual tiene una fase de mata y otra rica en cobre, ambas líquidas.

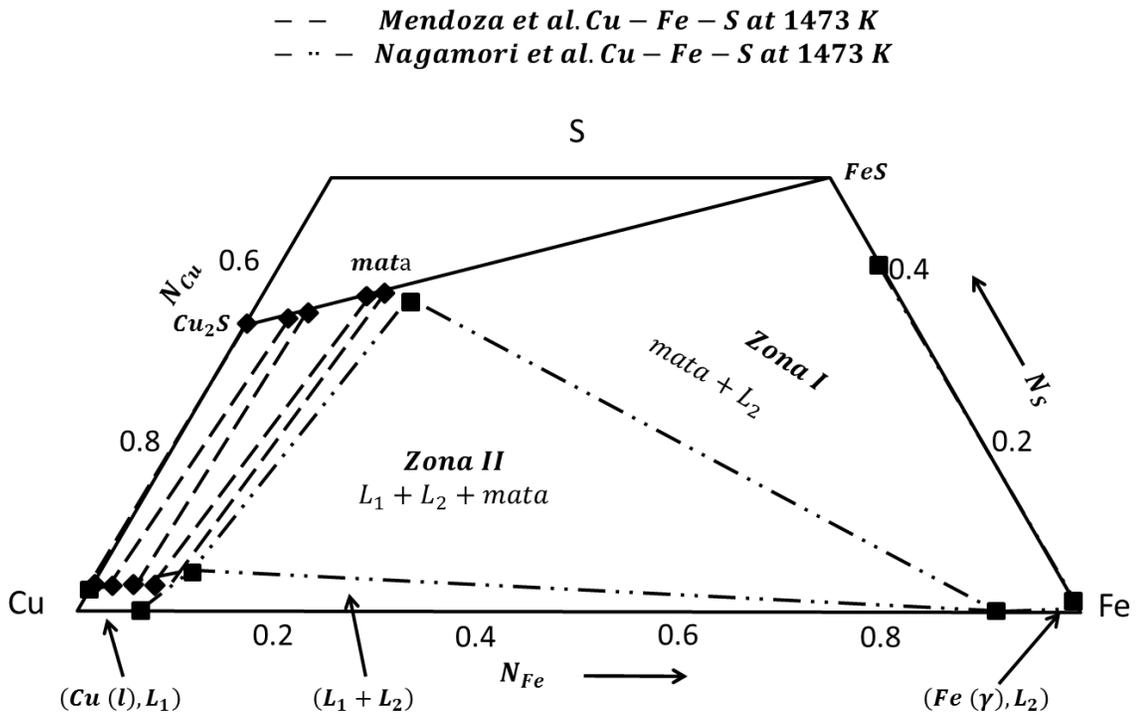


Figura 5: Mendoza et al. Sistema Cu-Fe-S a 1473 K [15; 16].

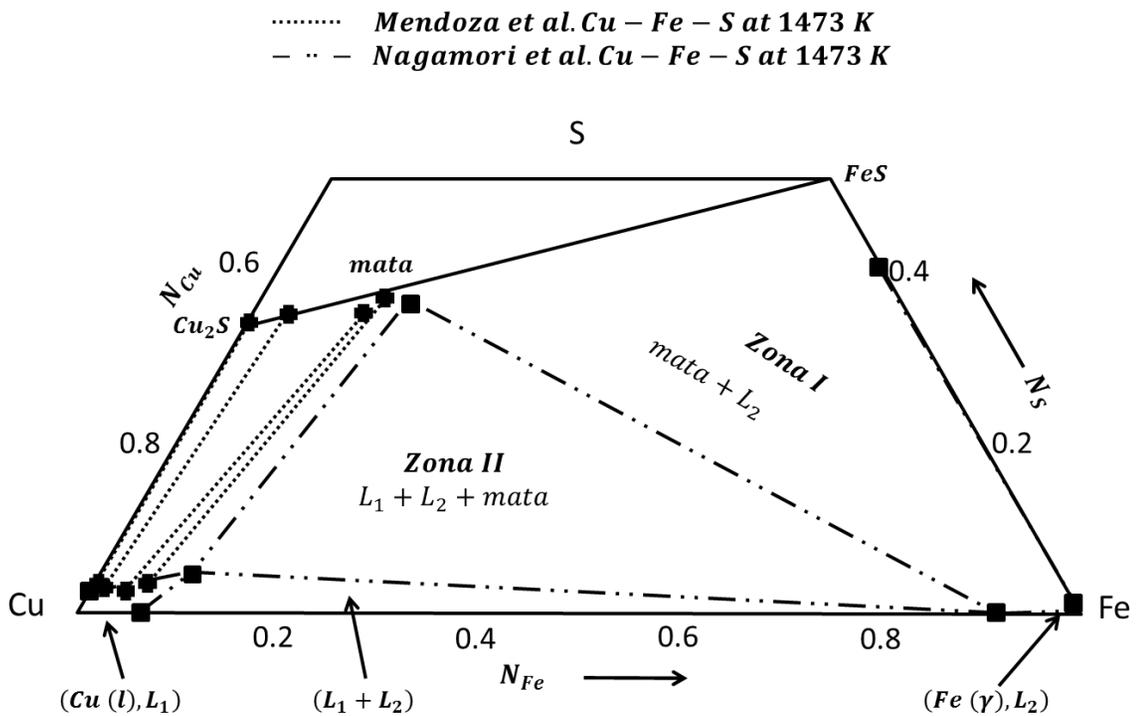


Figura 6: Mendoza et al. Sistema Cu-Fe-S a 1473 K [15; 17].

Finalmente en la

Figura 7 se muestra el cambio que se produce al adicionarle carbón al sistema Fe-Cu-S a 1473 K, ya que el hierro sólido, Fe(γ), disminuye su punto de fusión y pasa a formar una aleación de hierro líquido. Esto forma un sistema altamente reductor formando dos o tres fases dependiendo del punto de carga en que se encuentre el proceso [11; 18; 19; 20; 21; 22].

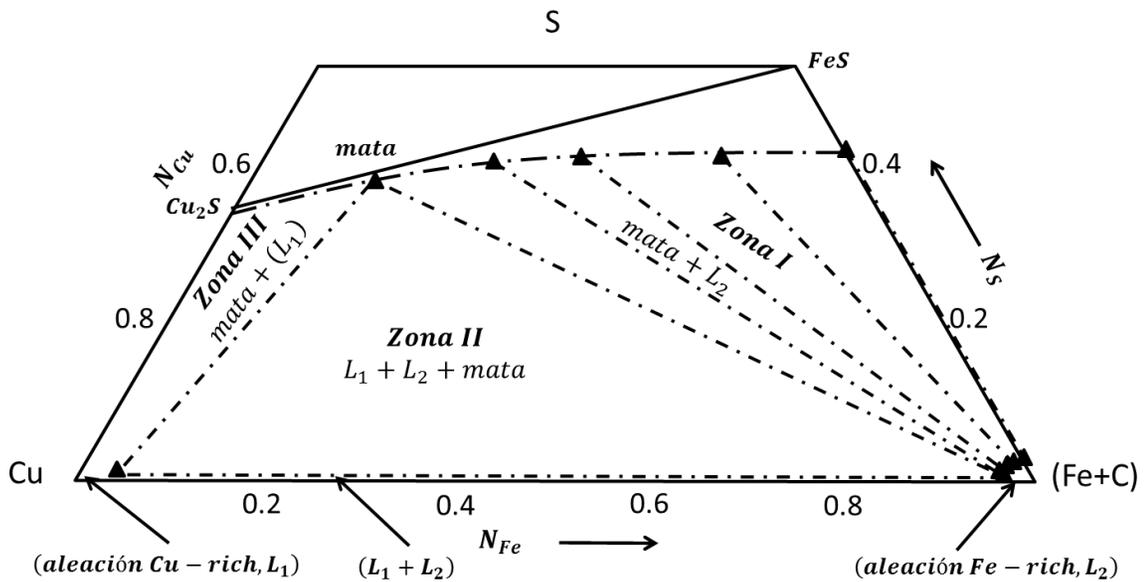


Figura 7: Voisin et al. Sistema Cu-Fe-S-C a 1473 K [21; 22].

En la Figura 8 se muestra la diferencia existente entre el sistema Cu-Fe-S y Cu-Fe-S-C estudiado por Nagamori y Voisin [15; 21; 22], respectivamente. Al adicionarle carbón al sistema se logran generar tres fases fundidas y la laguna de miscibilidad de la Zona II crece.

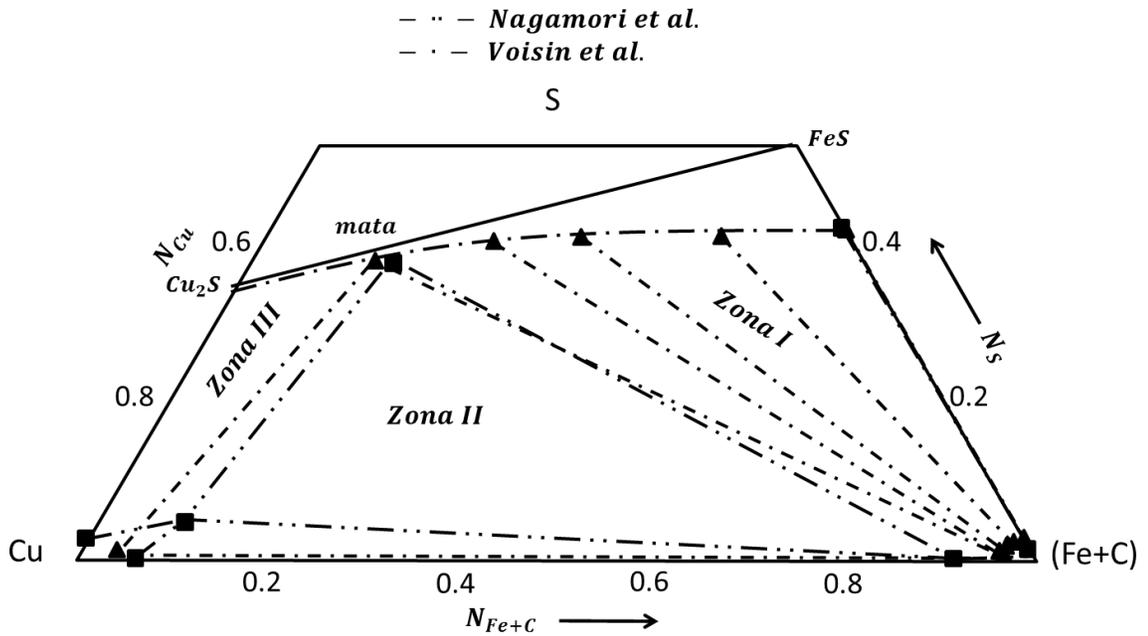


Figura 8: Comparación sistemas Nagamori et al. y Voisin et al [15; 21; 22].

En la

Figura 9 se muestra una vía de tratamiento propuesta, adicionándole carbón al sistema Fe-Cu-S a 1473 K. Al cargar en la zona trifásica se genera: una fase rica en cobre, otra fase rica en hierro y una mata de cobre. La fase de mata sería procesada en la siguiente etapa de conversión, mientras que la fase rica en cobre iría a un proceso de limpieza intermedio, y la fase rica en hierro se descartaría dependiendo del porcentaje de cobre final con la cual quede.

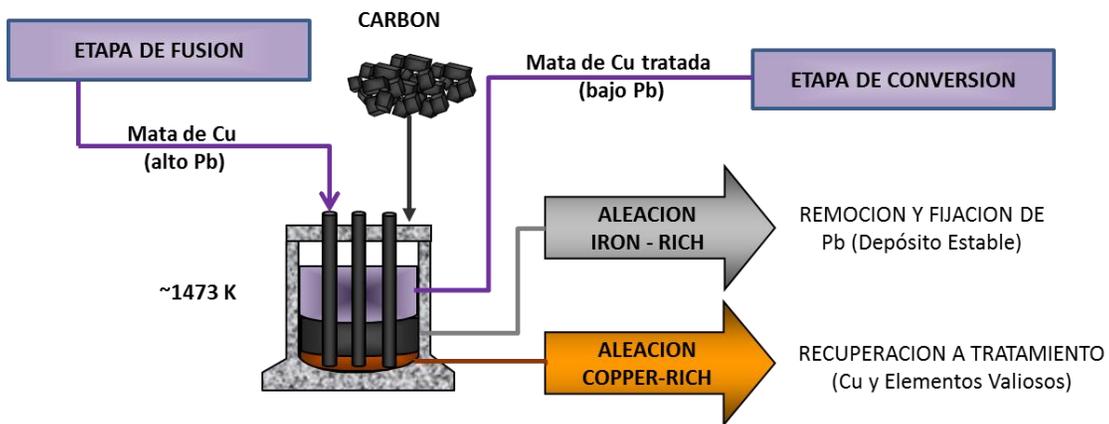


Figura 9: Alternativa de tratamiento para matas complejas de cobre.

Capítulo III: Metodología

3.1 Método experimental y procedimiento

Se combinarán el método de enfriamiento con métodos metalográficos como: espectrometría de combustión infrarroja para el carbón, espectrometría de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), para determinar las relaciones de fases y la distribución de impurezas de plomo en las fases en equilibrio durante el tratamiento de mata compleja de cobre usando fierro carburizado a 1473 K.

Los experimentos termodinámicos serán llevados en los sistemas Fe-C y Cu-Fe-S-C a 1473 K. La composición de fierro, cobre y azufre en las muestras iniciales se muestran en la Figura 10, mientras que el contenido impureza en la muestra se variará adicionando Pb. El plomo se estudiará como una impureza simple.

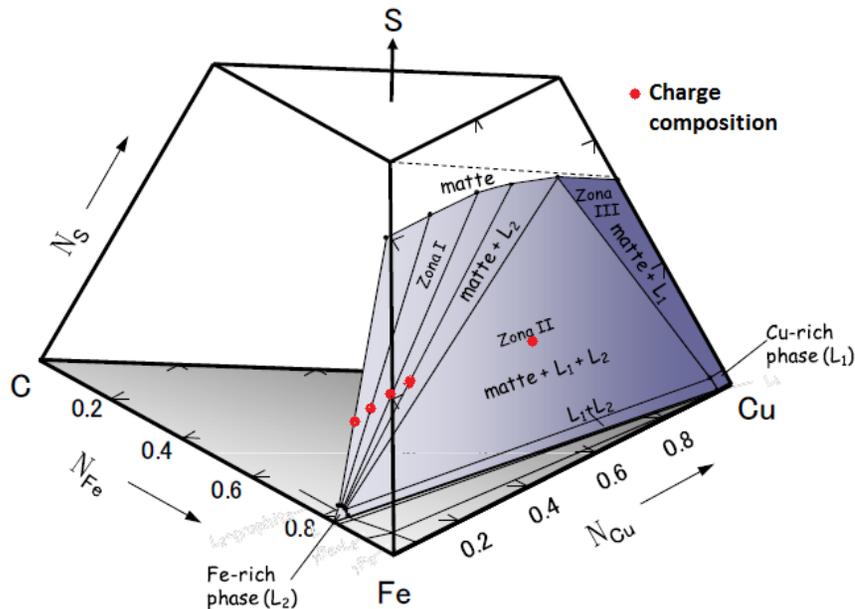


Figura 10: Relaciones de fase en el sistema cuaternario Fe-Cu-S-C a 1473 K

Se investigarán dos zonas, la Zona I, donde la aleación rica en fierro y la fase de mata están en equilibrio y la Zona II, donde adicionalmente una aleación rica en cobre está en equilibrio con la aleación rica en fierro y la mata.

Primero, en los experimentos de la Zona I, se realizarán cuatro experimentos sin la presencia de impurezas para obtener en equilibrio la mata y la aleación rica en fierro, las que serán utilizadas posteriormente para los experimentos con impurezas. Se prepararán 150 gramos de muestra mezclando proporcionalmente FeS , Cu_2S y arrabio de acuerdo con la composición de carga requerida en el sistema

Cu-Fe-S saturado con carbón. El FeS y Cu₂S serán sintetizados con hierro o cobre y azufre con una pureza de 99,99% usando un tratamiento térmico. La muestra fue cargada en un crisol de grafito para luego ser calentada y mantenida a 1473 K bajo una atmósfera de nitrógeno por 1.8 ks para establecer el equilibrio entre las dos fases, y luego fue enfriada fuera del horno. El tiempo de equilibrio ha sido estudiado en investigaciones previas [21; 22].

Por cada línea de equilibrio obtenida en la Zona I, se evaluarán cuatro niveles de impurezas de 3, 6, 9 y 12 por ciento en masa de plomo. Se prepara una muestra de 8 gramos con cantidades proporcionales de Pb y las fases previamente obtenidas de mata y aleación de hierro. Se cargarán junto a una varilla de grafito en un crisol de MgO, sellado al vacío en una ampolla de cuarzo de 9 centímetros de largo y 2.6 centímetros de diámetro interior. La ampolla será calentada y mantenida a 1473 K por 21.6 ks para establecer el equilibrio entre las dos fases, y luego será enfriada en agua. El tiempo de equilibrio fue anteriormente estudiado por el autor en una investigación previa y resulta ser más larga debido a que la impureza se debe distribuir entre la mata y la fase rica en hierro previamente preparada, disminuyendo el coeficiente de difusión de masa [11; 21; 22].

La muestra sólida será examinada mediante un análisis metalográfico y EPMA para confirmar claramente la presencia de las dos fases inmiscibles. Una vez confirmado esto, las dos fases serán separadas por una hoja y se tomarán muestras representativas de cada fase para analizar posteriormente sus componentes.

Para la Zona II donde coexisten tres fases en equilibrio, una muestra de 15 gramos será preparada con diferentes razones entre Pb, Cu₂S, Cu y arrabio. El procedimiento experimental será idéntico al anteriormente descrito. El aparato experimental que se usará, consiste en un horno eléctrico vertical que contiene dentro un elemento calefactor de carburo de sílice, y su temperatura es controlada por dos termocuplas de Pt/Pt-10%Rh con un sistema de referencia y control PID. El diagrama esquemático de este aparato experimental se muestra en la Figura 11.

3.2 Aparato experimental

Para la realización de los experimentos se construirá un horno eléctrico, en la Figura 11 se muestra un diagrama esquemático del horno. Los materiales necesarios para la construcción del horno y poder realizar los experimentos son:

- Ampolla de cuarzo
- Barras de grafito

- Cable Kanthal
- Crisol de MgO
- Elemento de calefacción de sílice carburizado
- Ladrillo refractario K30
- Soporte de aluminio
- Termocupla de control Pt/Pt-10%Rh
- Termocupla de medición de temperatura Pt/Pt-10%Rh
- Tubo de reacción de alúmina

El horno eléctrico es vertical tal como se muestra en la Figura 11 de aproximadamente 70 cm. La forma es cilíndrica y el diámetro estará determinado por la conductividad del ladrillo refractario K30, sujeto a que en la zona interior la temperatura sea de 1473 K y en la zona exterior de 298 K aproximadamente. El horno contará con un sistema de referencia y control PID.

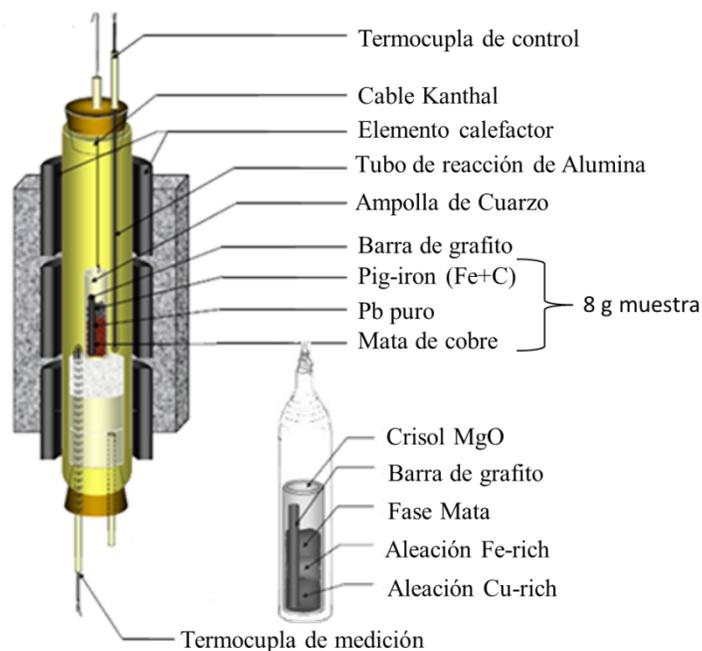


Figura 11 Diagrama esquemático aparato experimental

3.3 Equipamiento

3.3.2 Experimentos sin impureza

Para realizar los experimentos iniciales sin impurezas se utilizaron crisoles de grafito. En la Figura 12 y la Figura 13 se muestran los dos hornos utilizados para hacer las pruebas iniciales. En el lado izquierdo de la figura se muestra la carga de pig iron ($Fe+C$).



Figura 12: Hornos pruebas iniciales, sin impureza.

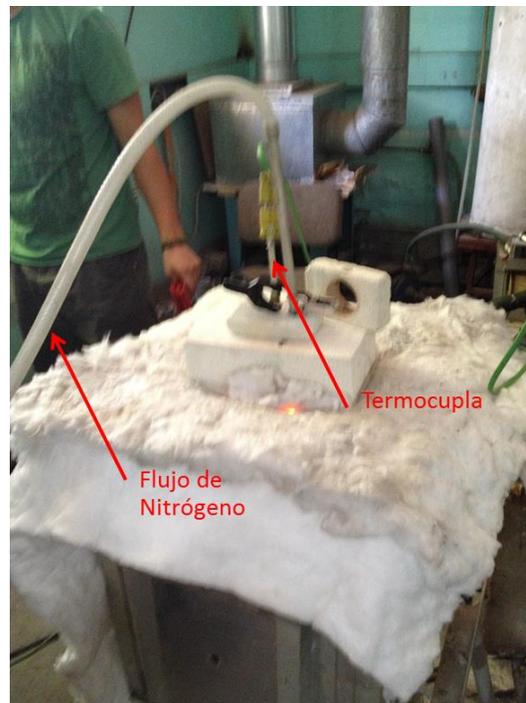


Figura 13: Horno pruebas iniciales, sin impurezas.

En total se realizaron 5 experimentos sin impurezas, correspondientes a los cinco puntos de carga mostrados en la Figura 10. En cada uno de estos puntos se cargaron 150 gramos para tener la materia prima suficiente para realizar los experimentos con impurezas.

3.3.2 Experimentos con impureza

Se utilizó un horno eléctrico de 40 cm de alto, y un radio interior y exterior de 15 y 18 cm, respectivamente. El horno se rellenó con un ladrillo refractario, las características se encuentran en Anexos.



Figura 14: Horno eléctrico.

Dentro del horno va el elemento calefactor, el cual se muestra en la Figura 15. Entre el elemento calefactor y el horno se debe revestir con manta para evitar arco eléctrico producido entre la carcasa metálica y el elemento calefactor. Dentro del elemento calefactor va un crisol de MgO con el fin de proteger al elemento calefactor en caso que la ampolla explote debido a un derrame de material, o por exceso de azufre en el sistema.



Figura 15: Elemento calefactor (izquierda) y manta durablanket (derecha).



Figura 16: Ampolla cargada, experimentos con impurezas.

En la Figura 17 se muestra el aparato experimental que se utilizó para los experimentos con impurezas.

En la Figura 18 se muestra en el punto A la zona donde mide la termocupla de control, la que se

encuentra conectada con el controlador PID, mientras que en el punto B mide la termocupla de medición.

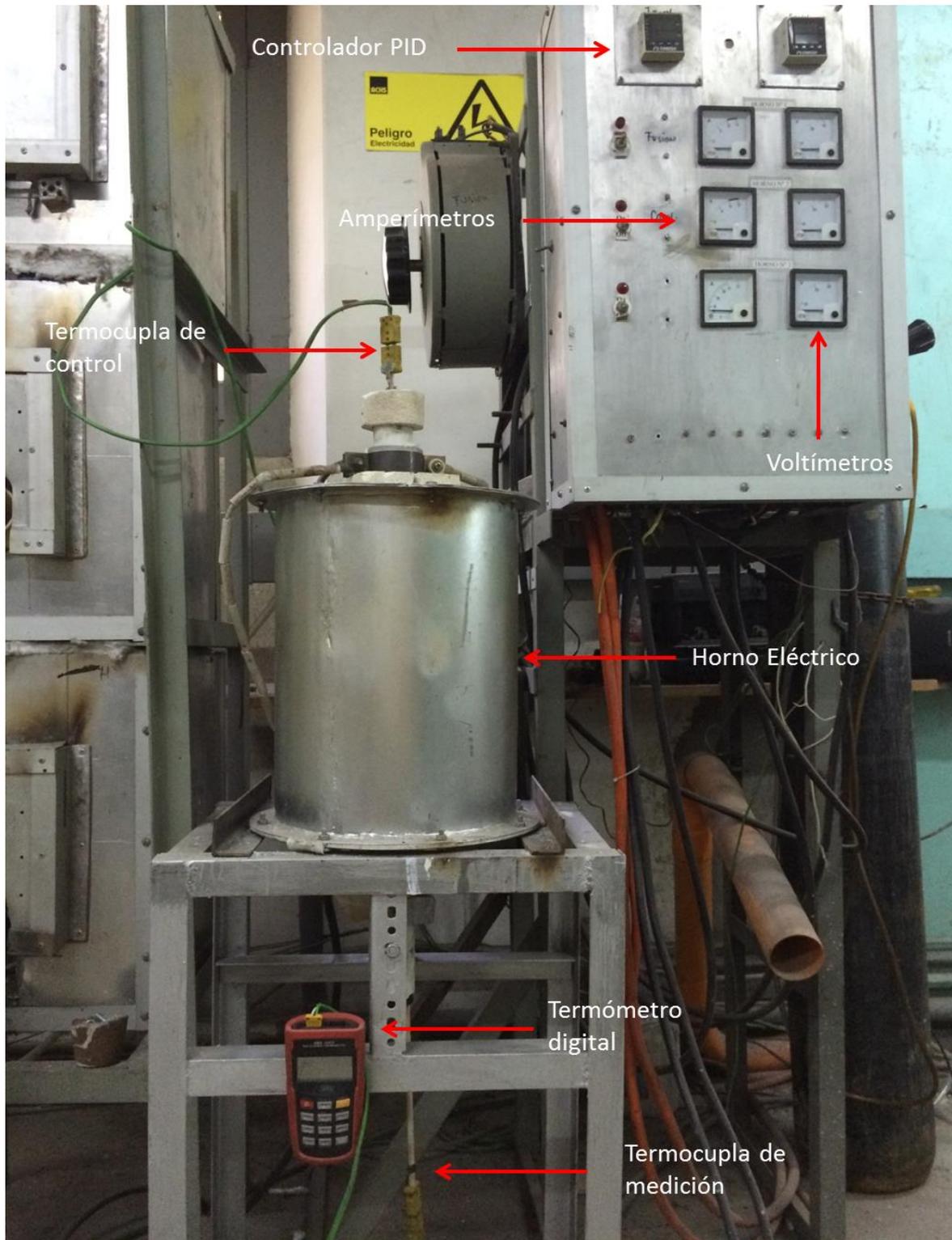


Figura 17: Aparato Experimental.

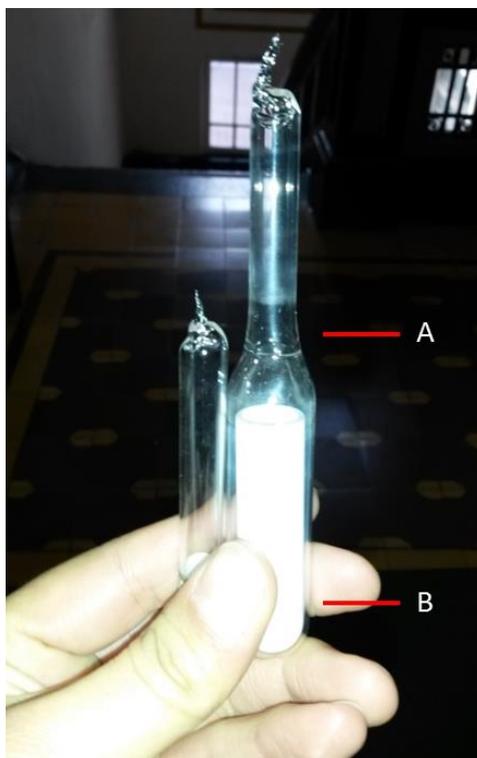


Figura 18: Puntos de medición termocupla de control y medición.

3.4 Pruebas experimentales

Se realizarán 24 experimentos en esta investigación, el detalle es el siguiente:

3.4.1 Experimentos iniciales

Se realizarán cuatro experimentos iniciales, sin la presencia de impurezas por 1.8 ks [21; 22] para obtener las fases en equilibrio de mata de cobre y aleación rica en hierro, para cada una de las cuatro líneas de equilibrio pertenecientes a la Zona I (4 grados de mata de cobre). Estas fases son la base experimental de materiales para los experimentos siguientes. En la Tabla 6 se muestran las composiciones de los diferentes experimentos iniciales, además del grado de mata formada.

Tabla 6: Experimentos iniciales a 1473 K.

Experimentos		Masa en la carga [%]			Grado de mata (bajo saturación de C)
Nº	Código	Cu	Fe	S	Masa de Cu [%]
1	I-1	0.0	88.0	12.0	0.0
2	I-2	7.7	80.8	11.5	17.5
3	I-3	15.8	73.3	10.9	36.0
4	I-4	21.2	68.2	10.6	48.0

3.4.2 Experimentos set A

Se realizaron 20 experimentos para investigar el efecto del fierro carburizado en la distribución de plomo en mata de cobre de fundiciones. Se tendrán cuatro niveles de impurezas 3, 6, 9 y 12 por ciento en masa para línea perteneciente a la Zona I y también para la Zona II de miscibilidad. El tiempo para poder llevar a cabo el equilibrio es de 21.6 ks. [11; 21; 22].

En la Tabla 7 se muestran los datos correspondientes a los experimentos del set A a 1473 K, con los diferentes porcentajes de plomo en la carga.

Tabla 7 Experimentos set A 1473 K.

Zona	Experimentos		Carga	
	N°	Código	Grado de Mata	Masa de Plomo [%]
Zona I	1	A-1	0.0	3
	2	A-2		6
	3	A-3		9
	4	A-4		12
	5	A-5	17.5	3
	6	A-6		6
	7	A-7		9
	8	A-8		12
	9	A-9	36.0	3
	10	A-10		6
	11	A-11		9
	12	A-12		12
	13	A-13	48.0	3
	14	A-14		6
	15	A-15		9
	16	A-16		12
Zona II	17	A-17	63.0	3
	18	A-18		6
	19	A-19		9
	20	A-20		12

3.5 Análisis de composición

Las muestras obtenidas de las pruebas experimentales serán separadas con una hoja de diamante y se tomarán muestras representativas de cada fase para posteriormente ser analizadas sus componentes. ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Plasma Acoplado Inductivamente) será usado para la composición de análisis de Pb, Cu y Fe, mientras que para el análisis de S y C se usará espectrometría de combustión infrarroja (CIS). Se tomarán duplicados de cada muestra para asegurar los resultados obtenidos.

3.4.1 Preparación análisis ICP-OES

Para realizar el análisis ICP-OES se deben preparar las muestras previamente. El procedimiento es:

1. Moler la muestra a un grano fino¹
2. Digestión de 0.1 gramos de muestra en HNO₃, HCl y H₂O²
3. Dilución de la muestra³

En la Figura 19 se muestran la disolución de muestras para el posterior análisis ICP-OES. La imagen de la izquierda corresponde a una muestra de Fe-rich de la tie line 2 con 12% de plomo en la carga (Zona I). La imagen de la derecha corresponde a la Mata de la Zona II con 6% de plomo en la carga.



Figura 19: Disolución de muestras para ICP-OES.

¹ La muestra se debe moler en un grano fino para aumentar la velocidad de digestión (catalizador), ya que debe estar completamente digerida para poder realizar el análisis, o de lo contrario habrán errores en la medición.

² Se necesita una cantidad mínima de muestra a diluir debido al protocolo existente, y la proporción que se agrega entre HNO₃ y HCl fue de 1:3, manteniendo a 160 °C entre 10 y 14 horas (hasta alcanzar la digestión completa).

³ La dilución de la muestra fue de 2500 mL, esta dilución es necesaria para que el equipo logre medir los rangos de concentración de los diferentes metales (ppm).

Capítulo IV: Resultados

4.1 Experimentos iniciales

4.1.1 Pig iron

En la Figura 20 se muestra que se extrajo el pig iron del horno con un tubo de cuarzo de 2 mm de diámetro interior para facilitar el proceso de molienda que se debe realizar posterior al enfriarlo, mientras que en la Figura 21 se muestra cómo se enfrió el pig iron dentro de un balde con agua, y en la Figura 22 se observa cómo queda finalmente al sacarlo del cilindro de cuarzo.



Figura 20: Extracción de pig iron del horno.

El pig iron se debe enfriar idealmente en un tamaño que sea lo más delgado posible para poder realizar los experimentos con impurezas, ya que debe estar molido para poder llegar al equilibrio en 21.6 ks [11; 21; 22]. El arrabio se caracteriza por ser un material muy duro, por lo que a mayor tamaño es más difícil poder realizar la reducción. Adicionalmente es necesario reducir el tamaño del arrabio, ya que a mayor tamaño de grano, demora un mayor tiempo en fundirse, con lo cual el tiempo para llegar al equilibrio sería mayor.



Figura 21: Quenching de pig iron.



Figura 22: Pig iron.

Luego de tener el pig iron es posible realizar los experimentos iniciales sin impureza, para formar los materiales iniciales.

Se realizaron 7 experimentos de pig iron, los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 8, tanto en porcentaje en peso como en fracción molar (N).

Tabla 8: Resultados análisis pig iron.

Fe+C	Porcentaje en Peso [%]		Fracción Molar [M]	
	Fe	C	Fe	C
1	95.98	4.02	0.84	0.16
2	95.66	4.34	0.83	0.17
3	95.69	4.31	0.83	0.17
4	95.75	4.25	0.83	0.17
5	95.69	4.31	0.83	0.17
6	95.71	4.29	0.83	0.17
7	95.57	4.43	0.82	0.18
Promedio	95.72	4.28	0.83	0.17
Desviación Estándar	0.117	0.117	0.004	0.004

4.1.2 Experimentos iniciales Zona I

En la Tabla 11 y Tabla 12 se muestran los valores obtenidos para la Zona I en porcentaje en masa y fracción molar, respectivamente, mientras que en la Figura 23 se muestran los experimentos iniciales realizados.



Figura 23: Experimentos iniciales Zona I (Mata y Fe-rich).

En la Tabla 9 se muestran los porcentajes en peso y en fracción molar utilizados para realizar los experimentos iniciales. Corresponden a las 4 tie lines de la Zona I. Se cargó mezclando Cu_2S , FeS y $(\text{Fe}+\text{C})$.

Tabla 9: Porcentaje en masa y atómico de los puntos de carga de los experimentos iniciales (Zona I).

		Porcentaje en Peso [%]				Fracción Molar [N]			
		Fe	Cu	S	C	Fe	Cu	S	C
Zona I	Tie line 1	82.95	0.00	14.36	2.68	0.69	0.00	0.21	0.10
	Tie line 2	74.91	7.27	15.53	2.29	0.63	0.05	0.23	0.09
	Tie line 3	62.82	19.55	15.65	1.98	0.54	0.15	0.23	0.08
	Tie line 4	60.44	24.76	12.51	2.29	0.53	0.19	0.19	0.09

4.1.3 Experimentos iniciales Zona II



Figura 24: Experimentos iniciales Zona II (Mata, Fe-rich y Cu-rich).

En la Tabla 10 se muestran los porcentajes en peso y en fracción molar utilizados para realizar los experimentos iniciales de la Zona II. Se cargó mezclando Cu_2S , Cu, FeS y (Fe+C).

En la Figura 25 se observan los resultados obtenidos de los experimentos iniciales realizados para la Zona I y Zona II. En la Tabla 13 y Tabla 14 se muestran los valores obtenidos para la Zona II en porcentaje en masa y fracción molar, respectivamente.

Tabla 10: Porcentaje en masa y atómico del punto de carga de los experimentos iniciales (Zona II).

	Porcentaje en Peso [%]				Fracción Molar [N]			
	Fe	Cu	S	C	Fe	Cu	S	C
Zona II	28.72	65.00	5.00	1.28	0.29	0.57	0.09	0.06

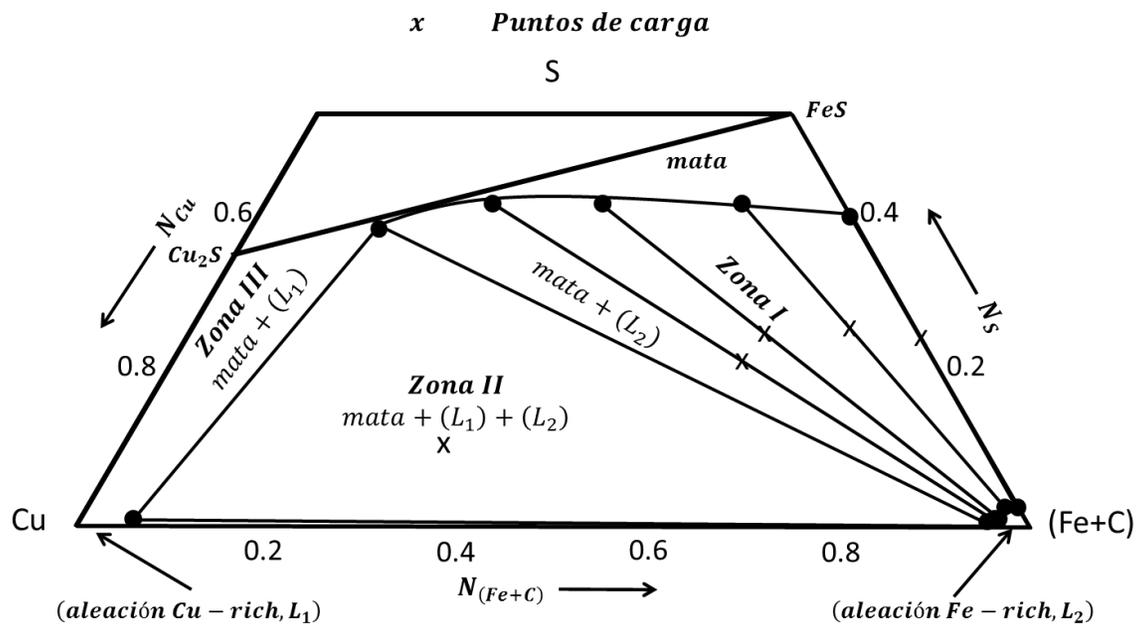


Figura 25: Sistema Cu-Fe-S-C a 1473 K, presente trabajo.

Tabla 11: Equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en hierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K (Zona I), en %masa.

%masa en la carga			%masa en Fe-rich					%masa en mata				
Cu	Fe	S	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C
0.00	86.90	13.10	95.1	-	-	1.9	3.1	73.2	-	-	26.5	0.3
6.75	78.94	14.31	93.9	2.1	-	1.7	2.3	59.3	14.7	-	25.9	0.1
18.29	67.12	14.59	93.3	3.4	-	0.8	2.5	39.8	34.2	-	26.0	0.0
22.92	65.54	11.54	93.0	4.0	-	0.4	2.6	26.1	47.8	-	26.0	0.0

Tabla 12: Equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en hierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K (Zona I), en %atómico.

Fracción molar en la carga			Fracción molar en Fe-rich					Fracción molar en mata				
Cu	Fe	S	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C
0.00	0.79	0.21	0.844	-	-	0.029	0.127	0.607	-	-	0.383	0.010
0.05	0.72	0.23	0.858	0.017	-	0.026	0.099	0.512	0.094	-	0.390	0.004
0.15	0.62	0.23	0.853	0.027	-	0.014	0.106	0.345	0.261	-	0.392	0.002
0.19	0.62	0.19	0.851	0.032	-	0.007	0.110	0.230	0.370	-	0.399	0.001

Tabla 13: Equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en hierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K (Zona II), en %masa.

%masa en Cu-rich					%masa en Fe-rich					%masa en mata				
Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C
4.8	94.8	-	0.4	0.0	90.6	5.6	-	0.3	3.5	14.2	62.5	-	23.2	0.0
masa %Cu/%Fe/%S = 48.0/39.5/12.5														

Tabla 14: Equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en hierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K (Zona II), en %atómico.

Fracción molar en Cu-rich					Fracción molar en Fe-rich					Fracción molar en mata				
Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C
0.054	0.937	-	0.009	0.001	0.802	0.044	-	0.005	0.149	0.130	0.500	-	0.368	0.002
atómico %Cu/%Fe/%S = 0.41/0.38/0.21														

4.2 Experimentos con impurezas

4.2.1 Experimentos Zona I

En la Tabla 15 se muestra el porcentaje de carga en masa para los experimentos con impureza, de acuerdo al porcentaje de mata, Fe-rich y Pb cargado en las ampollas.

Tabla 15: Porcentaje en masa real en la carga [%], Zona I.

		N°	Código	Mata	Fe-Rich	Pb
Zona I	Tie line 1	1	A-1	48.57	48.41	3.02
		2	A-2	46.85	47.15	5.99
		3	A-3	45.50	45.49	9.01
		4	A-4	44.11	43.90	11.99
	Tie line 2	5	A-5	48.45	48.54	3.01
		6	A-6	46.99	47.01	6.00
		7	A-7	45.53	45.48	9.00
		8	A-8	43.86	44.05	12.09
	Tie line 3	9	A-9	48.48	48.51	3.01
		10	A-10	46.99	47.00	6.01
		11	A-11	45.50	45.49	9.01
		12	A-12	43.91	44.11	11.98
	Tie line 4	13	A-13	48.46	48.53	3.02
		14	A-14	46.91	46.85	6.24
		15	A-15	45.47	45.54	8.99
		16	A-16	43.94	44.02	12.04

Tabla 16: Composición en el equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en hierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (Zona I), en %masa.

%masa en la carga			%masa en Fe-rich					%masa en mata				
Cu	Fe	S	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C
0	86.9	13.1	95.1	-	-	1.86	3.07	73.2	-	-	26.51	0.3
			92.7	-	2.76	1.68	2.88	68.6	-	5.66	25.51	0.2
			94.1	-	1.58	1.73	2.57	64.2	-	10.82	24.69	0.3
			94.0	-	1.18	1.56	3.27	62.8	-	11.56	25.48	0.2
			94.5	-	0.73	1.52	3.23	61.5	-	11.96	26.43	0.2
6.7	78.9	14.3	93.9	2.09	-	1.66	2.33	59.3	14.7	-	25.93	0.1
			94.4	1.50	0.19	1.37	2.58	50.7	15.5	6.32	27.34	0.1
			96.0	1.45	0.05	0.64	1.81	48.2	14.3	11.99	25.46	0.1
			95.6	1.42	0.37	0.63	1.94	46.2	13.2	15.08	25.47	0.1
			91.0	1.60	3.74	1.29	2.35	46.1	13.4	15.67	24.76	0.1
18.3	67.1	14.6	93.3	3.39	-	0.85	2.49	39.8	34.21	-	25.97	0.0
			94.2	3.31	0.31	0.42	1.74	35.3	35.08	5.72	23.77	0.1
			93.6	3.43	0.64	0.67	1.63	35.3	32.06	10.04	22.56	0.1
			92.8	3.58	1.35	0.68	1.56	30.7	31.26	15.29	22.63	0.1
			90.9	4.31	2.08	0.87	1.80	30.8	31.52	15.39	22.23	0.1
22.9	65.5	11.5	93.0	3.99	-	0.43	2.60	26.1	47.8	-	26.05	0.0
			93.5	3.73	0.15	0.43	2.17	25.5	45.1	6.51	22.85	0.1
			92.9	3.98	0.22	0.59	2.36	23.3	41.6	11.93	23.11	0.0
			92.9	3.83	0.52	0.55	2.23	23.2	40.3	15.09	21.40	0.0
			88.8	5.81	2.50	0.66	2.18	22.6	37.6	17.44	22.29	0.1

Tabla 17: Composición en el equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en hierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (Zona I), en %atómico.

Fracción molar en la carga			Fracción molar en Fe-rich					Fracción molar en mata				
Cu	Fe	S	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C
0.00	0.79	0.21	0.844	-	-	0.029	0.127	0.607	-	-	0.383	0.010
			0.844	-	0.007	0.027	0.122	0.594	-	0.013	0.384	0.009
			0.859	-	0.004	0.028	0.109	0.577	-	0.026	0.386	0.011
			0.838	-	0.003	0.024	0.135	0.565	-	0.028	0.399	0.008
			0.841	-	0.002	0.024	0.133	0.552	-	0.029	0.413	0.006
0.05	0.72	0.23	0.858	0.017	-	0.026	0.099	0.512	0.094	-	0.390	0.004
			0.857	0.012	0.000	0.022	0.109	0.445	0.120	0.015	0.418	0.003
			0.899	0.012	0.000	0.010	0.079	0.444	0.115	0.030	0.408	0.003
			0.893	0.012	0.001	0.010	0.084	0.433	0.109	0.038	0.416	0.005
			0.854	0.013	0.009	0.021	0.102	0.436	0.112	0.040	0.408	0.004
0.15	0.62	0.23	0.853	0.027	-	0.014	0.106	0.345	0.261	-	0.392	0.002
			0.888	0.027	0.001	0.007	0.076	0.323	0.282	0.014	0.378	0.004
			0.887	0.029	0.002	0.011	0.072	0.334	0.267	0.026	0.372	0.002
			0.886	0.030	0.003	0.011	0.069	0.300	0.268	0.040	0.385	0.006
			0.864	0.036	0.005	0.014	0.080	0.302	0.272	0.041	0.381	0.004
0.19	0.62	0.19	0.851	0.032	-	0.007	0.110	0.230	0.370	-	0.399	0.001
			0.869	0.030	0.000	0.007	0.094	0.238	0.370	0.016	0.372	0.003
			0.856	0.032	0.001	0.009	0.101	0.225	0.353	0.031	0.389	0.002
			0.862	0.031	0.001	0.009	0.096	0.231	0.354	0.041	0.372	0.002
			0.839	0.048	0.006	0.011	0.096	0.227	0.332	0.047	0.390	0.003

Tabla 19: Composición en el equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en hierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (Zona II), en %masa.

%masa en la carga			%masa en Cu-rich					%masa en Fe-rich					%masa en mata				
Cu	Fe	S	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C
48.0	39.5	12.5	4.8	94.8	-	0.4	0.0	90.6	5.6	-	0.3	3.5	14.2	62.5	-	23.2	0.0
			5.0	86.7	7.0	1.2	0.0	87.5	9.8	0.3	0.2	2.2	16.7	58.0	2.0	23.3	0.0
			7.7	78.6	12.7	1.0	0.0	87.5	9.9	0.5	0.2	1.9	16.2	57.4	4.1	22.2	0.1
			5.6	73.7	19.5	1.2	0.0	89.6	7.0	0.6	0.3	2.4	17.2	55.8	5.6	21.3	0.1
			5.4	68.4	24.9	1.4	0.0	90.4	6.2	0.7	0.3	2.4	17.4	54.2	6.9	21.5	0.0

Tabla 20: Composición en el equilibrio de fases para la aleación rica en cobre, aleación rica en hierro y mata de cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (Zona II), en %atómico.

Fracción molar en la carga			Fracción molar en Cu-rich					Fracción molar en Fe-rich					Fracción molar en mata				
Cu	Fe	S	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C	Fe	Cu	Pb	S	C
0.41	0.38	0.21	0.054	0.937	-	0.009	0.001	0.802	0.044	-	0.005	0.149	0.130	0.500	-	0.368	0.002
			0.059	0.893	0.022	0.025	0.002	0.811	0.080	0.001	0.003	0.105	0.153	0.468	0.005	0.372	0.002
			0.093	0.841	0.042	0.022	0.002	0.818	0.082	0.001	0.003	0.095	0.152	0.472	0.010	0.362	0.003
			0.071	0.832	0.068	0.027	0.002	0.819	0.056	0.001	0.005	0.118	0.163	0.466	0.014	0.352	0.004
			0.072	0.805	0.090	0.032	0.002	0.828	0.050	0.002	0.005	0.116	0.166	0.456	0.018	0.358	0.002

Capítulo V: Análisis de Resultados

5.1 Distribución de elementos

En la Figura 27 se muestra la comparación del sistema sin impurezas Cu-Fe-S saturado con carbón a 1473 K. Las líneas punteadas corresponden a los datos obtenidos por Voisin *et al.* [21; 22], y la línea continua los valores obtenidos en el presente trabajo.

Las desviaciones obtenidas entre ambos trabajos se pueden deber a una mayor volatilización de azufre en el proceso de sintetizar las tie lines iniciales, produciendo que se desplazara el equilibrio, además de la precisión a la cual se realiza el quenching, ya que la temperatura hace que las líneas de equilibrio y las lagunas de miscibilidad se desplacen.

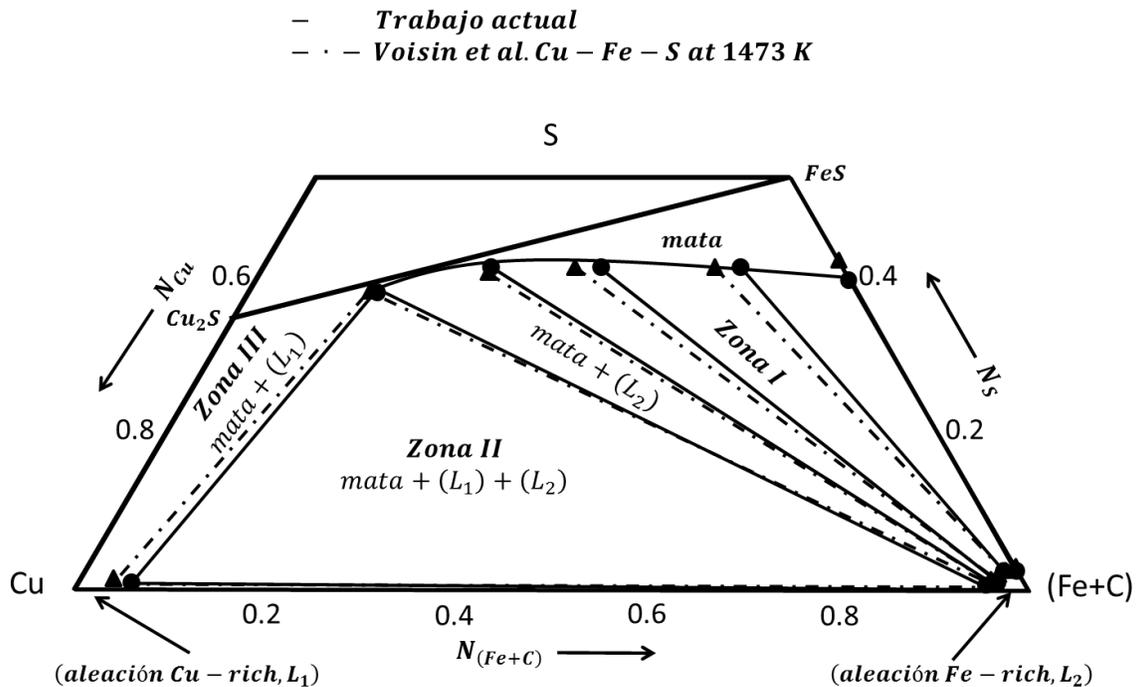


Figura 27: Comparación Sistema Cu-Fe-S-C a 1473 K [21; 22].

5.1.1 Relaciones de fases

Desde la Figura 28 a la Figura 31 se muestra la relación entre la fracción molar (N) de plomo y la fracción molar de azufre para la Zona I y en la Figura 32 y Figura 33 se muestra la relación entre la fracción molar de plomo y la fracción molar de azufre para la Zona II. Se observa que el plomo tiene una fuerte afinidad por la fase rica en cobre, seguida por la fase de mata y finalmente una menor afinidad por la fase rica en hierro.

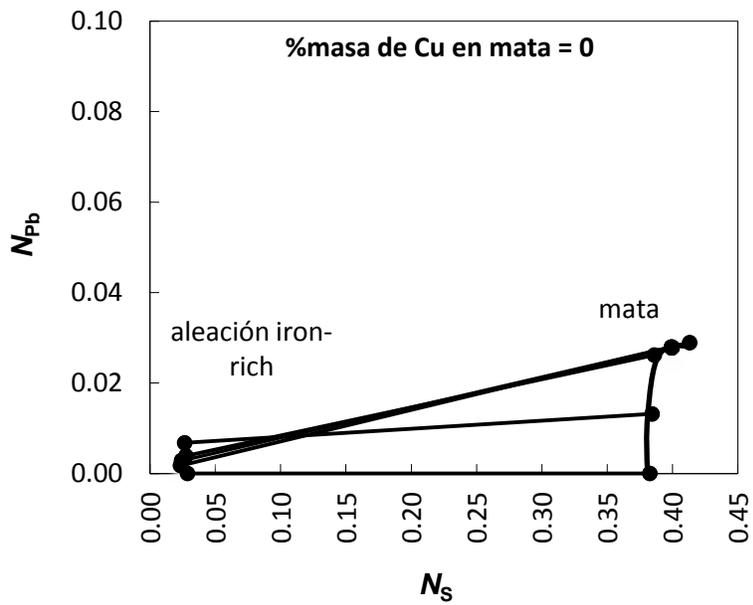


Figura 28: Relación entre N_{Pb} y N_S en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (0% de Cu en la mata).

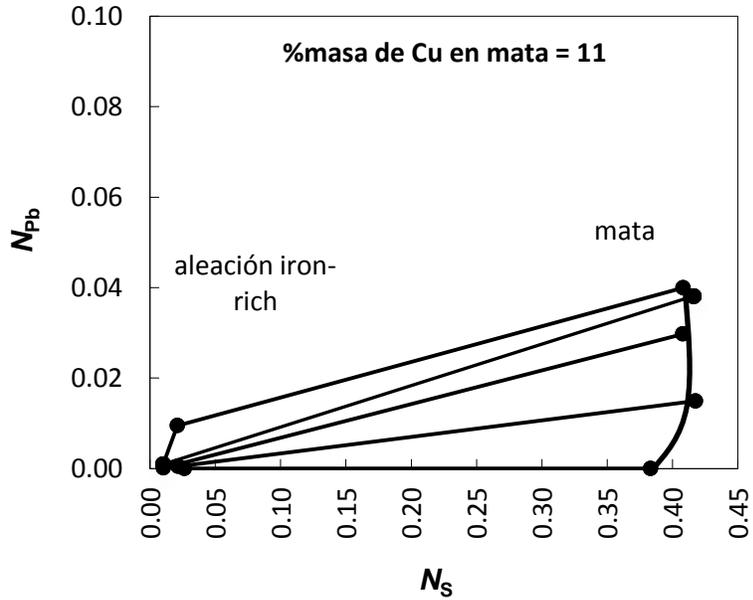


Figura 29: Relación entre N_{Pb} y N_S en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (11% de Cu en la mata).

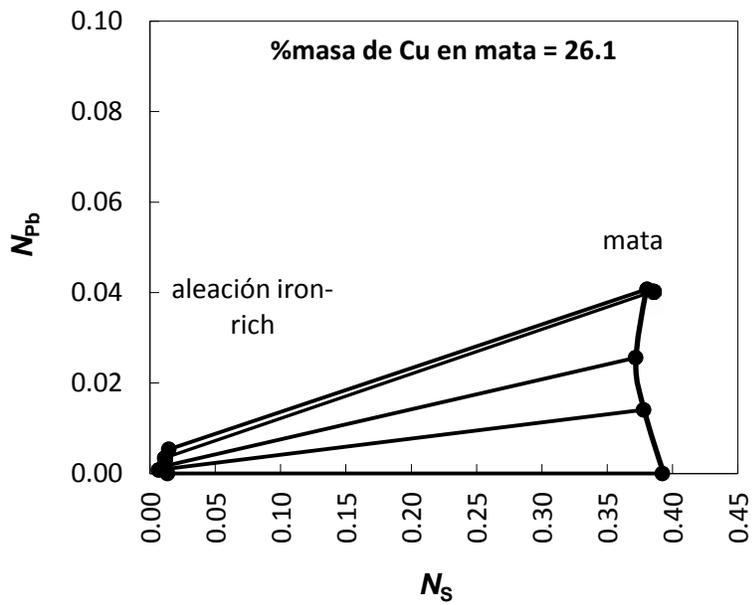


Figura 30: Relación entre N_{Pb} y N_S en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (26.1% de Cu en la mata).

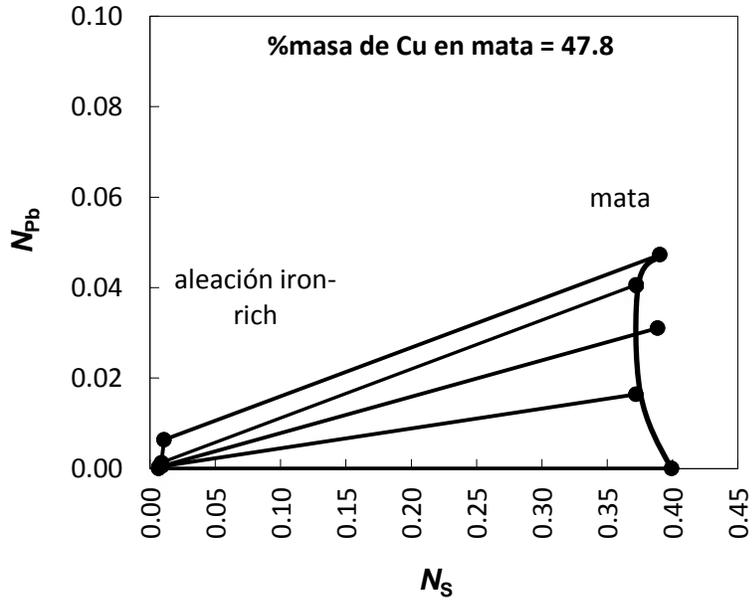


Figura 31: Relación entre N_{Pb} y N_S en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (47.8% de Cu en la mata).

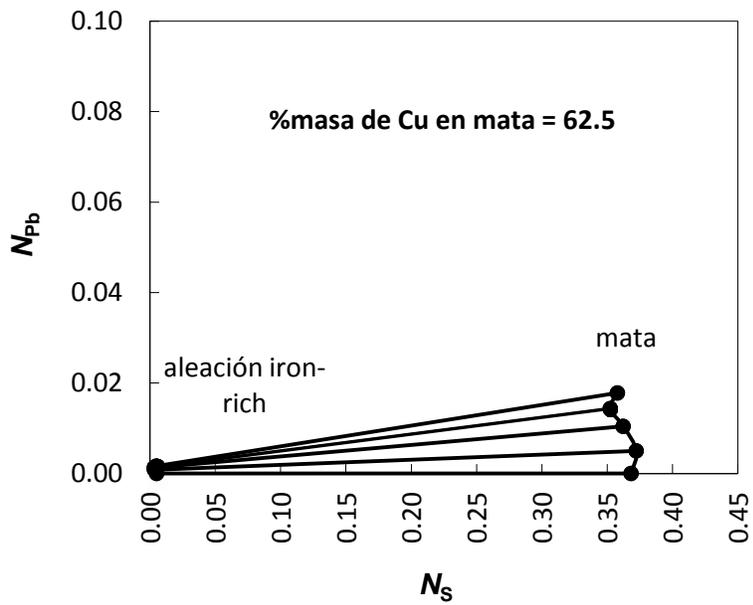


Figura 32: Relación entre N_{Pb} y N_S en la fase rica en hierro y mata en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (62.5% de Cu en la mata).

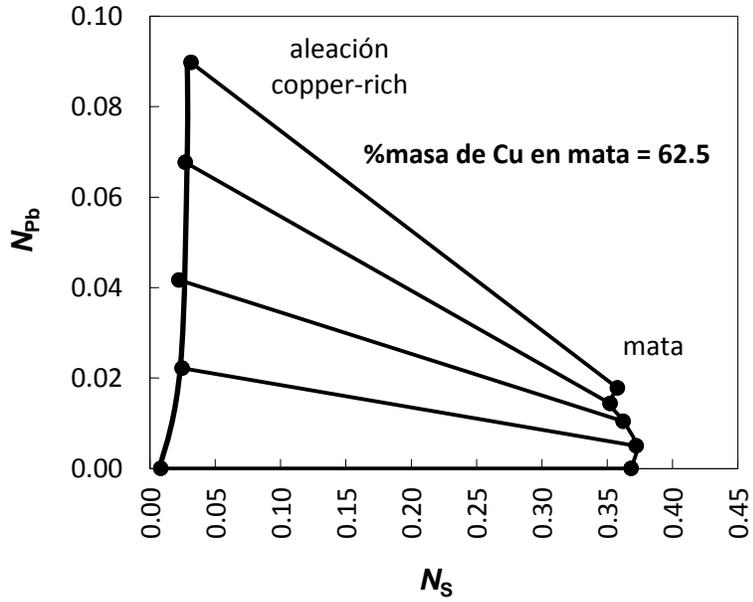


Figura 33: Relación entre N_{Pb} y N_S en la fase rica en hierro y fase rica en cobre en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (62.5% de Cu en la mata).

A medida que va aumentando el grado de la mata se observa como el plomo tiende a desplazarse hacia la fase de mata, hasta que se llega a la Zona II, donde se observa esta fuerte afinidad, ya que el plomo se distribuye mayoritariamente con la aleación Cu-rich.

En la Figura 34 se muestran las distribuciones de fases de los 5 experimentos realizados en la Zona II. Se observa la fuerte afinidad que presenta el plomo por la fase rica en cobre, seguida de la mata y finalmente una baja afinidad por la fase rica en hierro.

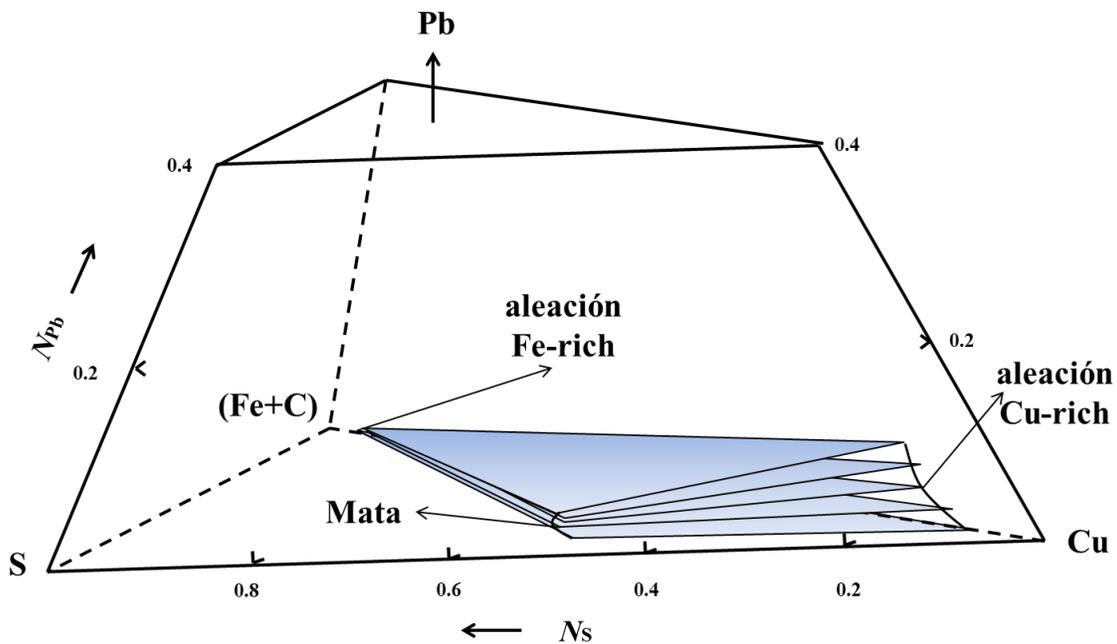


Figura 34: Distribuciones de fases Sistema Cu-Fe-S-C-Pb a 1473 K (Zona II).

5.1.2 Distribución de Carbón

En la Figura 35 y Figura 36 se muestra la distribución de carbón en función de la tie line (grado de cobre en la mata) para las fases de Fe-rich y mata, respectivamente. Desde la tie line 1 a la 4 corresponde a la Zona I, mientras que la tie line 5 corresponde a la Zona II. La tendencia es que al ir aumentando el grado de la mata, el porcentaje de carbón tiende a ir disminuyendo independiente del porcentaje de plomo en la carga.

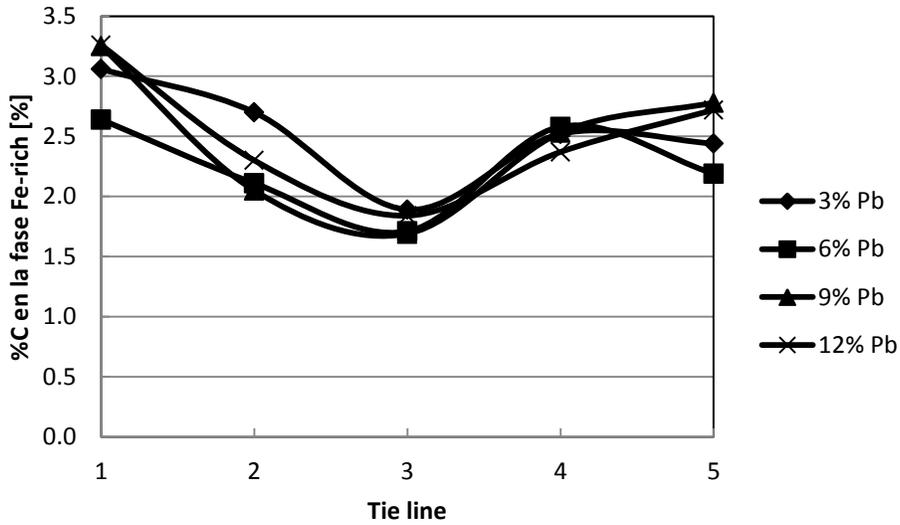


Figura 35: Porcentaje de C en la fase Fe-rich en función de la tie line.

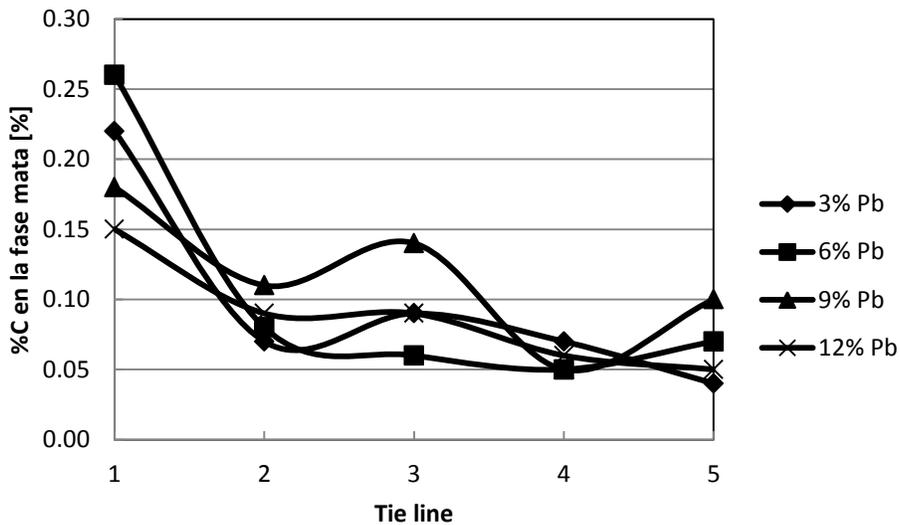


Figura 36: Porcentaje de C en la fase mata en función de la tie line.

5.1.3 Distribución de Azufre

En la Figura 37 y Figura 38 se muestra la distribución de azufre en función de la tie line (grado de cobre en la mata) para las fases de Fe-rich y mata, respectivamente. Desde la tie line 1 a la 4 corresponde a la Zona I, mientras que la tie line 5 corresponde a la Zona II. La tendencia es que al ir aumentando el grado de la mata, el porcentaje de azufre tiende a ir disminuyendo para la fase

Fe-rich. El azufre en la fase de mata se mantiene casi con un valor constante, cercano al 25% de azufre, lo que demuestra que el porcentaje de azufre es casi independiente del porcentaje de plomo en la carga.

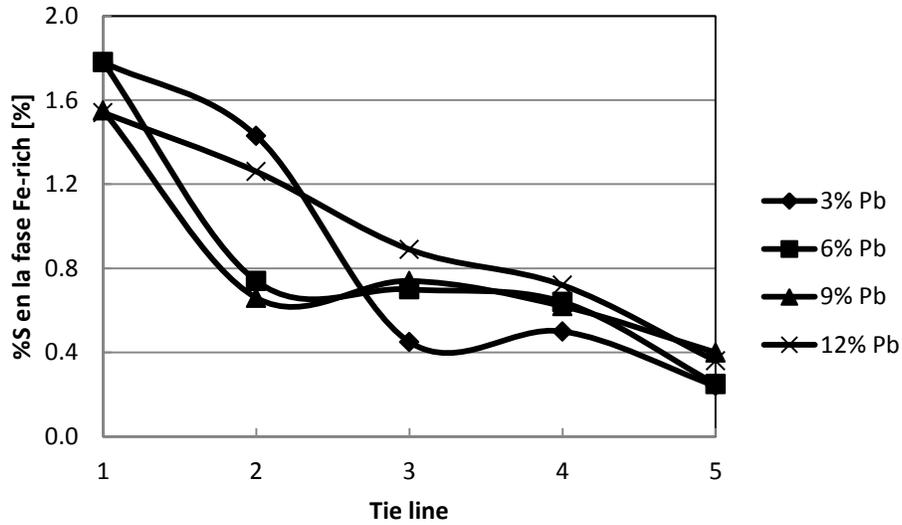


Figura 37: Porcentaje de S en la fase Fe-rich en función de la tie line.

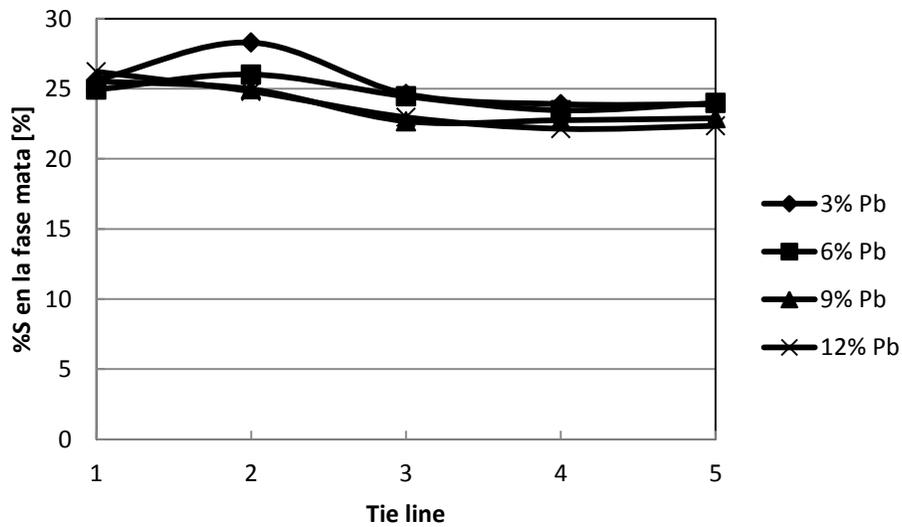


Figura 38: Porcentaje de S en la fase mata en función de la tie line.

5.2 Coeficientes de actividad del plomo en las fases del sistema Cu-Fe-S-Pb-C

Las propiedades termodinámicas del plomo en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón son las principales características de las relaciones de fases del sistema, como también para el tratamiento del plomo en la producción de una mata rica en plomo producida de un concentrado de cobre con un contenido significativo de este elemento.

5.2.1 Coeficientes de actividad en la Zona II

En base a los presentes datos y a la zona de miscibilidad fue posible determinar el coeficiente de actividad de Raoult en las tres fases en equilibrio (Zona II) para el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K. Asumiendo una condición de solución regular, debido a encontrarse en la zona donde se cumple la Ley de Raoult, se tiene:

$$T_1 \log \gamma_1 = T_2 \log \gamma_2 = \text{Constante} \quad (1)$$

La ecuación (2) Y (3) está establecida para la condición de equilibrio para las tres fases líquidas en estado estándar, donde $\langle \rangle$, $[]$ y $\{ \}$ corresponden a Copper-rich, Iron-rich y mata, respectivamente.

$$\langle a_{Pb} \rangle = \langle \gamma_{Pb} \rangle \langle N_{Pb} \rangle = [\gamma_{Pb}] [N_{Pb}] = [a_{Pb}] \quad (2)$$

$$[a_{Pb}] = [\gamma_{Pb}] [N_{Pb}] = \{ \gamma_{Pb} \} \{ N_{Pb} \} = \{ a_{Pb} \} \quad (3)$$

El coeficiente de actividad de plomo (para el estado estándar de actividad para plomo puro líquido en la fase de mata, $\{ \gamma_{sb} \}$, en la zona de miscibilidad, donde las tres fases coexisten en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K, se muestran en la Figura 39 en relación a la fracción molar de plomo en la fase de mata y la aleación Copper-rich.

En la Figura 39 se muestra el logaritmo del coeficiente de actividad en función de la fracción molar de plomo en la carga para las fases de mata y la aleación Copper-rich. A continuación se muestran las ecuaciones y su coeficiente de correlación, respectivamente.

$$\log \{ \gamma_{Pb} \} = 11804 * N_{Pb}^2 - 211.81 * N_{Pb} - 0.8566 \quad (4)$$

$$R^2 = 0.9955$$

$$\log \langle \gamma_{Pb} \rangle = -4.6596 * N_{Pb} - 1.3246 \quad (5)$$

$$R^2 = 0.9884$$

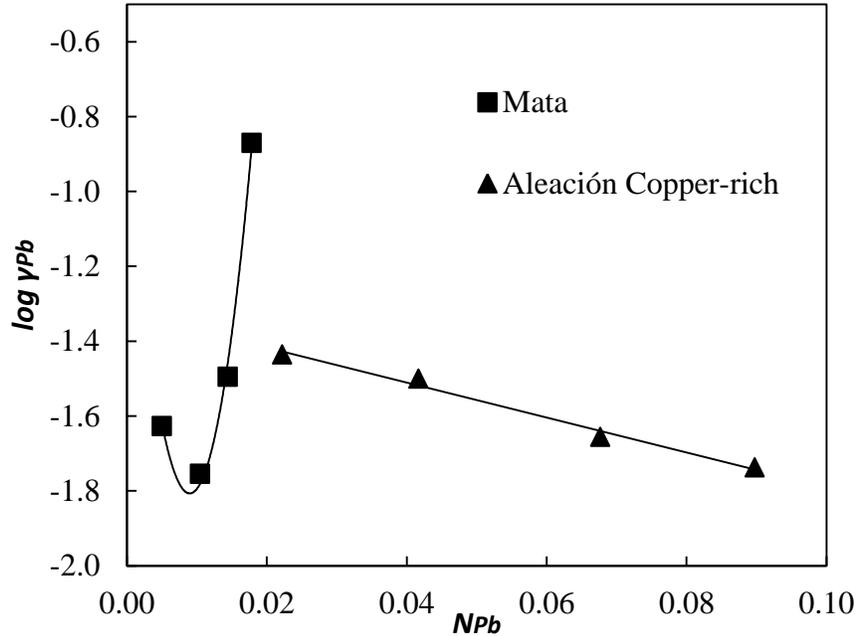


Figura 39: Coeficiente de actividad de plomo en la fase de mata en la región donde el Iron-rich, Copper-rich y mata coexisten en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (estado estándar: Pb puro líquido) (Zona II).

En base a los resultados anteriores es posible determinar $\langle \gamma_{Pb}^0 \rangle$ para la aleación Cu-rich en dilución infinita, obteniéndose un valor igual a 4.74×10^{-2} .

En la Figura 40 se muestra la actividad en función de la fracción molar de plomo en la carga para las fases de mata y Copper-rich. La línea segmentada corresponde a la Ley de Raoult. A continuación se muestran las ecuaciones y su coeficiente de correlación, respectivamente.

$$\{a_{Pb}\} = -3.323 * N_{Pb}^2 + 0.1393 * N_{Pb} + 0.0002 \quad (6)$$

$$R^2 = 0.9971$$

$$\langle a_{Pb} \rangle = 0.0115 * N_{Pb} + 0.0007 \quad (7)$$

$$R^2 = 0.8826$$

Se observa una fuerte desviación negativa con respecto a la Ley de Raoult, tanto para la fase de mata y Copper-rich, lo que demuestra la fuerte afinidad del plomo por ambas fases.

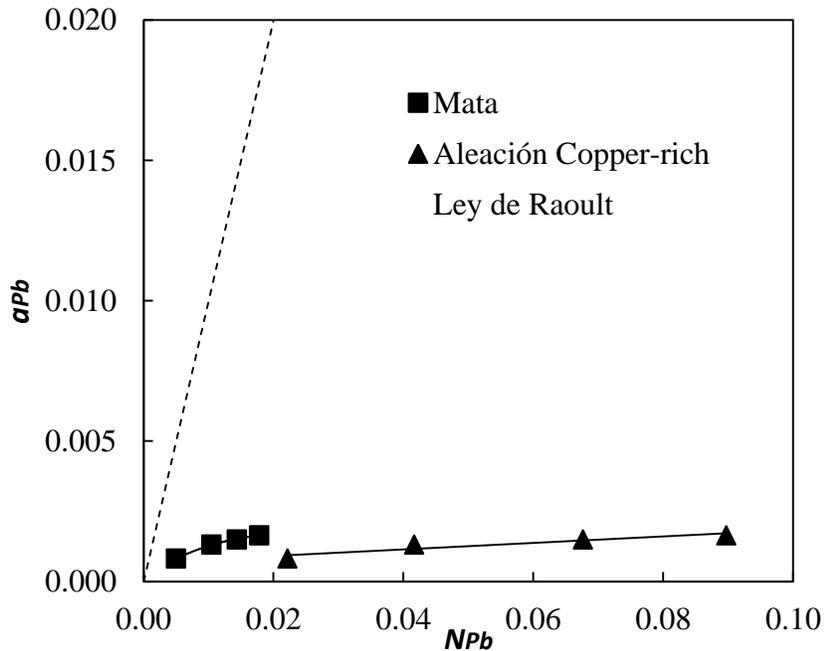


Figura 40: Actividad del Pb en las fases mata y Copper-rich (Zona II).

5.2.1 Coeficientes de actividad en la Zona I

Para la Zona I, donde coexisten dos fases en equilibrio, mata y Fe-rich, para diferentes niveles de cobre en la mata, fue posible determinar la actividad. En la Figura 41 y Figura 42, se muestran los coeficientes de actividad y la actividad, respectivamente para la fase de mata en la Zona I, donde coexisten en equilibrio las fases de mata y Fe-rich en el sistema Cu-Fe-S-Pb-C a 1473 K.

En la Figura 42 se observa la desviación negativa que tiene el plomo en la fase de mata, independiente del grado de cobre que presente. Lo que indica la afinidad que presenta el plomo con la fase de mata. Todas las matas que tienen cobre, presentan la misma tendencia, es decir, a medida que aumenta el la fracción molar de plomo, su actividad tiende a aumentar de manera exponencial.

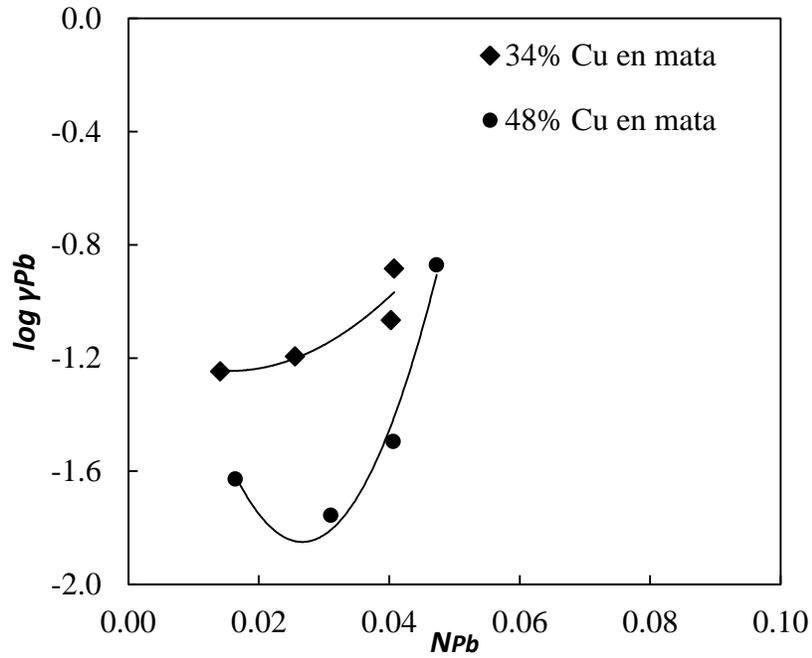


Figura 41: Coeficiente de actividad de plomo en la fase de mata en la región donde el Iron-rich y mata coexisten en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K (estado estándar: Pb puro líquido) (Zona I).

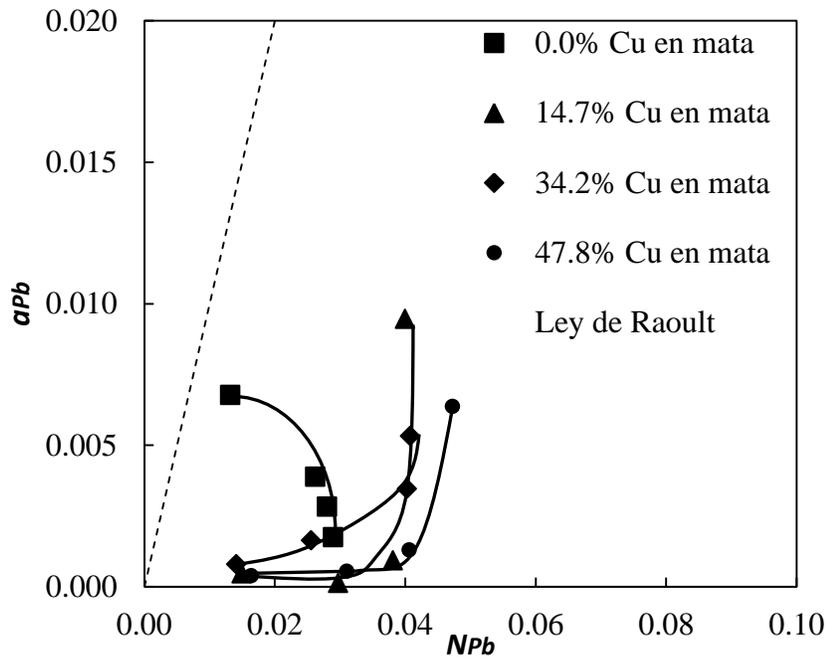


Figura 42: Actividad del Pb en las fase de mata (Zona I).

5.3 Parámetros de interacción en el sistema Cu-Fe-S-Pb-C

El coeficiente de actividad del plomo en el sistema Cu-Fe-S-Pb-C considerando a Cu-rich como solvente, y Fe, S, Pb y C como solutos, puede ser expresado como se muestra en la Ecuación 6. Esta expansión es válida cuando se desprecian los términos de segundo orden en la expansión de Taylor, la que es conocida como el formalismo de Wagner [23], el cual es aplicable cuando el contenido de soluto en un solvente es bajo.

$$\ln \langle \gamma_{Pb} \rangle = \ln \gamma_{Pb}^0 + \varepsilon_{Pb}^{Pb} N_{Pb} + \varepsilon_{Pb}^{Fe} N_{Fe} + \varepsilon_{Pb}^S N_S + \varepsilon_{Pb}^C N_C \quad (8)$$

Dónde:

$\langle \gamma_{Pb} \rangle$: Coeficiente de actividad de Raoult del plomo en la fase Cu-rich

γ_{Pb}^0 : Coeficiente de actividad límite del plomo

ε_{Pb}^X : Parámetro de interacción soluto-soluto entre el plomo y el elemento X = Pb, Fe, S y C

N_X : Fracción molar del soluto X = Pb, Fe, S y C

Debido a que no existe información de los parámetros de interacción de primer orden del plomo con el Fe, S y C, se reducirá el sistema a:

$$\ln \langle \gamma_{Pb} \rangle = \ln \gamma_{Pb}^0 + \varepsilon_{Pb}^{Pb} N_{Pb} \quad (9)$$

Se obtiene un valor -10.73 para el parámetro de interacción ε_{Pb}^{Pb} en la fase Cu-rich.

5.4 Balance de material

5.4.1 Metodología

Basado en los resultados experimentales, se realizó el balance de material evaluado para el nuevo proceso propuesto (ver Sección 2.2). En el proceso, se agrega carbón en exceso al sistema Cu-Fe-S-Pb para lograr la inmiscibilidad de Copper-rich, Iron-rich y Mata a una temperatura de 1473 K para recuperar cobre en la fase de mata y en la aleación Copper-rich, y lograr eliminar plomo en la fase de Iron-rich.

Se realizaron modelos para cada uno de los elementos presentes en las diferentes fases. Se escogió al modelo que tenía el mejor coeficiente R^2 , donde X representa al porcentaje en masa de plomo en la carga. Los modelos utilizados y las correlaciones se encuentran en el Anexo B.

Para determinar el elemento que tenía un menor coeficiente R^2 se consideró la siguiente expresión:

$$mass\% X = 100 - \sum_{i=1}^4 Masa Elemento i \quad (10)$$

Posterior a esto se consideró el uso de macros de Excel para ajustar los valores, considerando los siguientes criterios:

1. Se determina un porcentaje de impureza a tratar
2. Se calcula el porcentaje del elemento por fase de acuerdo a las fórmulas de Iron-rich, Copper-rich y Mata, respectivamente
3. Se normalizan los valores para que cierren en 100%
4. Solver estima los porcentajes considerando:

- a. $Error(\%) = \frac{Elemento_{calculado} - Elemento_{estimado}}{Elemento_{calculado}} * 100\%$

- b. Se define la función objetivo,

- i. $FO := \left[\sum_{i=1}^5 \frac{|Masa\ elemento\ i - Masa\ elemento\ i_{estimado}|}{Masa\ elemento\ i} \right] * 100\% = 0\%$

- c. Sujeto a,

- i. $\frac{|Masa\ elemento\ i - Masa\ elemento\ i_{estimado}|}{Masa\ elemento\ i} * 100\% \leq 0.05\%$, para cada elemento

- ii. $\frac{Elemento_{calculado} - Elemento_{estimado}}{Elemento_{calculado}} * 100\% \leq 3\%$, por elemento por fase

- iii. $99.9 \leq \sum_{i=1}^5 Elemento\ i \leq 100$, por fase

5.4.2 Balance de material para 1000 kg

Se supuso un cálculo de 1000 kg de material que contiene cobre, fierro, azufre, y plomo con 45, 38, 7 y 10 % en masa, respectivamente, el cual es tratado a 1473 K, adicionando 8.3 kg de carbón correspondiente a la mínima cantidad requerida para lograr la saturación. Los resultados se muestran en la Tabla 21, representando la masa en kg de cada elemento en cada fase, y su distribución fraccional en porcentaje entre las tres fases.

Tabla 21: Balance de masa para el tratamiento de 1000 kg de mata con plomo como impureza en el sistema Cu-Fe-S bajo saturación de carbón a 1473 K.

Elemento	En la carga		Cantidad en masa (kg)			Distribución fraccional (%)		
	%masa	masa (kg)	Cu-rich	Fe-rich	Mata	Cu-rich	Fe-rich	Mata
Cu	45	450	255.4	25.5	169.1	56.8	5.67	37.6
Fe	38	380	22.0	304.7	53.1	5.80	80.2	14.0
S	7	70	4.4	1.2	64.4	6.35	1.69	92.0
Pb	10	100	79.0	2.3	18.7	79.0	2.29	18.7
C	-	8.3	0.1	8.0	0.2	1.38	96.2	2.43
Total	100	1008.3	361	342	305	35.8	33.9	30.3

De acuerdo a la Tabla 21, se tenía una mata con 10% en masa de plomo, y aplicando el nuevo proceso de tratamiento es posible generar una mata más limpia con 6% en masa de plomo, y enriquecer el grado de mata de 45 a 55% de cobre. La fase de Copper-rich presenta un alto contenido de plomo, el cual debe ir a un proceso intermedio de limpieza para eliminar el plomo del cobre.

En la Figura 43 se muestra las relaciones de fases en el sistema pseudo cuaternario Cu-(Fe+C)-S-Pb para la Zona II. Las capas celestes representan los valores obtenidos en los experimentos en escala de laboratorio, y la zona verde indica el balance atómico para el proceso propuesto para la mata compleja de cobre con un 10% en masa de plomo.

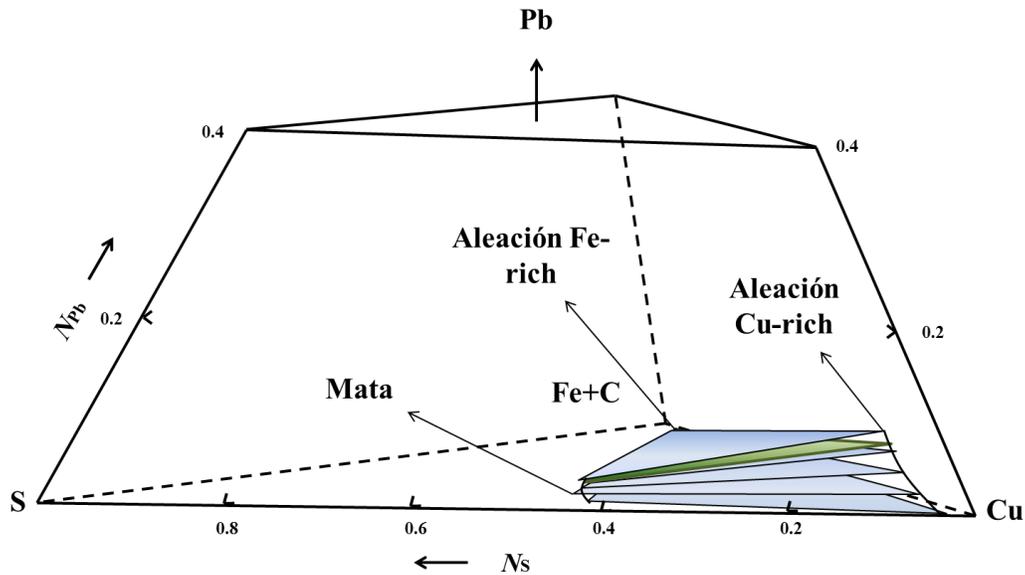


Figura 43: Relaciones de fases en el Sistema pseudo cuaternario Cu-(Fe+C)-S-Pb a 1473 K y el resultado del balance de materiales concerniente al tratamiento de mata compleja de cobre con plomo como impureza.

5.4.3 Distribución de elementos en función de la carga de arrabio

Para el balance de masa de distribución de elementos en función de la carga de arrabio se consideró una mata de cobre con una ley de 70% en base a una mata de fusión tipo Teniente/Noranda como se muestra en la Tabla 22, con un nivel de impureza de 5% de plomo. Se fue variando el nivel de arrabio que se agrega en función del parámetro α , el cual se define de la siguiente manera:

$$\alpha = \frac{\text{cantidad de arrabio añadido (kg)}}{\text{cantidad inicial de mata (kg)}} \quad (11)$$

Tabla 22: Análisis representativo de la alimentación a los convertidores de acuerdo a la tecnología de fusión [24].

Reactor de fusión	Cu [%másico]	Fe [%másico]	S [%másico]
Teniente/Noranda	71	4	21
Flash Outokumpu	63	12	21
Flash Inco	59	14	13

El nivel de α fue variando de 0.1 hasta 0.5, con un intervalo constante de 0.1. Se consideró una mata inicial de 1000 kg. El nivel mínimo de arrabio para que se produzca la separación en las tres fases es de α igual 0.045, ya que se debe ingresar a la laguna de miscibilidad (zona trifásica). La determinación del α mínimo se determinó en base a una mata sin impureza de plomo, sin

embargo se debe considerar que a medida que el nivel de impureza va aumentando la laguna de miscibilidad se puede ampliar o achicar, por lo tanto el valor mínimo de arrabio a añadir es función del grado de impureza en la mata.

En la Figura 44 se muestran los puntos de carga para los diferentes valores de α . Los valores se muestran en planta, considerando un nivel de impureza de plomo igual a 0. A medida que va aumentando el nivel de arrabio que se carga, la masa de Fe-rich va aumentando, mientras que la proporción de masa de mata y Cu-rich va disminuyendo.

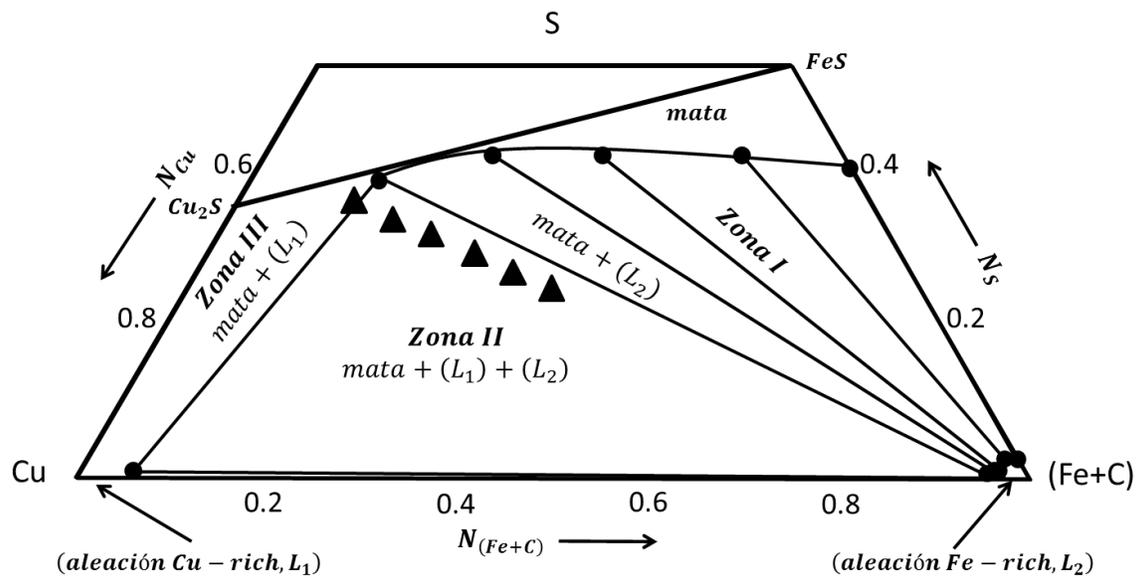


Figura 44: Puntos de carga distribución de elementos en función de la carga de arrabio.

Dentro de los cálculos no se consideró la volatilización de azufre debido a que la presión parcial de S_2 para las especies gaseosas de azufre para las correspondientes aleaciones de hierro y cobre, además de la mata a 1473 K son pequeñas y menores a 2 Pa [25].

De la Figura 45 a la Figura 47 se muestran la distribución de elementos en función de la carga de arrabio. En el eje horizontal va el contenido de carga α de arrabio. En el eje vertical izquierdo se encuentra la distribución fraccional del elemento en cada una de las fases (mata, aleación Fe-rich y aleación Cu-rich), mientras que en el eje vertical derecho se muestra el %máscico del elemento en la fase de mata, para (Fe+C), Cu y Pb, respectivamente.

En la Figura 45 se muestra la relación que tiene el (Fe+C) en las diferentes fases. Cuando α es menor 0.045, el porcentaje de arrabio en la mata se mantiene casi constante en un valor de 7.8%

en masa, mientras que cuando se supera éste umbral, el porcentaje de arrabio aumenta en la mata y se mantiene casi invariante y cercano al 16% en masa, esto se debe a que se ingresa en la zona trifásica, obteniéndose una mata más limpia en términos de impureza de plomo, pero con un menor grado de cobre. Además se observa que el arrabio tiene poca afinidad con la aleación Cu-rich.

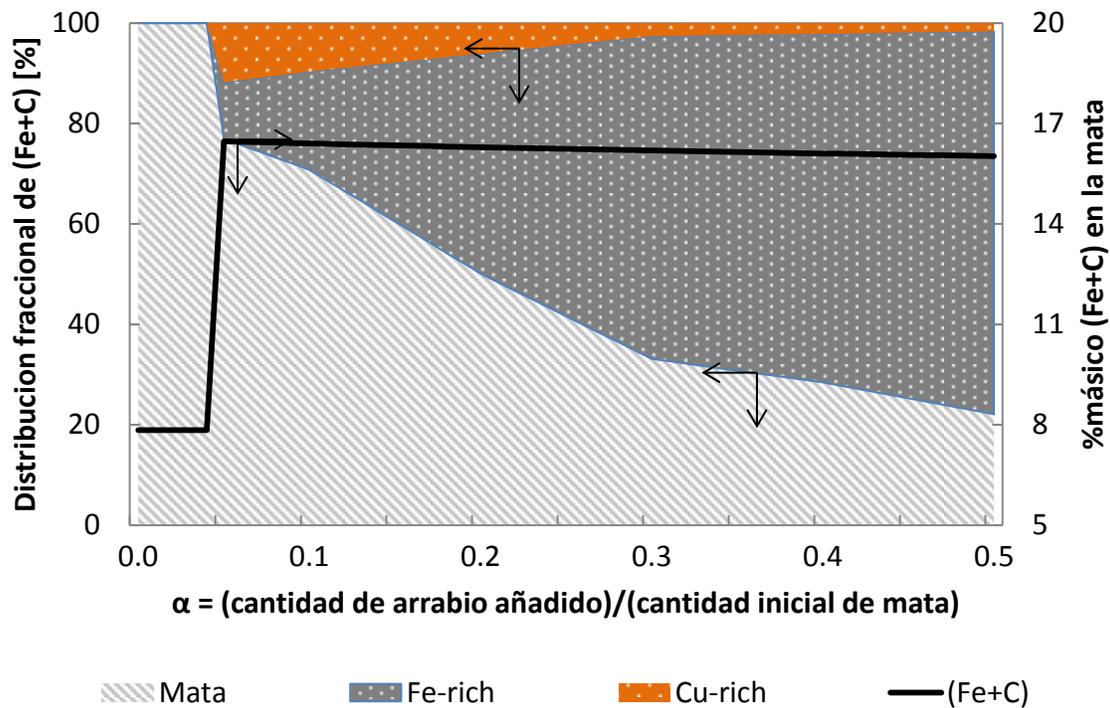


Figura 45: Distribución fraccional de (Fe+C) entre las tres fases generadas y su % másico en la fase de mata en función de α .

En la Figura 46 se observa de qué manera se distribuye el cobre en las diferentes fases en equilibrio, y cuáles son los diferentes grados de mata que se obtienen en base a la razón de arrabio que se carga. Al momento de pasar a la zona trifásica el grado de la mata disminuye de un 70% a un valor cercano al 58%, el cual empieza a aumentar gradualmente a medida que aumenta el nivel de arrabio que se carga, alcanzando un valor máximo de 59%, esto quiere decir que independiente del nivel de arrabio que se carga, el grado de la mata no tendrá variaciones importantes, por lo tanto no es un factor determinante para decidir qué valor de α es mejor manejar operacionalmente.

Para el caso de la distribución de Cu en las diferentes fases, tiende a distribuirse mayoritariamente en la aleación Cu-rich y en la fase de mata, mientras que tiene una baja afinidad por la fase Fe-rich.

A pesar de que porcentualmente hay una mayor distribución de cobre en la fase Cu-rich que de mata (grado de Cu en la fase), el cobre total se va mayoritariamente a la fase de mata debido a que porcentualmente se genera una mayor masa de mata que de aleación Cu-rich, debido al punto de carga en el cual se está trabajando, variando la razón de (masa Cu-rich)/(masa mata) desde 0.43 para un α de 0.045, hasta 0.21 para un α de 0.5.

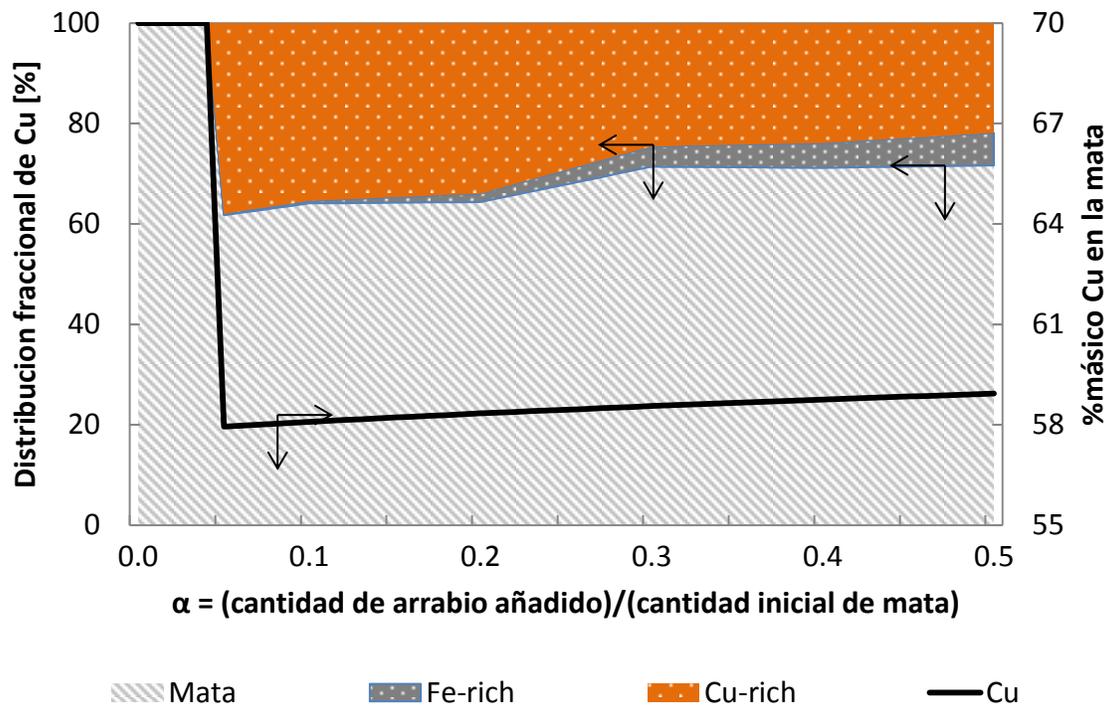


Figura 46: Distribución fraccional de Cu entre las tres fases generadas y su %máscico en la fase de mata en función de α .

Finalmente en la Figura 47 se muestra la distribución fraccional de plomo en las distintas fases, al igual que el porcentaje en la fase mata para las distintas razones de arrabio. El porcentaje de plomo inicial en la mata era de 5%, disminuyendo a un valor máximo de 3% cuando se entra a la zona trifásica y alcanzando un valor mínimo de 3% para un valor de α igual a 0.5.

El plomo se distribuye mayoritariamente en la fase de mata y Cu-rich debido a que tiene una fuerte afinidad por el cobre, mientras que se distribuye débilmente en la aleación de Fe-rich. Es debido a esto que se debe tratar de generar la mayor cantidad de de mata y Fe-rich posible para evitar tener altas tasas de Cu-rich, las cuales deben ir a un proceso de limpieza intermedio para recuperar el cobre y plomo de maneras separadas. Adicionalmente la fase rica en Fe-rich deberá ir

a un proceso de limpieza dependiendo de los niveles de cobre que tenga y de la factibilidad técnico-económica que tenga el proceso.

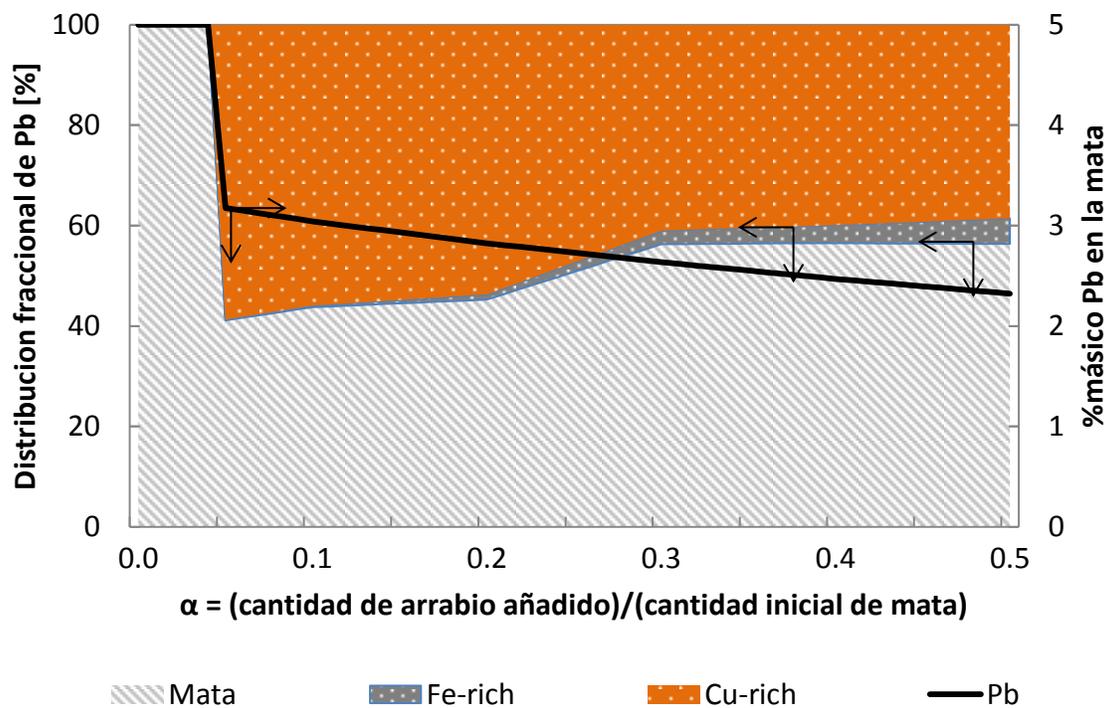


Figura 47: Distribución fraccional de Pb entre las tres fases generadas y su %másico en la fase de mata en función de α .

Capítulo VI: Estrategias operacionales de sangrado

En el presente capítulo se evaluarán las posibles estrategias operacionales de sangrado en un horno eléctrico en base a las propiedades fluido dinámicas de las fases generadas en el tratamiento de una mata de cobre compleja rica en impurezas mediante el uso de arrabio. Para esto es necesario determinar la densidad y viscosidad de las fases en el equilibrio termodinámico del sistema Cu-Fe-S-Pb-C a 1473 K.

El trabajo se realizará en base a un estudio analítico de diferentes autores para fases similares.

6.1 Determinación de densidades

Para los sistemas metálicos de orden superior se ha determinado que la densidad de mezcla se puede calcular mediante la siguiente ecuación [26; 27]:

$$\rho_{fase} = \sum \rho_i X_i \quad (12)$$

Dónde:

ρ_i : Densidad del elemento i en la fase

X_i : Fracción molar del elemento i en la fase

Para poder determinar la densidad de las dos o tres fases presentes, dependiendo de la zona de carga, es necesario saber cuáles son las densidades de los elementos puros a 1200 °C.

- Densidad del Cobre [28]

$$\rho_{Cu} \left[\frac{gr}{cm^3} \right] = 9,007 - 8,006 * 10^{-4} * T \quad (13)$$

Rango (K):]1356 ; 2500[

- Densidad del Plomo [29]

$$\rho_{Pb} \left[\frac{gr}{cm^3} \right] = 10,678 - 13,174 * 10^{-4} (T - 600,6) \quad (14)$$

Rango (K):]600.6 ; 2024[

- Densidad del Pig-iron [30]

$$\rho_{Fe+C} \left[\frac{gr}{cm^3} \right] = 7,1 - 0,0732 * \%_{wt}C - (8,28 - 0,874 * \%_{wt}C) * 10^{-4} * (T - 1823) \quad (15)$$

Rango (K): [1523 ; 1823]

Rango (%_{wt}C): [0 ; 4]

6.1.1 Densidad de Mata

Como la mata no corresponde a un compuesto metálico es necesario calcularla de otra manera, la cual ha sido estudiada por diferentes autores [31; 32; 33], los cuales relacionan la densidad de la mata, con el grado de la mata (porcentaje de cobre en peso presente en la mata). En la Tabla 23 se muestran los resultados obtenidos por *Elliott & Mounier* [31].

Tabla 23: Densidad de la mata en función del grado de cobre en la mata.

Cu ₂ S	FeS _{1,08}	Grade wt %Cu	Densidad [g/cm ³]
0	100	0	3,88
25	75	20	4,10
50	50	40	4,54
75	25	60	4,96
100	0	80	5,22

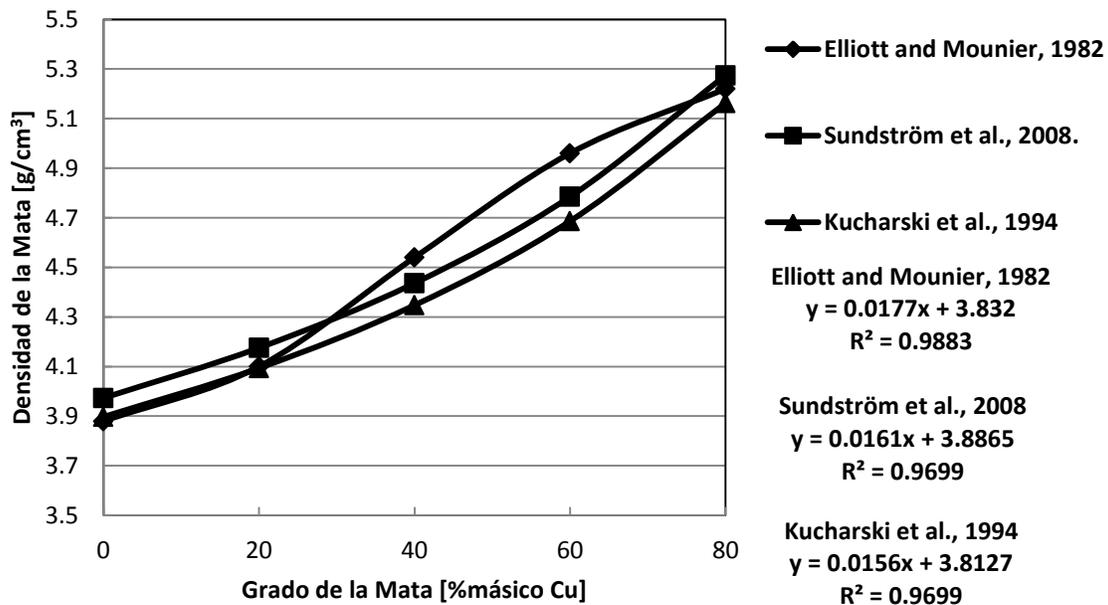


Figura 48: Densidad versus el grado de mata [31; 32; 33].

En la Figura 48 se muestran los resultados obtenidos para diferentes grados de mata. Los resultados obtenidos por *Elliott and Mounier, Sundström et al.* y *Kucharski et al.*, son similares, presentan buenos coeficientes de correlación, lo que comprueba la confiabilidad de los valores obtenidos por los diferentes estudios, y la corroboración de estos independientes del año en que se realizó cada estudio.

Dentro de los supuestos utilizados en este trabajo es que los compuestos presentes en las fases son: Cu₂S, FeS y Fe+C; mientras que los elementos presentes en las fases son: Cu y Pb.

6.2 Determinación de viscosidades

Para poder determinar el comportamiento fluido dinámico del sangrado de las distintas fases es fundamental poder determinar de manera analítica las viscosidades de las fases, y el equilibrio presente entre éstas.

En 2007 *Budai, Benkő, & Kaptay* [34] compararon seis modelos teóricos de viscosidad para aleaciones metálicas binarias en base a 28 ya estudiadas en la literatura. En base a este estudio se utilizó el modelo Seetharaman-Du Sichen [35], el cual está basado en la ecuación de Eyring, para el cual la viscosidad se calcula como:

$$\eta = hN_{Av} \frac{\rho}{M} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (16)$$

Donde h es la constante de Planck ($6.626 \cdot 10^{-34} \text{Js}$), N_{Av} es el número de Avogadro ($6.022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$), y ΔG^* es la energía de activación de Gibbs para flujos viscosos (J/mol), definida por:

$$\Delta G^* = \sum_{i=1}^n x_i \Delta G_i^* + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + 3RT \sum \sum x_i x_j + \Delta H - T\Delta S^E \quad (17)$$

Donde ΔG_i^* es la energía de activación de Gibbs para flujos viscosos puros del componente i, calculado de la viscosidad del componente puro a una temperatura dada, como:

$$\Delta G_i^* = RT \ln\left(\frac{\eta_i M_i}{h N_{Av} \rho_i}\right) \quad (18)$$

Para poder determinar la viscosidad del componente puro a una temperatura dada, se utilizó la ecuación de Arrhenius para fluidos [36].

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (19)$$

Donde E es la energía de activación para flujos viscosos, η_0 (mPa s) la viscosidad pre-exponencial y R la constante de los gases.

También se utilizó el modelo de Hirai, el cual es una extrapolación semi-empírica de la ecuación de Andrade, la cual se utilizaba originalmente para metales puros:

$$\eta = 1.7 \cdot 10^{-7} \frac{\rho^{\frac{2}{3}} T_m^{\frac{1}{2}}}{M^{1/6}} \exp\left[\frac{2.65 T_m^{1.27}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m}\right)\right] \quad (20)$$

Donde ρ es la densidad en $\left(\frac{kg}{m^3}\right)$, T_m es el punto de fusión, y M el peso atómico en $\left(\frac{kg}{mol}\right)$, R la constante de los gases.

Otro método para determinar la viscosidad de las fases es la descrita por Koslov [34; 37]:

$$\ln \eta = \sum x_i \ln \eta_i \quad (21)$$

6.3 Velocidad en la descarga

El modelo utilizado para la descarga del horno es un modelo de estanque cilíndrico para lograr tener una aproximación simple del problema.

La velocidad de descarga para un estanque está dada por la siguiente ecuación:

$$v_{descarga} \left(\frac{m}{s}\right) = \sqrt{2gh} \quad (22)$$

El flujo volumétrico de la descarga es:

$$Q \left(\frac{m^3}{s}\right) = \sqrt{2gh} \pi \left(\frac{D_t}{2}\right)^2 \quad (23)$$

El tiempo de descarga se calcula como:

$$t(s) = \sqrt{\frac{2}{g} \left(\frac{D_t}{D_i}\right)^2} \sqrt{h} \quad (24)$$

Dónde:

H : Altura de la columna de descarga

D_i : Diámetro interno del horno

D_e : Diámetro externo de la descarga

g : Aceleración de gravedad

6.4 Dimensiones horno eléctrico

Para poder llevar a cabo este estudio teórico son necesarias las dimensiones del horno eléctrico para determinar la altura y área de las columnas metalo-estáticas de las fases formadas, como también el tonelaje máximo que es posible tratar, y así determinar cuáles son las zonas donde se deben poner los puntos de descarga teóricos de las fases.

En la Tabla 24 se muestran las dimensiones que tendrá el horno eléctrico. En la Figura 49 se muestra de manera esquemática el horno eléctrico, con las 3 fases y las diferentes zonas de sangrado, además de la disposición que tendrán las fases al momento de llegar al tiempo de equilibrio.

Tabla 24: Dimensiones horno eléctrico.

Altura baño [m]	2
Diámetro interno [m]	10
Diámetro externo descarga [m]	0.1
Área baño [m ²]	79
Volumen baño [m ³]	157

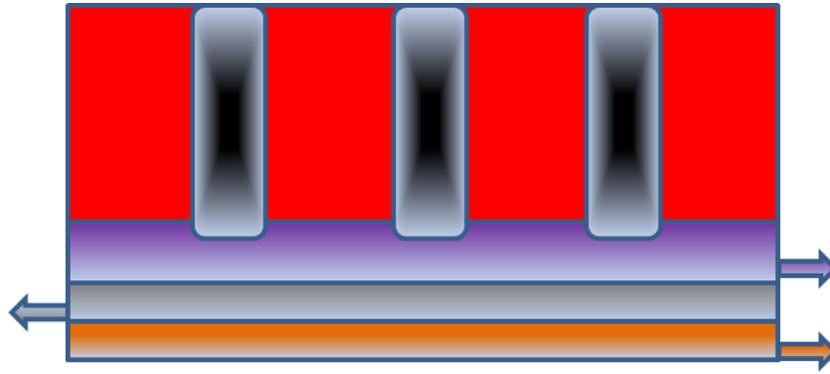


Figura 49: Horno eléctrico esquemático.

6.5 Resultados

6.5.1 Densidad

Zona I

En la Figura 50 y Figura 51 se muestran los resultados obtenidos para la Zona I de la fase de mata y Fe-rich, respectivamente. Los códigos TL1, TL2, TL3 y TL4 corresponden a las 4 tie lines obtenidas de las pruebas iniciales, donde se cargó con diferentes grados de cobre, obteniéndose respectivamente 0%, 11%, 26% y 48% de cobre en la Mata generada, y con su respectiva fase rica en hierro.

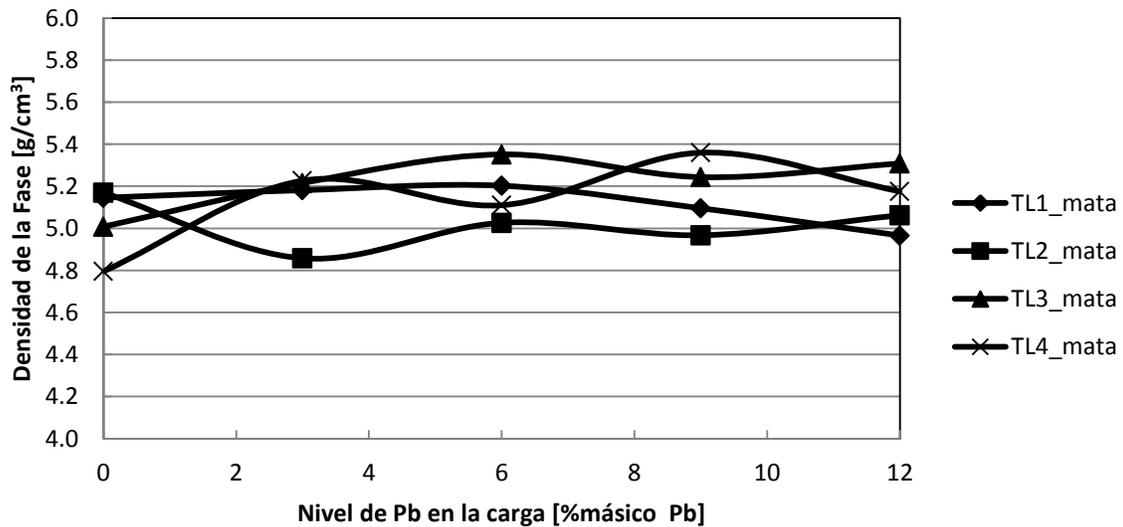


Figura 50: Densidad de la fase Mata en función del nivel de plomo en la carga (Zona I).

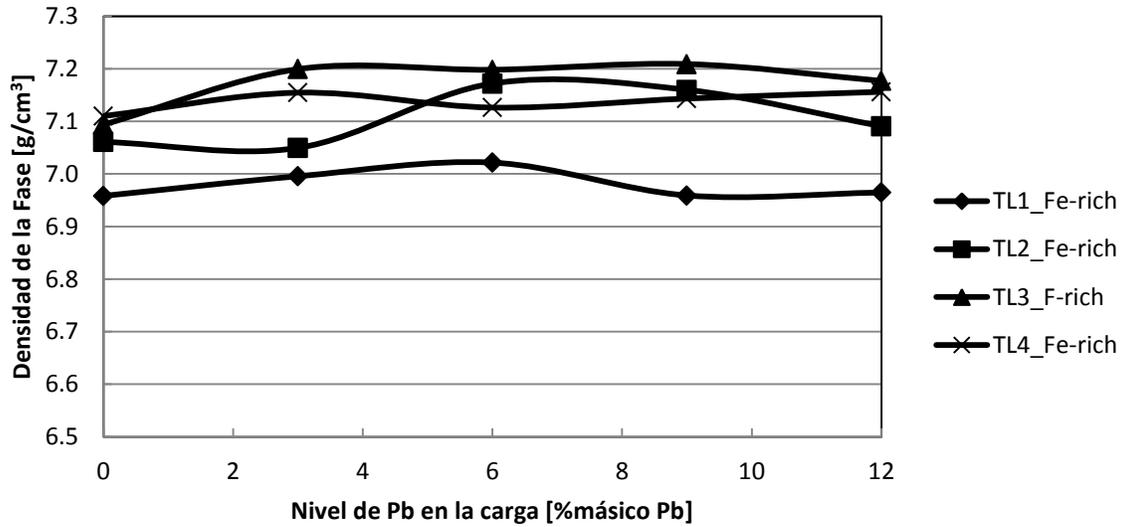


Figura 51: Densidad de la fase Fe-rich en función del nivel de plomo en la carga (Zona I).

Zona II

En la Figura 52 se muestran los resultados obtenidos para la Zona II de la fase de mata, Fe-rich, y Cu-rich.

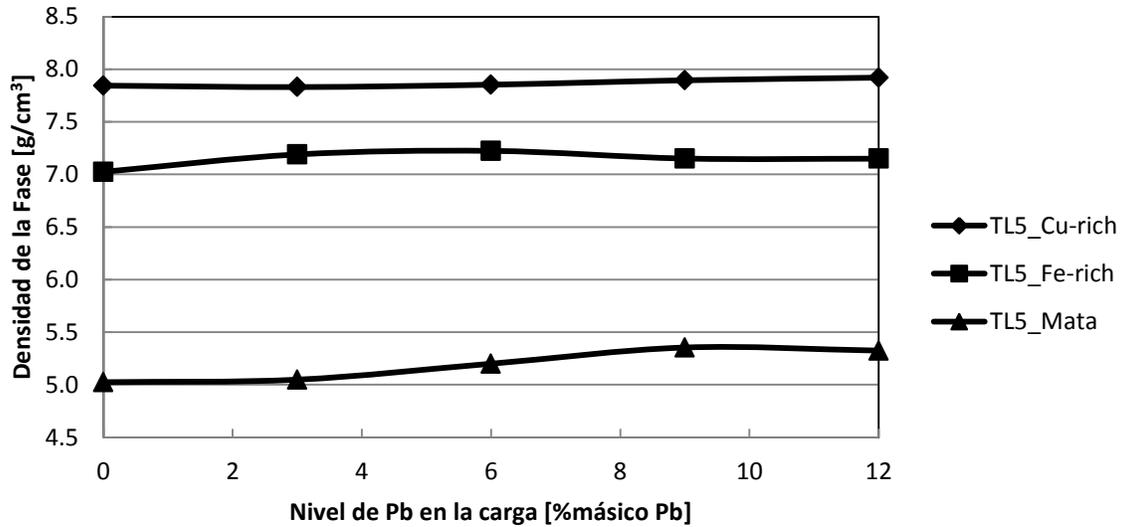


Figura 52: Densidad de las fases en función del nivel de plomo en la carga (Zona II).

6.5.2 Viscosidad

Para poder determinar si los valores obtenidos de manera analítica se encuentran dentro de los rangos típicos es importante verificar con valores experimentales de fases similares.

En la Figura 53 se muestra la viscosidad dinámica de la fase de mata ($\text{Cu}_2\text{S-FeS}$), de acuerdo al porcentaje en peso de FeS para diferentes temperaturas. La línea roja representa aproximadamente los 1200 °C. La viscosidad del sistema de FeS- Cu_2S disminuyó monótonamente con la temperatura. Cada una de las isoterma de viscosidad para el sistema de FeS- Cu_2S también tiene un amplio rango mínimo entre 54 y 73% en peso de FeS. El sistema de FeS- Cu_2S tiene un eutéctico, con una composición aproximadamente de 58% en peso de FeS_{18,14}, sin embargo es difícil concluir si los mínimos de viscosidad se deben al punto eutéctico o no [32].

En la Figura 54 se muestra la viscosidad dinámica del Cu_2S y FeS como compuestos puros, los que tienen una viscosidad de 3.1 y 3.6 mPa s, respectivamente.

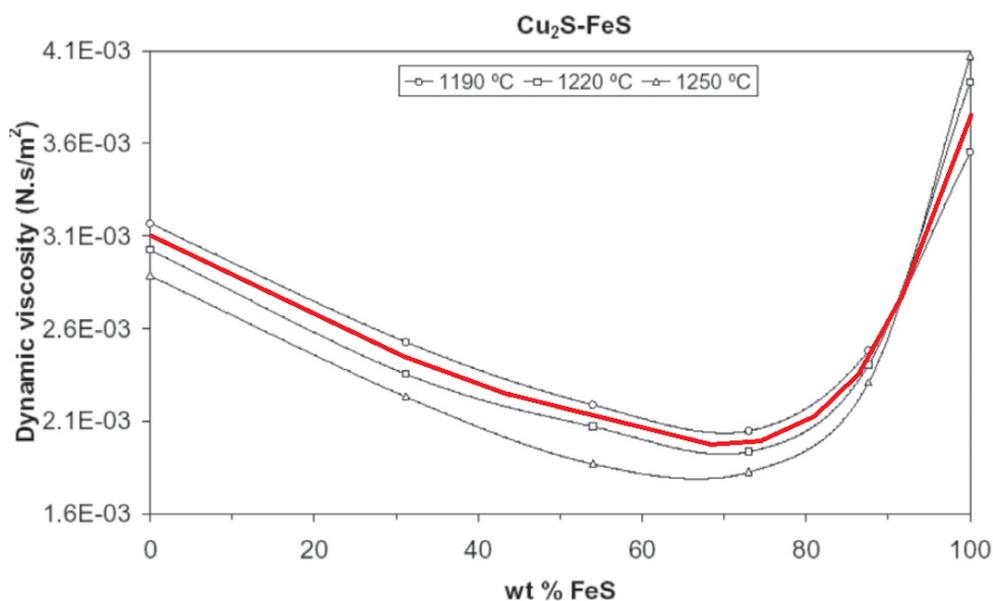


Figura 53: Viscosidad cinemática de la mata de cobre en función del wt %FeS.

En la Tabla 25 se muestran los valores de densidad y viscosidad para el hierro fundido, y para dos tipos de escorias de fierro. La viscosidad de las escorias de fierro son dos órdenes de magnitud mayor que la viscosidad del hierro fundido, la que varía entre 5.3 y 6.7 mPa s para temperaturas 1550 y 1800 K, respectivamente, estos valores son concuerdan con los mostrados en la Figura 54, donde la viscosidad varía entre 7.3 y 5.4 mPa s para temperaturas entre 1670 y 1880 K, respectivamente [32]. Las desviaciones presentes se pueden deber principalmente a que los

primeros valores corresponden a hierro fundido, mientras que los mostrados en la Tabla corresponden a Fe+C con un 3.4% de carbón en peso.

Tabla 25: Densidad y viscosidad para diferentes temperaturas y compuestos de fierro.

Fluido	Temperatura [°C]	Densidad [kg/m ³]	Viscosidad [mPa s]
Molten Iron	1550	7210	6.7
	1600	7160	6.1
	1700	7060	5.6
	1800	6960	5.3
High-iron slag	1200	4500	350
Low-iron slag	1500	3500	500

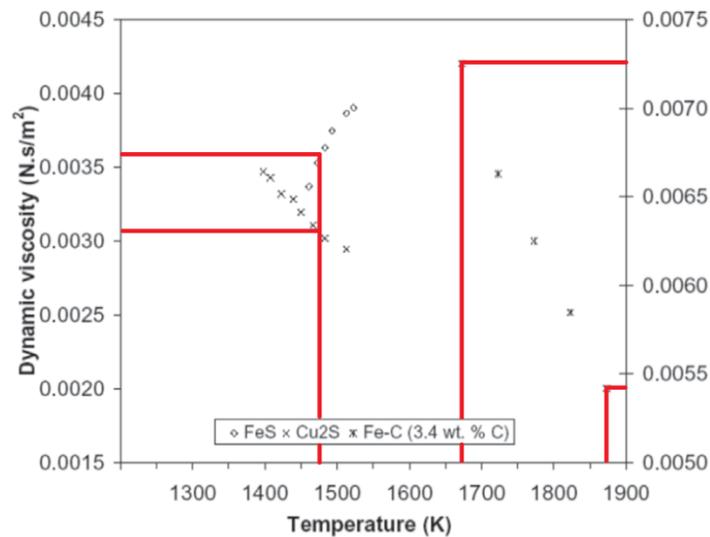


Figura 54: Viscosidad dinámica en función de la temperatura. FeS, Cu₂S y Fe-C.

En la Figura 55 se muestran los valores de viscosidad para White y Grey Iron en función de la temperatura. En la Tabla 26 se muestran los porcentajes en peso de carbono y aluminio de la aleación de hierro. El Al* corresponde al valor medido después de la medición de viscosidad. Las mediciones se realizaron entre los 1255 y los 1388 °C [38]. De acuerdo a las características de la fase Fe-rich, por ser muy dura, resistente al desgaste y frágil, correspondería a White Iron. Para una temperatura de 1250 °C y con un 3.54 %C la viscosidad se mueve entre 5.0 y 5.4 mPa s, sin embargo se debe considerar que se estará trabajando a 1200 °C y con un porcentaje de carbón suficiente para poder llegar al nivel de saturación y obtener pig-iron fundido.

Tabla 26: Porcentajes de C y Al en la aleación de hierro.

Fe-C	% en peso C	% en peso Al*
V-31 White iron	3.54	0.219
V-41 Gray iron	3.52	0.130

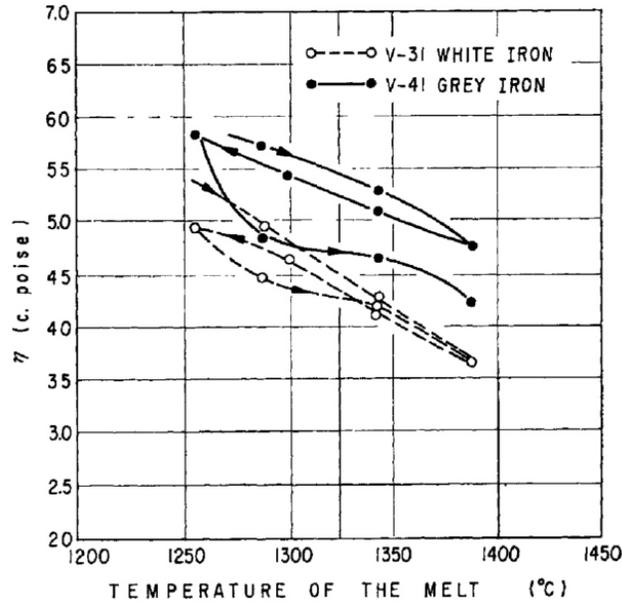


Figura 55: Curvas de viscosidad para la aleación de Fe-C.

La Figura 56 muestra como varia la viscosidad del cobre en función de la raíz del gradiente de velocidad. Como se puede observar la viscosidad a 1500 K varía desde los 2.1 mPa s, hasta los 3.7 mPa s [39].

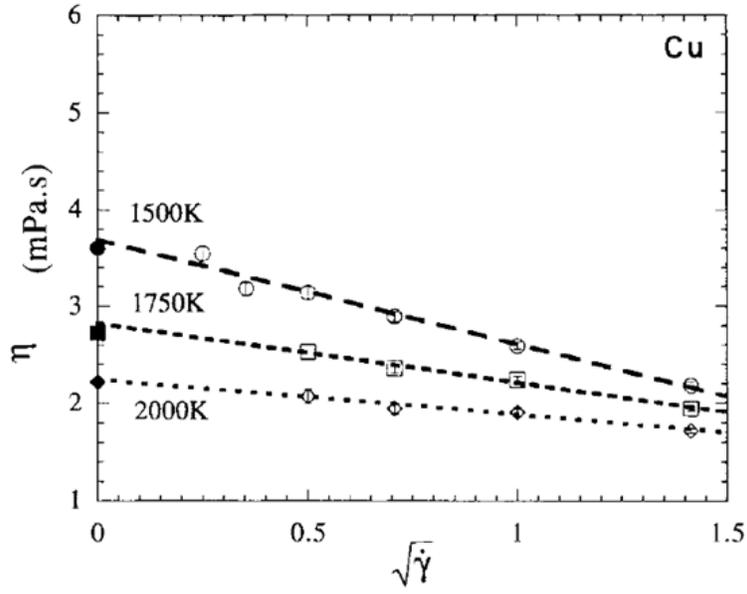


Figura 56: Viscosities of liquid metal alloys from nonequilibrium molecular dynamics.

El cobre blíster a 1200 °C tiene una viscosidad de 3.3 mPa s, el cual tiene aproximadamente entre 98.5-99.5% de Cu en peso [40].

Zona I

En las Figura 57 y Figura 58 se muestran los resultados obtenidos para la Zona I de la fase de mata y Fe-rich, respectivamente. Los códigos TL1, TL2, TL3 y TL4 corresponden a las 4 tie lines obtenidas de las pruebas iniciales, donde se cargó con diferentes grados de cobre, obteniéndose respectivamente 0%, 11%, 26% y 48% de cobre en la Mata generada, y con su respectiva fase rica en fierro. El modelo utilizado para calcular es el determinado por Seetharaman-Du Sichen.

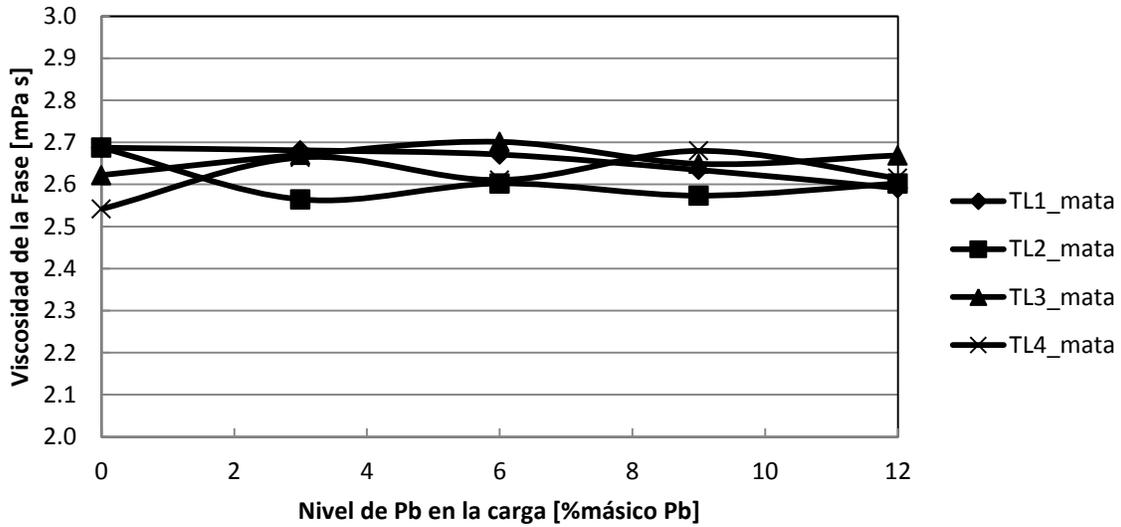


Figura 57: Viscosidad de la fase Mata en función del nivel de plomo en la carga (Zona I).

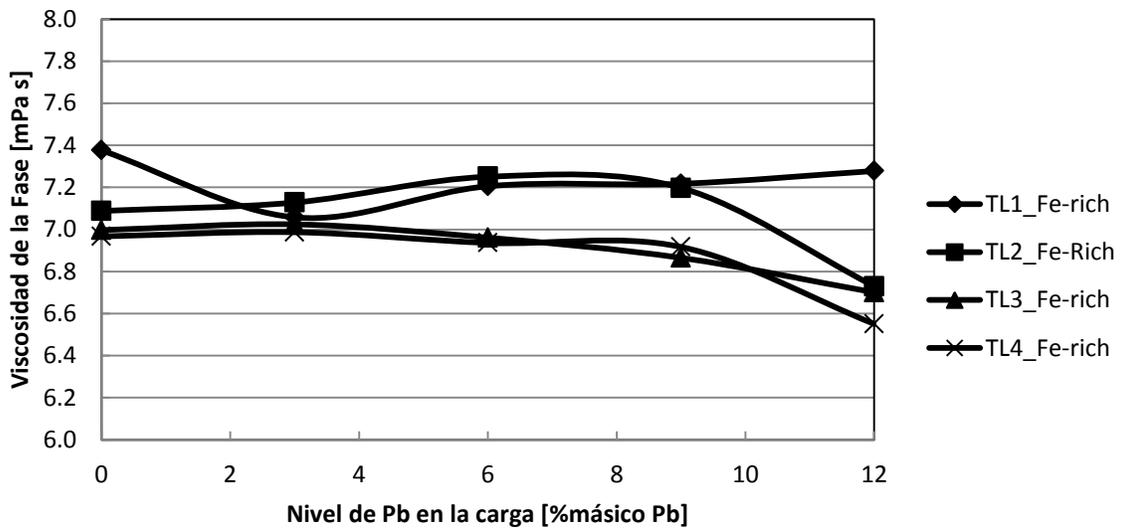


Figura 58: Viscosidad de la fase Fe-rich en función del nivel de plomo en la carga (Zona I).

En la Tabla 27 se muestran los valores obtenidos analíticamente para la fase de Mata y Fe-rich. La viscosidad de la Mata se calculó en base a los modelos de Hirai y Sundström et al., mientras que para la fase de Fe-rich se utilizaron los modelos de Seetharaman-Du Sichen y Kozlov. Es importante mencionar que tanto para la mata como para el Fe-rich los valores calculados analíticamente son similares y se encuentran dentro del rango de los valores obtenidos de manera experimental para fases similares.

Tabla 27: Viscosidad de la fase mata y Fe-rich para distintos modelos.

	% Pb	Viscosidad Mata [mPa s]		Viscosidad Fe-rich [mPa s]	
		Hirai	Sundström et all.	Seetharaman-Du Sichen	Kozlov
Tie line 1	0	2.69	3.77	7.49	7.61
	3	2.68	3.77	7.16	7.50
	6	2.67	3.77	7.30	7.56
	9	2.63	3.77	7.34	7.55
	12	2.59	3.77	7.40	7.57
Tie line 2	0	2.69	2.04	7.17	7.53
	3	2.56	2.04	7.22	7.54
	6	2.60	2.04	7.31	7.58
	9	2.57	2.06	7.26	7.56
	12	2.60	2.07	6.81	7.40
Tie line 3	0	2.62	2.13	7.08	7.47
	3	2.67	2.21	7.08	7.48
	6	2.70	2.15	7.01	7.46
	9	2.65	2.18	6.91	7.43
	12	2.67	2.16	6.76	7.35
Tie line 4	0	2.54	2.32	7.06	7.44
	3	2.66	2.26	7.06	7.46
	6	2.61	2.33	7.02	7.44
	9	2.68	2.30	6.99	7.43
	12	2.61	2.37	6.62	7.26

Zona II

En la Figura 59 se muestran los resultados obtenidos para la Zona II de la fase de mata, Fe-rich, y Cu-rich. El modelo utilizado para calcular es el determinado por Seetharaman-Du Sichen.

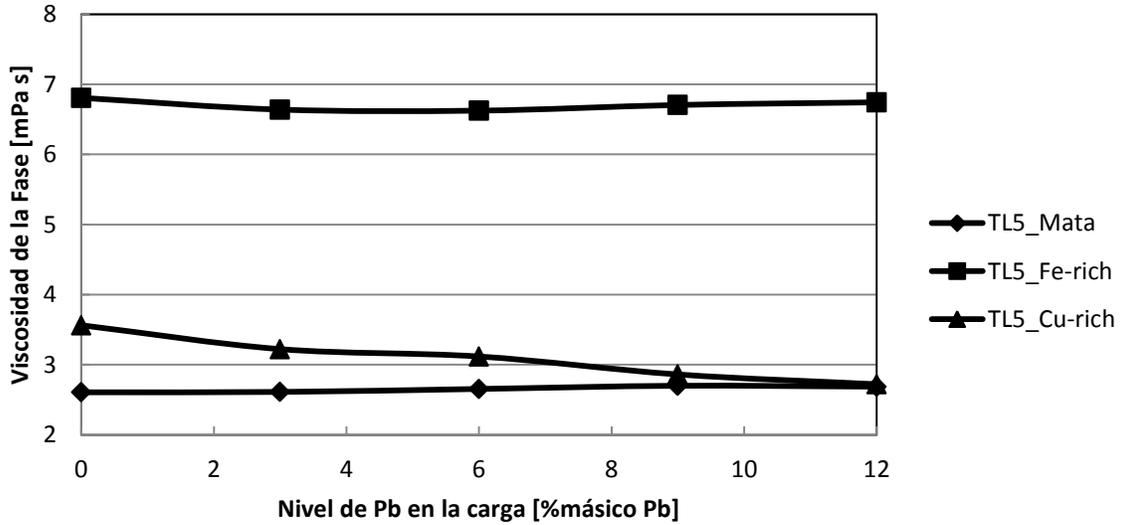


Figura 59: Viscosidad de las fases en función del nivel de plomo en la carga (Zona II).

En la Tabla 28 se muestran los valores obtenidos analíticamente para la fase de mata, Fe-rich y Cu-rich. La viscosidad de la Mata se calculó en base a los modelos de Hirai y Sundström et all., para la fase de Fe-rich se utilizaron los modelos de Seetharaman-Du Sichen y Kozlov, y para la fase Cu-rich se utilizaron los modelos de Hirai, Seetharaman et all. Y Kozlov. Es importante mencionar que los valores calculados analíticamente son similares y se encuentran dentro del rango de los valores obtenidos de manera experimental para fases similares.

Tabla 28: Viscosidad de la fase Mata, Fe-rich y Cu-rich para distintos modelos.

	% Pb	Viscosidad Mata [mPa s]		Viscosidad Fe-rich [mPa s]		Viscosidad Cu-rich [mPa s]		
		Hirai	Sundström et all.	Seetharaman-Du Sichen	Kozlov	Hirai	Seetharaman-Du Sichen	Kozlov
Tie line 5	0	2.61	2.65	6.93	7.34	3.39	3.56	3.78
	3	2.61	2.54	6.71	7.17	3.35	3.22	3.69
	6	2.65	2.60	6.68	7.16	3.34	3.12	3.69
	9	2.70	2.58	6.78	7.28	3.32	2.86	3.50
	12	2.69	2.63	6.82	7.31	3.30	2.72	3.39

6.6 Capacidad de Tratamiento

La capacidad de tratamiento está directamente ligada con las dimensiones del horno eléctrico. Se pueden tratar aproximadamente 1000 toneladas de material, las cuales están distribuidas en 700 toneladas de mata de cobre, y la adición de 300 toneladas de pig-iron para lograr estar en la Zona II (zona trifásica).

Para realizar el tratamiento propuesto al momento de sangrar se consideró que se sangra primero la mata de cobre, luego la fase rica en hierro y finalmente la fase rica en cobre. Para cada fase se dejarán 5 centímetros para evitar mezclamiento entre las diferentes fases.

Se considerarán dos niveles distintos de impureza en la mata de cobre: 5.2% y 7.7% de Pb.

6.6.1 Nivel de impureza 5.2%

En la Figura 60 se muestra el punto de carga para el tratamiento propuesto (no se considera la impureza en la tabla). En la Tabla 29 se muestran la fracción molar por elemento de la mata tratada y del material cargado al horno, sin considerar la impureza.

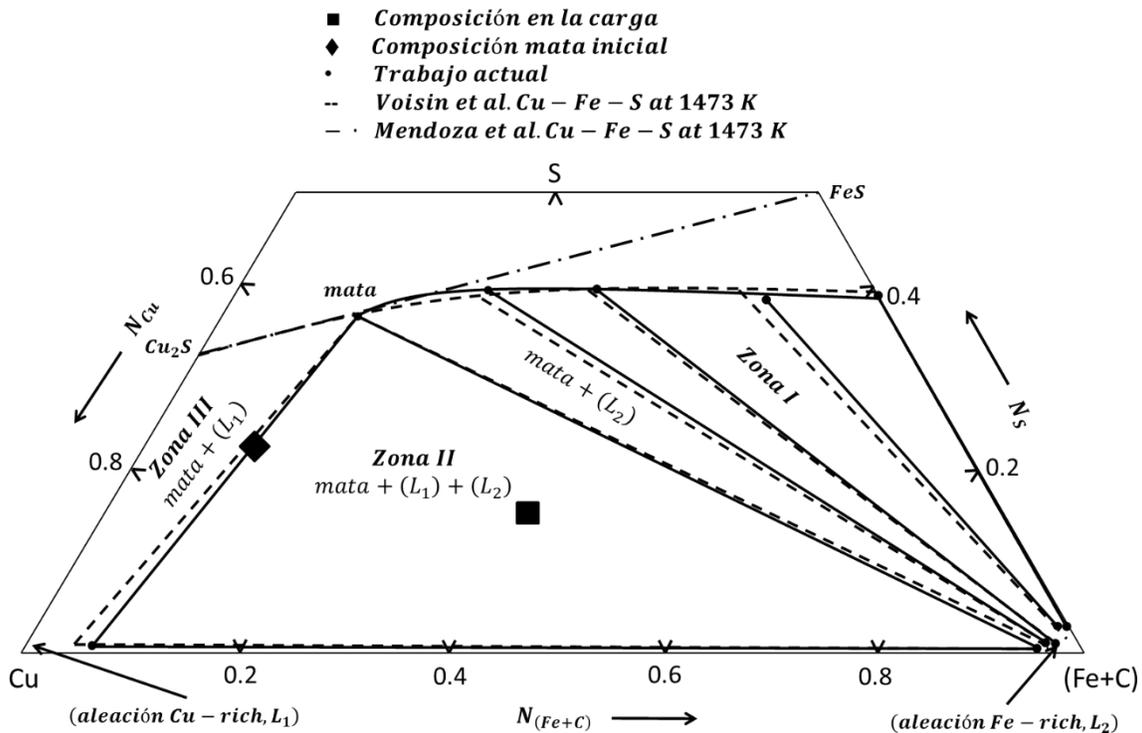


Figura 60: Punto de carga tratamiento propuesto 5.2% Pb en la mata.

Tabla 29: Porcentaje atómico por elemento en la mata y en la carga inicial del horno eléctrico sin considerar la impureza.

Elemento	Porcentaje atómico inicial en la mata [N]	Porcentaje atómico en la carga [N]
Cu	0.673	0.448
Fe	0.104	0.371
S	0.223	0.149
C	0.000	0.033
Fe+C	0.104	0.403

En la Tabla 30 se muestran los flujos, tanto en toneladas, volúmenes, altura de columnas y tiempo de sangrado para el promedio de cuatro ciclos completos de tratamiento (el detalle por ciclo se muestra en el Anexo B, Capacidad de Tratamiento). La altura de columna que aparece por fase no es la que se sangró, sino que se sangraron 5 centímetros menos por fase para evitar mezclamiento como se mencionó anteriormente.

Tabla 30: Distribución de fases promedio.

	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	357	5.20	69	0.88	54
Fe-Rich	335	7.21	47	0.59	37
Cu-Rich	314	7.83	40	0.51	30
Total	1007		155	1.98	120

En la Tabla 31 se muestra la distribución másica por elementos de cada fase. En la Tabla 32 se muestran los tonelajes residuales por fase y elemento después del sangrado. Para el primer tratamiento de mata rica en impurezas se trataron 1007 toneladas, luego se rellena con 926 toneladas tanto para la iteración 1 y 2.

Tabla 31: Porcentaje másico por elemento y por fase (promedio).

Cu-rich [%]					Fe-rich [%]					Mata [%]				
Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C
5.56	1.18	7.94	85.30	0.03	88.24	0.20	0.35	9.19	2.02	16.21	22.31	2.45	58.98	0.06

Tabla 32: Tonelaje por elemento y por fase que queda en el horno eléctrico (promedio).

Cu-rich [ton]					Fe-rich [ton]					Mata [ton]				
Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C
1.71	0.36	2.44	26.24	0.01	24.97	0.06	0.10	2.60	0.57	3.31	4.55	0.50	12.04	0.01

Para poder sangrar el horno es necesario un tiempo aproximado de 2 horas, en llegar al equilibrio se necesitan 6 horas, por lo tanto el tiempo de ciclo es cercano a las 9-10 horas, considerando la carga, el tiempo de equilibrio y finalmente el sangrado de las tres fases.

En la Tabla 33 se muestran los resultados tanto de viscosidad de las fases, de la velocidad mínima y máxima al momento de realizar el sangrado por cada fase, y además el número de Reynolds asociado a estas velocidades. Para todas las fases se observa que el flujo es turbulento.

Tabla 33: Valores de parámetros fluido dinámicos (promedio).

	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.2	0.9	2.7	1.0	4.1	193,555	809,880
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.5	149,812	379,732
Cu-Rich	7.8	0.5	3.2	1.7	3.5	419,215	845,749
Total		2.0					

6.6.2 Nivel de impureza 7.7%

En la Figura 61 se muestra el punto de carga para el tratamiento propuesto (no se considera la impureza en la figura). En la Tabla 34 se muestran la fracción molar por elemento de la mata tratada y del material cargado al horno, sin considerar la impureza.

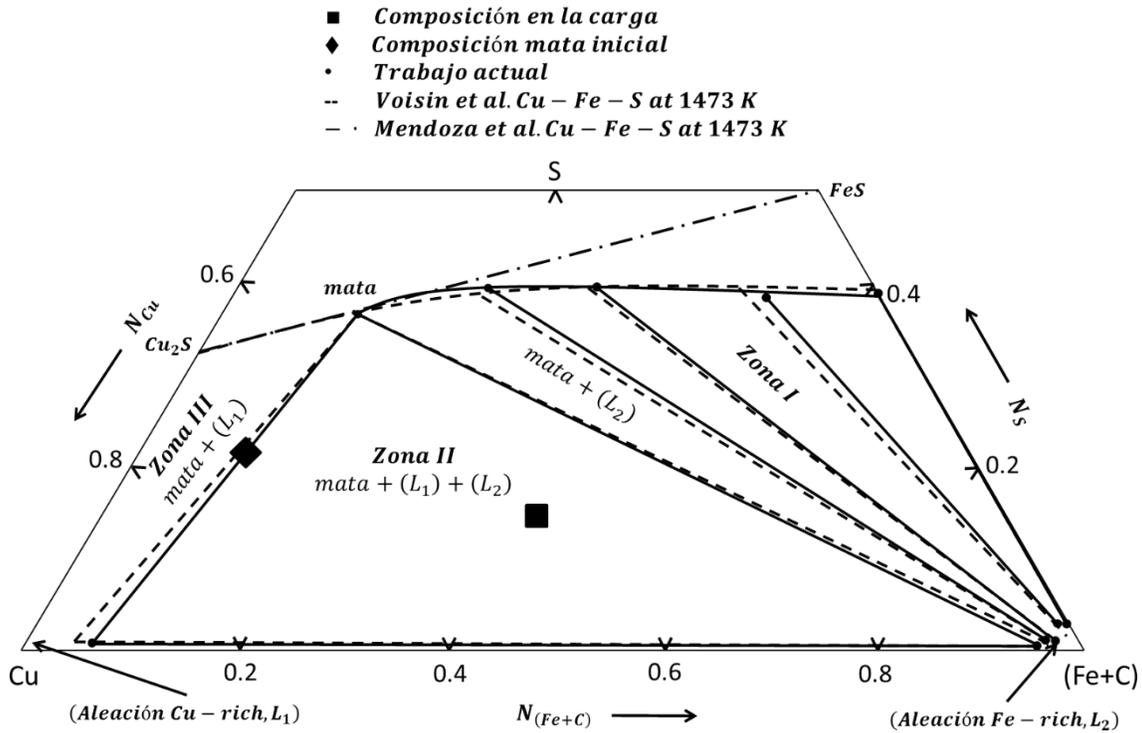


Figura 61: Punto de carga tratamiento propuesto 7.7% Pb en la mata.

Tabla 34: Porcentaje atómico por elemento en la mata y en la carga inicial del horno eléctrico sin considerar la impureza.

Elemento	Porcentaje atómico inicial en la mata [N]	Porcentaje atómico en la carga [N]
Cu	0.671	0.446
Fe	0.104	0.373
S	0.225	0.150
C	0.000	0.032
Fe+C	0.104	0.405

En la Tabla 35 se muestran los flujos, tanto en toneladas, volúmenes, altura de columnas y tiempo de sangrado para el promedio de cuatro ciclos completos de tratamiento (el detalle por ciclo se muestra en el Anexo B, Capacidad de Tratamiento). La altura de columna que aparece por fase no

es la que se sangró, sino que se sangraron 5 centímetros menos por fase para evitar mezclamiento como se mencionó anteriormente.

Tanto para el caso de 5.2% de plomo como impureza como el 77%, no hay grandes variaciones entre las iteraciones, de hecho se mantienen casi constantes, lo que es bueno para el proceso, ya que es fundamental poder enviar un material relativamente “homogéneo” a la etapa siguiente del proceso.

Tabla 35: Distribución de fases promedio.

	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	347	5.09	68	0.87	53
Fe-Rich	331	7.22	46	0.58	36
Cu-Rich	328	7.85	42	0.53	31
Total	1007		156	1.99	120

En la Tabla 36 se muestra la distribución másica por elementos de cada fase. En la Tabla 37 se muestran los tonelajes residuales por fase y elemento después del sangrado. Para el primer tratamiento de mata rica en impurezas se trataron 1007 toneladas, luego se rellena con 926 toneladas tanto para la iteración 1 y 2.

Tabla 36: Porcentaje másico por elemento y por fase (promedio).

Cu-rich [%]					Fe-rich [%]					Mata [%]				
Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C
5.61	1.22	11.17	81.97	0.03	87.84	0.21	0.46	9.56	1.93	16.50	22.62	3.54	57.27	0.07

Tabla 37: Tonelaje por elemento y por fase que queda en el horno eléctrico (promedio).

Cu-rich [ton]					Fe-rich [ton]					Mata [ton]				
Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C
1.73	0.38	3.44	25.26	0.01	24.89	0.06	0.13	2.71	0.55	3.33	4.57	0.71	11.56	0.01

Para poder sangrar el horno es necesario un tiempo aproximado de 2 horas, en llegar al equilibrio se necesitan 6 horas, por lo tanto el tiempo de ciclo es cercano a las 9-10 horas, considerando la carga, el tiempo de equilibrio y finalmente el sangrado de las tres fases.

En la Tabla 38 se muestran los resultados tanto de viscosidad de las fases, de la velocidad mínima y máxima al momento de realizar el sangrado por cada fase, y además el número de Reynolds asociado a éstas velocidades. Para todas las fases se observa que el flujo es turbulento.

Tabla 38: Valores de parámetros fluido dinámicos (promedio).

	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.1	0.9	2.6	1.0	4.1	192,979	799,427
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.5	150,676	379,222
Cu-Rich	7.8	0.5	3.1	1.7	3.5	434,267	892,779
Total		2.0					

6.6.3 Resumen impurezas

En las Tabla 39 y Tabla 40 se muestran los resúmenes para el tratamiento de una mata de 5.2 y 7.7% de plomo, respectivamente. El nivel de impureza de la mata que sale del horno eléctrico disminuye en más del 50% para ambos casos, sin embargo se ve reducido en casi un 50% el tonelaje de la mata tratada, la cual iría al proceso de conversión. Otro de los factores importantes es que el grado de la mata disminuye en aproximadamente 20 puntos porcentuales (de 72% de cobre en la mata a tan solo 58%, aproximadamente).

Tabla 39: Resumen sangrado de mata 5.2% Pb en la carga.

		Promedio
Entrada	Ley de Cobre Mata [%]	73
	Ley de Plomo Mata [%]	5.3
	Tonelaje [ton]	698
Salida	Ley de Cobre Mata [%]	59
	Ley de Plomo Mata [%]	2.4
	Tonelaje [ton]	357

Tabla 40: Resumen sangrado de mata 7.7% Pb en la carga.

		Promedio
Entrada	Ley de Cobre Mata [%]	71
	Ley de Plomo Mata [%]	7.8
	Tonelaje [ton]	701
Salida	Ley de Cobre Mata [%]	57
	Ley de Plomo Mata [%]	3.5
	Tonelaje [ton]	346

6.7 Resultados Operacionales

6.7.1 Tiempo de Sangrado versus Diámetro de Sangrado

En la Figura 62 se muestra la relación existente entre el diámetro de sangrado y el tiempo de descarga por fase, y además el número de Reynolds mínimo por fase. Se observa que el tiempo de sangrado es inversamente proporcional al cuadrado del diámetro de descarga, y el número de Reynolds es directamente proporcional al diámetro de descarga.

Operacionalmente se desea que el tiempo de sangrado sea el menor posible, ya que si aumenta mucho el tiempo de sangrado el equilibrio presente entre las fases empieza a cambiar, adicionalmente sería ideal obtener un número de Reynolds pequeño para lograr tener un comportamiento fluido dinámico laminar, ya que de esta manera es operacionalmente más sencillo sangrar el horno, ya que así se puede

evitar que los fluidos a alta temperatura salpiquen y generen problemas de seguridad dentro de la fundición. Sin embargo no es posible tener un bajo tiempo de sangrado y un número de Reynolds bajo, ya que ambos son inversamente proporcionales, es por esto que se debe llegar a un término medio, es decir, un tiempo de sangrado prudente y con un número de Reynolds que no genere tantos problemas operacionales en el ámbito de la seguridad.

Otro de los factores por los cuales se desea sangrar lo más rápido posible es el costo energético en que se incurre al mantener el horno a una temperatura de 1200 °C, por lo tanto a mayor tiempo de ciclo aumentan los costos del proceso, haciéndolo menos factible.

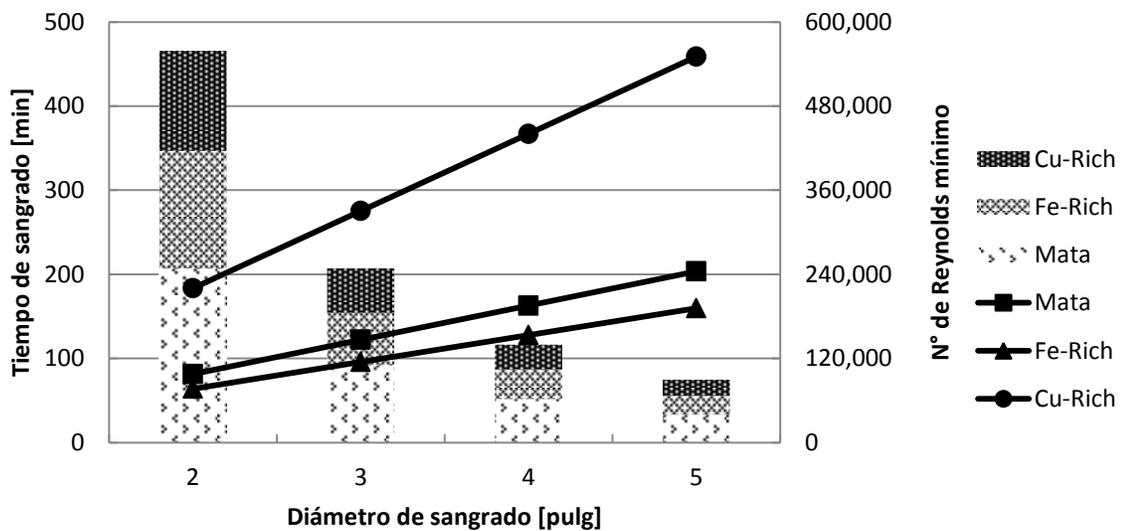


Figura 62: Tiempo de sangrado y Número de Reynolds mínimo en función del diámetro de sangrado.

Adicionalmente es posible disminuir el tiempo de sangrado del horno, realizando un sangrado simultaneo de dos o tres fases a la vez. Sin embargo hacer esto es más complejo operacionalmente ya que es necesario tener claro cuáles son las alturas de las fases y además cuanto flujo se está sangrando por fase para no sangrar más de la cuenta una fase y que ésta se contamine. En particular se debe tener sumo cuidado con la fase de mata, ya que es la que va al proceso de conversión y no se desea que se contamine con la fase rica en hierro ya que le aumentaría el porcentaje de plomo, lo cual es perjudicial para el proceso. Tampoco sería deseable que se sangre demasiado la fase rica en cobre ya que también se podría contaminar con la fase rica en hierro, y la fase debe ir a un proceso de limpieza para la eliminación de plomo (principal contaminante).

Capítulo VII: Conclusiones y recomendaciones

7.1 Conclusiones generales

La industria ha tenido un fuerte cambio en los últimos años. Estos cambios han sido liderados por la fuerte alza en el costo energético, lo que ha hecho migrar en la tendencia de uso de una tecnología a otra.

Debido al alto Opex presentado por las tecnologías que utilizan hornos eléctricos, principalmente el HLE, ha hecho incursionar en tecnologías de flotación de escorias. Las principales fundiciones como Chuquicamta, Potrerillos, Alto Norte y Caletones se encuentran en diferentes etapas de estudio e implementación de este proceso.

Otro de los factores que ha hecho migrar de tecnologías o eliminar algunos subprocesos es el escenario actual por el que pasa precio del cobre, que se encuentra bajo los 300 c/lb desde Noviembre de 2014 y ha tenido un mínimo cercano a los 222 c/lb el pasado 24 de Agosto de 2015.

7.1.1 Experimentales

En el estudio por determinar un nuevo proceso de tratamiento de matas y chatarras de cobre con un alto contenido de plomo, utilizando hierro carburizado (arrabio), las relaciones de fase en la zona de miscibilidad del sistema seudo cuaternario Cu-(Fe+C)-S-Pb y la distribución de plomo como impureza a 1473 K fue investigado. Las conclusiones son las siguientes:

- Una larga zona de miscibilidad compuesta por dos fases de mata y Fe-rich, inclusive una fase adicional de Cu-rich se extienden en un ancho rango en ambos casos, donde el carbón se distribuye casi completamente en la aleación de Fe-rich, mientras que el azufre se distribuye preferentemente en la fase de mata.
- En la zona donde Fe-rich y la fase de mata están en equilibrio, el plomo se distribuye mayormente en la fase de mata. A medida que el grado de cobre aumenta en la fase de mata, la afinidad de la impureza en esta fase aumenta, esto corrobora la alta afinidad que presenta el plomo con el cobre.
- En la zona donde las tres fases coexisten en equilibrio, el plomo se distribuye mayoritariamente en la fase de Cu-rich, seguido de la fase de mata y finalmente en la fase de Fe-rich. Esto vuelve a confirmar la fuerte afinidad que presenta el plomo por el cobre.

- Los resultados sugieren que la eliminación de plomo en la fase Fe-rich es factible, pero la mayor concentración de plomo se distribuye en la fase de Cu-rich, la cual debe ir a un proceso de limpieza intermedio para separar el plomo del cobre.
- Se determinó el logaritmo del coeficiente de actividad en función de la fracción molar de plomo en la carga para las fases de mata y aleación Cu-rich, teniéndose los siguientes resultados, respectivamente:

$$\log\{\gamma_{Pb}\} = -4.6596 * N_{Pb} - 1.3246$$

$$R^2 = 0.9884$$

$$\log \langle \gamma_{Pb} \rangle = 11804 * N_{Pb}^2 - 211.81 * N_{Pb} - 0.8566$$

$$R^2 = 0.9955$$

- Se determinó la actividad en función de la fracción molar de plomo en la carga para las fases de mata y la aleación Cu-rich. A continuación se muestran las ecuaciones y su coeficiente de correlación, respectivamente:

$$\{a_{Pb}\} = -3.323 * N_{Pb}^2 + 0.1393 * N_{Pb} + 0.0002$$

$$R^2 = 0.9971$$

$$\langle a_{Pb} \rangle = 0.0115 * N_{Pb} + 0.0007$$

$$R^2 = 0.8826$$

- Es posible disminuir casi en un 50% el nivel de impureza de la mata, disminuyendo a su vez el grado de la mata (% de cobre contenido en la mata), independiente del nivel de arrabio que se utilice. El porcentaje de cobre con el que queda la mata se mantiene casi invariante en función del nivel de arrabio, moviéndose entre el 58 y 54% de cobre para un nivel de impureza entre el 3 y 12% de plomo en la mata.
- Medioambientalmente el proceso no genera emisiones de plomo mediante volatilización, y éste queda fijo a su vez en las fases de Cu-rich y Fe-rich, las que deben ir a un proceso intermedio de limpieza y recuperación de elementos valiosos.

7.1.2 Estudio de estrategias operacionales

Es posible determinar de manera analítica las densidades y viscosidades de las diferentes fases en base a los modelos estudiados:

- Densidad [4.8; 8.0] ton/m³
- Viscosidad [2.5; 7.6] mPa s

Los valores obtenidos tanto para las densidades, como viscosidades de las fases son acordes a valores experimentales encontrados dentro de la literatura, lo que demuestra que los modelos que se utilizan para sus cálculos son correctos.

Se logra determinar un tiempo de sangrado acorde a la realidad, el cual es cercano a las 2 horas en el caso de querer sangrar las tres fases, dejando un margen de 5 cm por fase para evitar el mezclamiento y contaminación entre éstas.

No es posible determinar el perfil de velocidad debido a las bajas viscosidades de las fases, lo que hace que el flujo sea turbulento. Para poder lograr un flujo laminar es necesario tener un diámetro de descarga menor a los 2 mm, sin embargo esto no es factible operacionalmente ya que se tendría un tiempo de descarga por fase del rango de 50 días.

El principal factor que hace que no se pueda extraer el material en base a un flujo laminar es la viscosidad, la cual es inherente a la fase y no es posible de modificar. Las viscosidades de las fases fundidas, son al menos dos órdenes de magnitud menor que las escorias.

7.2 Recomendaciones

- Realizar pruebas a escala de laboratorio con elementos preciosos como lo son la Ag, Pt y Au, para determinar los diagramas de distribución de éstos elementos preciosos en las diferentes fases generadas.
- Calibrar los modelos con análisis metalográficos (SEM) y análisis microscópico para determinar los niveles de atrapamiento mecánico de cobre y mata en las diferentes fases, como también el tamaño de partículas atrapadas.
- Hacer un análisis técnico económico para determinar si el proceso de limpieza de mata compleja de cobre es rentable, dado el incremento de los costos en la energía eléctrica durante los últimos años y el escenario actual que vive el precio del cobre (análisis de sensibilidad).
- Realizar un análisis microscópico del cobre atrapado en la fase de Fe-rich, ya que los porcentajes pueden variar entre un 5 y 10% de cobre. En base al tamaño de las partículas se puede evaluar el

nivel de liberación necesario para llevar la fase de descarte a una etapa de chancado-molienda-flotación y recuperación de cobre/mata como se está realizando con las escorias.

- Se recomienda hacer una prueba a escala piloto con mata industrial para realizar una conciliación de los resultados obtenidos. Es recomendable utilizar matas de distintas tecnologías, como lo son el Convertidor Teniente y el Horno Flash. Es importante utilizar diferentes niveles de impureza y para cada nivel de impureza ir variando el nivel de arrabio a utilizar.
- Considerar como parte del problema la adición de escorias para determinar las desviaciones que puedan ocurrir al tener una cuarta fase, o si se generan fases intermedias durante el proceso.
- Se recomienda utilizar la metodología de espectroscopia de masa por celda doble de Knudsen para calcular los coeficientes de actividad y parámetros de interacción del plomo directamente en el sistema Cu-Fe-S-Pb saturado con carbón a 1473 K.
- Realizar pruebas a escala de laboratorio para corroborar los resultados obtenidos de densidad y viscosidad para las diferentes fases de mata, Fe-rich y Cu-rich, con diferentes niveles de impureza de plomo.
- Realizar las correcciones de temperatura del proceso, ya que las distintas fases no se encuentran a la misma temperatura en el equilibrio.

Bibliografía

1. **Cann, H. N.** *Encyclopedia of Materials Science in Engineering*. Oxford : s.n., 1993.
2. **Comisión Nacional de Energía.** <http://www.cne.cl/>. [En línea] 2015. <http://www.cne.cl/estadisticas/energia/electricidad>.
3. *Graphite crucible furnace technology as a basis of highest quality copper redraw rod.* **Nairn, M.** 2001.
4. *Extractive Metallurgy of Copper.* **Biswasand, A. K. y Davenport, W. G.** Oxford : Elsevier, 1994.
5. **Schlesinger, M. E., y otros.** *Extractive Metallurgy of Copper*. Fifth. Oxford : Elsevier, 2011. págs. 397-413.
6. *Smelting Of Kazakhstan Concentrates At Ust-Kamenogorsk Using A Copper Isasmelt Furnace.* **Burrows, A. S. y Alvear, G. R. F.** [ed.] R. Bassa, y otros. Santiago : The Chilean Institute of Mining Engineers, (IIMCH), 2013. Proceeding of Copper 2013. Vol. III, págs. 39-48.
7. *Means Of Removing Lead And Arsenic During The Copper Production Cycle In Upgraded Technology Of KGHM Polska Miedz Sa.* **Czernecki, J., y otros.** [ed.] R. Bassa, y otros. Santiago : The Chilean Institute of Mining Engineers, (IIMCH), 2013. Proceeding of Copper 2013. págs. 341-356.
8. *Lead-Zinc 2010.* **2010, COM.** [ed.] A. Siegmund, y otros. New Jersey : John Wiley & Sons, Inc., Publications, 2010.
9. *Recovery of Copper from Printed Circuit Boards at 1150°C.* **Cayumil, R., y otros.** [ed.] J. Leibbrandt, M. Ignat y M. Sánchez. Santiago : The Chilean Institute of Mining Engineers, (IIMCH), 2013. Proceeding of Copper 2013. Vol. 6, págs. 349-360.
10. **Schlesinger, M. E., y otros.** *Extractive Metallurgy of Copper*. Fifth. Oxford : Elsevier, 2011. pág. 135.
11. *Phase Relations And Minor Element Distribution In Cu-Fe-Pb-Sb System Saturated With Carbon At 1473 K.* **Mühlenbrock, K. y Voisin, L.** [ed.] R. Bassa, y otros. Santiago : The Chilean Institute of Mining Engineers, (IIMCH), 2013. Proceeding of Copper 2013. Vol. 3, págs. 1165-1179.
12. **Dobrzanski, J. y Kozminski, W.** Santiago : The Chilean Institute of Mining Engineers, (IIMCH), 2003. Proceeding of Copper 2003. págs. 239-252.
13. **Massaalski, T. B.** *Binary Alloy Phase Diagrams*. Second. Ohio : s.n., 1990. pág. 843. Vol. 1.

14. *INCRA Series in the Metallurgy of Copper - Phase Diagrams and Thermodynamics Properties of Ternary Copper - Metal Systems*. **Chang, Y., y otros.** Milwaukee, Wisconsin : s.n., 1979. International Copper Research Association. págs. 367-386.
15. *Activities in the Cu-Fe-S Mattes at 1473 K*. **Nagamori, M., Azakami, T. y Yazawa, A.** 1990, págs. 151-156.
16. *Phase Relations and Activity of Arsenic in Cu-Fe-S-As System at 1473 K*. **Mendoza, D. G., Hino, M. y Itagaki, K.** 11, 2001, Materials Transactions, Vol. 42, págs. 2427-2433.
17. *Phase Relations and Activity of Antimony in Cu-Fe-S-Sb System at 1473 K*. **Mendoza, D. G., Hino, M. y Itagaki, K.** 5, 2002, Materials Transactions, Vol. 43, págs. 1166-1172.
18. *Phase Relation and Distribution of Some Minor Elements in Cu-Fe-Sb System Saturated with Carbon at 1473 K*. **Voisin, L., y otros.** 1, 2005, Materials Transactions, Vol. 46, págs. 74-79.
19. *Phase Relations, Activities and Minor Elements Distribution in Fe-Pb-As and Fe-Pb-Sb System Saturated with Carbon at 1473 K*. **Voisin, L., y otros.** 12, 2005, Materials Transactions, Vol. 46, págs. 3030-3036.
20. *Activities of liquid Fe-As and Fe-Sb alloys saturated with carbon*. **Voisin, L. y Itagaki, K.** 5, 2006, Rare Metals, Vol. 25, págs. 488-491.
21. *Phase Relations, Activities and Minor Element Distribution in Cu-Fe-S and Cu-Fe-S-As System Saturated with Carbon at 1473 K*. **Voisin, L. y Itagaki, K.** 12, 2006, Materials Transactions, Vol. 47, págs. 2963-2971.
22. *Phase Relations, Activities and Precious Metal Distribution in the Cu-Fe-S-Sb System Saturated with Carbon at 1200°C*. **Voisin, L., Okura, T. y Itagaki, K.** 6, 2008, Materials Transactions, Vol. 49, págs. 1311-1319.
23. **Wagner, C.** *Thermodynamics of Alloys*. Cambridge : Addison-Wesley, 1952. págs. 51-53.
24. **Schlesinger, M. E., y otros.** *Extractive Metallurgy of Copper*. Fifth. Oxford : Elsevier, 2011. pág. 76.
25. *Silver Activity in Matte and Copper Two Phase Region of Cu-Fe-S System*. **Zakeri, A., Hino, M. y Itagaki, K.** 2000, Vol. 17, págs. 43-60.

26. *A Model for Estimation of Viscosities of Complex Metallic and Ionic Melts.* **Sichen, Du, Bygd'en, J. y Seetharaman.** 4, 1994, Materials Transactions, Vol. 25B, págs. 519-525.
27. **Szekely, J.** *Fenómenos de flujo de fluidos en procesamiento de metales.* 1988.
28. *The density of liquid copper from its melting point (1356°K.) to 2500°K. and an estimate of its critical constants.* **Cahill, J. A. y Kirshenbaum, A. D.** 6, 1962, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 66, págs. 1080-1082.
29. *The density of liquid lead from the melting point to the normal boiling point.* **Kirshenbaum, A. D., Cahill, J. A. y Grosse, A. V.** 1961, Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Vol. 22, págs. 33-38.
30. *The density of liquid iron-carbon alloys.* **Jimbo, I. y Cramb, A. W.** 1993, Metallurgical Transactions, Vol. 24B, págs. 5-10.
31. *Surface and Interfacial Tensions in Copper Matte-Slag Systems, 1200°C.* **Elliott, J. F. y Mounier, M.** 4, 1982, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 21, págs. 415-428.
32. *A review of the physical properties of base metal mattes.* **Sundström, A. W., Eksteen, J. J. y Georgalli, G. A.** 2008, The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Vol. 108, págs. 431-448.
33. *The Surface Tension and Density of Cu₂S, FeS, Ni₃S₂ and their Mixtures.* **Kucharski, M., Ip, W. y Toguri, J. M.** 3, 1994, Canadian Metallurgical Quarterly, Vol. 33, págs. 197-203.
34. *Analysis of Literature Models on Viscosity of Binary Liquid Metallic Alloys on the Example of the Cu-Ag System.* **Budai, I., Benkő, M. Z. y Kaptay, G.** 2005, Materials Science Forum, Vols. 473-474, págs. 309-314.
35. *Estimation of the viscosities of binary Metallic Melts Using Gibbs Energies of Mixing.* **Seetharaman, S. y Sichen, Du.** 1994, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 25B, págs. 589-595.
36. *The Viscosity of Liquids Metals and Alloys.* **Battezzati, L. y Greer, A. L.** 7, 1989, Acta metal, Vol. 37, págs. 1791-1802.
37. *Comparison of Different Theoretical Models of Viscosity.* **Budai, I., Benkő, M. Z. y Kaptay, G.** 2007, Materials Science Forum, Vols. 537-538, págs. 489-496.

38. *Study on the Viscosity of Molten Iron*. **Nakagawa, Y., Suzuki, K. y Momose, A.** 1, 1968, Transactions of the Japan Institute of Metals, Vol. 9, págs. 67-72.
39. *Viscosities of Liquid Metal Alloys from Nonequilibrium Molecular Dynamics*. **Qi, Y., y otros.** 2001, Journal of Computer-Aided Materials Design, Vol. 8, págs. 233-243.
40. **Riveros, G.** *Cátedra MI4100, Fundamentos de Metalurgia Extractiva, Clase 3*. Universidad de Chile. Santiago : s.n., 2011.
41. *Phase Relations and Distribution of Some Minor Elements in Cu-Fe-As System Saturated with Carbon at 1473 K*. **Voisin, L., Heno, M. y Itagaki, K.** 9, 2004, Materials Transactions, Vol. 45, págs. 2851-2856.
42. *Arsenic and antimony elimination from iron base complex materials by using pig iron*. **L. Voisin, T. Okura and K. Itagaki.** Bangkok, Thailand : Minerals, Metals & Materials Society (TMS), December 2008. 3rd International Conference on Processing Materials for Properties 2008. pp. 371-376.
43. **H.N.Cahn.** *Encyclopedia of Materials Science in Engineering.* Oxford : Pergamon Press, 1993. Vol. Supplement Vol.3.
44. **Voisin, Leandro y Itagaki, Kimio.** Phase Relations, Activities and Minor Element Distribution in Cu-Fe-S and Cu-Fe-S-As System Saturated with Carbon at 1473K. *Materials Transactions B.* 2006, Vol. 47, págs. 2963–2971.
45. **Mendoza, Dexter G., Hino, Mitsuhsa y Itagaki, Kimio.** Phase Relations and Activity of Antimony in Cu-Fe-S-Sb System at 1473K. *Materials Transactions B.* 2002, Vol. 43, 5, págs. 1166-1172.
46. **Mendoza, Dexter G., Hino, M. y Itagaki, K.** Phase relations and activity of arsenic in Cu-Fe-S-As system at 1473 K. *Materials Transactions.* 2001, Vol. 42, 11, págs. 2427-2433.
47. —. Distribution equilibria between Cu-Fe-As ternary speiss and slag phases. *Shigen-to-Sozai.* 2002, Vol. 118, págs. 197-201.
48. **Nagamori, M., Mackey, P. J. y Tarassoff, P.** The distribution of As, Sb, Bi, Se and Te between molten copper and white metal. *Metallurgical Transactions B.* 1975, Vol. 6B, págs. 197-198.
49. **Voisin, Leandro, Okura, H. T. y Itagaki, Kimio.** Phase Relations, Activities and Precious Metal Distribution in the Cu-Fe-S-Sb System Saturated with Carbon at 1200°C. *Materials Transactions.* 2008, Vols. 46, No.6, págs. 1311–1319.

50. **Asano, N. y Wada, M.** Distribution of Arsenic, Antimony and Bismuth between liquid Copper and cuprous Sulfide. *Suiyokai-shi*. 1968, Vol. 16, págs. 385-388.
51. **Itagaki, K., Hino, M. y Yazawa, A.** Phase relations and activity of arsenic in liquid Cu-Fe-S-As at 1473 K. *Erzmetall*. 1983, Vol. 36, págs. 59-64.
52. **Nairn, M.** Graphite crucible furnace technology as a basis of highest quality copper redraw rod. 2001.
53. **Voisin, Leandro, Henao, M. y Itagaki, Kimio.** Phase Relations and Distribution of Some Minor Element Distribution in Cu-Fe-As System Saturated with Carbon at 1473K. *Materials Transactions JIM*. 2004, Vol. 45, págs. 2851-2856.
54. **Voisin, Leandro, Henao, M. y Itagaki, Kimio.** Phase Relations and Distribution of Some Minor Element Distribution in Cu-Fe-Sb System Saturated with Carbon at 1473K. *Materials Transactions JIM*. 2005, págs. 74-79.
55. **Lee, Y. H. y Itagaki, K.** Distribution equilibria of various slag systems with Cu-Fe-Sb ternary speiss. *Journal of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*. 1986, Vol. 102, 1183, págs. 591-595.
56. **Yamaguchi, K. y Takeda, Y.** Copper Enrichment of Scrap by Phase Separation in Liquid Fe-Cu-C system. *Metall. Rev. MMIJ*. 15, 1999, págs. 26-37.
57. **Amara, S. E., y otros.** Stable and Metastable Equilibria in the Binary Fe-Cu and Ternary Fe-Cu-C System. *Z. Metallkd.* 1999, Vol. 90, págs. 116-123.
58. **Marukawa, K., Tanaka, T. y Hara, S.** Recycle of Iron-Copper Mixture Scrap by using Immiscibility. *Eng. Mater.* 2000, Vol. 48, 3, págs. 62-65.
59. **Parameswaran, K., Metz, K. y Morris, A.** Phase equilibria for iron-rich Fe-Cu-C alloys: 1500 to 950°C. *Metallurgical Transactions A*. December de 1979, Vol. 10, 12, págs. 1929-1939.
60. **Okamoto, H.** The C-Fe (Carbon-Iron) System. *Journal of Phase Equilibria*. 1992, Vol. 13, 5, págs. 543-564.
61. **Voisin, L. y Itagaki, K.** Activities of liquid Fe-As and Fe-Sb alloys saturated with carbon. *Rare Metals*. October de 2006, Vol. 25, 5, págs. 488-491.
62. **SHANDONG LUYANG SHARE CO., LTD.** Technical Data Sheet Lightweight Mullite Brick: LYJM26-B. [pdf]. <http://www.luyangwool.com>.

63. **Okamoto, H.** The As-Fe (Arsenic-Iron) system. *Journal of Phase Equilibria*. 1991, Vol. 12, 4, pág. 458.
64. **Wang, X., y otros.** Studies on the superconductivity for the “111” type iron arsenide superconductor. *Front. Phys. China*. 2009, Vol. 4, 4, págs. 464-468.
65. **Wang, X., y otros.** The superconductivity at 18 K in LiFeAs system. *Solid State Communications*. 2008, Vol. 148, págs. 538-540.
66. **Schlesinger, M., y otros.** *Extractive Metallurgy of Copper*. 5th. s.l. : Elsevier Ltd., 2011.
67. **Alvear, G. R., Hunt, S. P. y Zhang, B.** Copper Isasmelt, Dealing with impurities. *ADVANCED PROCESSING OF METALS AND MATERIALS*. 2006, Vol. 8.
68. **Font, J., y otros.** Fractional distribution of arsenic in the Teniente Continuous Converting Process. *Arsenic Metallurgy*. 2005, págs. 195-208.
69. **Harris, C.** Bath smelting in the Noranda process reactor and the El Teniente process converter compared. *Copper 1999*. 1999, Vol. 5 Smelting Operations and Advances, págs. 305-318.
70. **Zakeri, A., Hino, M. y Itagaki, K.** Silver activity in matte and copper two phase region of Cu-Fe-S system. *Shigen-to-Sozai*. 2000, Vol. 116, págs. 37-43.
71. **Wagner, C.** Thermodynamic of alloys. *Addison Wesley*. 1952, págs. 51-53.
72. **A. K. Biswas and W. G. Davenport.** *Extractive Metallurgy of Copper*. 3rd. Oxford : Pergamos Press, 1994.
73. **Hino, M. y Toguri, J. M.** Antimony activities in copper mattes. *Metallurgical Transactions B*. March de 1987, Vol. 18, 1, págs. 189-194.
74. **Hino, M. y Toguri, J.** Arsenic activities in molten copper and copper sulfide melts. *Metallurgical Transactions B*. December de 1986, Vol. 17B, 4, págs. 755-761.
75. **Kellog, H. H.** Vaporization chemistry in extractive metallurgy. *Trans. Metall. Soc.* 1966, Vol. 236, págs. 602-615.
76. **TECK'S CESL COPPER PROCESS: A COMMERCIAL READY CONCENTRATE LEACH ALTERNATIVE.** **Mayhew, Keith, y otros.** [ed.] G. Ugarte. Santiago, Chile : The Chilean Institute of Mining Engineers, (IIMCH), 2013. Copper 2013. Vol. Hydrometallurgy, págs. 297-311.

77. *Treating High Arsenic Copper Concentrates Through Pyrometallurgical Processing*. **Patrick, Taylor R.** Vancouver : Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2014. COM 2014 - The Conference of Metallurgists. pág. Paper No.: 8582. ISBN: 978-1-926872-24-7.

78. *Physico–Chemistry and Kinetics Mechanisms of Partial Roasting Of High – Arsenic Copper Concentrates*. **Wilkomirsky, I., y otros.** [ed.] R. Bassa, y otros. Santiago, Chile : The Chilean Institute of Mining Engineers, (IIMCH)., 2013. Copper 2013. Vol. III, págs. 539-552.

79. **Fuwa, T. y Otani, M.** Non ferrous Extractive Metallurgy. *The Japan Institute of metals*. 1980.

Anexo A: Características materiales

Características ladrillo refractario

Las principales características son:

- Low thermal conductivity and capacity
- High purity, low content of impurity
- High thermal resistance and could contact fire directly
- High strength and resistant to thermal shock
- Accurate measurement and incised optionally

Tabla 41: Características técnicas ladrillo LYJM-30B.

Propiedad	Valor/Característica
Product Name	Lightweight Mullite Brick
Code	LYJM-30B
Density (ASTMC-134-84) (km/m3)	1100
Reheat Change (ASTMC-210) (%)	1550 °C X 24 h, 0.9
Tensile Strenght (ASTM C-93-847) (MPa)	2.9
Expansion on Heating (1000 °C) (%)	0.55
Thermal Conductivity (400 °C) (%)	0.41
Al ₂ O ₃ (%)	79
Fe ₂ O ₃ (%)	0.5

Características manta durablanket

Las principales características son:

- Alto grado de pureza química
- Excelente resistencia al manoseo
- Baja conductividad térmica
- Bajo almacenamiento de calor
- Baja densidad
- Excelente resistencia al choque térmico
- Alta reflexión de calor
- Buena absorción al sonido
- Excelente resistencia a la corrosión

Tabla 42: Análisis químico típico manta durablanket.

Compuesto	Cantidad
Al ₂ O ₃ (%)	47-53
SiO ₂ (%)	48-53
Fe ₂ O ₃ (%)	0.04
TiO ₂ (%)	0.002
MgO (%)	0.01
CaO (%)	0.02
Na ₂ O (%)	0.01
Trazos inorgánicos (%)	0.25
Cloruros lixiviables (ppm)	< 10

Tabla 43: Propiedades físicas manta durablanket.

Propiedad	Valor/Característica
Color	Blanca
Límite de uso continuo (°C)	1260
Punto de Fusión (°C)	1760
Diámetro de fibra medio (um)	2.5-3.5
Longitud de fibra medio (mm)	100
Densidad (g/cm ³)	2.73
Calor específico a 1100 °C (J/kg/K)	1130

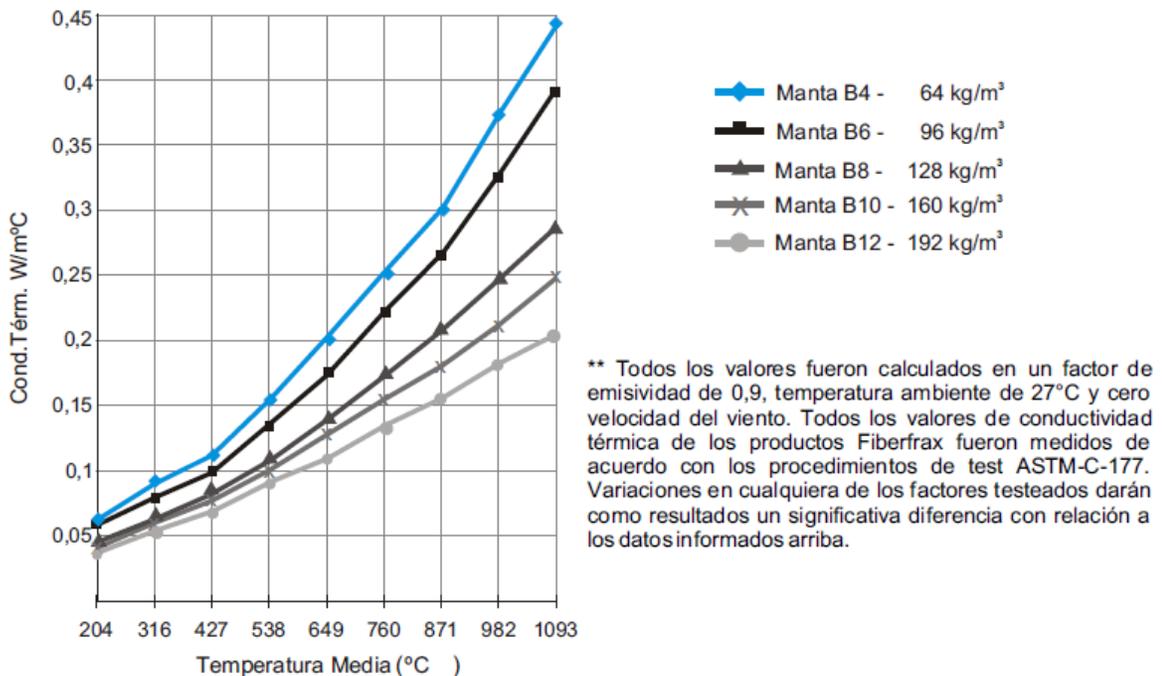


Figura 63: Conductividad térmica versus temperatura media (ASTM-C-177)**

Anexo B: Balances

Balance de material

Modelos utilizados

Para realizar el balance de material se utilizaron ajustes matemáticos para interpolar el porcentaje en masa de cada elemento en las respectivas fases, ya sea Copper-rich, Iron-rich y Mata, respectivamente. A continuación se muestran las curvas utilizadas con los respectivos índices de correlación obtenidos.

Fase Copper-rich

$$\%masa Fe = 0.0593 * X + 5.3227 \quad (25)$$

$$R^2 = 0.0597$$

$$\%masa Pb = -0.0005 * X^3 - 0.0085 * X^2 + 2.2472 * X + 0.0745 \quad (26)$$

$$R^2 = 0.999$$

$$\%masa S = 0.0029 * X^3 - 0.0589 * X^2 + 0.3725 * X + 0.4592 \quad (27)$$

$$R^2 = 0.9268$$

$$\%masa Cu = -0.0011 * X^3 + 0.089 * X^2 - 3.1153 * X + 94.88 \quad (28)$$

$$R^2 = 0.9984$$

$$\%masa C = -0.0001 * X^2 + 0.0019 * X + 0.0219 \quad (29)$$

$$R^2 = 0.7539$$

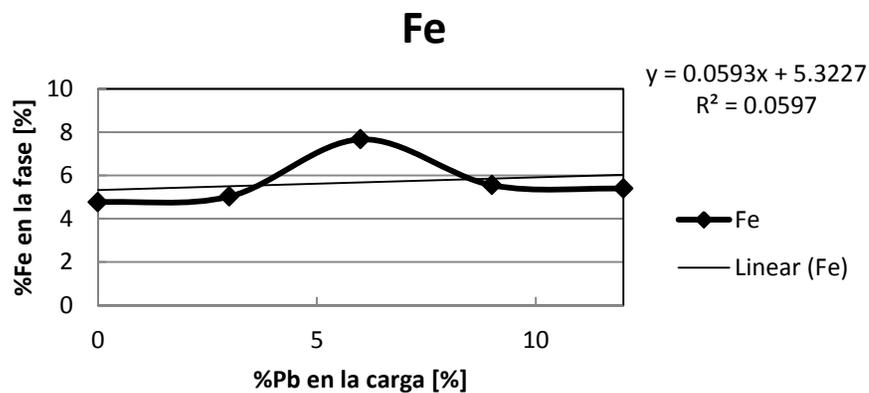


Figura 64: Distribución de Fe en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).

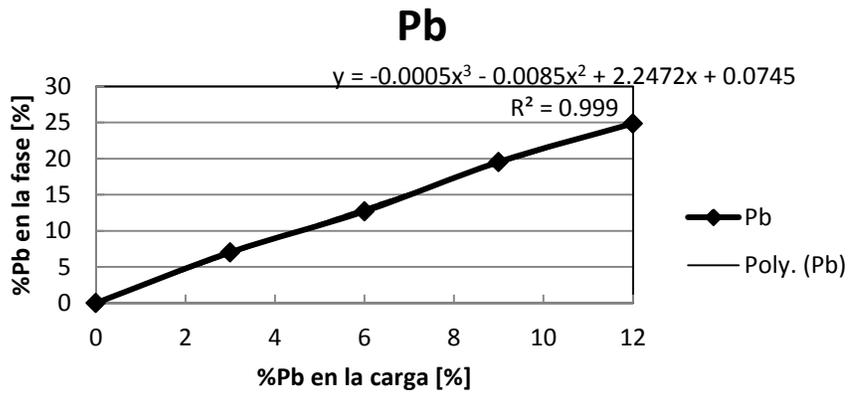


Figura 65: Distribución de Pb en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).

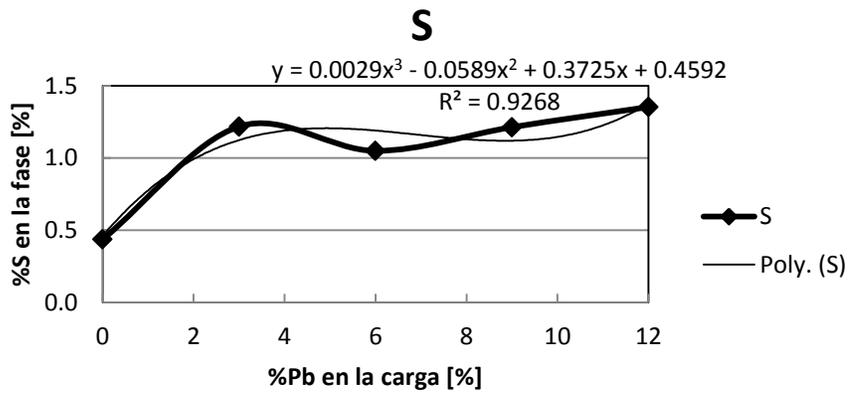


Figura 66: Distribución de S en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).

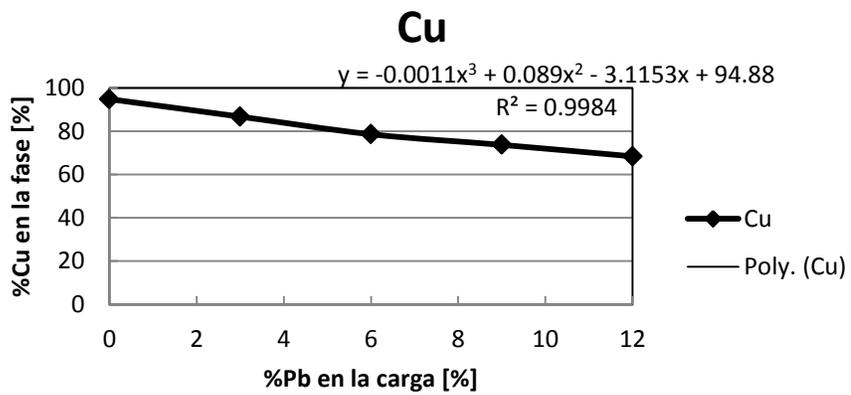


Figura 67: Distribución de Cu en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).

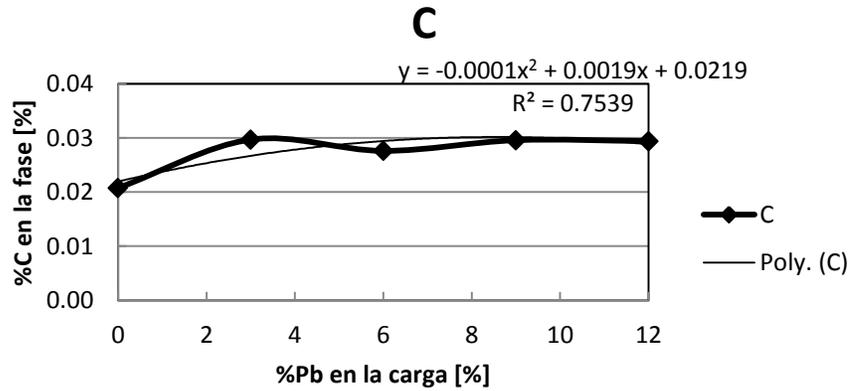


Figura 68: Distribución de C en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Copper-rich).

Fase Iron-rich

$$\%masa Fe = 0.0785 * X^3 - 0.8808 * X + 90.154 \quad (30)$$

$$R^2 = 0.7817$$

$$\%masa Pb = -0.0051 * X^2 + 0.1153 * X + 0.0091 \quad (31)$$

$$R^2 = 0.9963$$

$$\%masa S = -0.0009 * X^3 + 0.0188 * X^2 - 0.0995 * X + 0.3516 \quad (32)$$

$$R^2 = 0.939$$

$$\%masa Cu = -0.1035 * X^2 + 1.1918 * X + 6.1545 \quad (33)$$

$$R^2 = 0.7567$$

$$\%masa C = -0.0047 * X^3 + 0.1121 * X^2 - 0.7602 * X + 3.5116 \quad (34)$$

$$R^2 = 0.9886$$

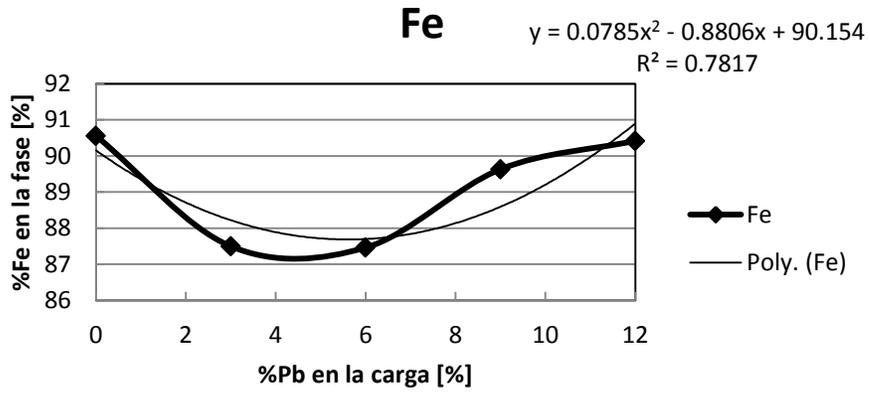


Figura 69: Distribución de Fe en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).

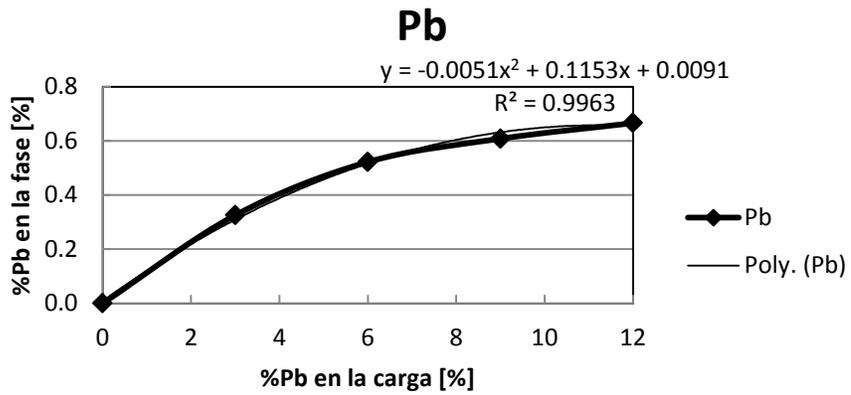


Figura 70: Distribución de Pb en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).

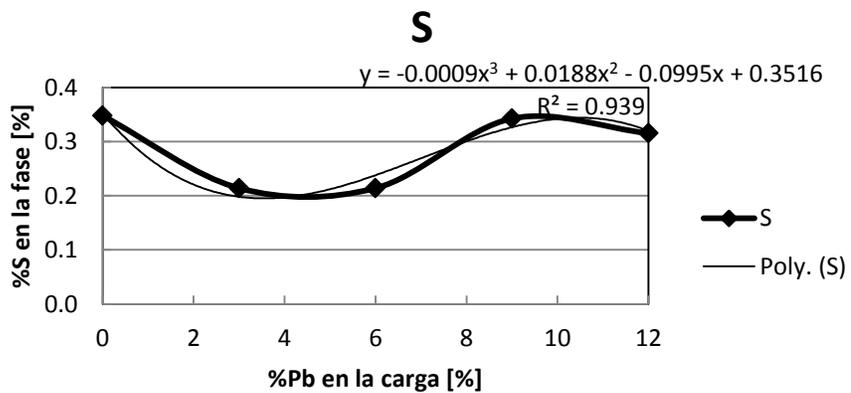


Figura 71: Distribución de S en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).

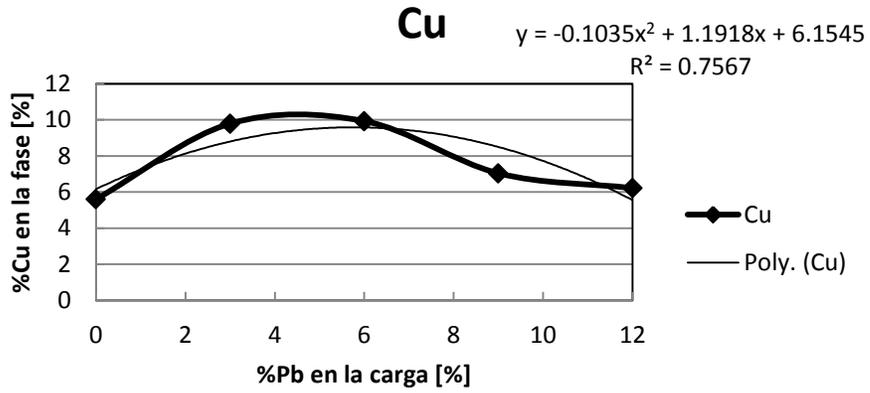


Figura 72: Distribución de Cu en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).

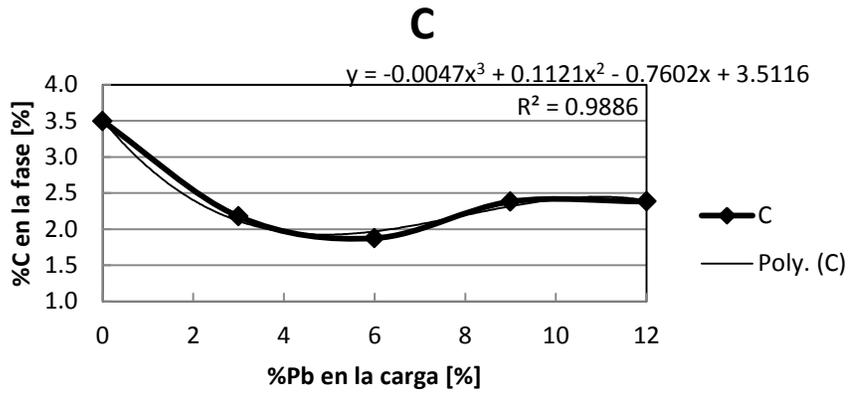


Figura 73: Distribución de C en función del porcentaje de Pb en la carga (fase Iron-rich).

Fase Mata

$$\%masa Fe = -0.0239 * X^2 + 0.5137 * x + 14.543 \quad (35)$$

$$R^2 = 0.834$$

$$\%masa Pb = -0.0166 * X^2 + 0.7794 * X - 0.046 \quad (36)$$

$$R^2 = 0.9991$$

$$\%masa S = 0.0031 * X^2 - 0.2207 * X + 23.46 \quad (37)$$

$$R^2 = 0.8603$$

$$\%masa Cu = 0.0381 * X^2 - 1.0829 * X + 62.021 \quad (38)$$

$$R^2 = 0.9486$$

$$\%masa C = -0.0007 * X^2 + 0.0105 * X + 0.0306 \quad (39)$$

$$R^2 = 0.4978$$

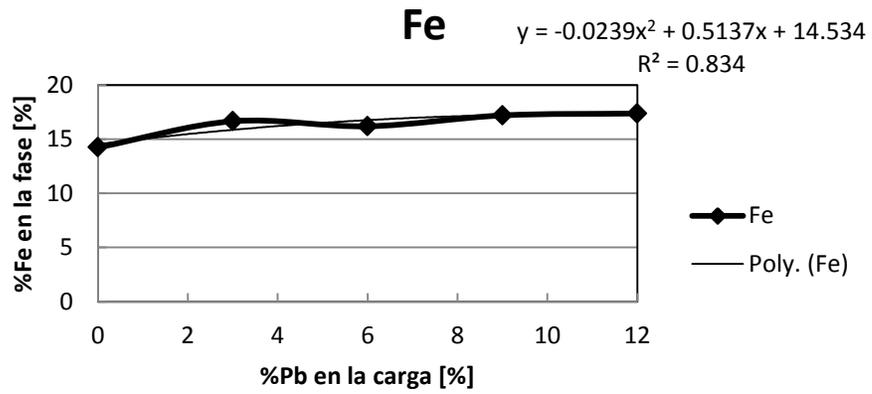


Figura 74: Distribución de Fe en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).

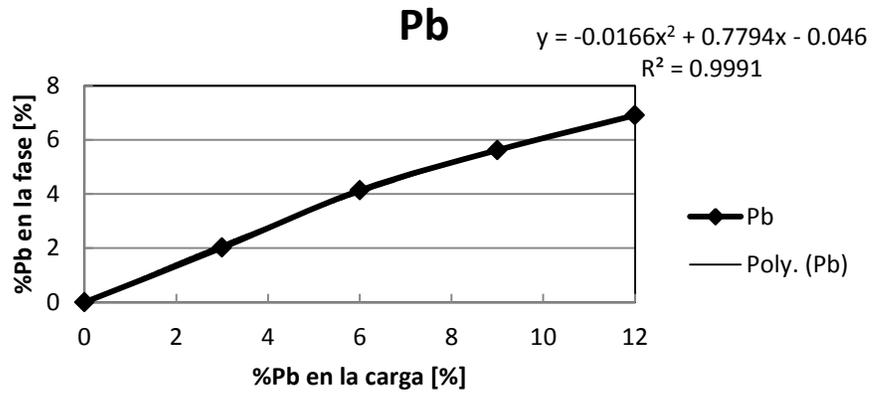


Figura 75: Distribución de Pb en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).

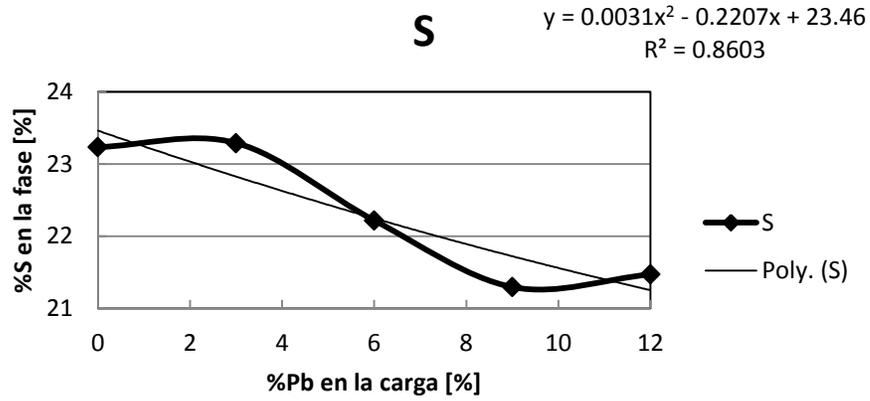


Figura 76: Distribución de S en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).

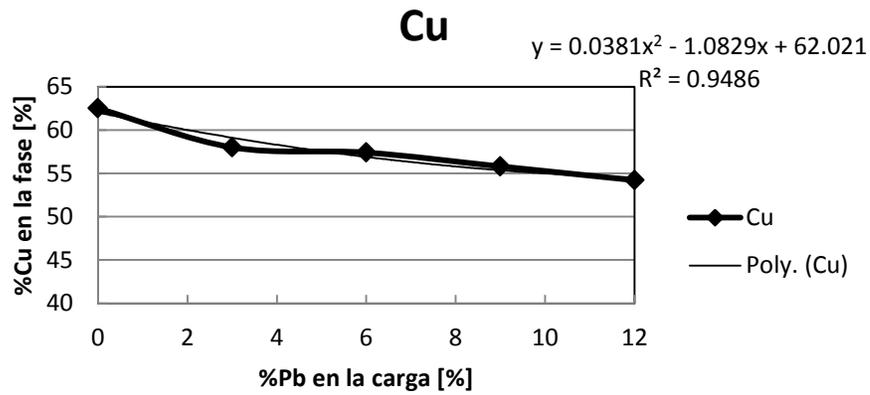


Figura 77: Distribución de Cu en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).

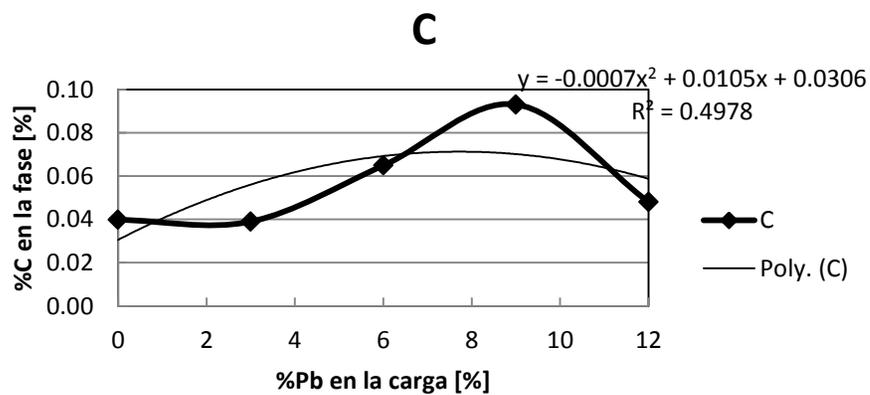


Figura 78: Distribución de C en función del porcentaje de Pb en la carga (fase mata).

Macros

A continuación se muestra la macros utilizada para determinar el balance de masa teórico.

Sub BalanceCOM()

```
SolverOk          SetCell:="$A$13",          MaxMinVal:=2,          ValueOf:=0,  
ByChange:="$D$45:$H$45,$J$45:$N$45,$P$45:$T$45,$E$14:$G$14"
```

```
SolverAdd CellRef:="$A$5:$A$9", Relation:=1, FormulaText:="$H$31"
```

```
SolverAdd CellRef:="$D$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$E$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$F$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$G$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$H$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$J$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$K$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$L$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$M$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$N$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$P$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$Q$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$R$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

```
SolverAdd CellRef:="$S$46", Relation:=1, FormulaText:="$H$30"
```

SolverAdd CellRef:="\$T\$46", Relation:=1, FormulaText:="\$H\$30"

SolverAdd CellRef:="\$I\$46", Relation:=1, FormulaText:="100"

SolverAdd CellRef:="\$O\$46", Relation:=1, FormulaText:="100"

SolverAdd CellRef:="\$U\$46", Relation:=1, FormulaText:="100"

SolverAdd CellRef:="\$I\$46", Relation:=3, FormulaText:="\$H\$29"

SolverAdd CellRef:="\$O\$46", Relation:=3, FormulaText:="\$H\$29"

SolverAdd CellRef:="\$U\$46", Relation:=3, FormulaText:="\$H\$29"

SolverAdd CellRef:="\$D\$13", Relation:=3, FormulaText:="\$H\$28"

' Do not display the Solver Results dialog box.

SolverSolve UserFinish:=True

SolverFinish KeepFinal:=1

SolverReset

End Sub

Capacidad de Tratamiento

Nivel de impureza 5.2%

Tabla 44: Distribución de fases (iteraciones).

Caso inicial					
	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	348	5.05	69	0.88	54
Fe-Rich	335	7.21	47	0.59	37
Cu-Rich	323	7.84	41	0.53	30
Total	1007		157	2.00	121
Iteración 1					
	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	361	5.24	69	0.88	54
Fe-Rich	338	7.21	47	0.60	37
Cu-Rich	308	7.83	39	0.50	29
Total	1006		155	1.97	120
Iteración 2					
	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	359	5.25	69	0.87	53
Fe-Rich	334	7.20	46	0.59	36
Cu-Rich	314	7.83	40	0.51	30
Total	1006		155	1.97	120
Iteración 3					
	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	360	5.25	69	0.87	54
Fe-Rich	335	7.20	47	0.59	37
Cu-Rich	311	7.83	40	0.51	29
Total	1007		155	1.97	120

Tabla 45: Porcentaje másico por elemento y por fase (iteraciones).

	Cu-rich [%]					Fe-rich [%]					Mata [%]				
	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C
Caso inicial	5.44	1.15	7.76	85.62	0.03	88.20	0.19	0.34	9.26	2.01	16.44	23.23	2.42	57.85	0.06
Iteración 1	5.45	1.20	8.00	85.33	0.03	88.19	0.20	0.36	9.27	1.99	16.03	22.02	2.50	59.39	0.06
Iteración 2	5.67	1.18	7.98	85.14	0.03	88.48	0.19	0.35	8.96	2.02	16.15	22.00	2.45	59.34	0.06
Iteración 3	5.67	1.20	8.01	85.09	0.03	88.10	0.20	0.36	9.27	2.07	16.21	21.99	2.42	59.32	0.06

Tabla 46: Tonelaje por elemento y por fase que queda en el horno eléctrico (iteraciones).

	Cu-rich [ton]					Fe-rich [ton]					Mata [ton]				
	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C
Caso inicial	1.67	0.35	2.39	26.35	0.01	24.96	0.05	0.10	2.62	0.57	3.26	4.61	0.48	11.47	0.01
Iteración 1	1.68	0.37	2.46	26.25	0.01	24.96	0.06	0.10	2.62	0.56	3.30	4.53	0.52	12.22	0.01
Iteración 2	1.74	0.36	2.45	26.19	0.01	25.03	0.05	0.10	2.54	0.57	3.33	4.53	0.50	12.22	0.01
Iteración 3	1.74	0.37	2.46	26.17	0.01	24.91	0.06	0.10	2.62	0.59	3.34	4.53	0.50	12.23	0.01

Tabla 47: Valores de parámetros fluido dinámicos (iteraciones).

Caso inicial							
	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.0	0.9	2.6	1.0	4.1	191,471	802,494
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.5	149,870	379,838
Cu-Rich	7.8	0.5	3.2	1.7	3.5	418,792	855,255
Total		2.0					
Iteración 1							
	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.2	0.9	2.7	1.0	4.1	194,202	813,136
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.6	149,968	381,209
Cu-Rich	7.8	0.5	3.2	1.7	3.4	419,906	840,390
Total		2.0					
Iteración 2							
	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.2	0.9	2.7	1.0	4.1	194,262	811,357
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.5	149,584	378,243
Cu-Rich	7.8	0.5	3.2	1.7	3.5	419,003	844,761
Total		2.0					
Iteración 3							
	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.2	0.9	2.7	1.0	4.1	194,286	812,533
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.5	149,824	379,637
Cu-Rich	7.8	0.5	3.2	1.7	3.4	419,159	842,589
Total		2.0					

Nivel de impureza 7.7%

Tabla 48: Distribución de fases (iteraciones).

Caso inicial					
	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	347	5.09	68	0.87	53
Fe-Rich	331	7.22	46	0.58	36
Cu-Rich	328	7.85	42	0.53	31
Total	1007		156	1.99	120
Iteración 1					
	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	360	5.31	68	0.86	53
Fe-Rich	328	7.22	45	0.58	36
Cu-Rich	318	7.85	40	0.52	30
Total	1006		154	1.96	119
Iteración 2					
	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	339	5.08	67	0.85	53
Fe-Rich	332	7.21	46	0.59	36
Cu-Rich	335	7.85	43	0.54	31
Total	1006		155	1.98	120
Iteración 3					
	Masa [ton]	Densidad [ton/m ³]	Volumen [m ³]	Altura [m]	Tiempo sangrado [min]
Mata	340	5.08	67	0.85	53
Fe-Rich	331	7.21	46	0.58	36
Cu-Rich	336	7.85	43	0.54	31
Total	1006		155	1.98	120

Tabla 49: Porcentaje másico por elemento y por fase (iteraciones).

	Cu-rich [%]					Fe-rich [%]					Mata [%]				
	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C
Caso inicial	5.77	1.24	11.15	81.81	0.03	87.67	0.21	0.46	9.74	1.93	16.55	22.94	3.50	56.94	0.07
Iteración 1	5.55	1.24	11.47	81.71	0.03	88.03	0.22	0.47	9.39	1.89	16.69	21.62	3.50	58.13	0.06
Iteración 2	5.56	1.20	11.05	82.16	0.03	87.62	0.22	0.45	9.74	1.97	16.38	22.96	3.59	57.00	0.07
Iteración 3	5.55	1.20	11.02	82.21	0.03	88.04	0.21	0.45	9.36	1.93	16.38	22.97	3.55	57.02	0.07

Tabla 50: Tonelaje por elemento y por fase que queda en el horno eléctrico (iteraciones).

	Cu-rich [ton]					Fe-rich [ton]					Mata [ton]				
	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C	Fe	S	Pb	Cu	C
Caso inicial	1.78	0.38	3.44	25.20	0.01	24.85	0.06	0.13	2.76	0.55	3.31	4.59	0.70	11.38	0.01
Iteración 1	1.71	0.38	3.53	25.18	0.01	24.96	0.06	0.13	2.66	0.54	3.48	4.51	0.73	12.12	0.01
Iteración 2	1.71	0.37	3.41	25.32	0.01	24.82	0.06	0.13	2.76	0.56	3.27	4.58	0.72	11.38	0.01
Iteración 3	1.71	0.37	3.40	25.34	0.01	24.94	0.06	0.13	2.65	0.55	3.27	4.58	0.71	11.38	0.01

Tabla 51: Valores de parámetros fluido dinámicos (iteraciones).

Caso inicial							
	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.1	0.9	2.6	1.0	4.1	192,272	801,094
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.5	150,854	379,929
Cu-Rich	7.8	0.5	3.1	1.7	3.5	433,497	890,552
Total		2.0					
Iteración 1							
	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.3	0.9	2.7	1.0	4.1	195,312	811,693
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.5	150,622	377,724
Cu-Rich	7.8	0.5	3.1	1.7	3.5	435,883	882,891
Total		2.0					
Iteración 2							
	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.1	0.8	2.6	1.0	4.1	192,179	792,179
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.5	150,769	380,497
Cu-Rich	7.8	0.5	3.1	1.7	3.5	433,902	898,339
Total		2.0					
Iteración 3							
	Densidad [ton/m ³]	Altura [m]	Viscosidad [mPa s]	Vel mínima [m/s]	Vel máxima [m/s]	N° Re mínimo	N° Re máximo
Mata	5.1	0.9	2.6	1.0	4.1	192,155	792,743
Fe-Rich	7.2	0.6	6.7	1.4	3.5	150,458	378,737
Cu-Rich	7.8	0.5	3.1	1.7	3.6	433,786	899,334
Total		2.0					

Anexo C: Abstract Proceeding of Copper 2013 Santiago, Chile

PHASE RELATIONS AND MINOR ELEMENT DISTRIBUTION IN Cu-Fe-Pb-Sb SYSTEM SATURATED WITH CARBON AT 1473 K

K. Mühlenbrock and L. Voisin
AMTC-DIMin, University of Chile
Advanced Mining Technology Center-Department of Mining Engineering
Av. Tupper 2007-2069,
Santiago, Chile 837-0451
lvoisin@ing.uchile.cl

ABSTRACT

In order to develop a new pyrometallurgical process for eliminating detrimental antimony and recovering precious elements of silver, gold and platinum from antimony-rich copper-lead scraps the phase relations in the Cu-Fe-Pb-Sb system saturated with carbon and the distribution of minor elements between the condensed phases produced during the equilibrium at high temperature were studied. The investigation was carried out by performing a series of laboratory scale test in an electrical furnace at 1473 K follows by a quenching method on the final stage. The samples obtained from the experiments were analyzed by using electron probe micro analysis (EPMA), Inductively Couple Plasma (ICP) and Carbon Infrared Spectrometry (CIS) techniques. The results were discussed on the basis of the distribution parameters for precious metals in the miscibility gap where the three equilibrated alloy phases of lead-rich, copper-rich and iron-rich coexist. The present results suggest that the recovery of valuable silver and gold into the copper-rich alloy and lead-rich alloy phases and the elimination of antimony and iron into the iron-rich alloy phase for a harmless and smaller discarded might be feasible.

Anexo D: Abstract publication COM 2014 – Conference of Metallurgists
Proceedings ISBN: 978-1-926872-24-7

**NEW PROCESS FOR TREATING COMPLEX LEAD-RICH-COPPER MATTE
AND COPPER SCRAP BY USING IRON CARBURIZATION AT 1473 K**

K. Mühlenbrock and *L. Voisin

AMTC-DIMin, University of Chile
Advanced Mining Technology Center-Department of Mining Engineering
Av. Tupper 2007-2069, Santiago, Chile 837-0451
*(*corresponding author: lvoisin@ing.uchile.cl)*

ABSTRACT

A new pyrometallurgical process is proposed for cleaning complex copper matte and for recovering copper from copper scrap containing lead. In the process, a given amount of pig iron is added to the complex material under a reducing condition to produce two or three liquid phases at the equilibrium, depending on the content of sulfur in system, of copper-rich and iron-rich alloys, and matte, respectively. The novel process is proposed based on the experimental results obtained by performing laboratory scale tests in an electrical furnace at 1473 K followed by a quenching method on the final stage. The samples obtained from the experiments were analyzed by using Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), Inductively Couple Plasma (ICP) and Carbon Infrared Spectrometry (CIS) techniques. The results were discussed on the basis of the distribution of lead as impurity in the miscibility gap where equilibrated phases coexist. According to the mass balance calculations, the elimination of lead into the iron-rich alloy phase as a harmless and smaller deposit might be feasible and the process proposed for cleaning the complex matte would be promising.

**Anexo E: Abstract publication COM 2015 – Conference of Metallurgists
Proceedings**



COM 2015
CONFERENCE OF METALLURGISTS
MET+SOC

fcfm | Ingeniería de Minas
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y QUÍMICAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

amtc
ADVANCED MINING TECHNOLOGY CENTER

**NOVEL PROCESS USING PIG-IRON FOR
TREATING COMPLEX IMPURITY-RICH COPPER
MATTE AND COPPER SCRAP AT 1473 K**

Leandro Voisin, Victor Montenegro,
Gonzalo Damm and Karl Muhlenbrock,
University of Chile, AMTC

COM 2015: Torstein Utigard Memorial Symposium, 9035